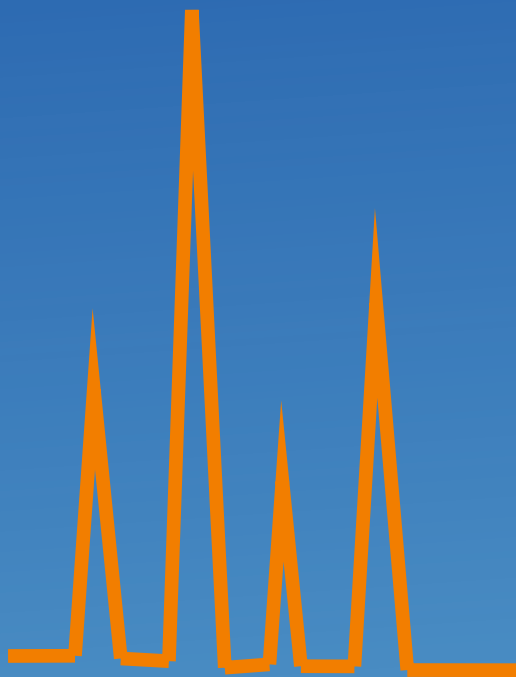
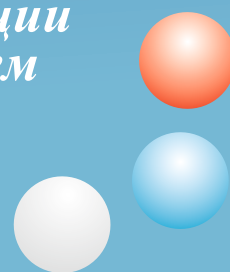
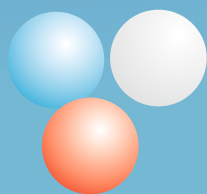


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Научный совет РАН по аналитической химии
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Кубанский государственный университет
ООО НТЦ «БиАСеп»



АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ И КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

*Материалы
IV Всероссийской конференции
с международным участием*



Краснодар 2020

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО РАН
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ООО НТЦ «БИАСЕП»**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
И
КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ**

Материалы
IV Всероссийской конференции
с международным участием

Краснодар 2020

**IV Всероссийская конференция
«Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»
Краснодар, 27 сентября – 3 октября 2020 г.**

Организационный комитет

Золотов Ю.А., академик РАН – почетный председатель
Шпигун О.А., член-корр. РАН – сопредседатель
Колотов В.П., член-корр. РАН - сопредседатель
Буряк А.К., член-корр. РАН – зам. председателя
Темердашев З.А., д.х.н. – зам. председателя
Татаурова О.Г., к.х.н. – ученый секретарь
Грузнов В.М., д.т.н.
Карцова Л.А., д.х.н.
Киселева Н.В., к.х.н.
Красиков В.Д., д.х.н.
Курганов А.А., д.х.н.
Пирогов А.В., д.х.н.
Платонов И.А., д.т.н.
Ревельский А.И., д.х.н.
Рыбальченко И.В., д.х.н.
Селеменев В.Ф., д.х.н.
Смоленков А.Д., д.х.н.
Спиваков Б.Я., член-корр. РАН
Темердашев А.З., к.х.н.
Цизин Г.И., д.х.н.
Яшкин С.Н., д.х.н.

Конференция проводится при финансовой поддержке

Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-22026),
компаний «Шимадзу Европа ГмбХ», «Merck», «Metrohm AG», ООО «Брукер»,
АО «БиоХимМак СТ»

ISBN 978-5-9905792-9-3

**Приветствие
почетного председателя оргкомитета конференции
академика Ю.А.ЗОЛотова**

Глубокоуважаемые участники конференции, дорогие коллеги и друзья!

Взращенный М.С.Цветом росток хроматографии к середине прошлого века укоренился, а к концу столетия стал мощным деревом. Оно постоянно выбрасывало крупные ветви - тонкослойную, жидкость-жидкостную, газоадсорбционную, газожидкостную, высокоэффективную жидкостную, гель-проникающую и другие варианты хроматографии. Ветвилось и дальше; только, например, на ветви ВЭЖХ появились хроматографии ионная, гидрофильная, мицеллярная. На рубеже столетий хроматография выдержала энергичный наскок капиллярного электрофореза. Дерево плодоносит, плоды его – многочисленные решаемые проблемы в самых разных областях. В середине 1950 годов МакЛафферти и Голке и, как это часто бывает, практически одновременно Холмс и Моррел осуществили межвидовую гибридизацию, скрестив хроматографию с масс-спектрометрией и создав газовую хроматомасс-спектрометрию. Позже группа с участием того же МакЛафферти сделала гибрид и с жидкостной хроматографией.

Приятно сознавать, что существенную часть кроны хроматографического древа составляют ветки наши, отечественные. Участники конференции знают эти достижения; среди них есть получившие мировую известность.

Как председатель Научного совета РАН по аналитической химии, на который – в лице Комиссии по хроматографии - теперь возложена координация исследований в области хроматографии в нашей стране, я хочу воздать должное существовавшему длительное время Научному совету АН СССР по хроматографии, как и его предшественнице – Комиссии АН СССР по хроматографии. Совет по хроматографии способствовал разработке и выпуску хроматографической техники, изданию литературы, согласованию терминологии, не говоря уже об организации многочисленных конференций, в том числе международных. Эта активность сыграла не последнюю роль в обеспечении весьма высокого уровня хроматографии в нашей стране.

Сейчас многие задачи хроматографии крутятся вокруг биологических (на уровне молекулярной биологии) и медицинских проблем, а также других проблем, помимо медицинских, непосредственно связанных с человеком. Это качество и безопасность пищи, воздуха, воды, безопасность и с точки зрения борьбы с терроризмом, с наркотиками и т.д. Хроматографические методы, особенно хроматомасс-спектрометрия, играют тут существенную роль. Мы вправе ожидать здесь оригинальных, смелых решений, особенно со стороны молодых коллег. Древо жизни вечно зеленеет.

Я желаю участникам конференции новых достижений.

1. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

СОВРЕМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Шпигун О.А.^а, Яшкин С.Н.^б

^а*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, shpigun@analyt.chem.msu.ru*

^б*Самарский государственный технический университет, г. Самара, snyashkin@mail.ru*

Современная хроматография представляет собой универсальный комплекс различных вариантов концентрирования, разделения, идентификации и изучения физико-химических свойств неограниченного числа химических соединений, макромолекул, наночастиц и других объектов химического анализа.

В работе систематизированы и проанализированы сведения последних лет о мировых достижениях в области различных вариантов газовой и жидкостной хроматографии: создание и внедрение новых сорбентов и техник в хроматографии; решение проблем идентификации компонентов сложных смесей различной этиологии; повышение селективности и эффективности хроматографического разделения; достижение ультранизких пределов обнаружения и возможности одновременного определения соединений различных классов; создание гибридных методов анализа на платформе того или иного варианта хроматографии; хроматография на микрочипах; нанохроматография; хроматография вирусов и макромолекул и др. Выполнен обзор объектов анализа, исследование которых практически невозможно без применения современных методов газовой и жидкостной хроматографии. Критически обсуждаются данные по использованию хроматографии в эколого-аналитическом мониторинге; клинических и биохимических исследованиях; пищевой, нефтехимической и др. сферах современной промышленности. Кратко рассмотрены основные достижения последних лет в области теории и методологии хроматографии.

Особое внимание уделено достижениям в области хроматографических методов анализа отечественных ученых и крупных российских хроматографических школ (Москва, Санкт-Петербург, Новосибирск, Самара, Воронеж и др.). Выполнен обзор тематик и публикационной активности российских ученых-хроматографистов в ведущих научных изданиях аналитического профиля. Показано, что за последнее десятилетие сохраняется устойчивый рост числа публикаций как в отечественных, так и в зарубежных изданиях. При этом тематика исследований отечественных ученых отражает практически все мировые тенденции современной хроматографии, включая решение не только прикладных задач, но и фундаментальных проблем хроматографической науки. Кратко рассмотрены основные достижения в области создания и усовершенствования хроматографического оборудования. Отмечается, что доля российских приборов на отечественном рынке оборудования для хроматографии по-прежнему остаётся невысокой и требует принятия мер государственной поддержки российских производителей с целью повышения их конкурентоспособности и устойчивости развития.

Сделан вывод о том, что, несмотря на имеющиеся не решенные проблемы, потенциал современных методов хроматографии в решении важнейших задач аналитической химии и различных сфер производства практически не исчерпаем и, безусловно, будет только возрастать благодаря динамичному развитию теории, практики и аппаратурной базы хроматографической науки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №18-03-00742.

КИНЕТИЧЕСКИ СЕЛЕКТИВНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Нестеренко П.Н., Ланин С.Н.

*Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва,
p.nesterenko@phys.chem.msu.ru*

Колоночная хроматография является одним из наиболее эффективных методов разделения сложных смесей различных соединений. Разделяющая способность любой хроматографической колонки определится её эффективностью и селективностью. Как правило, селективность любой хроматографического разделения определяется совокупностью термодинамических взаимодействий сорбата с поверхностью сорбента или неподвижной фазы. Наиболее отчетливо это проявляется для газо-адсорбционной (ГАХ) и газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Для высокоэффективной жидкостной хроматографии взаимодействия неподвижной фазы и растворителя подвижной фазы вносят дополнительные вклады в термодинамику взаимодействий сорбат-сорбент.

В последнее время наблюдается огромный интерес к использованию кинетических эффектов для получения уникальной селективности. Так называемые, кинетические разделения приобрели огромное практическое значение для хранения и разделения различных газов, например, пропана и пропилена, аргона и кислорода, селективного извлечения углекислого газа из воздуха, концентрирования и разделения изомерных углеводородов, разделения изотопов водорода и др. кинетических разделений в системах газ – твердый сорбент позволяет достигать чрезвычайно высоких селективностей разделения, которые достигаются за счет разницы в скорости диффузии газов в фазу высокоупорядоченного нанопористого адсорбента. Так, кинетическая селективность разделения пропана и пропилена, измеренная как соотношение коэффициентов диффузии этих газов в неподвижной фазе, составила рекордные 1565, что намного выше селективности разделений этих соединений на основе различий в термодинамике взаимодействия с неподвижной фазой..

Существенно меньше информации опубликовано относительно использования кинетических эффектов в ВЭЖХ. Немногочисленные результаты противоречивы и не всегда корректно не объяснены. Одной из возможных причин является отсутствие сорбентов, обеспечивающих различие в скоростях диффузии низкомолекулярных сорбатов. Тем не менее, результаты, полученные для нового поколения перспективных, открывают новые перспективы для развития кинетически селективной ВЭЖХ [1,2].

Целью доклада является оценка современного состояния и перспектив использования кинетически селективной хроматографии для использования в аналитической химии.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и в рамках научного проекта № 20-03-00584.

Литература

1. A. Peristyuy, P.N. Nesterenko, A. Das, D.M. D'Alessandro, E.F. Hilder, R.D. Arrua, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 5301.
2. R.D. Arrua, A. Peristyuy, P.N. Nesterenko, A. Das, D.M. D'Alessandro, E.F. Hilder, *Analyst*, 2017, 142, 517-524.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Буряк А.К.

Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), AKBuryak@mail.ru

Рассмотрен комплекс хромато-масс-спектрометрических методов: газовая и жидкостная хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), (ВЭЖХ-МС), матрично- и поверхностно-активированная лазерная десорбция/ионизация с тонкослойной хроматографией в off-line варианте (ТСХ-МАЛДИ/ПАЛДИ) и термодесорбционная масс-спектрометрия (ТДМС), как близкий по механизму реализации.

Основная задача хромато-масс-спектрометрии — это разделение сложных смесей соединений, идентификация известных и построение структуры неизвестных соединений.

Для определения структуры используются все информационные возможности, предоставляемые хромато-масс-спектрометрическим методом: закономерности фрагментации и ионизации разных классов, закономерности удерживания на сорбентах разного типа, информация из хроматографических и масс-спектральных библиотек, расчёты величин удерживания и спектральная информация, получаемая на основе хроматографических детекторов. Несмотря на то, что неизвестные молекулы априорно отсутствуют в базах данных масс-спектральных и хроматографических характеристик использование этой информации может быть полезно для поиска родственных соединений. Эти методы позволяют идентифицировать соединения смываемые или испаряемые с поверхности материала без разложения.

Метод лазерно-десорбционной масс-спектрометрии известен в варианте лазерной абляции и варианта мягкой лазерной ионизации, активированной матрицей или поверхностью. Еще один вариант метода лазерной ионизации — это исключение матрицы и поверхности как источника ионизации, но использование лазера с низкой энергией, который вызывает протонирование и катионирование с дальнейшей ионизации только поверхностных групп и соединений, находящихся на поверхности. В этом случае удастся определять лабильные соединения, которые не испаряются или не смываются без разложения.

Метод ТДМС, формально не относится к хроматографическим, но очень близок к некоторым вариантам хроматографии, поэтому рассматривается совместно с ними. Метод позволяет исследовать хемосорбированные соединения, тем самым дополняя имеющуюся хроматографическую информацию о состоянии поверхности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-01224).

НОВЫЕ РЕШЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ИММУНОХРОМАТОГРАФИИ

Дзантиев Б.Б.

*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр
«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, dzantiev@inbi.ras.ru*

Активное применение в практике иммунохроматографических тест-систем обусловлено, прежде всего, экспрессностью и простотой контроля с их помощью наличия и уровня целевых соединений, что позволяет проводить тестирование непосредственно на месте отбора проб. Однако достижение этих преимуществ сопряжено со значительными потерями в чувствительности по сравнению с другими иммуноаналитическими методами, т.к. продолжительность взаимодействий антиген-антитело ограничена несколькими минутами, а детектируемое окрашивание зон связывания определяется стехиометрическим включением наночастиц в состав иммунных комплексов. Кроме того, традиционная иммунохроматографическая тест-полоска обеспечивает выявление лишь одного соединения. В связи с этим крайне востребованы новые методические решения, снижающие предел обнаружения аналита при иммунохроматографическом тестировании, повышающие его производительность и информативность, но при этом сохраняющие основные достоинства иммунохроматографии – быстрое и нетрудоемкое получение результатов во внелабораторных условиях. В докладе представлены разработки, направленные на решение этой задачи.

Изучено влияние размеров и формы золотых наночастиц на аналитические характеристики иммунохроматографии. Показаны преимущества использования частиц с разветвленной поверхностью («наноцветов»). Рассмотрены отличия золотых наномаркеров по сорбционной емкости при иммобилизации белков; определены соотношения наночастица : антитело, обеспечивающие максимальную аффинность иммунных взаимодействий. Охарактеризованы процессы восстановления солей серебра и платины на поверхности золотых наночастиц как средства увеличения интенсивности окрашивания в зонах связывания на тест-полоске.

С использованием разработанных математических моделей межмолекулярных взаимодействий в ходе иммунохроматографии предложены и экспериментально проверены способы управления порядком формирования детектируемых иммунных комплексов, снижающие пределы обнаружения аналитов. Для повышения информативности данных о содержании аналита разработаны тест-системы для мультипорогового анализа. Рассмотрены варианты интеграции взаимодействий реагентов разной специфичности на одной тест-полоске: мультитрековая (до 4 аналитов) и двумерная мультиточечная (до 20 аналитов) иммунохроматография. Изучено влияние параметров иммунных реакций на требования к взаимному расположению зон связывания на тест-полоске при мультиплексном иммуноанализе.

Предложенные подходы были реализованы для контроля токсичных контаминант сельскохозяйственной продукции и продуктов питания (антибиотики, пестициды, микотоксины), белков, значимых для медицинской диагностики (воспалительные маркеры, маркеры острого инфаркта миокарда), бактериальных и вирусных фитопатогенов. Показано, что при продолжительности тестирования до 20 минут обеспечивается снижение пределов обнаружения аналитов в 10-100 раз – до уровней, характерных для лабораторных методов инструментального иммуноанализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-14-00370).

ПРОТИВОТОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Марютина Т.А., Савонина Е.Ю., Катасонова О.Н., Спиваков Б.Я.

ГЕОХИ РАН, г. Москва, t_maryutina@mail.ru

Противоточная жидкостная хроматография (в зарубежной литературе - countercurrent chromatography) существенно отличается от других видов распределительной хроматографии поскольку для удерживания неподвижной фазы в колонке не используется твердый носитель. Две несмешивающиеся жидкости (подвижная и неподвижная фазы) удерживаются во вращающихся спиральных колонках специальной конструкции за счет поля массовых сил. Благодаря сочетанию характерных особенностей экстракционной хроматографии и многоступенчатой экстракции при проведении процессов разделения и концентрирования в закрытой системе (тефлоновой спиральной колонке) метод находит широкое применение в качестве инструмента пробоподготовки при анализе различных объектов.

Противоточная хроматография используется в аналитической химии для выделения биологически активных компонентов из растительного сырья; для контроля содержания микропримесей в особо чистых веществах; для разделения элементов с близкими коэффициентами распределения (лантаноидов, платиновых металлов, радионуклидов и др.); для выделения и концентрирования следовые количества микроэлементов из сложных геологических образцов. Кроме этого, противоточная хроматография является, пожалуй, единственным методом, позволяющим концентрировать микроэлементы из нефтяного сырья.

В докладе будут отмечены вехи развития метода от истоков до настоящего времени для решения задач аналитической химии (как области применения, так и аппаратное оформление). Особое внимание будет уделено основным отличительным возможностям метода, выделяющим противоточную хроматографию в ряду других хроматографических методов – созданию градиента концентрации реагента в неподвижной фазе и возможности концентрирования элементов (включая серу) из нефтяного сырья.

Исследовательские работы выполнены в рамках госзадания 0137-2019-0020, работы в области выделения серы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00904.

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ МЕТОДИК ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА – МНОГОЦЕЛЕВЫХ ПО КОЛИЧЕСТВУ АНАЛИТОВ И УНИФИЦИРОВАННЫХ ПО ТИПАМ МАТРИЦ

Савельева Е.И., Каракашев Г.В., Самченко Н.А., Ленинский М.А., Кесених Е.Д.

*НИИ Гигиены профпатологии и экологии человека ФМБА России
Ленинградская область, esavelieva59@mail.ru*

Санитарно-химический контроль с применением методик определения индивидуальных соединений в конкретных матрицах не позволяет в реальные сроки оценить токсичность и опасность рекультивируемых или выводимых из эксплуатации промышленных объектов. Перечень токсичных химикатов, обращавшихся на объектах, зачастую не является исчерпывающим, а продукты трансформации химикатов вообще остаются за рамками экспертизы. При оценке химических рисков необходимо расширение перечней контролируемых объектов и определяемых в них органических соединений. Очевидна потребность в высокопроизводительных многоцелевых методиках. Среди хромато-спектральных методов наиболее перспективен для совместного определения аналитов разной химической природы метод ВЭЖХ-МС/МС. В недавнем прошлом этим методом определяли только нелетучие и высокополярные аналиты. Тенденцией сегодняшнего дня является попытка добавить к ним и умеренно летучие слабополярные. Объектами анализа могут быть как смывы с поверхностей, так и образцы материалов разного матричного состава (керамика, полимеры, бетон и др.). Высокая селективность ВЭЖХ-МС/МС анализа позволяет преодолеть мешающие влияния извлекаемых в растворитель матричных компонентов.

При анализе объектов, ранее контактировавших с реакционными массами от уничтожения фосфорорганических отравляющих веществ, в качестве маркерных соединений определяют метилфосфоновую кислоту (МФК), а также ее моно- и диалкиловые эфиры. Диэфиры традиционно определяли методом ГХ-МС, но оказалось, что они могут быть определены с аналогичной чувствительностью: $10^{-7} - 10^{-5}$ мг/дм² в смывах и $10^{-4} - 10^{-2}$ мг/кг в измельченных твердых пробах совместно с МФК и кислыми эфирами в тех же экстрактах в рамках одного ВЭЖХ-МС/МС анализа. Это оказалось возможным благодаря быстрому переключению режимов отрицательной электрораспылительной ионизации ESI(-) для МФК и кислых эфиров и положительной ESI(+) для полных эфиров и внутреннего стандарта (параоксона). Детектирование осуществляли в режиме мониторинга множественных реакций - MRM (МС/МС): регистрацию продукт-ионов, образовавшихся в процессе фрагментации ионов-прекурсоров при положительной или отрицательной ионизации. В режиме обращеннофазной ВЭЖХ все аналиты выходили с колонки Gemini-NX 3u C18 110A (Phenomenex) 150 мм×2 мм×3мкм в течение 6 мин. Разделение компонентов проводили в градиентном режиме: компонент А – 0,1% водный раствор формиата аммония; компонент В – 0,1% раствор формиата аммония в метаноле. Экстракцию аналитов из тампонов, с помощью которых проводили смывы с поверхностей, или измельченных твердых проб проводили метанолом. Степени извлечения эфиров МФК из различных матриц варьировали от 20 до 80 % ввиду различной способности полимеров, керамики, бетона, металлической окарины и других материалов к их необратимому удерживанию. При интерпретации результатов анализа исходили из того, что определению поддаются несвязанные формы аналитов.

ПРЯМАЯ И ОБРАТНАЯ ЗАДАЧИ ОПИСАНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ

Зайцева Е.А., Долгоносов А.М.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, г. Москва
e-mail: lil-dante@mail.ru*

Газовая хроматография позволяет разделять большое количество различных летучих соединений. В зависимости от их полярности выбирается наиболее подходящая для разделения неподвижная фаза (НФ). Для классификации НФ различной полярности существует множество традиционных эмпирических методов, которые имеют ряд существенных недостатков.

Использование теоретических представлений о межмолекулярном взаимодействии (ММВ) для разработки метода характеристики хроматографических фаз по селективности является одним из основных направлений исследований авторов. Развиваемый подход опирается на фундаментальное описание ММВ и лишен недостатков, присущих традиционным методам.

В работе предложена математическая модель, основанная на представлении энергии ММВ в виде суммы трех членов: энергий неполярной, полярной и водородной связи, которые зависят от трех параметров для каждой энергии – обобщенного заряда, дипольных моментов и вероятности образования водородной связи [1]. Предложены понятия «полярности» и «гидрофильности» для характеристики веществ как объектов ММВ. Характеристики могут быть найдены из структурной формулы НФ - это предмет прямой задачи описания селективности хроматографических НФ. Также характеристики селективности могут быть найдены из экспериментальных данных по удерживанию, что является предметом обратной задачи моделирования ММВ. Решение прямой задачи сводится к нахождению характеристик НФ из ее структурной формулы, обратная задача заключается в расчете характеристик селективности НФ из результатов хроматографического эксперимента. Найденные обоими способами характеристики веществ можно отобразить на карте селективности в координатах «полярность-гидрофильность» [2]. Карта используется для классификации газохроматографических неподвижных фаз и аналитов, что позволяет выбрать наиболее подходящую для разделения фазу согласно принципу «подобное в подобном».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-03-00382а).

[1] А.М. Долгоносов, *Журн. структ. химии*, 2019, **60**, №11, 1765.

[2] Е.А. Зайцева, А.М. Долгоносов, *Сорбц. и хроматогр. процессы*, 2019, **19**, № 5, С. 525-541. doi:10.17308/sorpchrom.2019.19/1167

ПОИСК И ИДЕНТИФИКАЦИЯ НОВЫХ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕЗИНФЕКЦИИ ВОДЫ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Косяков Д.С.¹, Ульяновский Н.В.¹, Варсегов И.С.¹, Лебедев А.Т.²

¹*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия. E-mail: n.ulyanovsky@narfu.ru*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, Кафедра органической химии, Москва, 119991, Ленинские горы 1/3.*

Дезинфекция воды с использованием активного хлора приводит к образованию широкого круга токсичных побочных продуктов дезинфекции (ППД). В настоящее время список таких соединений насчитывает более 700 наименований, но остается далеко не полным. Особое внимание в последние годы уделяется азотсодержащим ППД, отличающимся наиболее высокой реакционной способностью и токсичностью. Решение задач поиска, идентификации и определения таких соединений в водопроводной воде и воде плавательных бассейнов на следовом уровне концентраций требует применения наиболее современных селективных и высокочувствительных методов ультраэффективной жидкостной хроматографии в комбинации с тандемной масс-спектрометрией высокого разрешения, позволяющей идентифицировать нелетучие и термолабильные соединения.

Применение твердофазной экстракции максимально широкого круга органических соединений на полимерном сорбенте с последующим хроматомасс-спектрометрическим нецелевым скринингом компонентного состава экстрактов позволило обнаружить две новые группы галогенсодержащих ППД. К ним относятся галогенированные амиды ненасыщенных жирных кислот и хлорированные катионы бензалкония, прекурсорами которых являются соответственно амиды олеиновой, эруковой, пальмитолевой и линолевой кислот, широко применяемые при производстве пластиков, а также бензалкония хлорид, используемый в качестве альгицида.

Идентификация обнаруженных соединений проведена на основе их элементных составов, времен удерживания, а также анализа тандемных масс-спектров высокого разрешения. Установлено, что в первую группу обнаруженных ППД входят преимущественно галогидрины и дигалогенпроизводные, образующиеся при электрофильном присоединении галогена и воды по двойной связи в углеводородной цепи. Вторая группа соединений образуется путем радикального хлорирования алкильной цепи бензалкония и последующего частичного нуклеофильного замещения атомов хлора на гидроксильную группу, а также окисления образующихся гидроксипроизводных до кетонов. Установлены ориентировочные уровни концентраций идентифицированных соединений в воде.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО “Арктика” САФУ при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект госзадания № 0793-2020-0007) и РФФИ (грант № 20-03-00416).

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ В ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДУ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Борисевич И.С.^{1,2}, Дудкин И.Ю.¹, Павлов П.А.¹, Пожидаев В.М.²,

Офицеров Е.Н.¹

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, igo09volga@gmail.com*

² *Национальный исследовательский центр "Курчатовский Институт", Москва.*

Идентификация соединений по временам удерживания в ГЖХ основана на температурах кипения анализируемых веществ, которые не всегда известны или измерены при пониженном давлении. Использование номограмм также даёт достаточно приблизительные значения. В связи с этим возникает необходимость поиска адекватных зависимостей структура-свойство, где в качестве свойства выступает температура кипения ($T_{кип}$). Метилловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) широко применяются в различных областях: в качестве биодизеля, в аналитической химии для определения жирно-кислотного профиля жиров и масел, в фармации, а также при анализе археологических артефактов. Целью данного исследования стала разработка и реализация подхода прогнозирования $T_{кип}$ гомологического ряда метиловых эфиров жирных кислот, напрямую влияющей на удерживание веществ в газовой хроматографии.

В работе методом газовой хроматографии была проанализирована смесь метиловых эфиров жирных кислот при различных начальных температурах анализа. Исследование хроматограмм показало, что различие во временах удерживания четных и нечетные членов гомологического ряда МЭЖК не обнаружено. Это свидетельствует об отсутствии адсорбции веществ на поверхности твердого носителя или стенок колонки, которая бы сопровождалась потерей вращательной степени свободы, или этот процесс не вносит заметного вклада в условия разделения. На основании этого предложена возможность прогнозирования $T_{кип}$ и времени удерживания с использованием индекса Винера, момента инерции вращательного движения или его характеристики J_w и рекуррентных соотношений, введенных И. Зенкевичем.

Зависимости времён удерживания соединений в ГЖХ от структурных параметров соединений и их свойств (корреляционные зависимости структура-свойство и свойство-свойство) необходимо разделять на две области: область изотермического хроматографирования (уравнение зависимости второй степени) и область хроматографирования при градиенте температуры (линейный участок кривой). Использование данных параметров позволило уточнить температуры кипения и предложить скорректированный ряд $T_{кип}$ для членов гомологического ряда метиловых эфиров жирных кислот от $n = 1$ до $n = 30$ (таблица 1).

Таблица 1. Скорректированные значения $T_{кип}$ гомологического ряда МЭЖК

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	32,5	57,3	79,5	106,8	121,9	149,1	175,7	194,7	207,8	225,6	243,8	265,4
n	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	285,1	302,9	318,9	333,4	346,5	358,5	370,1	379,7	389,1	397,9	406,1	413,9
n	25	26	27	28	29	30						
$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	427,8	438,3	447,5	455,3	461,9	467,2						

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАНСДЕРМАЛЬНОГО ПЕРЕНОСА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ПОВЕРХНОСТИ КОЖИ ЧЕЛОВЕКА.

Зуев Б.К.^а, Нестерович Д.С.^а, Фадейкина И.Н.^б

^а *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук; РФ, г. Москва, darya_lutohina@mail.ru*

^б *Государственный университет «Дубна», кафедра химии, новых технологий и материалов; РФ, г. Дубна*

Трансдермальные свойства кожи – один из главных вопросов в косметологии и дерматологии. Подобные исследования необходимы для определения характеристик и показателей кожи при подборе лечения и косметических средств; для изучения механизмов и кинетических параметров переноса активных веществ, нанесенных на кожу; для расчета нормы ввода активных компонентов в состав лекарственных и косметических средств и времени воздействия. Были проведены исследования, позволяющие изучить некоторые аспекты кинетики переноса с поверхности во внутренние слои кожи органических веществ, применяющихся в качестве активных и вспомогательных компонентов при производстве косметических средств. На предварительно обезжиренную кожу рук человека наносилось органическое вещество. После этого через определенные промежутки времени производился отбор органического вещества с поверхности кожи, путем прижатия пробоотборника к различным участкам кожи. В качестве пробоотборника использовали шероховатый торец кварцевой полочки или таблетку из кристаллического КВг известного диаметра. Определение перенесенного на кварцевый пробоотборник органического вещества осуществляли методом окситермографии [1,2] или ИК-Фурье-спектрометрии для пробоотборника в виде таблетки КВг.

Была изучена кинетика впитывания (трансдермальные свойства) глицерина, витамина Е (в форме ацетата токоферола), витамина А (в форме пальмитата ретинола) и растворов гиалуроновой кислоты с различной молекулярной массой. Показано, что кинетические кривые, характеризующие впитывание косметических активов, полученные с помощью методов окситермографии и ИК-Фурье спектрометрии коррелируют.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ № 17-03-00854

Литература

1. Зуев Б. К., Филоненко В. Г., Нестерович Д. С., Поликарпова П. Д. Определение гиалуроновой кислоты в водных растворах с использованием воздуха в качестве окислителя // Журн. аналит. химии. 2018 год. Том 73 №10 стр. 763
2. Zuev B.K., Filonenko V.G., Korotkov A.S., Saraeva A.E., Polikarpova P.D. Sampling and determination of hyaluronic acid on a human skin imitator by oxithermography // J. Analyt. Chem. 2019. V. 74. № 4. P. 410-414.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕВЫХ АДСОРБЕНТАХ

Костина А.С.¹, Руденко А.В.², Колычев И.А.², Темердашев З.А.¹, Киселева Н.В.¹

¹*Кубанский государственный университет, Краснодар,*

²*Газпром трансгаз Краснодар, Краснодар,*

e-mail: annakostina0@gmail.com

К качеству природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам, предъявляются повышенные требования в отношении температуры точки росы по воде и углеводородам, а также содержанию сероорганических соединений. В настоящее время особенно остро стоит проблема образования гидратов. В условиях низких температур в качестве ингибитора гидратообразования наибольшее распространение имеет метанол. При подготовке к транспорту газодобывающими предприятиями из газа удаляется значительная часть воды и метанола, но в полной мере от метилового спирта не удастся избавиться, который транспортируется по магистральным газопроводам и системам газораспределения.

При осушке газа адсорбционным способом в колоннах создаются условия более эффективного извлечения метанола, которые приводят к концентрированию в продуктах очистки и, как следствие, повышается необходимость его утилизации. Одним из таких способов является конверсия метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) на кислотно-основных катализаторах.

Нами изучены реакции этерификации метанола на силикагелевых адсорбентах (АСМ, АСМ ВС, КС-Тrockenperlen Н, КС-Тrockenperlen WS) в условиях их регенерации. Экспериментальные исследования проводили на лабораторной установке проточного типа, включающей реактор с модифицированным силикагелем в интервале температур 160–290 °С, атмосферном давлении и скорости подачи азота 400 мл/мин. Контроль технологического процесса осуществляли газохроматографически. Для этого контроль продуктов проводили в пробах газовой среды до и после прохождения реактора с интервалом 10 мин. Продукты конверсии анализировали на газовом хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и кварцевой капиллярной колонкой 50 м × 0,32 мм × 0,50 мкм с привитой неподвижной фазой FFAP. Условия хроматографического разделения: температура колонки – 70 °С, температура детектора – 230 °С, температура испарителя – 200 °С, скорость газа-носителя (азота) – 20 см/с, расход водорода в ПИД – 25 мл/мин, расход воздуха в ПИД – 250 мл/мин.

С повышением температуры на хроматограммах газовой смеси наблюдается снижение концентрации метанола с одновременным повышением содержания ДМЭ.

По данным хроматографического анализа рассчитывали степень превращения метанола при потоке газовой среды 400 мл/мин в интервале температур 160–290 °С. Как показали наши исследования, продукты конверсии метанола при температурах ниже 160 °С в реакционной смеси не образуются. Судя по выходу продуктов реакции дегидратации метанола, наиболее активным катализатором является силикагель АСМ: в этом случае при 290 °С выход ДМЭ составляет (36 ± 4) % масс.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№ 19-43-230003 p_a) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА, ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Костина А.С.¹, Руденко А.В.², Колычев И.А.², Темердашев З.А.¹, Киселева Н.В.¹

¹Кубанский государственный университет, Краснодар,

²Газпром трансгаз Краснодар, Краснодар, e-mail: annakostina@gmail.com

С целью снижения образования газовых гидратов в трубопроводах на газодобывающих предприятиях России в качестве ингибитора используется метанол, а для осушки природного газа в адсорбционных колоннах применяют метод десорбции при повышенных температурах с помощью нагретого потока газа (TSA). В режиме TSA алюмосиликатный адсорбент нагревается газом регенерации до 280–290 °С, адсорбированные компоненты переходят в газовую фазу и уносятся в аппарат воздушного охлаждения. В этих условиях на установках подготовки газа к транспорту (УПГТ) актуальной становится утилизация метанола путем его превращения в диметилвый эфир (ДМЭ) на силикагелях, что связано с особенностями работы установок с заданными эксплуатационными характеристиками.

В настоящей работе исследована каталитическая активность модифицированных силикагелей различных марок (АСМ, АСМ ВС, КС-Trockenperlen Н, КС-Trockenperlen WS), применяющихся в УПГТ, в условиях конверсии метанола в ДМЭ. Для изучения реакции дегидратации метанола использовали лабораторную установку в температурном диапазоне 160–290 °С и скоростях подачи азота 400 и 800 мл/мин.

Компонентный анализ газообразных проб проводили на газовом хроматографе "Кристалл-2000М" с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и кварцевой капиллярной колонкой 50 м × 0,32 мм × 0,50 мкм с привитой фазой FFAP. По результатам анализа термокatalитических превращений метанола были получены зависимости степени конверсии метанола от температуры на исследуемых адсорбентах при потоке азота 400 мл/мин (рисунок).

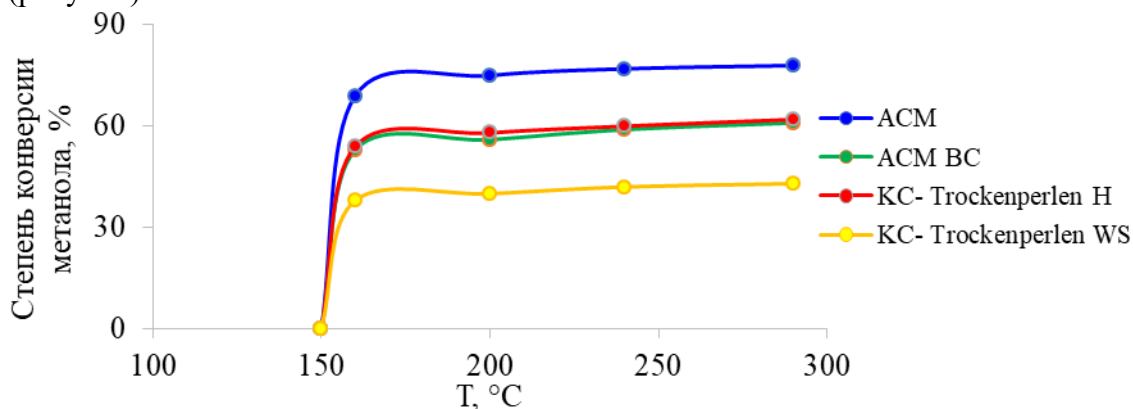


Рисунок. Зависимость степени конверсии метанола от температуры на силикагелевых адсорбентах (температурный диапазон 150–290 °С, скорость потока азота 400 мл/мин)

Полученные зависимости выхода ДМЭ от объемной скорости показали, что с повышением скорости потока с 400 до 800 мл/мин наблюдается увеличение выхода ДМЭ и снижение концентрации метанола.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№ 19-43-230003 р а) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского государственного университета

МЕТОД ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Подлеснова Е.В., Ботин А.А., Леонтьева С.А.

АО «ВНИИ НП», г. Москва, podlesnovaev@vniinp.ru

Свойства нефтяных дисперсных систем в значительной мере определяются их термодинамическим состоянием, зависящим от процессов, протекающих на границе раздела дисперсионной фазы и дисперсной среды. Эти процессы подчиняются законам фазовых переходов, на которые влияют внешние факторы – температура, давление, соотношение компонентов смещения и т.д. Регулируя эти условия можно получить оптимальную по своим термодинамическим свойствам систему, отвечающую предъявляемым требованиям.

Для определения термодинамических параметров дисперсных систем применяется метод обращенной хроматографии, при которой коллоидная дисперсная система, используется в качестве неподвижной фазы, которая тонким слоем распределена на поверхности инертного носителя, а любые изменения в поверхностном слое будут проявляться в изменении объема удерживания.

По значению объема удерживания можно рассчитать сорбционные параметры: свободную энергию, свободную энтальпию, свободную энтропию. Для определения поверхностной энергии (ΔG), энтропии (ΔS) и энтальпии системы (ΔH) предложено использовать разницу соответствующих показателей сорбции реальной и гипотетической систем (то есть системы, в которой не происходит взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсной средой) Для определения показателей сорбции определяются $\Delta G_{\text{сорб}}$, $\Delta H_{\text{сорб}}$, $\Delta S_{\text{сорб}}$ композиционных составляющих, а различие между характеристиками сорбции реальной и гипотетической систем принимаются за значения термодинамических параметров системы.

Предложенный принцип использования хроматографических данных позволил создать методики оценки качества таких коллоидных систем, как пластичные смазки, масла с присадками, пакеты присадок, смесевое сырье для переработки нефти.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИКИ И ПРОТЕОМНОЙ ДИАГНОСТИКИ КОРОНАВИРУСНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Гладышев П.П.¹, Туманов Ю.В.²

¹Государственный университет «Дубна», г. Дубна, Россия, pglad@yandex.ru

²Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии Вектор, г. Новосибирск, Кольцово, Россия

Коронавирусная инфекция COVID-19, вызванная вирусом SARS-CoV-2, неожиданно охватила весь мир. В связи со значимостью проблемы научный мир отреагировал всей своей мощью. С одной стороны, учитывая необходимость срочного решения проблемы диагностики этого нового заболевания, используя существующие диагностические платформы «в пожарном порядке» разрабатываются и запускаются в производство системы диагностики заболевания. Параллельно с беспрецедентной скоростью идет накопление фундаментальных знаний о вирусе SARS-CoV-2. На этой основе разворачиваются работы по созданию новых иммунохимических аналитических платформ диагностики вирусных заболеваний. Важным является определение антител, вырабатываемых при иммунном ответе организма при заражении вирусом, так как это позволяет определять стадию заболевания. Учитывая постоянно меняющуюся эпидемиологическую ситуацию, важно, чтобы создаваемые платформы могли использоваться для диагностики других опасных и социально важных заболеваний.

С точки зрения аналитической химии эффективность иммунохимической диагностики прежде всего определяется высокой специфичностью взаимодействия антител с комплементарными к ним белковыми биореагентами и использованием эффективных аналитических меток белков. При этом введение в биореагент аналитической метки не должно снижаться специфичность и аффинность антител. В качестве флуоресцентных аналитических меток предусматривается использовать квантовые точки (КТ). Основными требованиями к предлагаемым реконструируемым системам являются объединение в пределах единой наноконструкции всех структурных блоков, обеспечивающих протекание и сопряжение целевых аналитических процессов (белковые биоаналиты и биореагенты и квантовые точки). При этом дизайн эффективных конъюгатов белков и КТ может осуществляться методами молекулярной динамики с использованием данных о структуре белков на атомарном уровне. Это позволит определить оптимальные физико-химические условия самосборки конъюгатов целевых белков с КТ, обеспечивающих оптимальную ориентацию белков на поверхности КТ. Обсуждаются наиболее важные факторы, определяющие ориентацию посадки белковых глобул при их связывании с КТ.

В докладе на примере иммунохроматографического анализа рассматриваются пути решения фундаментальных вопросов создания новой иммунохимической аналитической платформы диагностики коронавирусных заболеваний, основополагающие принципы создания реконструированных белковых систем (строение, структура и конформационная подвижность) для диагностики коронавирусных заболеваний и поиск закономерностей и механизмов их функционирования, позволяющих уверенно управлять протекающими с их участием аналитических процессов.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ОТБОРА СЛЕДОВ ПАРА

Грузнов В.М.

Институт нефтегазовой геологии и геофизики

им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск,

Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск.

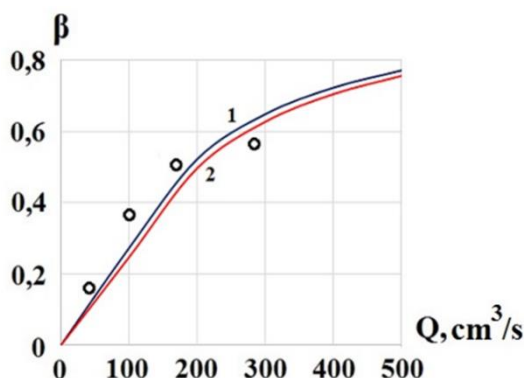
guznovvm@ipgg.sbras.ru

Рассмотрено динамическое сорбционное концентрирование паров взрывчатых веществ (ВВ) на концентраторах из металлических сеток и транспортировка паров ВВ через длинные металлические каналы. Сетки представлены набором параллельных одинаковых круглых каналов. Материал проволоки и длинных каналов – нержавеющая сталь.

Эффективность концентрирования и транспортировки молекул веществ определены через проскок β молекул ВВ через каналы. Для расчёта проскока β предложен феноменологический подход к оценке взаимодействия молекул ВВ с поверхностью сорбента. Идея подхода состоит в том, что скорость адсорбции молекул на единицу поверхности сорбента определена пропорционально удельной частоте соударения молекул с поверхностью. Если на входе канала постоянное число молекул, то увеличение числа сорбированных молекул будет пропорционально уменьшению числа прошедших. При таком условии частота соударений определена пропорциональной числу прошедших канал молекул и обратно пропорциональной времени диффузии молекул до стенки канала. Для такой модели взаимодействия молекул ВВ с поверхностью сорбента проскок β определён в виде функции отношения диффузионного потока вещества к поверхности канала Q_d к потоку воздуха через канал Q :

$\beta = \exp(-Q_d/Q)$, где $Q_d = 6\pi Dls$, l – длина канала, D – коэффициент диффузии, s – коэффициент сорбции молекул на стенки канала. Простая формула для величины проскока, как следствие феноменологического подхода к оценке взаимодействия молекул ВВ с поверхностью сорбента, удовлетворительно описывает экспериментальные результаты, что

показано на рисунке, где 1 – для $Q_d = 130 \text{ см}^3/\text{с}$, 2 – для $Q_d = 140 \text{ см}^3/\text{с}$, \bullet – измерения.



Предложенный подход определяет в зависимости от проскока и отношения D/Q условия режимов отбора следовых количеств проб органических веществ, приведённых ниже в таблице: малых потерь паров при их транспортировке по длинным каналам, скоростного концентрирования и полного улавливания паров ВВ.

Тип режима	Проскок	$D/Q, \text{ см}^{-1}$
Транспортировка паров	0,9	2×10^{-5}
Скоростное концентрирование	0,6- 0,8	7×10^{-4}
Полное улавливание	0,02	6×10^{-3}

Приведённые режимы отбора проб следовых количеств взрывчатых веществ (ВВ) использованы в методиках обнаружения ВВ приборами серии ЭХО.

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОКСАЗОЛОПИРРОЛОХИНОЛОНОВ НА НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ С ПРИВИТЫМ АНТИБИОТИКОМ РИСТОЦЕТИНОМ

Степанова М.В., Аснин Л.Д., Ботева А.А.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, stepanova_mv@ro.ru

В работе рассматриваются закономерности хромато-графического удерживания и разделения энантиомеров хиральных оксазолопирролохинолонов (рис.) на хиральной колонке Nautilus-R, заполненной силикагелем с привитым макроциклическим гликопептидным антибиотиком ристоцетином. В качестве подвижной фазы использовались смеси воды и ацетонитрила с содержанием органического компонента 20–100 % об. Для всех рассмотренных соединений зависимость фактора удерживания (k) от концентрации CH_3CN (ϕ) имела U-образный характер, что указывает на различие механизмов удерживания из элюентов с низким и высоким содержанием воды. В сильноводных элюентах удерживание подчинялось закономерностям обращенно-фазной хромато-графии и уменьшалось с увеличением сольватирующей способности подвижной фазы по мере роста ϕ . В подвижных фазах с низким содержанием воды главную роль играла её способность вытеснять с поверхности адсорбента молекулы аналита. Поэтому k увеличивался с уменьшением доли воды, т.е. с увеличением ϕ . Данные выводы подтверждены измерением термодинамических характеристик адсорбции из растворителей с различным содержанием воды. Nautilus-R обеспечивает разделение энантиомеров большинства исследованных соединений с коэффициентами селективности порядка 1.1–2.7. Выдвинуто предположение, что энантиораспознавание обусловлено вхождением оксазольного фрагмента молекулы аналита в полость макроцикла привитого селектора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-33-90133.

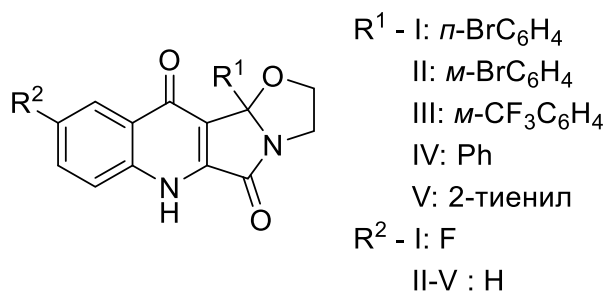


Рисунок. Исследованные оксазолопирролохинолоны

ПРИМЕНЕНИЕ ДВУМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ИЗУЧЕНИИ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

*Латкин Т.Б.¹, Попов М.С.¹, Ульяновский Н.В.^{1,2}, Косяков Д.С.¹,
Овчинников Д.В.¹*

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика
tomdamnnorth@gmail.com

²Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН

Адекватная оценка экологических последствий ракетно-космической деятельности подразумевает не только контроль загрязнения окружающей среды токсичным ракетным топливом на основе несимметричного диметилгидразина (НДМГ), но и азотсодержащими продуктами его трансформации. Благодаря протеканию радикальных реакций при окислении НДМГ, круг таких соединений исключительно широк и насчитывает сотни компонентов, лишь порядка 50 из которых к настоящему времени надежно идентифицировано.

Для решения проблем нецелевого скрининга и определения продуктов трансформации НДМГ в их сложных смесях в настоящем исследовании впервые использован метод двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения, позволяющий избежать наложений хроматографических пиков аналитов и матрицы, обеспечить регистрацию «чистых» масс-спектров минорных соединений, а также получить информацию об их элементных составах. Скрининг неподвижных фаз для двумерного разделения модельных смесей 100 азотсодержащих соединений различных классов показал, что наилучшие результаты могут быть достигнуты с использованием комбинации полярной полиэтиленгликолевой (30 м) и умеренно полярной (тип 17 ms, 1 м) колонок. Оптимизация температурных программ основного и вспомогательного термостатов, а также параметров криомодулятора позволили достичь полного разделения в течение 30 мин.

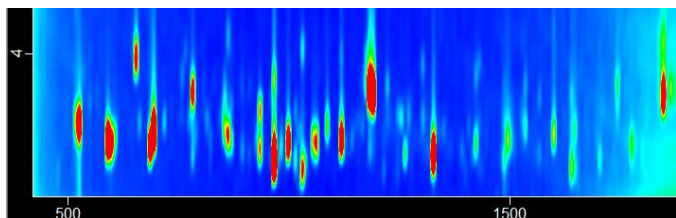


Рисунок – Хроматограмма пробы окисленного воздухом 1,1-диметилгидразина

Применение разработанного подхода к анализу сложных смесей продуктов окисления НДМГ позволило обнаружить в 3 раза больше компонентов по сравнению с одномерной ГХ-МС и идентифицировать на основе масс-спектров ионизации электронами и точных масс более ста продуктов трансформации НДМГ, большинство из которых являются азотсодержащими гетероциклическими соединениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-33-60011) и гранта Президента РФ (МК-1866.2020.3)

ПРИМЕНЕНИЕ ДВУМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ НЕПОЛНОГО СГОРАНИЯ ТОРФА

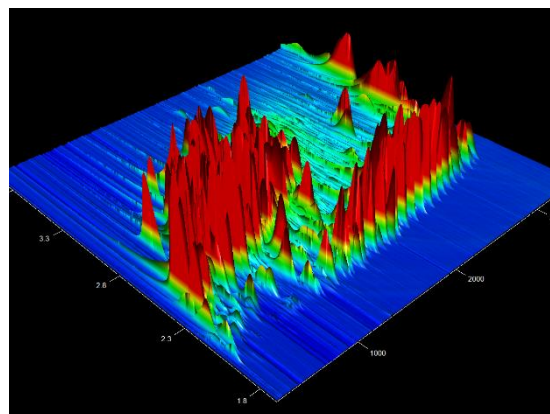
Латкин Т.Б.¹, Ульяновский Н.В.^{1,3}, Косяков Д.С.¹, Лебедев А.Т.^{1,2}, Полякова О.В.², Покрышкин С.А.¹, Бержонскис В.Р.¹

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», *t.latkin@narfu.ru*

²Кафедра органической химии, МГУ им. М.В. Ломоносова

³Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики УрО РАН.

Исследования химического состава атмосферных аэрозолей, дождевой воды и снега в различных регионах земного шара нередко показывают наличие пиридина и ряда его алкилзамещенных производных. Источники этих соединений в окружающей среде до сих пор не были надежно установлены. Важнейшим из них может являться горение биомассы и, в частности, торфа, в условиях недостатка кислорода. Из-за чрезвычайно сложного компонентного состава продуктов сгорания



торфа, идентификация среди них минорных азотсодержащих соединений представляет собой непростую задачу, которая может быть решена с использованием метода двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения. В настоящем исследовании продукты сгорания торфа, полученные в ходе модельных экспериментов в специально сконструированном аппарате, анализировались методом ГХ×ГХ-МСВР (система Pegasus HRT 4D, Leco, США). На полученных хроматограммах (рис.) обнаружено более 200 пиков азотсодержащих соединений, 25 из которых идентифицированы как пиридины. Среди них преобладают 3-гидроксипиридин, пиридин, 2- и 3-метилпиридины, пиколины и лутидины (в порядке уменьшения концентрации). Распределение алкилпиридинов совпадает с данными, полученным ранее при анализе атмосферных осадков в различных регионах. Учитывая, что общий объем эмиссии таких соединений при сгорании торфа достигает 200 мг/кг, торфяные пожары могут являться основным источником поступления пиридинов в атмосферу, превосходящим по масштабам техногенные выбросы.

Рисунок – 2D хроматограмма по полному ионному току продуктов сгорания торфа

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО “Арктика” САФУ при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 20-03-00416, № 19-33-60011) и гранта Президента РФ (МК-1866.2020.3)

СКРИНИНГ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 14- И 15-ЧЛЕННЫХ МАКРОЛИДОВ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В РЕЖИМЕ СКАНИРОВАНИЯ ИОНОВ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

Фалёв Д.И., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В., Овчинников Д.В., Фалёва А.В., Воронов И.С.

*ЦКП НО «Арктика» САФУ имени М. В. Ломоносова, г. Архангельск,
d.falev@narfu.ru*

Макролиды являются универсальными антибиотиками широкого спектра действия, это одни из наиболее важных антибактериальных агентов, используемых в медицине и фармацевтике. Проникновение антибиотиков в окружающую среду, главным образом, через сточные воды, создает две проблемы: потенциальная токсичность этих соединений для живых организмов и вероятность возникновения штаммов болезнетворных бактерий, устойчивых даже к высоким дозам этих препаратов.

Таким образом, важной задачей является контроль содержания макролидов в объектах окружающей среды, прежде всего в сточных водах.

В связи с этим, нами разработан подход для скрининга и полуколичественного определения 14- и 15-членных макролидов основанный на жидкостной хроматографии тандемной масс-спектрометрии в режиме сканирования ионов-предшественников с пределом обнаружения от 1,4 до 38 мкг/л. Установлено, что характерным продукт-ионом для скрининга макролидов, является продукт – ион с m/z 158 при энергии ионизации 32 V. Сравнение относительных факторов отклика имеющихся макролидов (азитромицина, эритромицина и кларитромицина) показало их близость между собой, что позволило осуществлять полуколичественное определение неизвестных макролидов с использованием градуировки по одному стандарту, в качестве которого выбран кларитромицин.

Подход успешно апробирован на реальном объекте: городской сточной воде после биологической очистки (г. Архангельск), в котором предположительно обнаружено (на основе факторов удерживания, молекулярной массы, тандемных масс-спектров, а также с привлечением литературных данных о составе объектов исследования) и полуколичественно определено 5 макролидов: 3-О-декладинозил-кларитромицин (5.3 ± 0.6 мкг/л), 14-гидроксикларитромицин (48 ± 4 мкг/л), ангидроэритромицин (4.1 ± 0.4 мкг/л), кларитромицин (179 ± 16 мкг/л) и неидентифицированный макролид (5.9 ± 0.5 мкг/л).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-03-00416 А) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ имени М.В. Ломоносова.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Овчинников Д.В.¹, Ульяновский Н.В.^{1,2}, Попов М.С.¹, Косяков Д.С.¹

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»

²Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН

Азотсодержащие соединения высокой и средней полярности (амины, гидразины, гидразоны, амиды, нитрилы, гетероциклические и нитро- и нитрозосоединения) имеют огромное значение как реагенты для органического синтеза, сырье для получения и компоненты огромного количества фармацевтических препаратов, ракетных топлив, пестицидов и гербицидов. Определение таких соединений традиционными методами высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ) и газовой хроматографии обладают рядом недостатков, связанных со слабым удерживанием многих полярных азотсодержащих аналитов в обращенно-фазовой (ОФ) хроматографии, недостаточной термической стабильностью и высокой реакционной способностью аналитов. Указанные проблемы могут быть преодолены за счет внедрения в аналитическую практику методов сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) на полярных неподвижных фазах, обеспечивающих ортогональную селективность разделения по отношению к ОФ ВЭЖХ.

С использованием порядка ста тестовых азотсодержащих соединений разных классов проведена оценка возможности их эффективного удерживания и разделения на различных неподвижных фазах (немодифицированный силикагель, диольная, нитрильная, аминная, цвиттерионная сульфобетаиновая, этилпиридиновая), изучены зависимости факторов удерживания аналитов от их физико-химических свойств и характеристик сорбента (на основе принципа линейного соотношения свободных энергий). Установлено, что наилучшие результаты могут быть достигнуты с применением этилпиридиновой неподвижной фазы при элюировании системой сверхкритический диоксид углерода – метанол.

Изучены особенности ионизации электрораспылением ряда азотсодержащих соединений в условиях СФХ. Показано, что интенсивность сигналов протонированных молекул в масс-спектрах демонстрирует экстремальную зависимость от доли метанола в подвижной фазе, проходя через минимум в области 20-30% органического модификатора.

На основе полученных результатов разработаны подходы к экспрессному и высокочувствительному определению ряда азотсодержащих соединений методом СФХ-МС/МС

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00416) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № 0793-2020-0007)

АНАЛИЗ РАВНОВЕСНОГО ПАРА СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Боровикова С.А., Шолохова А.Ю., Буряк А.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4.

borovikova7@mail.ru

Непрерывный рост количества утилизированных шин, изношенных резиновых изделий и промышленных резиновых отходов во всем мире в настоящее время является серьезной экологической проблемой. Одной из наиболее многообещающих альтернатив для решения этой проблемы является пиролиз отработанных шин [1]. Кроме того, некоторые продукты пиролиза таких изделий представляют собой ценные источники вторичного сырья. Вместе с тем, пиролизная жидкость содержит большое количество элементоорганических соединений, что затрудняет хранение в стандартных резервуарах. В настоящей работе объектом для анализа сложных углеводородов при их контакте с поверхностью конструкционных материалов являлась пиролизная жидкость, полученная из отработанных шин. Методом газовой хроматографии масс-спектрометрии проведен анализ равновесного пара продуктов пиролизной жидкости над поверхностью конструкционных материалов при разных температурах и при различном времени хранения. Были обнаружены некоторые полициклические ароматические углеводороды. Постоянный контроль данных соединений в газовой фракции позволит своевременно отслеживать процессы окисления, конденсации и испарения во время длительного хранения такой смеси. Для исследования химии и морфологии поверхности конструкционных материалов проведена масс-спектрометрическая визуализация металлических образцов после контакта с продуктами пиролиза шин. Такая визуализация позволяет определять участки поверхности, пораженной коррозией [2].

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 18-08-01224.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. J.D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M.V. Navarro, A.M. Mastral // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 23 (2013) 179–213. doi:10.1016/j.rser.2013.02.038.
2. S.D. Iartsev, D.D. Matyushin, I.S. Pytskii, E.S. Kuznetsova, A.K. Buryak // *Surface Innovations*. 6 (2018) 244–249. doi:10.1680/jsuin.18.00015.

ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИЗА ВЫДЫХАЕМОГО ВОЗДУХА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО НОСА С МАССИВОМ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ СЕНСОРОВ И ГХ-МС ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ РАКА ЛЕГКИХ

Гашимова Э.М.^а, Осипова А.К.^а, Темердашев А.З.^а, Порханов В.А.^б, Поляков И.С.^б, Перунов Д.В.^б, Дмитриева Е.В.^а

а ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г.Краснодар,

б Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1 им. С. В. Очаповского, г. Краснодар,

e-mail: elina.gashimova@yandex.ru

Наиболее распространенным методом анализа выдыхаемого воздуха является газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), поскольку этот метод позволяет получить достаточно полную информацию о качественном составе пробы с достаточно высокой чувствительностью. Несмотря на информативность и надежность метода ГХ-МС, он, в большинстве случаев, существенно уступает в производительности и мобильности таким устройствам, как "электронный нос", что делает особенно интересным его применение в целях диагностики рака легких.

В рамках данного исследования применяли ГХ-МС с предварительным концентрированием летучих органических соединений в сорбционных трубках с сорбентом Тенах и "электронный нос" на основе пьезокварцевых микровесов, покрытых различными пленками. Несомненным преимуществом "электронного носа" является отсутствие необходимости предварительного концентрирования образца, время анализа пробы и простота применения. Рассмотрена чувствительность "электронного носа" по отношению к различным летучим соединениям.

Отобранные для анализа пробы были получены от 40 пациентов с подтвержденным заболеванием и 40 добровольцев, у которых не было обнаружено легочных патологий. Пробы анализировали параллельно с использованием метода ГХ-МС и "электронного носа" с целью сопоставления аналитических возможностей двух аналитических методов. Из результатов анализа проб больных и здоровых людей с применением данного набора сенсоров видно, что с его помощью не представляется возможным дифференцировать пробы выдыхаемого воздуха больных и здоровых людей, однако, применение метода ГХ-МС позволило выявить некоторые летучие органические соединения и их соотношения, содержания которых статистически значимо отличались в пробах больных и здоровых людей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования (проект № FZEN-2020-0022) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-33-20009 мол а вед) на научном оборудовании ЦКП «Эколого-аналитический центр» ФГБОУ ВО КубГУ (уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008)

МУЛЬТИТРЕКОВЫЙ ФОРМАТ ИММУНОХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПРЕССНОСТИ ТЕСТИРОВАНИЯ

Бызова Н.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, nbyzova@inbi.ras.ru

Быстрый прогресс в медицинской диагностике, тестировании потребительских товаров, экологическом мониторинге, биобезопасности и промышленном контроле установил новые требования к обнаружению биологически активных соединений. Для быстрого и обоснованного принятия решений методы обнаружения должны предоставлять информацию о наличии и содержании контролируемых соединений за минимальное время. Это привело к переносу значительной части аналитических процессов из специализированных лабораторий на место принятия решения (диагностика point-of-care, ПОС) и к разработке тест-систем, используемых без дополнительных реагентов и устройств и с минимумом действий оператора.

Наиболее эффективный подход ПОС-диагностики – иммунохроматографический анализ (ИХА). Устройства для ИХА (тест-полоски) обычно представляют собой мультимембранные композиты с предварительно нанесенными реагентами. Контакт тест-полоски с характеризуемой жидкой пробой приводит к движению пробы вдоль мембран, вымыванию и взаимодействию реагентов и связыванию детектируемой метки в определенных зонах тест-полоски. Продолжительность анализа определяется временем, которое требуется для перемещения жидкости и образования меченых комплексов в достаточных для выявления количествах. ИХА сокращает время получения результата в несколько раз (до 10-15 мин) по сравнению с другими иммуноаналитическими методами. Однако во многих случаях (например, при оказании неотложной медицинской помощи) дальнейшее ускорение и повышение производительности тестирования по-прежнему востребованы.

В предложенном формате мультиплексного ИХА используется нитроцеллюлозная мембрана (традиционная рабочая мембрана тест-полосок), на которую наносится несколько вертикальных рядов точек с реагентами разной специфичности, обеспечивающими формирование детектируемых комплексов. При проведении «сэндвич»-анализа, традиционно используемого для выявления белковых антигенов, ряды включают точки с (1) конъюгатами наночастиц золота с первыми антителами против аналита, (2) вторыми антителами против аналита и (3) антивидовыми антителами. Погружение тест-полоски в пробу инициирует латеральный поток жидкости, во время которого реагенты разной специфичности движутся вдоль своих треков без смешивания. Расстояние между треками в 1 мм при диаметре точек 0,6-0,7 мм позволяет с помощью одной тест-полоски шириной 6,5 мм обнаруживать до четырех аналитов.

Существенным преимуществом предлагаемого формата является его чрезвычайная экспрессность – получение результатов за 1-1,5 мин. Этот формат ИХА был применен для обнаружения сердечных и воспалительных маркеров (миоглобина, D-димера и С-реактивного белка) в сыворотке крови человека и характеризовался высокой воспроизводимостью (коэффициент вариации 8-15%) с сохранением рабочих диапазонов обычного ИХА. Потребление реагентов на выявление одного аналита снижается в пять раз без потерь чувствительности. Универсальный характер подхода позволяет использовать его и для других значимых аналитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-14-00370).

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ПАСТ ГЕЛЕВЫХ РУЧЕК, МЕТОДАМИ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Байгильдиева Д.И., Глазунова К.А., Родин И.А.

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

E-mail: ahdisha1705@gmail.com

Одной из самых важных и трудоемких задач в криминалистической практике является экспертиза по установлению срока давности документов. Это объясняется рядом причин. Во-первых, наличием большого разнообразия чернил, существующих на рынке. Во-вторых, сложностью химических процессов, которые происходят с чернилами, начиная с момента их нанесения на бумагу. В-третьих, внешними факторами (условиями хранения), которые могут влиять на процессы старения чернил. В то же время происходит стремительное возрастание случаев фальсификации документов одной из сторон (истцом или ответчиком) с использованием доступных бытовых приборов. Однако, в настоящий момент, нет общепризнанных методик, по которым можно было бы достоверно установить срок давности документа. Можно лишь встретить различные походы к решению этого сложного вопроса, поэтому актуальной проблемой является разработка метода установления возраста рукописного штриха на бумаге с использованием современных физико-химических методов.

В данной работе представлен способ, позволяющий проводить идентификацию полиэтиленгликоля (ПЭГ), входящего в состав паст гелевых ручек синего, черного, красного и зеленого цветов, методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Также изучено поведение полимерных смол и продуктов их деградации при искусственном старении. Для этого образцы рукописных штрихов, выполненных пастами гелевых ручек, подвергались различного типа воздействию: ИК-, УФ-облучения и повышенных температур. Затем экстракты образцов состаренных штрихов анализировали на жидкостном хроматографе в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием с ионизацией электрораспылением. В зависимости от распределения олигомеров ПЭГ, гелевые ручки были разделены на несколько групп. Анализ искусственно состаренных образцов показал, что в процессе старения число низкомолекулярных олигомеров полиэтиленгликоля возрастает, в то время как количество высокомолекулярных олигомеров уменьшается.

2. ТЕНДЕНЦИИ И ПОДХОДЫ В КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ В КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ

Карцова Л.А., Макеева Д.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kartsova@gmail.com

Главные тенденции развития электрофоретического метода анализа - применение наноматериалов как принципиально новых подходов к разделению аналитов методом капиллярного электрофореза (КЭ); поиск эффективных вариантов *on-line* и *in-line* концентрирования; сочетание системы капиллярного электрофореза с масс-спектрометрическим детектором (КЭ-МС) для целевого и нецелевого метаболического профилирования.

Наночастицы (НЧ) обладают уникально высокой удельной площадью поверхности, образуют устойчивые суспензии в воде и в большинстве используемых в КЭ фоновых электролитах, совместимы со многими органическими растворителями и МС-детектированием. Эти свойства делают их наиболее перспективными модификаторами фонового электролита и стенок кварцевого капилляра в электрокинетических методах разделения. Они могут выполнить роль псевдостационарных фаз, способствовать формированию прочных физически-адсорбированных и ковалентных покрытий, обеспечивая режим капиллярной электрохроматографии и предотвращая сорбцию аналитов на стенках капилляра. Наночастицы, востребованные в электрокинетических методах, подразделяют на неорганические НЧ и органические - на полимерной основе (ПНЧ). Последние - образуют стабильные суспензии в большинстве фоновых электролитах и могут храниться в неизменном состоянии годами. Интересной особенностью ПНЧ является наличие внутримолекулярных полостей, доступных для взаимодействия с аналитами. Такие наноразмерные модификаторы могут подавлять или обращать электроосмотический поток, влиять на селективность разделения аналитов различной природы с реализацией ионообменного, обращенно-фазового или аффинного механизма, способствовать хиральному разделению. Будут рассмотрены примеры использования ПНЧ в качестве псевдостационарных фаз для электрофоретического разделения производных фенолов, полиароматических углеводородов, стероидов, ароматических кислот, катехинов и т.д.

Легкость функционализации ПНЧ существенно расширила спектр возможных применений капиллярных покрытий на их основе. Селективность разделения, а также скорость анализа напрямую зависят от гидрофобности матрицы ПНЧ. Новые подходы к внутрикапиллярному концентрированию, наряду с известными ранее, обеспечили существенное снижение пределов обнаружения биологически активных аналитов в сложных матрицах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-13-00370, частичной поддержке РФФИ 17-03-01282.

КАПИЛЛЯРНО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ

Каменцев М.Я., Москвин Л.Н., Якимова Н.М.

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, tkamencev@yandex.ru*

Сочетание высокой разрешающей способности и простоты инструментального оформления капиллярного электрофореза делает этот метод одним из наиболее удобных инструментов для разделения близких по свойствам аналитов. В частности, метод капиллярного электрофореза нашел широкое применение в фармацевтической промышленности в первую очередь при решении аналитических задач, требующих высокого разрешения. Подавляющее большинство монографий и общих статей в современных мировых фармакопеях, использующих капиллярный электрофорез, посвящено именно разделению крайне близких по структуре веществ: оптических и позиционных изомеров, изоформ белков и др.

Одним из направлений, требующих высокого разрешения и одновременно простоты и доступности метода, является изотопный анализ, в том числе при контроле изотопного состава фармацевтических субстанций и готовых лекарственных средств. Определение изотопного состава некоторых соединений кислорода, азота и хлора при прямом разделении изотопов методом капиллярного электрофореза, основанное на так называемом «уравновешивании подвижности», было продемонстрировано ранее. Недавно было продемонстрировано и прямое разделение таких важных с технологической точки зрения элементов как литий-6/литий-7 и бор-10/бор-11 методом капиллярного зонного электрофореза за счет небольших различий в электрофоретической подвижности изотопов [1, 2]. Это открывает перспективу использования капиллярного электрофореза в качестве одного из инструментов изотопного анализа в фармацевтической промышленности, ядерной медицине и других отраслях.

Целый ряд соединений бора-10, от борной кислоты до борорганических веществ и борсодержащих белковых препаратов применяется в ядерной медицине в области радиотерапии раковых заболеваний. Еще одной потенциальной областью применения данного подхода является использование таких соединений как гидроксид лития-7 и борная кислота, обогащенная по изотопу бор-10, в качестве корректирующих добавок в атомной энергетике, требующее простых и доступных методов технологического контроля их изотопного состава.

[1] *Kamencev M., Yakimova N., Moskvina L., Kuchumova I., Tkach K., Malinina Y., Tungusov O.* Isotopic separation of lithium ions by capillary zone electrophoresis // *Electrophoresis*. 2015. V. 36. P. 3014.

[2] *Kamencev M., Yakimova N., Moskvina L., Kuchumova I., Tkach K., Malinina Y.* Fast isotopic separation of ^{10}B and ^{11}B boric acid by capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. 2016. V. 37. P. 3017.

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду. Грант №16-13-10117.

ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ПРИ ОЦЕНКЕ РАЗМЕРА, ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА И УСТОЙЧИВОСТИ НАНОЧАСТИЦ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Ермолин М.С., Джераян Т.Г., Ванифатова Н.Г.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, ermolin@geokhi.ru

Известно, что наночастицы окружающей среды являются источником и носителем питательных и токсичных элементов в водных экосистемах. Изучение поведения и подвижности наночастиц (НЧ) в водных системах необходимо при оценке миграции связанных с ними элементов, что важно с точки зрения решения задач экологии и биогеохимии. Устойчивость НЧ является ключевым фактором, обуславливающим их подвижность в окружающей среде. В настоящей работе впервые предложен комбинированный подход, основанный на совместном применении капиллярного зонного электрофореза и статического светорассеяния, для оценки размера, дзета-потенциала и долгосрочной устойчивости НЧ окружающей среды в водных средах. В качестве исследуемого образца использовали НЧ пепла вулкана Ключевского (Камчатка). В результате проведенных исследований показано, что НЧ вулканического пепла устойчивы при рН 7.2 и 8.5 и неустойчивы при рН 5.5. Оценен дзета-потенциал НЧ пепла, который составил -56 и -64 мВ при рН 7.2 и 8.5, соответственно. Также продемонстрирована возможность прямого преобразования электрофореграмм наночастиц в их размерные распределения. Что касается долгосрочной устойчивости НЧ, показано, что в результате хранения суспензий НЧ пепла происходило их частичное агрегирование, при этом содержание субмикронных агрегатов (0.6-0.8 мкм) в суспензиях не превышало 3%. Таким образом установлено, что НЧ вулканического пепла хорошо устойчивы в условиях, приближенных к природным, и соответственно обладают большим потенциалом для транспорта питательных и токсичных веществ в поверхностных водах. Кроме того, показана возможность применения капиллярного зонного электрофореза для оценки размерного распределения НЧ окружающей среды и корректной оценки их дзета-потенциала.

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00274).

ПРИМЕНЕНИЕ КОВАЛЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИЕВОГО КАТИОНА ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Кравченко А.В.¹, Колобова Е.А.^{1,2}, Карцова Л.А.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург

² ФГБУ «Всероссийский центр экстренной и радиационной медицины имени А.М. Никифорова» МЧС России, Санкт-Петербург

kravchenko161216@gmail.com

Активно развивающийся метод капиллярного электрофореза (КЭ) характеризуется экспрессностью и высокой эффективностью, но при этом имеет и ряд ограничений (сорбция основных аналитов на стенках капилляра, низкие пределы обнаружения и т.п.) Для их преодоления предложены динамические и ковалентные покрытия. В настоящее время предпочтение отдается последним, так как они стабильны, обеспечивают по сравнению с динамическими покрытиями высокую воспроизводимость электрофоретических анализов и могут совмещаться с масс-спектрометрическим детектированием. Нами предложен ряд ковалентных покрытий на основе имидазольного катиона и отработана методика их синтеза [1, 2].

Полученные покрытия позволяют не только предотвращать сорбцию, но и благодаря целевой функционализации решать ряд дополнительных задач, среди которых одновременное определение гидрофобных и гидрофильных аналитов и реализация *online* концентрирования. Рассмотрению данных аспектов будет посвящен доклад.

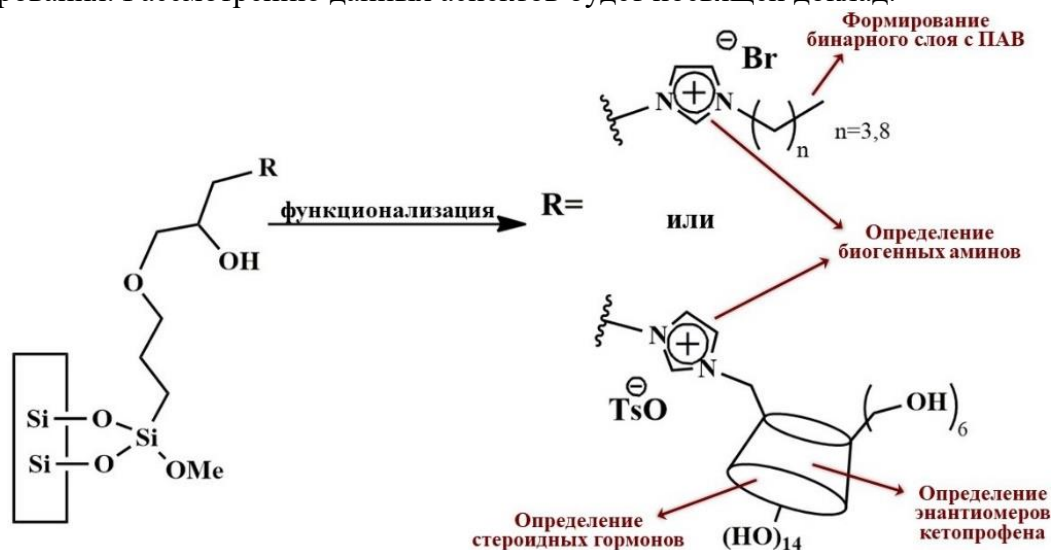


Рис. 1. Использование ковалентных покрытий на основе имидазольного катиона.

[1] E. Kolobova, A. Kartsova, A. Kravchenko, E. Bessonova. *Talanta*. 2018. V. 188. p 183.

[2] A. Kravchenko, E. Kolobova, L. Kartsova. *Sep Sci plus*. 2020. V. 3. p 102.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-13-00370, РФФИ 17-03-01282 с использованием оборудования Ресурсного Образовательного Центра по направлению «Химия» Научного Парка СПбГУ, а также Междисциплинарного Ресурсного Центра Научного Парка СПбГУ «Нанотехнологии».

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ МИКРОЭМУЛЬСИОННОЙ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Москвичев Д.О., Карцова Л.А., Бессонова Е.А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург
moskvichev_dan@mail.ru

Интерес к ионным жидкостям (ИЖ) обусловлен рядом специфических свойств: низкая летучесть, высокая термическая стабильность, электропроводность. В аналитической химии имидазолиевые ИЖ активно востребованы в качестве модификаторов хроматографических и электрофоретических систем, в частности, в методе микроэмульсионной электрокинетической хроматографии - модификации капиллярного электрофореза, где микроэмульсию используют в качестве фонового электролита. Достоинства такого подхода очевидны: возможность электрофоретического разделения нейтральных и заряженных аналитов; широкое окно миграции и более высокая эффективность по сравнению с мицеллярной электрокинетической хроматографией. В зависимости от природы катиона и аниона в составе ИЖ меняется растворимость, что обеспечивает ионным жидкостям в составе микроэмульсии выполнять различные функции. В работе исследованы длинноцепочечные водорастворимые ИЖ (1-додецил-3-метилимидазолий хлорид ($C_{12}MImCl$), 1-гексадецил-3-метилимидазолий хлорид ($C_{16}MImCl$)) в качестве ПАВ и гидрофобные ИЖ (1-гексил-3-метилимидазолий тетрафторборат (C_6MImBF_4) и 1-гексил-3-метилимидазолий-бис-(трифторметилсульфонил)имид ($C_6MImN(SO_2CF_3)_2$)) в качестве масла в составе микроэмульсии. Выбранные аналиты: гидрофобные кортикостероиды, гидрофильные полифенолы и фенольные производные. При поиске требуемых условий электрофоретического разделения варьировали: природу *масла*; соотношение *масло/со-ПАВ*, природу и pH буферного раствора, концентрацию ИЖ. Определен состав для экспрессного разделения стероидных гормонов: 0,8% (м/о) $C_{16}MImCl$, 0,5% (м/о) этилацетата, 1,2% (м/о) бутанола-1, 15 мМ 2-ГП-β-ЦД, 5 мМ фосфатный буферный раствор (pH=7). При использовании гидрофобных ИЖ в качестве масла также достигнуто разделение аналитов, однако время анализа увеличивается. В целом, применение имидазолиевых ИЖ повышает эффективность и влияет на селективность разделения, снижая время анализа по сравнению с традиционно используемым додецилсульфатом натрия. Разработанные методики использованы при анализе биологических жидкостей, электрофоретическом определении полифенольных антиоксидантов и кофеина в экстрактах чая.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 19-13-00370, РФФИ № 16-03-00791.

ВЭЖХ И КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ИХ КОНЬЮГАТОВ С БЕЛКАМИ

Грибова Е.Д.¹, Гладышев П.П.¹, Новикова С.А.¹, Туманов Ю.В.², Моренков О.С.³

¹*Государственный университет «Дубна», г. Дубна, Россия, pglad@yandex.ru*

²*Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии Вектор, г. Новосибирск, Кольцово, Россия*

³*Институт биофизики клетки РАН, г. Пущино, Россия*

Коллоидные квантовые точки (КТ) применяются в различных областях техники, анализе и медицинской диагностики. КТ преимущественно создаются на основе неорганических полупроводниковых материалов и обладают уникальными аналитическими оптическими свойствами такими, как узкий и симметричный пик люминесценции, широкая полоса поглощения и высокая фотостабильность, а также возможность эффективного регулирования длины волны флуоресценции путем вариирования структурных и размерных характеристик нанокристаллов. Это позволяет осуществлять мультиплексный анализ. КТ являются перспективными флуоресцентными метками белков в иммунохимических методах анализа, в частности, иммунохроматографического анализа (латеральный проточный иммуноанализ) [1]. При этом в качестве биореагентов чаще всего используются конъюгаты КТ с антителами или антигенами, в которых КТ выполняют роль флуоресцентной метки. Целью данной работы является использование эксклюзионной и обращенно-фазовой ВЭЖХ и капиллярного электрофореза для исследования КТ и процессов конъюгации КТ с белками. Объектами исследования являлись синтезированные гидрофильные CdTe, CdTe/ZnS и многослойные CdTeSe/CdS/CdZnS/ZnS КТ и моноклональные антитела к гликопротеину gВ вируса болезни Ауески и другие белки и их конъюгаты. Молекулы антител состоят из 2 пар полипептидных цепей: двух тяжелых (550-660 аминокислотных остатков, мол. масса - 50 кДа) и двух легких (220 аминокислотных остатков, мол.масса - 20-25 кДа).

Хроматографическое исследование проводили в изократическом режиме на жидкостном хроматографе LC-20 фирмы «Shimadzu» (Япония) с диодно-матричным детектором SPD-M20 А и системой обработки данных LC-Solutions. Разделения исследуемых аналитов проводилось на обращенно-фазовой колонке Luna C18 (4,6 x 250 мм) фирмы Phenomenex с размером сорбента 5 мкм. Было показано, что в выбранных условиях достигается хорошее разрешение пиков анализируемых объектов. Для оценки размеров аналитов и исследования их агрегации были проведены также исследования особенностей хроматографического поведения аналитов в условиях эксклюзионной хроматографии. Хроматографирование проводили на колонке ZORBAX GF-250 фирмы Agilent с гидрофильной диольной привитой фазой на основе диоксидов циркония и кремния. Идентификацию хроматографических пиков, соответствующих КТ, Ат и их конъюгатам, проводили по времени удерживания и спектрам поглощения аналитов.

Электрофоретическое исследование выполняли на «КАПЕЛЬ®-105» фирмы «Люмэкс-Маркетинг» со спектрофотометрическим детектором и высоковольтным блоком питания отрицательной полярности с использованием в качестве фонового электролита боратного буфера, содержащего ПАВ. Были проведены исследования влияния параметров электрофоретического процесса на миграцию КТ, белков и их конъюгатов.

Таким образом, показано, что для анализа КТ, моноклональных антител и их конъюгатов можно использовать методы ВЭЖХ и капиллярного электрофореза. Продемонстрирована эффективность использования синтезированных КТ в иммунохроматографической диагностики болезни Ауески.

1. Gladyshev P. P., Tumanov Yu. V., Ibragimova S. A., Kouznetsov V. V., Gribova E. D.. Quantum dots in proteomic studies and medical diagnostics // Russian Chemical Bulletin. 2018. T. 67. №. 4. С. 600–613.

CU²⁺-КООРДИНАЦИОННЫЙ КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ И МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В КУЛЬТУРАЛЬНЫХ СРЕДАХ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ *LACTOBACILLUS HELVETICUS*

Макеева Д.В., Поликарпова Д.А., Карцова Л.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
dasha.dzema@gmail.com*

Культуральные среды (КС) являются сложными объектами, характеризующиеся широким диапазоном биологически активных соединений. Изучение аминокислотного состава КС и его влияния на процессы роста и жизнедеятельности микроорганизмов позволяют не только создавать КС, обеспечивающие максимальный рост целевых бактерий, но и изучать их метаболизм. Тем не менее, определение аминокислот хроматографическими методами в таких системах затруднено из-за множества сопутствующих компонентов.

Данное исследование посвящено разработке методики селективного определения 19 аминокислот и молочной кислоты методом капиллярного электрофореза с использованием ионов двухвалентной меди в качестве компонентов фонового электролита (ФЭ). Подобный подход позволяет определять аминокислоты в форме поглощающих в УФ-области спектра комплексов, в которых ионы Cu²⁺ служат координационным центром, а аминокислоты – лигандами. Применение Cu²⁺-координационного электрофореза дает возможность селективно определять соединения, содержащие две донорные группы в α-положении друг к другу. При этом мешающие компоненты детектироваться не будут, что является весьма привлекательным при анализе объектов со сложной матрицей.

Для варьирования селективности разделения 19 аминокислот и молочной кислоты предложено использовать добавки производных β-циклодекстринов (β-ЦД) в составе ФЭ (β-сульфо-ЦД, 2-гидроксипропил-β-ЦД), способных образовывать комплексы включения с разделяемыми аналитами. В работе проведена оценка влияния добавок производных β-ЦД на эффективность и селективность разделения аминокислот. Выявлено, что применение 2-гидроксипропил-β-ЦД позволяет добиться максимальной селективности при разделении ароматических аминокислот. Дальнейшая оптимизация условий электрофоретического разделения включала варьирование рН и концентрации ФЭ, а также содержание ионов Cu²⁺. Разработанная методика позволяет достичь низких ПО (1-2 мкг/мл) и характеризуется широкими линейными диапазонами.

Проведена апробация методики для изучения состава КС до и после выращивания близких по структуре и функциям штаммов D75 и D76 *Lactobacillus Helveticus*, являющихся основными компонентами пробиотического препарата Витафлор (разработка НИИ ОЧБ, Санкт-Петербург). Выявлены существенные различия в пептидазной активности данных штаммов, что может быть ключевым параметром в объяснении природы их пробиотического синергизма.

Работа проведена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-13-00370, РФФИ 17-03-01282. Авторы выражают благодарность научному коллективу НИИ ОЧБ (к.х.к. Демьянова Е., научн.сотр. Рощина Е., проф., д.х.н. Вахитов Т.) за биологическую часть работы.

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В КАЧЕСТВЕ МЕТОДА ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПРИ КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ

Маркин А.В.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, av_markin@mail.ru

Благодаря значительным достижениям техники, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) в последние десятилетия стала мощным аналитическим инструментом, который может быть привлекательным для совмещения с КЭ. В отличие от УФ-детектирования в КЭ, анализ КР сигнала позволяет получить информацию об уникальных колебательных состояниях конкретных молекул, что можно использовать как для детектирования, так и для идентификации аналитов. Также КР спектроскопия (в отличие от ИК) позволяет анализировать водные (в том числе буферные) растворы и может быть легко интегрирована в схему установки КЭ. Перечисленное объясняет появление первых работ по КЭ-КР ещё в 1980х. Однако не все вещества можно анализировать с помощью данного метода, поскольку интенсивность КР сигнала зависит от поляризуемости молекул. Также КР обладает ограниченной чувствительностью, что приводит к значениям пределов обнаружения при КЭ-КР анализе на уровне долей мМ. Поэтому количество публикаций, посвященных КЭ-КР достаточно мало. В основном для разделения использовали смеси красителей, но имеются также примеры определения катионных гербицидов, некоторых нуклеозидов и нуклеотидов [1].

Повышение чувствительности (до мкМ) и селективность КР анализа возможно в случае спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Усиление КР сигнала (в среднем до 10^6 раз) возникает в случае анализа молекул аналита, адсорбированных на металлической наноструктурированной поверхности (ГКР подложке). В основном, качестве ГКР подложек используют коллоидные наночастицы (НЧ) серебра и золота, которые добавляют в буферный раствор при разделении КЭ. Однако такой подход приводит к ухудшению разделения и загрязнению стенок капилляра НЧ. Агрегация НЧ при взаимодействии с электролитом также может приводить к порче капилляра. Поэтому наиболее надежным вариантом совмещения КЭ и ГКР является добавление НЧ на выходе из капилляра. Тем не менее, описанные трудности в реализации комбинации КЭ-ГКР не препятствуют развитию данного направления, что подтверждается применением КЭ-ГКР для определения не только красителей, но и аминокислот, пептидов и др., а также лекарств в биожидкостях [1,2].

Таким образом, целью данной работы стало проведение обобщения и критический анализ ранее опубликованных работ, посвященных совмещению КЭ с КР/ГКР. Рассмотрены различные схемы реализации КЭ-КР и КЭ-ГКР (в том числе на основе микрофлюидных чипов), а также оценен их аналитический потенциал и проведено сравнение эффективности КР/ГКР детектирования с другими методами (УФ, флуоресценция и масс-спектрометрия).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 18-13-00081).

Библиографические ссылки

1. Dijkstra R.J., Ariese F., Gooijer C., Brinkman U.A.Th. // Trends Anal. Chem. 2005, Vol. 24, P. 304–323.
2. Tůčová A., Klepárník K. // J. Sep. Sci. 2019, Vol. 42, P. 431–444.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ КОНЬЮГАТОВ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ С БЕЛКОВЫМИ МИШЕНЯМИ

***Свалова Т.С., Зайдуллина Р.А., Михалева Л.А., Иванова А.В., Козицина А.Н.,
Русинов В.Л., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н.***

*ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б.Н.Ельцина*

Изучение процессов взаимодействия малых органических молекул с белковыми мишенями на сегодняшний день является чрезвычайно актуальной задачей, имеющей помимо фундаментальной значимости, множество прикладных аспектов в области направленного органического синтеза, фармакокинетики, метаболизма, биохимического анализа и др.

Исследование свойств таких биочастиц требует применения спектра ультрасовременных физических, химических, биологических методов анализа. Одним из наиболее широко используемых методов сегодня является электрофорез – направленное движение коллоидных частиц, ионов, макромолекул под действием внешнего (постоянного или переменного) электрического поля. Согласно литературным данным, электрофоретические методы исследования используются для изучения нейротоксичности лекарственных средств, развития нейродегенеративных процессов при болезни Альцгеймера [1], ингибиторных свойств новых терапевтических агентов [2] и др.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики процессов формирования конъюгатов малых молекул класса азолоазинов, антигенами вирусов семейства *Enteroviridae*. Ранее установлено, что синтезированные на кафедре Органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института УрФУ оригинальные органические молекулы проявляют выраженную противовирусную активность (наиболее известная разработка – препарат Триазавирин активен в отношении РНК содержащих вирусов). Полученные в рамках настоящего исследования результаты будут в дальнейшем использованы для разработки экспресс-тестов для диагностики вирусных инфекций.

Список литературы:

1. Colombo et al. Electrophoresis 30 (2009) 1418-1429.
2. Q. Lai et al. Eur. J. Med. Chem 199 (2020) 112364.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОГЕННЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ АНАЛИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Поликарпова Д.А., Makeeva Д.В., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии,
198504, Санкт-Петербург, Университетский проспект 26

e-mail: polikdaria@yandex.ru

В последнее десятилетие отмечен активный интерес к выявлению аналитических возможностей наночастиц (НЧ) при электрофоретическом разделении и концентрировании аналитов различной природы [1], и в первую очередь, к полимерным НЧ благодаря их высокой стабильности в большинстве фоновых электролитов и адгезии к поверхности кварца с формированием стабильных покрытий и реализации режима капиллярной электрохроматографии.

Сополимеры стирола и дивинилбензола, функционализированные четвертичными аммонийными (наноанионит, НИА) и сульфо-группами (нанокатионит, НИК) могут рассматриваться в качестве перспективных стационарных фаз благодаря своей высокой ионообменной емкости и независимому от pH заряду [2, 3]. Нами предложены условия формирования покрытия стенок кварцевого капилляра на основе НИА, стабильного в широком диапазоне pH (от 2 до 10). На модифицированных НИА капиллярах реализовано электрофоретическое определение неорганических анионов и анионов карбоновых кислот с высокой эффективностью ($N = 112 - 1500$ и $150 - 730$ тыс. т.т./м, соответственно) [2]. Установлена возможность использования частиц НИА в качестве псевдостационарной фазы, способствующей разделению нейтральных соединений (ацетон, нитробензол, фенол) за счет гидрофобных взаимодействий и π - π стэкинга аналитов с матрицей НЧ.

Покрытие стенок капилляра катионообменными наночастицами позволило предотвратить сорбцию катехоламинов и аминокислот при их разделении; достигаемая при этом эффективность составила $480-520 \cdot 10^3$ т.т./м и $(330-350) \cdot 10^3$ т.т./м, соответственно [3]. Получены оценочные характеристики электрофоретического разделения катехоламинов на модифицированных НИК капиллярах и капиллярах с комбинированным покрытием (первый слой - наноанионит, второй – нанокатионит).

Применение модифицированных капилляров в сочетании с грамотной стратегией on-line концентрирования апробировано при анализе реальных образцов со сложной матрицей: неорганических анионов в образцах мочи (электростэкинг, пределы обнаружения (ПО) 1 пкг/мл – 7 нг/мл); карбоновых кислот в образцах белого вина (электростэкинг, ПО 1-3 нг/мл); катехоламинов и аминокислот в образцах мочи (стэкинг с усилением поля, ПО 67-72 нг/мл; с предварительной твердофазной экстракцией).

1. Kartsova, L., Makeeva, D., Davankov, V., *TrAC* 2019, **120**, 115656.

2. Polikarpova, D., Makeeva, D., Kolotilina, N., Dolgonosov, A., Kartsova, L. *Talanta*, 2018, **188**, 744.

3. Polikarpova, D., Makeeva, D., Kolotilina, N., Dolgonosov, A., Peshkova, M., Kartsova, L. *Electrophoresis*, 2020.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-13-00370, РФФИ 17-03-01282

КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

***Грибова Е.Д., Новикова С.А., Калганова Н.В., Мороз М.В.,
Андреев Е.В., Гладышев П.П.***

Государственный университет «Дубна»,

Московская обл., г. Дубна, Россия

e-mail:elena_g67@mail.ru

Коллоидные квантовые точки (КТ) представляют собой полупроводниковые нанокристаллы, обладающие уникальными свойствами. Основными преимуществами КТ перед другими флуорофорами являются высокая фотостабильность, широкий спектр возбуждения, высокий квантовый выход, а также устойчивость к химической деградации. Изучение химического состава наночастиц, их размера, морфологии, поверхностного заряда позволяет судить об эффективности проведения синтеза КТ, а также о процессах деградации при хранении и в процессе эксплуатации. В случае применения КТ в биоанализе, необходимой становится информация о степени их связывания с целевыми биокомпонентами исследуемых систем. В связи с чем актуальной задачей является разработка быстрых и надёжных методов проведения анализа КТ в различных матрицах.

Исследования КТ проводят методами спектроскопии и микроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также методом динамического светорассеяния, каждый из которых имеет определённые преимущества перед другими и недостатки. Метод капиллярного электрофореза (КЭ) является хорошей альтернативой существующим методам анализа и характеристики КТ. К преимуществам данного метода относятся высокая эффективность разделения, низкие пределы обнаружения, простота пробоподготовки и низкая стоимость единичного анализа.

В связи с этим было проведено исследование возможности анализа и характеристики КТ методом КЭ. Работу выполняли с использованием системы капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ®-105» фирмы «Люмэкс-Маркетинг» со спектрофотометрическим детектором и высоковольтным блоком питания отрицательной полярности. Проведены исследования влияния факторов электрофоретического процесса на параметры миграции КТ, подобраны условия анализа гидрофильных CdTe КТ, CdTe/ZnS КТ и многослойных CdTeSe/CdS/CdZnS/ZnS КТ. Показано, что методом КЭ можно разделять КТ, отличающиеся по размеру, проводить качественный и количественный анализ, оценивать однородность КТ по размерам и исследовать процессы деградации при их хранении.

КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭТОПОЗИДА И ЕГО БЕНЗИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО ПРИ РАЗРАБОТКЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛИЛАКТИДНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

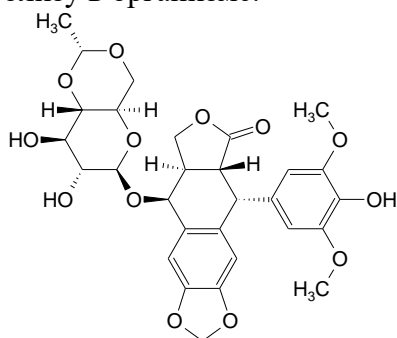
Ермоленко Ю.В., Осипова Н.С., Карманова Р.А., Мантров С.Н.,

Меркулова М.А., Гельперина С.Э.

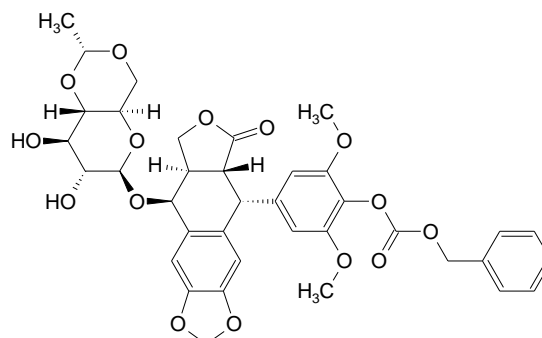
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Москва, ive@tucltr.ru

Этопозид (ЕТР) является высокоактивным цитостатиком, который широко применяется в противоопухолевой терапии. Основными недостатками при использовании ЕТР являются его низкая биодоступность при пероральном приеме вследствие низкой растворимости в воде (~0,025 мг/мл), большая вариабельность фармакокинетических параметров у пациентов (25-80%) и нестабильность молекулы ЕТР, которая быстро выводится из организма. Создание наноразмерных систем доставки, в том числе на основе полилактидных наночастиц (НЧ), является перспективным подходом к решению данных проблем. Однако степень включения ЕТР в НЧ невысока (не более 10-15 % от массы НЧ). Благодаря модификации ЕТР бензиловым спиртом, используя карбонатный линкер, удаётся повысить гидрофобность, стабильность молекулы и степень включения её в полимерную матрицу по сравнению с этопозидом. ЕТР-бензил легко подвергается ферментативному гидролизу в организме.



ЕТР - этопозид



ЕТР-бензил - бензилкарбонатное производное этопозид

В рамках данного исследования была разработана методика определения ЕТР и ЕТР-бензила методом капиллярного электрофореза (КЭФ), которая позволила решать несколько важных практических задач. Ее использовали при определении общего содержания ЕТР и ЕТР-бензила в полилактидных НЧ. С помощью КЭФ следили за кинетикой гидролиза ЕТР-бензила (отщепление бензильного радикала) в экспериментах *in-vitro*. Количественно по нарастанию концентрации лекарственной молекулы в супернатанте НЧ оценивали кинетику выделения ЕТР и ЕТР-бензила из полилактидных форм. Применяли мицеллярную электрокинетическую хроматографию. Использовали систему капиллярного электрофореза Капель-105М (Люмекс, Россия), кварцевый капилляр (внутренний диаметр 75 мкм, эффективная длина 50 см, общая длина 60 см). Состав ведущего электролита: 5 мМ тетраборат натрия, 20 мМ борная кислота, 25 мМ додецилсульфат натрия, pH 8,75. Вод пробы гидродинамический 5 сек, 30 мБар. На капилляр подавали напряжение +20 кВ. Длина волны детектора 284 нм. Правильность результатов подтверждали с использованием методов ВЭЖХ и спектрофотометрии. Предел обнаружения ЕТР составила ПО = 0,02 мкг/мл (3 сигнал/шум).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-015-00381.

3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ХРОМАТОГРАФИИ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ СОРБЦИЕЙ АНАЛИТОВ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

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

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

E-mail: mstatkus@gmail.com

Процессы распределения веществ между жидкой и твердой фазой лежат в основе многих современных методов разделения и концентрирования. Сорбционные системы обеспечивают эффективное разделение веществ в хроматографии, а также быстрое и количественное извлечение аналитов из анализируемых растворов. Разработка новых эффективных способов разделения и концентрирования предполагает управление поведением аналитов для достижения максимальной чувствительности, селективности и экспрессности анализа. Основной способ управления поведением аналитов в сорбционных системах – выбор химической природы сорбента и состава жидкой фазы; условно назовем такие приемы «химическими». Однако для решения многих задач использования химических приемов недостаточно, либо они сложны и затратны, требуются другие способы воздействия на сорбционную систему. В этом случае успешно применяют целый ряд «нехимических» (физических) воздействий.

Для управления разделением гидрофобных аналитов в обращенно-фазной жидкостной хроматографии можно варьировать гидрофобность поверхности некоторых сорбентов изменением температуры, а также облучением ультрафиолетовым излучением или приложением электрического потенциала. Аналогичные приемы могут быть использованы при проведении сорбционного концентрирования для повышения эффективности десорбции. Элюирующая способность некоторых растворителей (прежде всего для так называемой «субкритической воды») существенно меняется при изменении температуры; это также может применяться для эффективной десорбции аналитов. Ультразвуковое и микроволновое излучение использовали для интенсификации процессов массопереноса в сорбционных системах, что обеспечивало снижение затрат времени на проведение концентрирования.

В докладе проведен обзор принципов физических способов воздействия на сорбционные системы, многочисленных примеров их использования, а также обсуждены некоторые собственные результаты авторов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-03-00289).

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ТОКСИКОЛОГИИ И ДОПИНГ-КОНТРОЛЕ

Темердашев А.З.

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г.Краснодар,

e-mail: TemerdashevAZ@gmail.com

Методы газовой и жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии по праву занимают лидирующее положение в области токсикологического анализа и допинг-контроля. Высокая чувствительность, селективность и информативность методов позволяют минимизировать возможность возникновения ложноположительных и ложноотрицательных результатов.

Постоянное развитие хроматографии и масс-спектрометрии уже сегодня позволяет проводить исследования с применением методологии нецелевого поиска, что было крайне проблематично еще 10 лет назад ввиду ограниченной скорости сканирования и больших потерь в чувствительности.

В представленном докладе показаны некоторые применения методов хромато-масс-спектрометрии как низкого, так и высокого разрешения в целях аналитической токсикологии и допинг-контроля, рассмотрены вопросы подготовки проб к хроматографическому анализу, приведена сравнительная характеристика методов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования (проект № FZEN-2020-0022) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-43-230004 р_а) на научном оборудовании ЦКП «Эколого-аналитический центр» ФГБОУ ВО КубГУ (уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008)

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПАРОФАЗНОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Родинков О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

Доклад посвящен анализу современного состояния и перспективам развития парофазного анализа (ПФА) – одного из наиболее востребованных методов пробоподготовки в аналитической газовой хроматографии. В настоящее время ПФА широко применяется не только в традиционной для него области анализа объектов окружающей среды, но и при анализе различных биологических жидкостей, продуктов питания, фармацевтических препаратов, а в последние годы к ним присоединились косметика и строительные материалы. В докладе рассмотрены общие закономерности и сопоставлены аналитические возможности наиболее распространенных статических и динамических вариантов ПФА. Отмечены основные тенденции их развития: расширение круга анализируемых объектов и определяемых веществ; появление и развитие комбинированных вариантов пробоподготовки на основе сочетания ПФА и твердофазного и жидкофазного извлечения аналитов. Активно разрабатываются технические средства ПФА, прежде всего, в различных вариантах паро-жидкофазной и паро-твердофазной микроэкстракции. В докладе будут рассмотрены также аналитические возможности современных проточных вариантов ПФА, включая хроматомембранные, которые дают возможность проведения анализа в режиме on line и регистрации залповых сбросов техногенных загрязнителей. Кроме того, применение проточных вариантов предотвращает образование артефактов в процессе отбора и хранения проб и значительно увеличивает точность анализа, уменьшая влияние человеческого фактора на результат анализа.

МЕТАБОЛОМНОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ И/ИЛИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Маркин П.А.¹, Тарасов В.В.¹, Тальяро Ф.², Апполонова С.А.¹

¹Лаборатория фармакокинетики и метаболомного анализа, ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, Москва, appolosa@yandex.ru

²Отделение судебной медицины, Университет Вероны, Верона, Италия, franco.tagliaro@univr.it.

Зебрафиш (данио-рерио), рыбы из семейства Карповых, являются новейшей биологической моделью исследования эффектов химических веществ. Эта модель имеет ряд преимуществ перед «традиционными» биологическими моделями исследования, такими как грызуны или приматы. Поддержание систем жизнеобеспечения и размножения данио-рерио намного дешевле, также было установлено высокое генетическое и физиологическое сходство зебрафиш и млекопитающих. Метаболомные исследования эффектов химических веществ на зебрафиш на данный момент набирают большую популярность.

Целью данного исследования являлось определение изменения концентраций нейромедиаторов и их метаболитов у зебрафиш, подвергавшихся действию различных концентраций диазепама.

Мальки данио-рерио возраста один день после оплодотворения подвергались воздействию растворов диазепама широкого концентрационного диапазона (0,8-160 мкг/л) в течение четырех дней. Экстракцию метаболитов проводили метанолом после гомогенизации мальков с помощью ультразвука. Полученный экстракт вводили в систему ВЭЖХ-МС/МС (Agilent 6460С, хроматографическая колонка - Discovery PFP HS F5 (2,1 × 150 мм; 3 мкм)). В ходе работы, были разработаны и валидированы метаболомные панели на 43 эндогенных соединений нейромедиаторного характера.

В результате исследования нами наблюдалось уменьшение количества ацетилхолина в зависимости от увеличения дозировки диазепама, в то время как количество холина увеличивалось, что может говорить об уменьшении холинергической иннервации у мальков зебрафиш, подвергавшихся воздействию. Наблюдалось дозозависимое увеличение концентрации норадреналина, в то время как концентрация адреналина падала, что может говорить об усилении адренергической иннервации у мальков зебрафиш. Также наблюдались дозозависимые уменьшения концентрации L-тирозина и увеличения концентрации L-фенилаланина как прекурсоров синтеза моноаминов ряда адреналина. Концентрация дофамина дозозависимо уменьшалась. Конечные метаболиты адреналина и норадреналина (метанефрин и норметанефрин) показали статистически значимые отличия от контрольной группы. Наблюдалось дозозависимое увеличение концентрации серотонина, а также дозозависимое уменьшение концентрации триптофана и метаболитов серотонина – индоловых кислот (масляной, уксусной, пропионовой, молочной), гидрокси-индолмасляной кислоты и индол-3-карбоксальдегида, а также 5-гидроксириптофана. Также было зафиксировано увеличение концентрации аспарагиновой кислоты, 2-аминомасляной и 3-аминомасляной кислоты.

Таким образом, данное исследование показало, что применение целевой метаболомики на примере модели зебрафиш позволяет нам выявить маркеры токсичности, что в свою очередь поможет в дальнейшем при проведении доклинических исследований новых оригинальных препаратов.

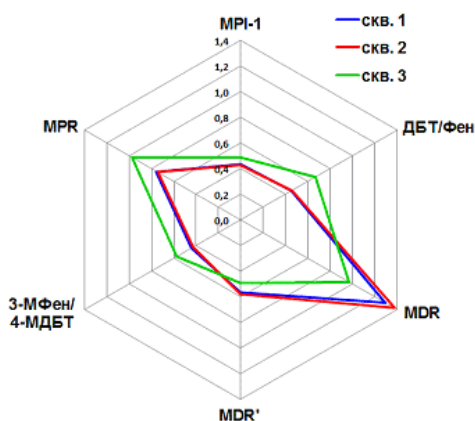
ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТИВНЫХ ГОРИЗОНТОВ МНОГОПЛАСТОВЫХ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ГХ/МС АНАЛИЗА СОСТАВА ИЗВЛЕКАЕМОЙ НЕФТИ

Туров Ю.П., Гузняева М.Ю.

Сургутский государственный университет, г. Сургут, yuri_tom@rambler.ru

Известно, что под «образцом нефти» конкретного месторождения понимают усредненную пробу нефти, представляющую собой смесь нефтяных флюидов, извлекаемых из разных добывающих скважин. Состав нефти, получаемой из разных скважин, может значительно различаться, особенно в случае многопластовых месторождений, когда скважины работают на различные продуктивные горизонты с различающимися по материальному составу пластовыми флюидами. Вертикальная и латеральная неоднородность нефтеносных геологических структур не всегда гарантирует возможность однозначной привязки скважин к определенному горизонту по глубине перфорации, а для скважин, вскрывающих несколько продуктивных горизонтов, и вовсе исключает такую возможность. Однако даже налогообложение добываемой нефти различается для разных геологических структур, поэтому для недропользователей необходимо знать, из какого горизонта извлекает нефть каждая скважина.

В данной работе показано, что по составу образца нефти, отобранного на устье добывающей скважины, можно надежно установить, из какого продуктивного горизонта поступает нефть. По определенному методами хроматомасс-спектрометрии изомерному составу парафинов и ароматических соединений и по их относительным содержаниям в образце можно надежно идентифицировать продуктивный нефтеносный пласт, из которого получен конкретный образец нефти. Сопоставление состава различных образцов проведено с использованием так называемых геохимических параметров, которые рассчитывают по относительным содержаниям изомеров и используют в органической геохимии для идентификации и сопоставления состава образцов нефти и рассеянного органического вещества пород. На рисунке приведен для иллюстрации пример сравнения состава ароматики в образцах нефти из трех скважин одного многопластового месторождения.



$MDR = 4-MDBT/1-MDBT$; $MDR' = 4-MDBT/(4+1)-MDBT$; $MPR = 2-MP/1-MP$; $MPI-1 = 1.5 \times (2-MP + 3-MP)/(P + 1-MP + 9-MP)$; где P , $1-MP$, $2-MP$, $3-MP$, $9-MP$, DBT , $1-MDBT$ и $4-MDBT$ – относительные содержания (площади хроматографических пиков на масс-фрагментограммах) фенантрена, 1-, 2- и 3-метилфенантронов, дибензотиофена, 1- и 4-метилдибензотиофенов

Как следует из рисунка, состав образцов нефти, извлекаемых из скважин №№ 1 и 2, которые практически неразличимы, существенно отличаются от состава нефти, извлекаемой из скважины № 3, что соответствует геологическим данным о том, что эти три скважины работают на два разных продуктивных горизонта.

МЕТАБОЛИЧЕСКОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Деев В.А. *, Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Кирсанов Д.О.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, г. Санкт-Петербург, Петродворец, * hitcherv@mail.ru*

Одним из важных направлений анализа объектов со сложной матрицей является получение характеристических хроматографических или электрофоретических профилей биологически активных соединений. При этом низкая концентрация доминирующих биомаркеров требует проведения предварительной пробоподготовки. Все более востребованными для этой цели становятся микроэкстракционные техники. В работе оптимизированы условия твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) летучих органических соединений (ЛОС) равновесной паровой фазы образцов мочи, полученных от здоровых доноров и пациентов с раком предстательной железы (РПЖ), на ПДМС покрытия с последующим анализом сорбированных аналитов методом ГХ-МС для выявления возможности неинвазивной диагностики рака предстательной железы (Образцы предоставлены Военно-Медицинской Академией им. С.М. Кирова). Рак предстательной железы — одно из наиболее распространённых злокачественных новообразований у мужчин. Только за 2018 г. выявлено более 1.3 миллиона новых случаев. Основные методы диагностики РПЖ - цифровое ректальное и ультразвуковое исследование брюшной полости и выявление уровня простатического специфического антигена (ПСА) в крови. Последнее не обладает достаточной чувствительностью. К тому же, повышение уровня ПСА в крови может быть вызвано и такими факторами как доброкачественная гиперплазия предстательной железы, простатит, травмы и т.д. Для выявления независимого диагностического критерия РПЖ нами применены хемометрические методы: метод главных компонент, К ближайших соседей и проекция на латентные структуры. Многократное разбиение массива данных на калибровочный и тестовый наборы позволило оценить прогнозирующую способность модели. Значения точности определения образцов составили более 95%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ проект № 19-13-00370. Выражаем благодарность Ресурсному образовательному центру по направлению химия Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОБРАЗЦОВ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА *UMBELLIFERAE* ПО ДАННЫМ ВЭЖХ-МС АНАЛИЗА

Турова П.Н.¹, Голубева А.А.¹, Тимашев В.И.¹, Кравец К.Ю.², Гречников А.А.², Лысков Д.Ф.³, Шпигун О.А.¹, Ставрианиди А.Н.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет*

² *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук*

³ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Биологический факультет*

Email: turova.polina@gmail.com

Растения, входящие в семейство *Umbelliferae* являются ценными лекарственными растениями и важным кормовым объектом в регионах произрастания. Также отмечается, что представители сильно отличаются друг от друга по химическому составу и морфологическим признакам. Метод масс-спектрометрического анализа высокого и низкого разрешения в сочетании с жидкостной хроматографией является оптимальным для исследования химического состава экстрактов данных растений, а массивы, полученные данным методом, могут являться основой для осуществления классификации в рамках этого семейства.

Для получения более полной картины химического состава у 23 представителей семейства зонтичные были взяты образцы нескольких частей растений (стебли, плоды, корневища, листья). Были подобраны универсальные условия экстракции, в которых извлекается наибольшее число целевых компонентов: экстракцию проводили 75 %-ым метанолом с соотношением сухой материал : растворитель 10 мг : 1 мл. Далее проведена работа над подбором хроматографических и масс-спектрометрических условий. Анализ был выполнен на двух приборах: с масс-спектрометрическим детектором высокого разрешения и низкого, использовали электрораспылительную ионизацию и сканирование в диапазоне от 100 до 1300 m/z в режиме регистрации положительно-заряженных ионов. В качестве контрольного образца использовали смесь экстрактов каждого исследуемого растения. В каждый образец был введен внутренний стандарт, которым являлся Элеутерозид В. Из полученных результатов были сконструированы матрицы, на основе которых была сделана классификация имеющегося набора растений. Последовательные операции с массивами данных были выполнены с помощью языка программирования Python (при подключении специальных модулей `scipy.signal`, `peakutils`, `tensorly`, `pyplot`, `pytorch`). Для классификации растений использовались такие методы машинного обучения без учителя как метод главных компонент, анализ независимых компонент, неотрицательное матричное разложение. Для визуализации результатов применялись t-SNE и UMAP.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90036.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВИНМАТЕРИАЛАХ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ПРОИЗВОДСТВА ВИН

Абакумов А.Г.¹, Якуба Ю.Ф.²

¹Кубанский государственный университет, Краснодар

²Северо–Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия, г. Краснодар

abakumovleks@gmail.com

Большую роль в формировании химического состава вина играют технологические стадии производства вин, такие, как стабилизация и осветление при использовании вспомогательных материалов, направленных на удаление избыточного количества потенциальных мутеобразующих компонентов. Бентонитовые глины нашли широкое применение в винодельческой промышленности в качестве осветляющих агентов для удаления основных потенциальных источников мутности в винах. Однако бентониты могут оказывать влияние на содержание и концентрации различных соединений, что как положительно, так и отрицательно сказывается на вкусоароматических характеристиках вин.

В данной работе рассматривается оценка влияния стадии оклеивания бентонитовыми глинами виноматериалов на их газохроматографический профиль. В качестве объектов исследования использовались 32 образца бентонитовых глин с различных месторождений. Исследования проведены на красных (Каберне, Мерло и Молдова) виноматериалах. Оптимальные технологические дозировки каждого из бентонитов определяли путем пробной обработки виноматериалов, варьируя их дозировки от 1 до 5 г/дм³.

Содержания 28 органических летучих соединений в пробах вин определяли методом капиллярной газовой хроматографии (хроматографы – Кристалл–2000М, PE Clarus–600, пламенно–ионизационный детектор, колонка НР–FFAP длиной 50 м – 0,32 мм). Количественное определение проводилось методом абсолютной калибровки с модельными растворами.

Изучены газохроматографические профили виноматериалов до и после применения образцов глин различного месторождения. Установлено, что минеральные сорбенты оказывают различное влияние на газохроматографический профиль летучих веществ в виноматериалах. Исследуемые образцы систематизированы для их последующего применения при технологической обработке виноматериалов.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 18-03-00059).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТСХ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДСЛАСТИТЕЛИ

Горбунова М.О.^{1,2}, Кетова Ю.В.^{2,3}, Омельченко Г.В.¹

¹Ростовский государственный медицинский университет,

²Южный федеральный университет, ³ФГУЗ «ЦГЭ в РО», Ростов-на-Дону,

e-mail: mg700@mail.ru

Синтетические подслащивающие вещества относятся к пищевым добавкам и широко используются в производстве безалкогольных напитков и вин, овощных и фруктовых консервов, маринадов. Их содержание в продуктах строго регламентировано и контролируется методом ВЖЭХ. Нами в настоящей работе показана возможность идентификации и количественного определения аспартама (Е951), цикламата (Е952), сахарина и его соли (Е954) простыми и доступными методиками, не требующими дорогостоящего оборудования, что позволяет рассматривать их как альтернативу ВЖЭХ и делает перспективными в повседневной практике контроля технологии пищевых производств.

Для идентификации указанных выше веществ использован метод ТСХ на пластинах «Sorbfil». При этом

- для аспартама в качестве подвижной фазы выбрана смесь н-бутанола и уксусной кислоты в воде, а в качестве проявителя – раствор нингидрина в ацетоне ($R_f = 0,75 \pm 0,02$);

- для сахарина и цикламата в качестве подвижной фазы - смесь ацетона, аммиака и этилацетата, а для проявления – смесь, состоящая из раствора ацетата меди, анилина и бензидина ($R_f = 0,46 \pm 0,01$ и $R_f = 0,29 \pm 0,02$ соответственно). Следует отметить, что идентификация сахарина и цикламата проводится из сухих остатков, полученных после предварительной экстракции подсластителей из продукта и испарения экстрагента. Для извлечения сахарина предложено использовать хлороформ, а для цикламата – этилацетат. Подобраны условия экстракции, обеспечивающие максимальное извлечение подсластителей из продукта: объём растворителя, кратность и время экстракции.

Хроматографические пластины после идентификации подсластителей могут быть использованы для количественного денситометрического определения по предварительно построенному с использованием модельных растворов градуировочному графику.

В качестве альтернативных методов количественного определения также могут быть использованы: для аспартама - спектрофотометрический метод с использованием нингидрина в фосфатном буфере при 590 нм (для окрашенных продуктов подобран способ предварительной пробоподготовки с использованием анионообменной смолы в ацетатной форме); для сахарина - титрование хлорной кислотой с индикатором кристаллическим фиолетовым в ледяной уксусной кислоте; для цикламата - гравиметрическое определение в виде сульфата бария после обработки анализируемого раствора азотистой кислотой или фотометрическим методом в виде N,N-дихлорциклогексиламина ($\lambda = 310$ нм).

Исследования проведены на образцах безалкогольных напитков, фруктовых и овощных консервов. В качестве контрольного использован метод ВЭЖХ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОТРАБОТАННОМ ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА ХРОМОС GX-1000.1

Ву Нгок Зан, Новиков В.Ф.

*Казанский государственный энергетический университет, г. Казань
vndan@cnd.edu.vn, pro_aist@mail.ru*

Трансформаторное масло является хорошим объектом исследования, так как позволяет получать информацию о техническом состоянии маслonaполненного электрооборудования. В процессе эксплуатации маслonaполненного электрооборудования в результате деструкции бумажной изоляции за счёт термоокислительного и гидролитического превращения целлюлозы образуются фурановые соединения, концентрация которых определяется высокоэффективной жидкостной, газовой или тонкослойной хроматографией [1-3]. В настоящей работе фурановые соединения в отработанном трансформаторном масле марки ГК-1 определяли на хроматографе Хромос GX-1000.1 с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой длиной 30м, внутренним диаметром 0,32мм, заполненной Vako ВоНа VB WAX P/n с толщиной пленки 0,5мкм. Дозировка пробы в хроматограф осуществлялась автоматическим дозатором жидких проб. Определяли времена удерживания фурановых соединений, фурфурола, 5-метилфурфурола, ацетилфурана, оксиметилфурфурола и фурфурилового спирта, а также органических растворителей при различных температурах хроматографической колонки.

Установлены зависимости логарифма времени удерживания исследуемых веществ от температуры анализа.

Литература

1. Методические указания по определению содержания фурановых производных в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии. Стандарт организации ОАО «ФСК ЕЭС», СТО 56947007-29.180.010.009-2008.

2. Карташова А.А., Новиков В.Ф. Определение фурановых соединений в трансформаторном масле газохроматографическим методом с использованием новых сорбентов. // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики.-2016. -№1-2. -С. 47-52.

3. Новиков В.Ф., Карташова А.А., Танеева А.В. Инструментальные методы анализа. В трех частях. Ч. III. Газохроматографический контроль производственных процессов в энергетике. Монография. Под ред. Проф. В. Ф. Новикова. – Казань: Казан. гос. энерг. Ун - т. 2018. -328с.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОРОТКИХ КОЛОНОК В МЕТОДЕ ВЭЖХ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБЪЕКТАХ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Халиков И.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун», г. Обнинск Калужской области
E-mail: Khalikov@rpatyphoon.ru*

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к числу наиболее опасных веществ, загрязняющих природную среду [1]. Из нескольких сотен ПАУ, обнаруженных в объектах природной среды, наибольшей токсичностью характеризуются высокомолекулярные (ВМ) ПАУ (от 4 до 7 конденсированных колец). Многие из них обладают выраженным канцерогенным и мутагенным действием, поэтому они должны находиться под постоянным контролем.

Так как мониторинг ВМПАУ предполагает проведение серийных анализов, метод должен отличаться экспрессностью и экономичностью. В большинстве случаев при определении ПАУ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) пользуются стандартным рядом длин колонок: 25, 15 или 10 см.

Многочисленные новшества в технологии получения колонок привели в последние годы к важным успехам в этой области. Колонки малого диаметра, короткие колонки, использование сорбентов с меньшим размером частиц, можно оптимально применять для определенных задач, что дает преимущества по сравнению со стандартными колонками.

Применение коротких колонок является одним из возможных путей снижения стоимости анализа, так как это позволяет сократить продолжительность анализа и уменьшить расход растворителей. В настоящей работе предложен экономичный вариант ВЭЖХ с использованием колонки (30 x 3,2 мм, 5 мкм).

Для идентификации и количественного определения ПАУ использовали метод ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием (детектор «RF-20A»). Измерения проводили на хроматографе «LC-20» (Shimadzu) с колонкой Envirosep RP (30 x 3,2 мм, 5 мкм) и защитным картриджем C18 (4 x 2 мм) производства фирмы Phenomenex в условиях градиентного элюирования смесью ацетонитрила и воды от 60% до 90%, при скорости потока 0,5 мл/мин и температуре колонки 40 °С. Объем аликвоты для ввода пробы – 10 мкл. При применении этой колонки разделение ВМПАУ (от флуорантена до коронена) с нормальным разрешением и достаточной эффективностью проходило за 12 мин (время удерживания бенз(а)пирена 7,2 мин). В свою очередь при использовании колонки Envirosep RP (125 x 3,2 мм, 5 мкм) и скорости потока 1,0 мл/мин для разделения ВМПАУ требовалось 27 мин.

Использование короткой колонки даёт возможность сократить продолжительность анализа ВМПАУ и до 5 раз – объём дорогостоящего ацетонитрила. Более короткие колонки стоят дешевле. С короткими колонками при одинаковой зернистости сорбента по сравнению с более длинными колонками, хроматограф будет работать при более низком давлении, что уменьшает износ поршней и увеличивает срок работы насоса.

1. Халиков И.С. Идентификация источников загрязнения объектов природной среды полициклическими ароматическими углеводородами с использованием молекулярных соотношений // Экологическая химия. - 2018. - Т.27, №2. - С. 76-85.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЭЖХ С ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА И БИСФЕНОЛА В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Халиков И.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун», г. Обнинск Калужской области
E-mail: Khalikov@rpatyphoon.ru*

Актуальность исследований по определению фенола и его производных, а также бисфенола А (БФА, 2,2-бис (4-гидроксифенил) пропана) в объектах природной среды обусловлена с одной стороны широкой распространенностью и токсичностью, с другой стороны, отсутствием эффективных способов анализа.

Определение фенолов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) не требует по сравнению с газовой хроматографией стадии дериватизации.

Фенол и БФА способны флуоресцировать при возбуждении УФ-излучением, поэтому для их определения возможно использование флуориметрического детектора с высокой чувствительностью и селективностью.

Для определения фенола методом ВЭЖХ проведена оптимизация скорости потока, состава фазы и детектирования путём сравнения и подбора различных длин волн возбуждения и излучения с применением программного обеспечения «LC Solution». Для идентификации и количественного определения фенола использовали метод ВЭЖХ с флуориметрическим детектором «RF-20A» (E_{ex} (275 нм)/ E_{em} (300 нм)) и детектором на диодной матрице «SPD-M20A» (230 и 270 нм). Хроматографический анализ проводили на хроматографе «LC-20 Prominence» (Shimadzu, Япония). Для разделения веществ применяли обращенно-фазовую колонку Envirosep PP (125 x 3,2 мм, 5 мкм) и защитным картриджем C18 (4 x 2 мм) производства фирмы Phenomenex (США), в условиях изократического элюирования смесью ацетонитрила и 0,1% раствора фосфорной кислоты (20 % ацетонитрила по объёму), при скорости потока 0,5 мл/мин и температуре колонки 40 °С. Время удерживания фенола в этих условиях составляло 3,1 мин. Элюирование БФА на этой колонке проводили смесью ацетонитрила и воды (1/1 по объёму), при скорости потока 0,5 мл/мин. Для количественного определения БФА использовали детектор «RF-20A» с длинами волн возбуждения и излучения (230/310 нм).

Предложены способы извлечения фенола из воды, почв, донных отложений и определения методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием, которые были успешно апробированы [1-3], и могут быть использованы в различных химико-аналитических исследованиях и инженерно-экологических изысканиях.

1. Халиков И.С., Баранов В.И. Определение фенола в воде с использованием динамической сорбции и метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием // Вода: химия и экология. - 2018. - №10-12. - С.146-150.

2. Халиков И.С., Баранов В.И. Определение фенола в донных отложениях Баренцева и Карского морей с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии и флуориметрического детектора // Системы контроля окружающей среды. - 2018. - №12(32). - С.65-70.

3. Халиков И.С., Баранов В.И. Применение флуориметрического детектора в жидкостной хроматографии для контроля фенола в донных отложениях озера Байкал // Вода: химия и экология. - 2019. - №1-2. - С.143-147.

О ДИАГНОСТИЧЕСКИХ СПОСОБНОСТЯХ МЕТОДА ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ В ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕПАРАТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ЛЕЧЕНИИ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ПАТОЛОГИИ

Шипко М.Н.¹, Сибирев А.Л.², Масленникова О.М.³, Марков Е.А.⁴,
Степович М.А.⁵

¹Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, michael-1946@mail.ru

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, alsibirev@mail.ru

³Центральная государственная медицинская академия Управления делами Президента Российской Федерации, Москва, o.m.maslennikova@gmail.com

⁴ООО «Выбор», Иваново, markovea@mail.ru

⁵Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга, m.stepovich@rambler.ru

Для оценки воздействия лекарственных средств на состояние системы кровообращения и своевременной коррекции их возможных побочных эффектов при лечении сердечно-сосудистой патологии необходимо иметь информацию о влиянии конформационных особенностей молекулярных комплексов препарата. В последние годы для изучения биомедицинских объектов [1] и проверки лекарственных средств на молекулярном уровне используют метод газоразрядной визуализации (ГРВ). Он базируется на визуализации процессов эмиссии киловольтных электронов, каналируемых через жидкие среды, и обеспечивает получение газоразрядного образа внутренней структуры водного раствора и особенностей межмолекулярного взаимодействия внутри него. В работе приведены результаты исследования картин ГРВ для селективных блокаторов бета1-адренорецепторов – трех препаратов бисопролола, выпускаемых различными фармацевтическими компаниями. Исследования выполнены на приборе ГРВ-камера, сертифицированного в качестве прибора медицинского назначения. Для исследования использовали водные растворы препаратов после их фильтрования (концентрация 0,05% мол.). В результате обработки картин ГРВ была получена информация об угловом распределении эмитируемых электронов, отображающем пространственное распределение молекулярных комплексов препаратов в воде, а также количественных параметров, связанных со степенью упорядочения молекулярных комплексов и характеристиками их взаимодействия между собой и молекулами воды. В результате выполненных исследований обнаружены различия в пространственном расположении молекулярных комплексов, степени их упорядочения, а также энергии межмолекулярного взаимодействия. Использование диагностического потенциала метода ГРВ в совокупности с другими физико-химическими методами оценки лекарственных средств представляет интерес в клинической практике.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), РФФИ и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

1. Stepovich M.A., Maslennikova O.M., Shipko M.N., Sibirev A.L. and Chrishtop V.V. The Use of Gas Discharge Visualization for Identifying Structured Peculiarities of Blood Components: Plasma, Platelets, and Erythrocytes // Journal of Cardiology and Cardiovascular Therapy. – March 2018. – Vol. 9, Issue 4. – P. 555770. <https://juniperpublishers.com/jocct/JOCCT.MS.ID.555770.php>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА АРСИНА И ФОСФИНА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Крылов В.А.¹, Котков А.М.², Созин А.Ю.³, Пушкарев Г.В.^{1,2}, Сорочкина Т.Г.³

¹*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,*

²*Федеральное государственное унитарное предприятие Научно-производственное предприятие "Салют",*

³*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород,*

E-mail: k658995@mail.ru

Арсин и фосфин и высокой чистоты используются в качестве исходных материалов при газофазном выращивании сложных гетероэпитаксиальных структур $A^{III}B^V$, для легирования полупроводников IV группы Периодической системы, применяющихся в лазерной технике, оптоэлектронике, гелиоэнергетике, для производства мощных сверхвысокочастотных приборов в микроэлектронике. Технические характеристики приборов, изготовленных из эпитаксиальных и гетероэпитаксиальных структур, во многом определяются природой и концентрацией примесей в арсине и фосфине. Поэтому определение их является актуальной задачей.

Целью исследования являлась разработка хромато-масс-спектрометрического анализа высокочистого арсина и фосфина. В работе изучен примесный состав этих гидридов, синтезированных в ФГУП "Салют". Анализ проводили с использованием хромато-масс-спектрометров Agilent 6890/MSD 5973N и TRACE ISQ с квадрупольными масс-анализаторами. Дозирование гидридов осуществляли автоматическим краном-дозатором Valco EN2C6WEZPH-CER5, функционирующим в защитной атмосфере гелия марки Б (ТУ 51-940-80). Для газохроматографического разделения примесей использовали капиллярные адсорбционные колонки GS-GasPro 60 м x 0.32 мм с сорбентом модифицированным силикагелем и 25 м x 0.26 мм, d_f - 0.25 мкм с сорбентом политриметилсилилпропином. Для повышения надежности идентификации примесей их предварительно концентрировали методом ректификации. Идентификацию примесей проводили сравнением экспериментальных масс-спектров, базы данных NIST и с известными из литературы. Примеси, отсутствующие в этих источниках, идентифицировали по фрагментным ионам, полученным при электронной ионизации. В арсине и фосфине установлено присутствие постоянных газов, предельных и непредельных углеводородов C_1 - C_6 , хлорсодержащих углеводородов C_1 - C_3 , ароматических углеводородов, германа, силана, сероводорода, гомологов и алкилпроизводных арсина и фосфина, сероуглерода, сероокиси углерода, диметилсульфида, изопропилтиола. Всего в арсине идентифицировано 57 примесных веществ, в фосфине - 60. Впервые идентифицированы и установлено содержание примесей алкилпроизводных арсина и фосфина, дифосфина, ди- и трисилана, диарсина, дифосфина, ряда хлорсодержащих углеводородов, сероокиси углерода, диметилсульфида. Количественное определение примесей проводили методом внешнего стандарта по площадям пиков, записанных в режиме мониторинга заданных ионов. Пределы обнаружения примесей, рассчитанные по 3s-критерию, составляют 1×10^{-5} – 2×10^{-7} мол.% и не уступают уровню лучших опубликованных в литературе. Для каждой примеси выбирали ионы со значениями m/z , для которых наблюдалось максимальное соотношение сигнал/шум. Правильность определения примесей подтверждали методом добавок и варьированием величины пробы. Погрешность определения примесей не превышала 16-30 %.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ АМИНОКИСЛОТ ПОЛИМЕРАМИ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ

Заварыкина С.А., Зяблов А.Н.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж,

e-mail: alex-n-z@yandex.ru

В настоящее время актуальна разработка простых способов разделения и выделения аминокислот, это обусловлено различными областями их применения. Аминокислоты входят в состав многих косметических средств, используются в виде биологически активных добавок при создании фармацевтических или медицинских композиций. Всего известно около 180 различных природных аминокислот. Наибольшее значение в химии имеют α -аминокислоты, т.к. они являются мономерами белков – их можно назвать основой жизни. К важнейшим α -аминокислотам относятся: аланин и глицин.

Перспективными материалами для разделения смесей аминокислот могут быть полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО), поскольку обладают рядом преимуществ: просты в получении, стабильная работа в агрессивных средах, высокая воспроизводимость синтезов. Характерной особенностью этих полимеров является способность распознавать молекулы того вещества, которое использовалось в качестве шаблона при их синтезе.

Область применения ПМО очень разнообразна. Например, их используют в высокоэффективной жидкостной хроматографии в качестве хроматографических сорбентов. В капиллярной электрохроматографии ПМО играют роль высокоселективной неподвижной фазы. ПМО могут использоваться в тонкослойной хроматографии для разделения хиральных соединений. В методе твердофазной экстракции ПМО используют для предобработки проб биологических жидкостей, питьевой и природной воды, продуктов питания и многих других объектов. Так же ПМО используют для создания каталитических систем, а в органическом синтезе для сдвига равновесия и удаления побочного продукта с целью повышения выхода и степени чистоты продукта реакции и т.д.

Целью работы было: синтез полимеров с молекулярным отпечатком α -аланина (ПМО- α -Ala) для разделения смесей аминокислот аланина и глицина.

Полимеры с молекулярными отпечатками синтезировали на основе сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом. В качестве темплата использовали α -аланин.

Для разделения смеси аминокислот заполнили 3 патрона полимерами с молекулярными отпечатками α -аланина. Через один пропускали α -аланин, через другой – глицин, через третий патрон пропускали смесь этих аминокислот. Исходная концентрация аминокислот составляла 0,5 моль/дм³. Определение аминокислот в элюате проводили методом жидкостной хроматографии (колонка Zorbax Extend-C18 в комплексе Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies, CA, US)).

Установлено, что при пропускании раствора α -аланина и смеси аминокислот через патрон с ПМО- α -Ala в элюате содержалось 0,30 моль/дм³ α -аланина. Напротив, при пропускании через тот же сорбент глицина и смеси аминокислот, раствор выходил с концентрацией 0,49 моль/дм³ глицина.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что полимер с молекулярным отпечатком α -аланина способен к молекулярному распознаванию только целевой аминокислоты - α -аланина, и следовательно, ПМО- α -Ala применимы для разделения смесей аминокислот.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ПРИ РАЗРАБОТКЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

Ермоленко Ю.В.¹, Назарова Н.А.¹, Белов А.В.^{1,2}, Осипова Н.С.¹, Гельперина С.Э.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,

²Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, Москва, ive@mustr.ru

Несмотря на то, что капиллярный электрофорез (КЭФ) в настоящее время является одним из наиболее эффективных и селективных методов инструментального анализа, следует признать, что он не так часто используется в фармацевтическом анализе и для сопровождения научных фармацевтических разработок. Не умаляя возможностей КЭФ для анализа лекарственных веществ, считаем, что существенный интерес этот метод может представлять для анализа полилактоидов (сополимеров молочной и гликолевой кислот) при разработке лекарственных форм на их основе. Задачи анализа этих полимеров не является тривиальными для лаборатории фармацевтического анализа. В представляемой нами работе показано успешное использование КЭФ в научной лаборатории, которая занимается разработкой наноразмерных лекарственных форм на основе полилактоидов. Мы использовали КЭФ для входного контроля полилактоида. Определяли количество и состав водорастворимой фракции полимера и молярное соотношение звеньев лактид : гликолид в нем. Также применяли метод для определения содержания полилактоида в готовой лекарственной форме и для контроля скорости ее деградации в эксперименте *in vitro*. В процессе разработки наноразмерной лекарственной формы всегда стоит вопрос о включении лекарственного вещества в наночастицы. Отделение наночастиц и определение доли не включенного в них лекарственного вещества иногда является непростой задачей, требующей особых методических подходов. В этой связи особый интерес может представлять продемонстрированная нами возможность использования метода КЭФ для количественного определения наночастиц в составе лекарственной формы по площади пика их зоны на электрофореграмме. В том случае, если удастся зарегистрировать отдельно на электрофореграмме зоны наночастиц и не включенного в них лекарственного вещества, то отпадает необходимость в проведении предварительного отделения наночастиц.

В работе использовали систему капиллярного электрофореза Капель-105М (Люмекс, Россия). Для решения всех задач, связанных с анализом полилактоида, применяли капиллярный зонный электрофорез с косвенным УФ детектированием. После гидролиза полилактоида определяли лактат и гликолят по площади их пиков на электрофореграмме. Чувствительность определения молочной кислоты в гидролизате наночастиц высока, предел определения ПО = 0,04 мкг/мл (3 сигнал/шум). Анализ водной вытяжки из хлороформного раствора полилактоида позволил определить количество водорастворимой фракции и качественно сравнить ее состав для различных образцов полимера. Для определения количества наночастиц по площади их зоны на электрофореграмме использовали обычное УФ-детектирование с тетраборатным буферным раствором в качестве ведущего электролита. Установленная корреляция площади пика наночастиц с концентрацией полилактоида, входящего в их состав, позволила построить прямую градуировочную зависимость и определять количество полилактоида, входящего в наночастицы, напрямую вводя их в капилляр.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-015-00155.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ ПРИСАДКИ KEROFLUX 3699 В ДИЗЕЛЬНОМ ТОПЛИВЕ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Иванова Ю.А., Киселева Н.В., Колычев И.А.

Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий

e-mail: uyliu@mail.ru

В последние годы повышены требования к качеству дизельных топлив. Прежде всего, это относится к снижению содержания серы и полициклических ароматических углеводородов, что делает топливо более экологичным. Применяемые для этих целей стандартные методы очистки (гидрообессеривание, деароматизация, депарафинизация) частично ухудшают его эксплуатационные характеристики, для повышения защитных и смазочных свойств в дизельное топливо добавляют различные присадки. Так, в качестве депрессорно-диспергирующей присадки производители применяют Keroflux 3699. С другой стороны, практически отсутствуют методики определения подобных присадок в составе дизельных топлив.

Целью данного исследования была разработка хроматографической методики контроля содержания депрессорно-диспергирующей присадки Keroflux 3699 в дизельном топливе. Были проведены скрининговые исследования для идентификации присадки и установления возможности выделения индивидуальных компонентов дизельного топлива методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Для этого были оптимизированы условия ТСХ–определения компонентов, подобраны элюенты и проявитель для обнаружения депрессорно-диспергирующей присадки. Установлено, что для извлечения функциональной присадки из дизельного топлива необходима двухстадийная твердофазная экстракция аналита элюентом с повышающейся полярностью. Затем проводились исследования по оптимизации условий ВЭЖХ–разделения компонентов дизельного топлива (скорость потока, состав элюента, температура колонки). Изучены и оптимизированы параметры рефрактометрического детектирования депрессорно-диспергирующей присадки и показана возможность ее определения методом гель-проникающей хроматографии. С использованием предварительной калибровки колонки по стандартным образцам полистирола в диапазоне масс от 1000 до 10000 г/моль рассчитана средняя молекулярная масса присадки Keroflux 3699.

На основе проведенных исследований разработана аналитическая схема определения депрессорно-диспергирующей присадки Keroflux 3699 в дизельном топливе, включающая пробоподготовку образца методом твердофазной экстракции и его анализ методом гель-проникающей хроматографии с рефрактометрическим детектированием.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№19-33-90175) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ БИТУМА СМОЛ САРКОФАГОВ И МУМИЙ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ФАКТОВ ИХ ФАЛЬСИФИКАЦИИ

Куликова Л.Н.¹, Речкалова А.Я.², Пожидаев В.М.³, Борисов Р.С.^{1,2}

¹Российский университет дружбы народов

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, borisov@ips.ac.ru

³ НИЦ "Курчатовский институт"

Искусственная мумификация широко применялась в культуре Древнего Египта: гервые свидетельства применения различных технологий для предотвращения процессов биодеградациии останков относятся еще к V–IV тыс. до н.э. В 18 - начале 19 века появился широкий интерес к артефактам этого исторического периода, что привело к появлению нелегальной торговли и их подделки, включая изготовление мумий саркофагов. Выявление таких подделок представляет зачастую достаточно сложную задачу, поскольку требует применения малоинвазивных методов анализа. Одним из путей решения этой проблемы является использование газохроматомасс-спектрометрии с ионизацией электронами для детектирования биомаркерных соединений, входящих в состав использовавшихся при мумификации битумов и позволяющих их отнести к соответствующим условиям нефтегенеза. Ранее было показано, что такие битумы характеризуются высоким гаммацерановым индексом, свидетельствующим о формировании нефтей в условиях высокой засоленности бассейна седиментации и характерным для месторождений Мертвого и Красного морей [1]. В настоящей работе нами был изучен стерановый состав битумов серии образцов, относящихся к коллекции мумий и саркофагов ГМИИ им. А.С. Пушкина.

Анализ выполнялся с использованием газохроматомасс-спектрометра Thermo Focus DSQ II в режиме ионизации электронами и селективного детектирования иона m/z 191, характерного для гопанов. Фрагменты мумий и саркофагов помещали в виалы из силанизированного стекла объемом 2 мл, заливали 1 мл растворителя (бензол, хлороформ, диэтиловый эфир, гептан) и выдерживали в шейкере в течении 60 минут. Полученный экстракт упаривали до объема 200 мкл при 60°C, после чего 1 мкл пробы вводился в инжектор газового хроматографа. Для расчета гаммацеранового индекса определяли суммарную площадь хроматографических пиков относящихся к изомерам гопана 31 и гаммацерану.

Анализ полученных данных показал, что величины гаммацеранового индекса для большинства изученных образцов действительно сравнительно велики и соответствуют ранее установленным значениям [1]. Единственным исключением являлся образец, относящийся к одному из саркофагов, который, видимо, является подделкой. Указанное предположение подтверждается результатами исследования древесины этого саркофага в НИЦ Курчатовского института.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ офи-м 17-29-04144

[1] Barakat A.O., Mostafa A., Qian Y., Kim M., Kennicutt M.C. *Geoarchaeology*, 20(2005): 211-228.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВТОРИЧНЫХ И ТРЕТИЧНЫХ МЕТОДОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОРОДЫ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ МЕТОДОМ ГХ-МС

Левкина В.В., Братцева Е.Д., Калмыков А.Г., Генарова Т.Н., Пирогов А.В., Шпигун О.А.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, jugora@mail.ru

Поиск и разработка новых способов добычи углеводородного сырья (УВС) является одним из основных направлений развития современной нефтехимической промышленности. Увеличить добычу нефти можно применением нетрадиционных вторичных (закачка воды, газа или реагентов, позволяющих извлекать уже сформировавшиеся углеводороды) и третичных (преобразование органического вещества) методов воздействия на пласт. В качестве третичного метода воздействия в настоящей работе был использован водный пиролиз, в результате которого получают продукт, во многом похожий по составу на традиционную природную нефть (часто называемой «синтетической» нефтью).

Работа посвящена исследованию компонентного состава набора образцов, полученных из одного месторождения: природных нефтей, гексановых и хлороформенных экстрактов из различных пор керогенсодержащих пород и синтетических нефтей, полученных в различных условиях пиролиза из этих же пород, а также выявлению различий между ними с помощью метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

По содержанию *n*-алканов продемонстрировано различие в составах экстрактов открытых и закрытых пор. Гексановый экстракт во всех образцах имеет максимум для лёгких *n*-алканов с длиной цепи C14-C18; в хлороформенном экстракте максимум сдвигается в сторону C17-C21, а для гексанового экстракта характерен единичный пик, приходящийся на C22. Такие различия показывают, что в закрытых порах зрелость УВС существенно ниже. Предположительно, УВС из закрытых пор потребуют дополнительной переработки после извлечения.

Показано сходство распределения *n*-алканов в гексановых экстрактах из открытых пор и природных нефтях из одного месторождения, а также синтетических нефтях при мягких условиях синтеза (300 °С, 7 дней). При повышенных температурах эксперимента (350 °С, 12 ч) для всех образцов «синтетической» нефти наблюдается наличие второго максимума, отвечающего длине цепи C25-C30. Это свидетельствует о присутствии вторичного крекинга асфальтенов и других соединений с высокой молекулярной массой, в результате чего образуются новые *n*-алканы.

В работе были определены параметры зрелости, позволяющие оценить идентичность УВС, получаемых различными способами, по их преобразованности: геохимические индексы CPI и OEP (в диапазоне 0,995-1,122 и 0,928-0,962 соответственно), отношение пристан/фитан (0,647-0,723), отношение $\frac{1\text{-метилдибензотиофен}}{4\text{-метилдибензотиофен}}$ (0,591-0,663). Полученные значения указывают на высокую термическую зрелость во всех случаях.

Проведенные исследования в области ГХ-МС, направленные на изучение связи между геохимическими характеристиками породы и ее генерационным потенциалом (той частью керогена, которая может преобразоваться в нефть), а также свойствами получаемой синтетической нефти, перспективны для дальнейшего увеличения дебита формаций и для получения альтернативных источников УВ сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-53-04008 (Бел_мол_а).

ЭКСТРАКЦИЯ И РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНОВ В₂ И В₆ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Мошкина Н.Я.¹, Пахомова О.А.², Шаталов Г.В.³, Харитонов Л.А.¹

¹*Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е.Жуковского*

и Ю. А. Гагарина (г. Воронеж), moksnad@mail.ru

²*Елецкий государственный университет им. И.А.Бунина*

³*Воронежский государственный университет*

Витамины относятся к важнейшим биологически активным соединениям, нарушение содержания которых в организме человека является одной из причин возникновения патологических процессов, дисфункций различных органов. Создание новых поливитаминных комплексов, лекарственных препаратов и пищевых добавок, содержащих различные витамины, неразрывно связано с контролем их качества и подлинности. К приоритетным задачам современной аналитической химии относится разработка новых способов разделения биологически активных веществ и их селективного определения. Такие задачи могут быть решены с применением жидкостной экстракции и электрофоретического определения компонентов в водных растворах и органических концентратах.

Цель работы заключается в повышении степени извлечения витаминов В₂ и В₆ из водного раствора без применения вреднодействующих органических растворителей, раздельном определении витаминов В₂ и В₆ с применением электрофоретического анализа водной фазы с УФ-детектированием. Известно, что в отношении биологически активных соединений хорошими экстрагентами являются системы на основе водорастворимых полимеров, в частности, винилформамида. В качестве экстрагента для извлечения витаминов группы В применяли сополимер винилформамида с 1-винил-3,5-диметилпиразолом концентрации 0,15 г/см³. Модельная смесь содержала витамины В₂ и В₆ с концентрациями 4,5-5,0 и 3,5-5,5 мг/см³ соответственно, концентрация высаливателя (сульфата аммония) в растворе 20-25 % масс.

В результате экстракции в органическую фазу переходит 98,2% витамина В₂ и 97,8% витамина В₆ от их исходного содержания в анализируемом водном растворе. Для электрофоретического определения витаминов в сухую пробирку типа Эппендорф помещают 0,5-1,0 см³ водной фазы, центрифугируют в течение 5-10 мин при 5000 об/мин и анализируют в следующих условиях: напряжение +25 кВ, температура 30±1°С, ввод пробы под давлением в течение 20 с. Определение витаминов осуществляли при длине волны 200 нм, ведущий электролит – боратный буферный раствор (рН = 8,9±0,2). Регистрировали по две электрофореграммы каждой порции подготовленной пробы, проводили идентификацию компонентов в пробе, определяли содержание витаминов.

ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИСТИДИНА, ПРОЛИНА И МЕТИОНИНА

Мокшина Н.Я.¹, Пахомова О.А.², Шаталов Г.В.³, Лисицкая Р.П.¹

¹*Военно-воздушная академия имени проф. Н. Е. Жуковского
и Ю. А. Гагарина (г. Воронеж), moksnad@mail.ru*

²*Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина*

³*Воронежский государственный университет*

Комплексы аминокислот с витаминами, углеводами и липидами широко применяют при заболеваниях большинства систем органов. Эффективность действия таких препаратов основана на анаболическом и антиоксидантном эффекте, стимуляции энергообеспечения и регенерации. Поиск новых, экологически безопасных и эффективных экстракционных систем для концентрирования незаменимых аминокислот связан с разработкой экспрессных методик их надежного определения в различных средах.

Объекты исследования – аминокислоты гистидин, метионин и пролин, различающиеся строением углеводородного радикала, широко применяются в качестве пищевых добавок, терапевтических средств, промежуточных веществ органического синтеза, в современной медицине для диагностики, лечения и профилактики многих заболеваний.

Цель работы – разработка способов электрофоретического определения некоторых аминокислот с применением в качестве экстрагентов водорастворимых полимеров: поли-N-винилформамида (ПВФ) и сополимера ВФ с N-винилимидазолом (ВИ).

Для разработки методики электрофоретического определения пролина, метионина и гистидина после экстракции подбирали оптимальный состав буферного раствора, тип и концентрацию мицеллообразователя, влияющую на разделяющую способность буферного раствора.

Для сопоставимости результатов готовили смеси аминокислот с примерно одинаковой концентрацией компонентов. При концентрации аминокислот в смеси $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ и соотношении равновесных фаз 10:2 достигается их максимальное извлечение ($\approx 99\%$) при использовании в качестве экстрагента сополимера ВФ-ВИ. Лучший результат для систем на основе ПВФ зафиксирован при концентрациях $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³: степень извлечения аминокислот составляет 94-95 %.

В результате проведенных исследований рассчитаны экстракционные характеристики гистидина, метионина и пролина после их извлечения из водно-солевых растворов. Установлены параметры наиболее эффективной экстракции: концентрации аминокислот, высаливатель, соотношение объемов водной и органической фаз. Разработаны методики извлечения и отдельного электрофоретического определения аминокислот, в том числе в их смесях.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПРИСАДКИ В ОТЕЧЕСТВЕННОМ ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФ ХРОМОС ГХ- 1000.1

Нгуен Зуи Хынг¹, Новиков В.Ф.²

*Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия
hungnguyenat73@gmail.com*

В процессе эксплуатации трансформаторного масла под влиянием негативных факторов окружающей среды происходит его деструкции с образованием различных шлаков и осадка. Для увеличения срока эксплуатации трансформаторного масла в него на стадии изготовления добавляют антиокислительную присадку, в качестве которой наиболее часто применяют 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, торговое название "Ионол". Концентрация ионола в трансформаторном масле нормируется в пределах с 0,1% до 0,5% масс. В процессе эксплуатации силовых трансформаторов антиокислительная присадка вырабатывается, поэтому её концентрацию необходимо регулярно определять [1-2]. Для определения концентрации ионола в трансформаторном масле ГК-1 использовали хроматограф Хромос ГХ-1000.1 с пламенно ионизационным детектором и капиллярной хроматографической колонкой длиной 30м, внутренним диаметром 0,32мм. На внутреннюю поверхность колонки нанесена полярная неподвижная фаза Vako ВоНа VB WAX P/n, с толщиной пленки 0,5мкм. Ионол из трансформаторного масла экстрагировали органическими растворителями [1-2]. Определена зависимость логарифма времени удержания ионола от температуры колонки.

Литература

1. Новиков В.Ф., Карташова А.А., Танеева А.В., Инструментальные метода анализа. В трех частях, ч. III. Газохроматографический контроль производственных процессов в энергетике. Монография. Под ред. Проф. Новиков В.Ф. Казань: гос. Энерг. Ун - Т. 2018. - 328с.
2. ГОСТ Р МЭК 60666-2013 Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок. М.: Стандартинформ, 2018.-96С.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПИРОЛИЗА МЕТАНА В РАСПЛАВЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

*Никитченко Н.В., Парфёнов В.Е., Пименов А.А., Гаврилов М.М.,
Никольский Г.О., Берещук Е.С.*

*ФГБОУ ВО "Самарский государственный технический университет",
г. Самара, navinita@mail.ru*

В настоящее время пристальное внимание мирового сообщества притягивают вопросы сокращения выбросов парниковых газов, в первую очередь CO_2 . В связи с этим перед топливно-энергетическим комплексом возникает насущная проблема соответствия новым экологическим требованиям. Перспективным направлением развития топливно-энергетического комплекса в странах Евросоюза принято считать использование водорода в качестве альтернативного топлива. Основным способом получения водорода на данный момент является паровая конверсия метана, которая протекает с образованием большого количества CO_2 . Существуют технологии по улавливанию CO_2 , но в результате водород становится дорогим. Самым экологически чистым методом получения водорода является электролиз воды, но требует больших затрат электроэнергии. Многообещающим направлением получения водорода является пиролиз метана, но существующие установки не позволяют реализовать непрерывный процесс из-за необходимости регенерации катализатора, который закоксуывается в процессе синтеза. К тому же регенерация путем выжигания приводит к эмиссии CO_2 и нивелирует достоинства процесса. Для решения данной проблемы предложено проводить реакцию пиролиза метана в жидкометаллическом барботажном реакторе колонного типа. Исходный газ (природный газ или чистый метан) подается в донную часть реактора, газовые пузырьки, образованные на инжекторе, поднимаются к верхней части реактора, в процессе нагреваясь до температуры жидкого металла. Сам пиролиз метана протекает внутри пузырьков газа. В результате образуется водород и углерод.

Преимуществом предлагаемого метода является непрерывное удаление углерода из реакционной зоны за счёт разницы плотностей между жидким металлом и углеродом, что позволяет освободить реакционную зону от пиролизного углерода и значительно увеличить время непрерывной работы установки.

Анализ газообразных продуктов пиролиза проводили газохроматографическим методом на хроматографе "Хроматэк Кристалл 5000.2" с ДТП, в качестве газа-носителя использовался гелий.

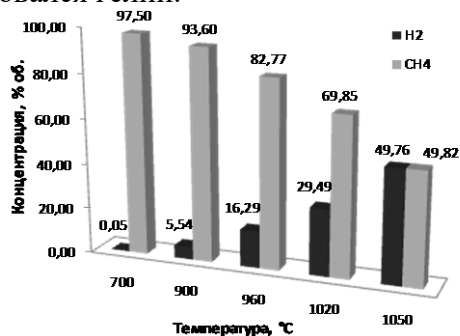


Рис. 1. Результаты пиролиза метана в расплаве жидкого олова

Максимальная конверсия метана на экспериментальной установке составила 50% при рабочей температуре 1050°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения № 05.607.21.0311 от 02.12.19, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60719X0311.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ БИС(2-ХЛОРЕТИЛ)СУЛЬФИДА И 1,4-ДИТИАНА В ОБЪЕКТАХ ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ГХ-МС/МС-ИЭ

Шачнева М.Д., Савельева Е.И.

НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека, Российская Федерация, 188663, Ленинградская область, Всеволожский район, г/п Кузьмолловский
e-mail: shachneva_mariya@mail.ru

Неотъемлемой составляющей комплекса мероприятий, необходимых для осуществления конверсии бывших объектов по уничтожению химического оружия (УХО) в народное хозяйство, является определение остаточных количеств отравляющих веществ, обращавшихся ранее на предприятиях, а также продуктов их трансформации в элементах инженерной инфраструктуры.

Целью настоящей работы была разработка методики идентификации бис(2-хлорэтил)сульфида – сернистого иприта (СИ), а также стабильного продукта его трансформации в условиях химической детоксикации – 1,4-дитиана, в объектах техногенного происхождения методом газовой хроматографии с тандемным масс-селективным детектированием в режиме ионизации электронами (ГХ-МС/МС-ИЭ).

Подбор оптимальных условий хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования осуществляли при анализе стандартных растворов СИ и 1,4-дитиана методом ГХ-МС-ИЭ в режиме сканирования по полному ионному току в диапазоне m/z 40-200. Из полученного масс-спектра были выбраны наиболее интенсивные ионы: с m/z 120 для 1,4-дитиана; с m/z 158 и m/z 109 для СИ. Для выбранных ионов были зарегистрированы масс-спектры диссоциации, индуцированной соударениями в диапазоне энергий от 3 до 12 эВ с шагом 3 эВ и подобраны MRM -переходы. В таблице 1 представлены оптимизированные условия анализа в режиме мониторинга множественных реакций (MRM).

Таблица 1 – Параметры детектирования СИ и 1,4-дитиана методом ГХ-МС/МС

Определяемое соединение	RT, мин	MRM-переход (энергия коллизии, эВ)
1,4-дитиан	7,4	120→61 (6) 120→105 (3)
Сернистый иприт	8,9	109→63 (6) 158→109 (3)

Объектами анализа были образцы полимеров и бетона. Процедура пробоподготовки включала в себя измельчение исследуемых образцов, экстракцию целевых соединений 2-хлорпропаном при обработке ультразвуком и концентрирование полученного экстракта в токе азота до заданного объема. Степень извлечения СИ из различных матриц составила 40-60 %, 1,4-дитиана – менее 50%.

Разработанная методика была апробирована при анализе реальных образцов с бывшего объекта по УХО. Было проанализировано более 50 образцов строительных материалов, предположительно ранее находившихся в контакте с СИ или реакционными массами от его нейтрализации. В качестве критериев достоверной идентификации рассматривали совпадение (в пределах допустимого отклонения) соотношения интенсивностей характеристичных переходов определяемого соединения в пробе и в стандартном растворе при совпадении RT аналита в стандартном растворе и в пробе в пределах $\pm 0,1$ мин. Ни в одном из образцов не был идентифицирован 1,4-дитиан. Сернистый иприт был обнаружен в семи пробах на уровне 0,007-0,050 мг/кг, что значительно ниже ПДК (0,1 мг/кг).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ТОПЛИВА В ДРЕВНЕМ СВЕТИЛЬНИКЕ

Сергеева Я.Э., Пожидаев В.М., Борисевич И.С., Кашкаров П.К.,

Яцишина Е.Б.

Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва

rojidaev2006@yandex.ru

Масляная лампа, или масляный светильник – одно из древнейших изобретений человечества. Такие светильники использовались, как в помещении, так и на улице, выполняя утилитарные и ритуальные функции. В древних источниках можно найти точные указания на масла и жиры, которые использовались в качестве топлива для ламп: в осветительных приборах древнего мира в дополнение к различным животным жирам был доступен широкий спектр масел, включая оливковое, льняное, пальмовое, кунжутное, рапсовое и касторовое масла.

В последние годы анализ липидов стал мощным аналитическим инструментом для характеристики и идентификации органических остатков (продуктов питания, непродовольственных товаров), обнаруженных в древних сосудах. Липидный анализ так же был применен для исследования остатков содержимого светильников и ламп различных археологических контекстов.

Исследования остатков липидов (масел или жиров) в древних лампах весьма интересны в виду узкого диапазона использовавшихся органических продуктов (по сравнению с керамикой, служившей для приготовления и подачи пищи), что способствует более точной идентификации использовавшихся жиров и масел.

Целью данной работы является исследование органических остатков со дна древнего светильника из раскопок поселения «Ахтанизовская 4» (Краснодарский край, Темрюкский район, северо-восточная окраина станицы Ахтанизовская), обнаруженного в культурном слое, датируемым I в. до н.э., для определения состава использовавшегося топлива методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

В результате проведенных исследований в экстрактах органических остатков были обнаружены монокарбоновые насыщенные жирные кислоты с числом углеродных атомов от 14 до 18, ненасыщенные пальмитолеиновая, олеиновая, линолевая, а также продукты их деградации: азелаиновая, адипиновая, 9- и 10-оксиоктадекановая, *эритро*- и *трео*-изомеры 9,10-дигидроксиоктадекановой кислоты, а также гидрокси-производные линолевой кислоты. Обнаружение холестерина, миристиновой кислоты и монокарбоновых кислот с нечетным числом атомов углерода ($C_{15:0}$, $C_{17:0}$) предполагает использование в качестве топлива животных жиров.

Обнаружение β -ситостерола, продуктов окислительной деградации ненасыщенных жирных кислот свидетельствует о присутствии растительного масла в органических остатках.

По результатам изучения жирно-кислотных профилей экстрактов образцов из светильника и сравнения с литературными данными по идентификации современных животных жиров и растительных масел было предположено, что в состав топлива исследуемого древнего светильника входили говяжий жир и рапсовое масло.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ офи-м 17-29-04100.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОТИВОВИРУСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТРИАЗАВИРИНА С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ.

*Козицина А.Н., Иванова А.В., Шевырин В.А., Ивойлова А.В., Дрокин Р.А., Цмокалюк А.Н., Свалова Т.С., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»*

Триазавирин® (дигидрат натриевой соли 2-метилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-с]-1,2,4-триазин-7(4H)-она, рис. 1а) – является эффективным противовирусным средством, проявляющим активность против вируса гриппа типа А и В. Препарат существует на рынке с 2014 года, однако механизм его действия до сих пор остается до конца не изученным. Одним из возможных механизмов действия препарата является вовлечение его метаболита – промежуточного продукта восстановления – в процесс репликации вируса. Таким образом, исследование механизма восстановления фармпрепарата является актуальным. Целью работы является изучение электрохимического (ЭХ) превращения препарата «Триазавирин»® и установление возможных промежуточных продуктов.

Ранее было установлено, что препарат проявляет ЭХ активность на стеклоуглеродном электроде, а полученные катодные сигналы обусловлены протеканием необратимого процесса электровосстановления (ЭВ) нитрогруппы в 2 стадии, первая из которых предположительно приводит к образованию метаболита радикальной природы.

Для идентификации продуктов ЭВ препарата был проведен препаративный электролиз при постоянном токе, соответствующем первой стадии восстановления. Результаты анализа методом ВЭЖХ/МСВР образца показали наличие продуктов димерного строения, соответствующие переносу 3 (рис1b) и 5 электронов (рис1c,d), что косвенно подтверждает радикальный механизм реакции восстановления.

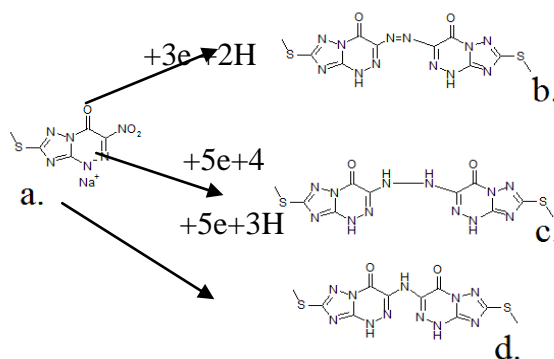


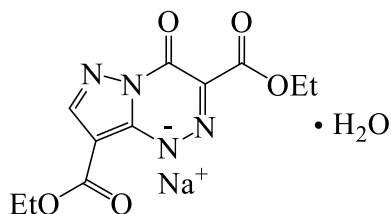
Рисунок 1 – Схема восстановления препарата «Триазавирин»®

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-29-08015.

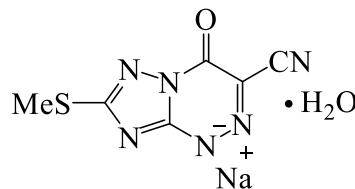
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЯХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ИЗ РЯДА АЗОЛОАЗИНОВ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Иванова А.В., Климова Т.В., Шевырин В.А., Свалова Т.С., Козицина А.Н.
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»*

Важнейшей задачей фармации является поиск и исследование новых перспективных биологически активных соединений. Одним из активных направлений поиска новых препаратов является изучение соединений класса азолоазинов, обладающих структурным сходством с биогенными пуринами и широким спектром биологической активности, в том числе противовирусные и антидиабетические свойства. Соединения натрия 3,8-диэтоксикарбонил-4-оксо-4*H*-пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинид моногидрат (АВ-19) и натрия 7-метилтио-4-оксо-3-циано-4*H*-[1,2,4]триазоло[5,1-с][1,2,4]триазинида тригидрат (MNR-857) проходят цикл доклинических исследований как средства для лечения диабета и его осложнений.



АВ-19



MNR-857

Структурные формулы исследуемых соединений

Изучение схем синтеза и структур соединений показало, что субстанции могут содержать органические растворители II (гексан, пиридин, метанол) и III (этанол, этилацетат, пропан-2-ол) классов опасности. Тем не менее, изучение опытных партий показало наличие в образцах субстанций только этанола и пропан-2-ола. Однако, особенности химических структур соединений, в частности наличие кристаллогидратной формы, не позволяют использовать для определения остаточных органических растворителей (ООР) в составе их субстанций термogrавиметрические методы. В связи с этим для определения ООР был использован метод газожидкостной хроматографии с парофазным вводом пробы, как наиболее специфичный и имеющий низкие пределы обнаружения. Количественное определение ООР с помощью разработанной методики в образцах субстанций АВ-19 и MNR-857 подтвердило их соответствие требованиям статьи ОФС.1.1.0008.15 по показателю остаточные органические растворители.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ НФ-ВЭЖХ НА ЭНАНТИОМОРФНЫХ КРИСТАЛЛАХ α -NiSO₄*6H₂O

Аллаярова Д.А., Гуськов В.Ю., Ганиева А.Ф., Гончаров Г.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа

suhareva470@mail.ru

Многие классы органических соединений, важных в практическом применении и интересных в теоретических вопросах, являются хиральными соединениями. Хиральная хроматография может являться успешным методом установления энантиомерной чистоты органических соединений. Поэтому в настоящее время актуальна разработка новых эффективных неподвижных фаз с высокой энантиоселективностью для разделения энантиомеров.

Предлагаемая хиральная неподвижная фаза представляет собой гомохиральные кристаллы ретгерсита (α -NiSO₄*6H₂O). Кристалл α -NiSO₄*6H₂O имеет пространственную группу P4₁2₁2, которая является одной из 65 пространственных хиральных групп симметрии. Для возникновения гомохиральности кристаллов применялась методика созревания Виедмы, сочетающая вторичную нуклеацию и автокаталитический процесс протекания оствальдского созревания.

Анализ образцов проводился методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в нормально-фазовом режиме (нф-ВЭЖХ) на хроматографе Perkin Elmer series 200 (Perkin Elmer, США) с УФ-детектором и колонкой длиной 25 см в диапазоне длин волн 250-300 нм. В качестве аналитов для разделения выбраны L- и D-ментол, L- и D-цитронеллол а также реальный образец органического синтеза – рацемическая смесь (1S,5R) - и (1R,5R)-карвеолов, полученная после восстановления R-карвона. Концентрация вводимых проб составляла 0.001-1 мг/л при скорости элюирования н-гептаном 0.2-1 мл/мин.

Подтверждение химической чистоты реагентов проводили методом газовой хроматографии на газовом хроматографе Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и стандартной 30 м капиллярной газохроматографической колонкой SPB-5. Методом ИК-спектрии подтверждена идентичность фазы до эксперимента и после работы около 300 часов.

Проведено определение стереоизомерного и энантиомерного состава рацемической смеси карвеолов, а также получены разделения энантиомеров ментола и цитронеллола на предлагаемой новой неподвижной фазе. Эффективность хроматографического разделения составляла в среднем 400-2000/м. Разделения характеризовались достаточной селективностью, так фактор селективности α в среднем превышал 1.1 при критерии разделения R от 0.3 до 1. Стабильность адсорбента была подтверждена методом ИК-спектрии.

Таким образом, показана возможность использования новой хиральной неподвижной фазы на основе энантиоморфных кристаллов неорганической соли α -NiSO₄*6H₂O для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №19-73-10079, частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00537)

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕИНА В ПЛАСТОВЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Суховерхов С.В.¹, Задорожный П.А.¹, Кунаев Р.У.²

¹*ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток,*

²*Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд.*

svs28@ich.dvo.ru

Флуоресцеин - ксантеновый краситель с химической формулой $C_{20}H_{12}O_5$, плохо растворимый в воде. В водных растворах существует в виде смеси (1:1) бензоидной и хиноидной форм и обладает сильной жёлто-зелёной флуоресценцией. Флуоресцеин и его динариевую соль (уранин) широко используют в качестве трейсера в промышленных и гидрографических исследованиях из-за его низкой токсичности и невысокой стоимости. Выход флуоресценции уранина зависит от ряда физико-химических параметров, таких как температура, ионная сила, рН. Последний параметр особенно важен, так как в слабощелочной среде интенсивность флуоресценции может увеличиваться более чем на порядок. Большинство существующих методик определения флуоресцеина и его натриевой соли (уранина) основаны на измерении флуоресценции с помощью флуориметров после различных вариантов его предварительного концентрирования из образца. Хроматографический вариант определения уранина позволяет не только увеличить чувствительность, но и значительно улучшить селективность определения.

Была разработана методика хроматографического определения флуоресцеина (уранина) в воде с использованием предварительного концентрирования методом твердофазной экстракции (ТФЭ) и последующим анализом методом ион-парной ВЭЖХ с флуориметрическим детектором.

Уранин имеет три константы K_a , в зависимости от рН может существовать в виде катиона, нейтральной молекулы, моноаниона и дианиона. По литературным данным при 25°C pK_a составляют 2,22, 4,34 и 6,68. При рН 3 молекула находится в нейтральном виде и может быть проведено концентрирование флуоресцеина методом ТФЭ на обращено-фазных картриджах. Анализируемый образец воды подкисляли до рН 3, пропускали через патрон для ТФЭ Диапак C_{16} и элюировали с патрона раствором метанола с рН 9. Элюат упаривали досуха на роторном испарителе и растворяли в точном объеме элюента для ВЭЖХ.

Для ВЭЖХ анализа использовали жидкостный хроматограф Shimadzu LC-20A с флуориметрическим детектором RF-10Ax1 (длина волны возбуждения флуоресценции 490 нм, длина волны поглощения 520 нм). Разделение проводили на колонке Asahipak ODP-50, элюент 0,05 М раствор ацетата аммония + 5 мМ раствор гидроксида тетрабутиламмония, рН=8,75 - ацентонитрил (20 : 80). Чувствительность разработанной методики флуоресцеина (уранина) определения в воде составила 1 нг/дм³. Методика была использована для определения концентрации флуоресцеина (уранина) в воде, отобранной на разных технологических объектах проекта Сахалин-2.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХ ДВО РАН.

ВЭЖХ - ИЗУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО МЕТОДА ТРАНСФОРМАЦИИ ИЗОХИНОЛИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ В ИХ ФЕНАНТРЕНОВЫЕ АНАЛОГИ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Хизриева С.С., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Н.И.

*Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону,*

E-mail: boni@ipoc.rsu.ru

Обсуждается использование метода ВЭЖХ для изучения нового недорогого и экологически чистого одношагового метода модификации изохинолиновых алкалоидов в среде субкритической воды (СБВ) с целью получения их фенантреновых структурных аналогов. В качестве модельного соединения использован растительный апорфиновый алкалоид болдин **I**. С использованием ВЭЖХ, ВЭЖХ-МС и ЯМР спектроскопии продемонстрировано, что в среде субкритической воды апорфиновый алкалоид болдин изомеризуется в его фенантреновый изомер - алкалоид секоболдин **II**. С использованием ВЭЖХ получены зависимости выходов секоболдина от температуры СБВ и продолжительности реакции.

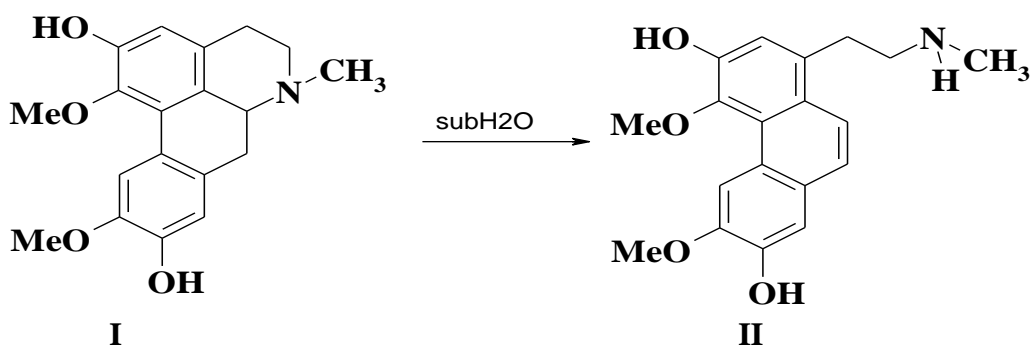


Рисунок 1. Формулы исследуемых соединений: болдин **I** и секоболдин **II**

Показано, что изменение только одного параметра процесса (температуры СБВ) позволяет изменять состав продуктов, полученных по одношаговой схеме («one – pot»). Процедура, разработанная для производства секо-болдина в СБВ, требует только одного этапа, в отличие от традиционной многошаговой процедуры, в которой используются дорогие и токсичные органические растворители.

Предлагаемая процедура обладает потенциалом для будущего развития быстрых и недорогих технологий производства широкого спектра фенантреновых алкалоидов и их производных из растительных апорфиновых алкалоидов для фармацевтической, пищевой и косметической промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г. № БА30110/20-3-09ИХ) и гранта РФФИ № 19-33-90211-Аспиранты.

4. ПРОБОПОДГОТОВКА В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОМАРКЕРОВ ТОКСИЧНЫХ ХИМИКАТОВ

Рыбальченко И.В.

27 Научный центр МО РФ, Москва,

rivrus@mail.ru

Выявление биомаркеров токсичных химикатов (ТХ) в биологических жидкостях (моча, кровь) позволяет подтвердить факт применения химического оружия, а их идентификация – определить тип исходного ТХ, который предположительно был использован. Результаты количественного анализа позволяют судить об уровне заражения среды, а также о токсодозе, воздействующей на организм.

Биомаркеры ТХ сильно различаются по химическим и физическим свойствам, среди них есть как полярные, так и менее полярные кислоты, основания, летучие и нелетучие вещества, содержащие в составе молекул гетероатомы фосфора, серы и азота, а также метаболиты и аддукты ТХ с аминокислотами и пептидами, входящими в состав белков и ферментов. Такое разнообразие состава и свойств объектов анализа обусловило формирование единого мнения о целесообразности применения для их определения наиболее универсальных физико-химических методов анализа, к которым отнесены сочетания газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии с различными вариантами масс-спектрометрического детектирования.

В докладе рассмотрены результаты разработок и совершенствования методов определения биомаркеров ТХ с помощью различных модификаций газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Акцентировано внимание на значении выбора оптимальной стратегии анализа, оптимизации процедур пробоподготовки и режимов работы аналитических приборов. Суммированы данные по выбору и методам определения характерных маркеров фосфорорганических ТХ и сернистых ипритов, включая результаты работы членов творческого коллектива, выполняющего исследования по гранту РФФИ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20068 мол_а_вед

ПОСТХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ДЕРИВАТИЗАЦИЯ АНАЛИТОВ ДЛЯ ИХ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ТСХ/МАЛДИ

Борисов Р.С.^{1,2}, Эспарса С.А.¹, Половков Н.Ю.², Заикин В.Г.²

¹*Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, 117198, Москва, Россия*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Ленинский проспект, д. 29, 119991, Москва, Россия, borisov@ips.ac.ru*

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является широко используемым, быстрым и недорогим способом разделения сложных смесей. Однако этому методу присущ и существенный недостаток: применяемые для идентификации разделенных компонентов смесей хроматографические параметры, оптические и химические методы обладают низкой селективностью и информативностью. Для преодоления этого недостатка весьма перспективным представляется использование масс-спектрометрии МАЛДИ, обладающей высокой чувствительностью и возможностью перевода аналита в ионизированное состояние непосредственно с пластины для ТСХ. Важными препятствиями на пути широкого применения метода ТСХ/МАЛДИ является снижение концентрации аналитов на поверхности пластин в результате их распределения по толщине сорбента, а также низкая эффективность десорбции/ионизации слабополярных и неполярных аналитов в условиях МАЛДИ. Нами был предложен подход, позволяющий снизить негативный эффект первого из этих явлений за счет использования композитных матриц (дисперсий графита и традиционных матричных соединений в глицерине) [1]. В настоящей работе описаны методы увеличения выхода ионов за счет применения постхроматографической дериватизации аналитов.

В качестве модельных объектов использовали смеси спиртов, аминов и аминокислот различного строения. Растворы смесей наносили на пластины ТСХ (Macherey-Nagel ALUGRAM Xtra Sil G silica 60), элюировали смесью метанол/этилацетат 1:3. Зоны элюирования визуализировали в УФ-кабинете, обрабатывали раствором дериватирующего агента (2-бромацетил хлорида/пиридина для спиртов и трис(2,6-диметоксифенил)метилия для аминов и аминокислот) и наносили композитную матрицу на основе 2,5-дигидроксибензойной кислоты. Затем пластины помещали в масс-спектрометр Bruker autoflex speed, оснащенный твердотельным лазером с $\lambda=355$ нм, и регистрировали масс-спектры МАЛДИ с использованием программного обеспечения Bruker TLC вдоль всего трека элюирования с шагом 0.5 мм.

Во всех случаях нам удалось получить масс-спектры, содержавшие интенсивные пики ионов производных с высоким соотношением S/N. Обеспечиваемая использованием композитных матриц воспроизводимость получаемых масс-спектров и прямая зависимость интенсивности пиков ионов от концентрации соединений позволили построить хроматограммы по выделенным ионам. Полученные результаты подтверждают применимость предложенного подхода для анализа смесей аминов и аминокислот методом ТСХ/МАЛДИ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-33-70134 Стабильность

[1] Esparza Cesar, N. Y. Polovkov, R. S. Borisov, and V. G. Zaikin. J. Chromatogr. A, 1560:97–103, 2018.

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ МИКРОСОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПАРАБЕНОВ В ШПРИЦЕ ПЕРЕД ИХ ВЭЖХ-УФ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ В КОСМЕТИКЕ.

Хесина З.Б.¹, Ярицев С.Д.¹, Ревельский А.И.², Буряк А.К.¹

¹ИФХЭ РАН им. А. Н. Фрумкина, Лаборатория Физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Россия 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра Аналитической химии, лаборатория Масс-спектрометрии, Россия 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

e-mail: maldi-ms@yandex.ru

Распространение применения косметических средств в современной жизни делает их анализ важнейшей задачей для обеспечения безопасности потребителей. Парабены, которые обычно добавляются в косметику в качестве консервантов, относят к потенциально опасным контролируемым веществам, так как их постоянное воздействие даже в низких концентрациях вызывает изменения в эндокринной системе организмов, повышает риск развития злокачественной меланомы и рака молочной железы [1-3]. Различные косметические бренды в настоящее время маркируют свои продукты «paraben-free», чтобы подчеркнуть их безопасность, но в действительности контроль за содержанием парабенов не всегда проводится должным образом. Очевидна необходимость разработки экспрессных, чувствительных и экологичных методик для определения парабенов в косметике.

В настоящей работе предложен новый подход к количественному анализу парабенов в косметике, основанный на микросорбционном концентрировании в шприце (MEPS) с последующим ВЭЖХ-УФ определением. Выбор оптимальных условий MEPS проводился в два этапа. Сначала с помощью дизайна Плакетта-Бурмана выполнили скрининг девяти факторов, которые потенциально могут влиять на эффективность экстракции и выбрали из них три статистически значимых фактора. Далее выбранные факторы были оптимизированы с помощью методологии поверхности отклика.

Методика MEPS, разработанная в ходе статистической оптимизации была впоследствии применена для пробоподготовки косметических образцов для ВЭЖХ-УФ-анализа. Линейные диапазоны для определения парабенов в косметике составляли 0,05-4 мкг/мл, предел обнаружения (LOD) - 2-5 нг/мл, а степени извлечения варьировались от 89 до 105%.

Наконец, разработанный метод был применен для анализа парабенов в 15 коммерческих косметических средствах для волос. Парабены были определены во всех образцах, в которых их содержание указывалось на упаковке, а также в одном из 12 образцов, маркированных «paraben-free».

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 18-08-01224.

Список литературы:

1. P.D. Darbre, P.W. Harvey, J. Appl. Toxicol. 34 (2014) 925-938.
2. R. Golden, J. Gandy, G. Vollmer, Crit. Rev. Toxicol. 35 (2005) 435-458.
3. G. Shanmugam, B.R. Ramaswamy, V. Radhakrishnan, H. Tao, Microchem. J. 96 (2010) 391-396.

ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИМЕРАМИ

Петрова Ю.С., Капитанова Е.И., Алифханова Л.М., Синельщикова А.Р., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, petrova.yu.s@mail.ru

Растущее потребление благородных металлов определяет актуальность разработки простых и эффективных методов их определения. Во многих случаях анализ вторичного сырья, объектов окружающей среды, месторождений даже с использованием наиболее современных спектральных методов осложняется сложным составом рассматриваемых объектов и очень низким содержанием благородных металлов в них. Перечисленные факторы определяют необходимость использования сорбционных методов разделения и концентрирования на стадии пробоподготовки. Селективное концентрирование благородных металлов позволяет значительно повысить надежность определения, снизить предел обнаружения, упростить состав анализируемой пробы.

Настоящая работа посвящена выявлению влияния различных факторов на селективность сорбции хлоридных комплексов ионов благородных металлов сорбентами на основе сульфоэтилированных аминополимеров.

Охарактеризованы сорбционные свойства материалов на основе сшитых сульфоэтилированных аминополимеров (хитозана, полиаминоستيrolа, полиаллиламина, полиэтиленimina) по отношению к хлоридным комплексам ионов благородных металлов (платины (IV), палладия (II) и золота (III)). Исследованы системы различного состава: одно-, двух- и трехкомпонентные, а также многокомпонентные растворы, содержащие помимо исследуемых ионов ряд ионов переходных металлов (медь (II), никель (II), кобальт (II), кадмий (II) и цинк (II)). Показано, что важнейшими инструментами варьирования селективности сорбции, наряду с условиями сорбционного эксперимента, является степень модифицирования сульфоэтильными группами, а также природа аминополимерной матрицы (гибкость, основность и количество аминогрупп в ее составе). Установлено, что наибольшей селективностью сорбции во всех случаях обладают сорбенты с максимальной степенью модифицирования. Получены зависимости, характеризующие влияние кислотности раствора, его состава, времени контакта фаз на селективность всех исследуемых материалов в статических и динамических условиях. Выявлены условия, обеспечивающие максимальную степень десорбции благородных металлов с поверхности исследуемых сорбентов.

Установленные оптимальные условия концентрирования ионов благородных металлов позволили разработать методики их сорбционного разделения и концентрирования. Так, показана возможность разделения платины (IV) и палладия (II) с использованием сорбентов на основе сульфоэтилированных полиаллиламина и хитозана в статических и динамических условиях, соответственно. Применение материала на основе сульфоэтилированного полиэтиленimina позволяет последовательно выделять из раствора, содержащего платину (IV), палладий (II) и золото (III) путем варьирования кислотности раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА МИГРАЦИЮ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Горбунова М.О.^{1,2}, Кетова Ю.В.^{2,3}, Омельченко Г.В.¹

¹Ростовский государственный медицинский университет,

²Южный федеральный университет, ³ФГУЗ «ЦГЭ в РО», Ростов-на-Дону,

e-mail: mg700@mail.ru

Благодаря высокой технико-экономической эффективности в последние десятилетия полимерные материалы получили широкое применение в изготовлении различных изделий хозяйственно-бытового назначения. В среднем на 10 % ежегодно возрастает объем производства товаров из пластмасс пищевых марок, увеличивается ассортимент и тоннаж полимерных материалов для фасовки и упаковки пищевых продуктов. Однако материалы, контактирующие с пищевыми продуктами, могут содержать потенциальные токсиканты, способные мигрировать в продукты питания и оказывать негативное воздействие на организм человека. К таким токсикантам относятся и одноатомные спирты, которые используются в качестве растворителей и катализаторов высокомолекулярного синтеза. Кроме того, токсичным действием обладают и продукты метаболизма спиртов. В связи с этим, содержание спиртов в пищевых продуктах и полимерных материалах, контактирующих с ними, строго нормировано.

Ранее нами была оптимизирована методика идентификации и количественного определения спиртов методом газовой хроматографии, усовершенствована пробоподготовка с целью повышения достоверности результатов и чувствительности методик определения спиртов с использованием парофазного анализа [1]. Настоящая работа посвящена изучению влияния СВЧ-излучения на миграцию метанола, н-пропанола, изопропанола, н-бутанола и изобутанола из полимерных материалов.

Исследования проводились на образцах посуды для микроволновой печи на основе полистирола и полипропилена, пищевых пленок на основе полипропилена и полиэтилентерефталата и других изделиях. Изучено влияние на степень извлечения спиртов природы экстрагента, моделирующего пищевой продукт, его концентрации и объема, подобраны оптимальное время извлечения и температурный режим. Результаты определения оценивали по предварительно полученным градуировочным графикам («Хроматэк-Кристалл 5000.2», колонка ZB-Wax («Phenomenex»), 60 м /0,53 мм, температурный режим с программированием температуры). Установлено, что микроволновое поле усиливает миграцию токсичных веществ из исследуемых образцов, повышая при этом концентрацию спиртов в продукте, контактирующем с изделием, в 2-3 раза. Следует отметить, что степень миграции одноатомных спиртов из полимерного материала в пищевой продукт увеличивается с уменьшением молекулярной массы и температуры кипения спирта и достигает максимума для наиболее опасного токсиканта - метанола, а также зависит от природы контактирующего с изделием пищевого продукта.

Литература:

1. Горбунова М.О., Кетова Ю.А., Федик Н.С. Пробоподготовка для газохроматографического определения потенциальных токсикантов в полимерных материалах, контактирующих с пищевыми продуктами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 5. С. 18-21.

СОРБЦИЯ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫМ ПОЛИИМИДОМ

Као Ньят Линь, Зяблов А.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж, alex-n-z@yandex.ru

Масляная кислота является важным метаболитом различных микробиологических процессов. Для эффективного и селективного предварительного концентрирования масляной кислоты можно использовать молекулярно-импринтированные полимеры (МИП). Тем не менее, разработка МИП для анализа небольшого размера и гибкой структуры является сложной задачей [1].

Цель данной работы – синтез МИП с отпечатками масляной кислоты на основе полиимида и изучение сорбции масляной кислоты молекулярно-импринтированным полимером и полимером сравнения (полиимидом) методом прямой кондуктометрии в статическом режиме.

В работе проведена количественная оценка способности МИП и полимера сравнения сорбировать карбоновую кислоту из жидкостей. По кинетическим кривым сорбции определяли время установления равновесия. Оно составляет: для полиимида 80 мин, для МИП – 40 мин [2].

Вид изотермы сорбции масляной кислоты молекулярно-импринтированным полимером характерен для микропористых сорбентов и относится к L – типу мономолекулярной адсорбции. Сорбция осуществляется преимущественно за счет образования водородных связей между карбоксильными группами адсорбента и адсорбата. В классе L изотерм силовые поля соседних стенок микропор перекрываются и энергия взаимодействия МИП с молекулой кислоты возрастает. Такое взаимодействие может быть достаточно сильным, чтобы полное заполнение пор происходило при очень низкой относительной концентрации. Для изотерм этого класса также характерно отсутствие конкуренции со стороны растворителя.

При оценке свойств полученных полимеров сравнивали степени извлечения, коэффициенты распределения и значения импринтинг-фактора [3].

Таким образом, установлена возможность использования полиимида для синтеза высокоселективных молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатками масляной кислоты.

Литература

1. Као Ньят Линь, Дуванова О.В., Зяблов А.Н. Применение полимера с молекулярными отпечатками на основе полиимида в качестве селективного покрытия пьезосенсора для определения олеиновой кислоты в маслах. Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 120-126. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.006.
2. Као Ньят Линь, Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Селеменев В.Ф. Сорбция карбоновых кислот молекулярно-импринтированными полимерами. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 71-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6071.
3. Као Ньят Линь, Дуванова О.В., Никитина С.Ю., Зяблов А.Н. Применение пьезосенсоров для определения карбоновых кислот в промежуточных продуктах производства пищевого этанола. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 4. С. 11-16. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-4-11-16.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ПРИ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОЗДУХЕ

Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,

350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149,

e-mail: mustatnik@yandex.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к приоритетным загрязнителям, чем и обусловлен повышенный интерес исследователей к их определению в объектах окружающей среды. В воздухе полиароматические углеводороды могут находиться в газообразном состоянии, но чаще они агрегируются на взвешенных частицах, поэтому при разработке методики лимитирующей фазой является оптимизация условий отбора проб.

Традиционно для отбора проб воздуха применяют сорбенты XAD-2 и PUF, однако они малоэффективны при улавливании «легких» ПАУ, таких как нафталин, бифенил, флуорен. Были изучены проботорные системы, включающие патроны с сорбентами – силохромом С-120, силикагелем (50 мкм), терморасширенным графитом, а также их смесями. Проведенные исследования позволили установить, что оптимально использование патрона, содержащего смесь силикагель и силохром С-120. Варьировали массу и соотношение сорбентов в патроне, различные режимы скорости и времени отбора проб атмосферного воздуха. В оптимизированных условиях все аналиты, включая «легкие» ПАУ, концентрируются на патроне.

Для минимизации потерь ПАУ на этапе концентрирования аналитов применяли технику дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции с использованием экстракционной смеси хлороформ+ацетонитрил. Образующийся хлороформный экстракт анализировали в оптимизированных условиях методом газовой хроматографии на приборе “Shimadzu GCMS-QP 2020”, оснащенный масс-спектрометрическим детектором. Пределы определения аналитов по разным ПАУ составили от 1 до 10 нг/м³.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№ 19-43-230003 р_а) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРОВ О-ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ И ВОДКАХ С МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ И ФЛОТАЦИОННОЙ ДЕЭМУЛЬСИФИКАЦИЕЙ ЭКСТРАКТА

Крылов В.А., Мосягин П.В., Мосягина Е.А., Буланова С.А., Селиверстов М.Е., Грубов Р.Е.

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия, E-mail: k658995@mail.ru

Основными потребителями этилового спирта являются пищевая, фармацевтическая и парфюмерно-косметическая промышленность. Свойства этилового спирта зависят от его примесного состава. Наиболее распространенными токсичными загрязнениями этанола являются эфиры *о*-фталевой кислоты (*о*-фталаты). Присутствие этих веществ в этаноле обусловлено их поступлением из пластифицированных материалов. Диэтилфталат используется также в качестве денатурирующей добавки к этанолу, полученному не из пищевого сырья.

Определение *о*-фталатов в этаноле проводилось с предварительным концентрированием методом жидкофазной микроэкстракции с диспергированием экстрагента. Стадия деэмульсификации проведена флотационным методом. При этом микрокапли экстракта сорбировались микропузырьками барботируемого воздуха, достигали поверхности водной фазы и агрегировали. Сбор экстракта проводился в капилляре, припаянном к верхней части ампулы. Агрегирование фазы экстракта происходило за 1 минуту, что в 8 раз быстрее, чем при использовании центрифугирования. Достигнуты коэффициенты концентрирования 30-100.

Определение аналитов в экстракте проводилось методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) в режиме селективного ионного мониторинга и газовой хроматографии (ГХ). Разделение компонентов пробы осуществлялось на кварцевых капиллярных колонках со слабо полярной неподвижной фазой НР-5(полидиметил(95%)фенил(5%)силоксан). В качестве газа-носителя использовался гелий марки 60 (хромато-масс-спектрометрическое определение) и азот особой чистоты (газохроматографическое определение). Исследовано применение пламенно-ионизационного (ПИД) и электронозахватного (ЭЗД) детекторов. Несмотря на эффективное разделение этанола и аналитов, определение *о*-фталатов осложнено наложением на них примесей из спирта. По этой причине был использован селективный ЭЗД, с помощью которого удалось провести высокочувствительное определение *о*-фталатов. В этом случае прямой предел обнаружения аналитов составил $8 \cdot 10^{-2}$ мг/л, что на полтора порядка ниже, чем при использовании ПИД.

Пределы обнаружения *о*-фталатов в этаноле с микроэкстракционным концентрированием составили от $7 \cdot 10^{-3}$ мг/л (ГХ-ЭЗД) до $1 \cdot 10^{-4}$ мг/л (ХМС). Разработанные методики успешно апробированы при анализе образцов водок отечественного и зарубежного производства. Определены дибутилфталат и бис(2-этилгексил)фталат на уровне концентраций 0,02 -0,2 мг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Нижегородской области в сфере науки, технологий и техники "Разработка высокочувствительного определения токсичных техногенных примесей в этиловом спирте, водках и других крепких алкогольных напитках для контроля качества отечественной и зарубежной продукции" № 316-06-16-21/19

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ГХ–МС ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАУ В ПОЧВАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Овсеян С.К., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н.

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149,*

e-mail: mustatnik@yandex.ru

Проблема изучения генезиса стойких органических загрязнителей, среди которых значительную долю занимают полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), сохраняет свою актуальность уже многие десятилетия. Вследствие высокой способности к сорбции полиарены широко распространены в объектах окружающей среды, среди которых наиболее объективными показателями состояния загрязнения являются почвы и донные отложения.

Одним из важных и сложных этапов при анализе образцов почв и донных отложений является пробоподготовка, которая предопределяет правильность полученных результатов. Сложность анализируемой матрицы побуждает, помимо эффективного извлечения аналитов, вводить процедуру предварительной очистки экстрактов перед детектированием аналитов.

Целью работы являлась оптимизация условий пробоподготовки при определении ПАУ в почвах и донных отложениях методом хромато-масс-спектрометрии. Оптимизированы условия проведения процедуры очистки экстрактов двумя способами. В рамках техники QuEChERS установлен оптимальный сорбент, его соотношение с массой анализируемого образца. Изучено влияние УЗ-воздействия на процедуру одновременного экстракционного извлечения ПАУ и очистки экстракта в статическом режиме, установлено оптимальное время обработки. Для очистки способом колоночной твердофазной экстракции (ТФЭ) установлены условия пробоподготовки почв (донных отложений), включающие два этапа: ультразвуковую экстракцию и последующую очистку экстрактов методом динамической ТФЭ. Изучены возможности использования различных элюентов для достижения оптимального извлечения ПАУ.

Очищенные супернатанты концентрировали и анализировали в режиме селективно-заданных масс на приборе “Shimadzu GCMS-QP 2020”, Япония. Показано, что подготовка образцов почв и донных отложений более предпочтительна с использованием техники QuEChERS, поскольку она обладает рядом преимуществ: экспрессностью, простотой выполнения, большей эффективностью извлечения аналитов – степени извлечения ПАУ варьируются в пределах 70–96%.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№ 19-43-230003 р_а) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ ИЗ ТРАВЫ ЧИСТОТЕЛА БОЛЬШОГО

Платонов И.А.¹, Павлова Л.В.¹, Никитченко А.В.¹, Никитченко Н.В.²

¹*Самарский национальный исследовательский университет*

имени академика С.П. Королева, г. Самара

²*Самарский государственный технический университет*

pia@ssau.ru

В настоящее время развивается метод извлечения биологически активных соединений из растительного сырья посредством субкритической воды, он позволяет изготовить водные экстракты, компонентный состав которых не уступает этанольным экстрактам.

В данной работе изучали водный экстракт чистотела большого, полученный при $t=130^{\circ}\text{C}$, давлении 5МПа, в динамическом режиме при скорости потока воды 1,7 см³/мин, объем экстрактора 20 см³, объем загружаемого чистотела 10 см³. Отбор проб проводили через каждые 5 см³ полученного экстракта. Согласно литературным данным, сок чистотела содержит яблочную, янтарную, лимонную кислоты, алкалоиды, дубильные вещества, флавоноиды [1]. Для установления содержания органических кислот в полученном экстракте, анализ проводили методом капиллярного электрофореза на установке Капель 105М, детектирование осуществлялось при длине волны 190 нм. В результате проведенных анализов установлено, что субкритическая вода при $t=130^{\circ}\text{C}$ позволяет извлечь из чистотела большого уксусную, щавелевую, молочную, лимонную, яблочную, сорбиновую, бензойную кислоты. Максимальная концентрация обнаруженных органических кислот содержится во фракциях, полученных после пропускания 5 см³ экстрагента. Далее, в течение процесса извлечения количественное содержание идентифицированных кислот в экстракте уменьшается. В дальнейшем предполагается изучение экстрактов, полученных при более высоких температурах.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 17-43-630873p_a.

1. Amal K. Maji, Pratim Banerji. Chelidonium majus L. (Greater celandine) – a review on its phytochemical and therapeutic perspectives // International Journal of Herbal Medicine. 2015. V. 3 (1). С. 10-27.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ АРАЛОЗИДОВ ИЗ ВЫСУШЕННЫХ КОРНЕЙ АРАЛИИ МАНЬЧЖУРСКОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В СОЧЕТАНИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Синицын М.Ю.¹, Родин И.А.², Ставрианиди А.Н.², Шпигун О.А.², Аксенов А.В.¹, Еремеев А.В.¹

1 ФГУП «Научный центр «Сигнал», г. Москва, maksimsinitsyn@gmail.com

2 Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 3

В настоящее время одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений фармацевтики является создание лекарственных средств и биологически активных добавок на основе растительного сырья. Растения рода Аралия достаточно широко используются в традиционной китайской, корейской и японской медицине [1]. Препараты, изготовленные на их основе, обладают тонизирующим, адаптогенным, гонадотропным, радиопротекторным, антистрессорным эффектом [2]. Установлено, что основными действующими веществами препаратов, изготовленных из растений рода Аралия, являются аралозиды – соединения, относящиеся к классу тритерпеновых сапонинов [3].

Род Аралия включает в себя порядка 70 различных видов растений, одним из которых, произрастающим в том числе и на территории России, является аралия маньчжурская. Вследствие того, что в зависимости от химического состава использованного для изготовления биологически активных добавок сырья может достаточно сильно меняться биологическая активность, важной задачей является количественное извлечение активных компонентов с целью проведения дальнейшего исследования. Таким образом, целью данной работы являлось изучение особенностей ультразвуковой жидкостной экстракции аралозидов из высушенных корней аралии маньчжурской с целью дальнейшего исследования их структуры.

Для проведения исследований проводили ультразвуковую жидкостную экстракцию аралозидов с использованием водно-метанольных смесей различного состава. Исследовали влияние таких параметров, как состав смеси экстрагентов, время воздействия ультразвука. С целью определения полноты извлечения проводили повторную экстракцию. Исследование полученных экстрактов проводили методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим.

В результате проведенного исследования показано, что наиболее полное извлечение достигается при использовании чистого метанола в качестве экстрагента. Степень извлечения составила 96 % после проведения однократной экстракции. Оптимальное время воздействия ультразвука составило 30 минут. Полученные экспериментальные данные планируется использовать для разработки способа определения содержания аралозидов в высушенных корнях аралии маньчжурской, необходимого при оценке качества на всех этапах разработки БАДов на их основе.

[1] Alexander N. Shikov, Olga Pozharnitskaya, Valery G. Makarov. Phytomedicine. 2016. 23. P. 1409-1421.

[2] Соколов С.Я. Фитотерапия и фитофармакология: Рук. для врачей., 2000. 976 с.

[3] Н.И. Гринкевич, Л.Н. Сафронич. Химический анализ лекарственных растений. 1983.175 с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90036.

ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОТАЦИОННОЙ ДЕЭМУЛЬСИФИКАЦИИ ПРИ МИКРОЭКСТРАКЦИОННОМ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ХЛОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Сироткин Р.Г., Крылов В.А., Мосягин П.В., Елипашева Е.В.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

roman_sirotkin94@mail.ru

Хлоруксусные кислоты (моно-, ди- и трихлоруксусная) входят в число наиболее опасных загрязнений питьевой воды. Они являются побочными продуктами дезинфекции воды хлором или гипохлоритом натрия. Прямое ионохроматографическое определение этих веществ в воде осложнено их низким содержанием. Поэтому необходимо применение эффективного концентрирования.

Нами разработана методика жидкофазного микроэкстракционного концентрирования хлоруксусных кислот метил-трет-бутиловым эфиром. Эмульгирование экстрагента осуществляли ультразвуковым облучением. Для устранения сложностей, связанных с анализом органического экстракта методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием, применена замена органической матрицы экстракта на водную путем испарения экстрагента из концентрата при комнатной температуре и растворения сухого остатка в элюенте. Ионохроматографическое определение осуществляли на колонке «Канк-Аст» 4×150 мм в ОН⁻-форме, подавляющая колонка 4×150 мм была заполнена катионитом КУ-2×8 в Н⁺-форме. В работе использовали аминокислотный элюент на основе тирозина (1мМ тирозина / 1мМ КОН, скорость потока 2 мл/мин) и кондуктометрическое детектирование. При выделении экстракта с помощью центрифугирования достигнуты коэффициенты концентрирования от 5 до 8, а пределы обнаружения – $1 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ мг/л.

Впервые для деэмульсификации экстракта применен метод флотации, позволяющий работать с большими объемами водных растворов. Эмульсию, полученную воздействием ультразвукового облучения, переносили в ампулу-экстрактор, позволяющую барботировать воздух из капилляров диаметром 0.2-0.3 мм, находящихся в донной части ампулы. Поток воздуха составлял 1.5 л/мин. Сбор экстракта осуществлялся в капилляре, припаянном в верхней части ампулы. При флотационном извлечении экстракта объем пробы был увеличен до 25 миллилитров. Кроме того, преимуществами разработанного метода деэмульсификации являются экспрессность и возможность автоматизации данной стадии анализа. Это выгодно отличает примененный метод от центрифужного. Значительно возросли коэффициенты концентрирования ди- и трихлоруксусной кислот, они составили соответственно 74 и 35, что в 7-10 раз больше, чем при использовании центрифугирования. Агрегирование фазы экстракта осуществлено за 3 минуты (при использовании центрифуги – 10 минут). Достигнутые пределы обнаружения примесей составили $3 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ мг/л.

КАРТРИДЖ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО РАЗДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ДАЛЬНЕЙШЕЕ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Тихомирова Т.И., Алиярова Г.Р., Нестеренко П.Н.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, г.Москва, Россия, tikhomirova-tatyana@yandex.ru

В последнее время все более пристальное внимание уделяется определению синтетических органических красителей, которые широко используют для обеспечения цвета пищевых продуктов или лекарственных форм. Необходимость контроля за содержанием синтетических красителей связана с их негативным влиянием на организм человека, практически все они небезвредны и обладают разной степенью токсичности (аллергены, канцерогены, мутагены). Поэтому их содержание в пищевых продуктах строго нормировано и требует постоянного контроля. Многокомпонентные смеси красителей анализируют методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Однако, для получения необходимого цветового оттенка продукта обычно применяют смеси двух или трех красителей, реже используют смеси с большим числом компонентов, поэтому определение красителей методом ВЭЖХ для рутинного анализа не всегда оправдано. Более привлекательными в этом случае кажутся стратегии, сочетающие возможность концентрирования, разделения и определения этих аналитов с помощью недорогих и доступных методов химического анализа.

Предложено осуществлять концентрирование и последующее разделение аналитов с помощью картриджа, содержащего кремнезем, химически модифицированный гексадецильными группами, с дальнейшей регистрацией аналитического сигнала спектрофотометрическим методом по собственному поглощению красителей.

Концентрирование красителей Тартразин (ТАР) и Желтый «Солнечный закат» (ЖЗ) проводили из 10 мл водного раствора при рН 1, на картридже, заполненном 0,5 г сорбента при скорости пропускания раствора составляла 4–5 мл/мин. Для последующего разделения сорбированных красителей изучено влияние состава элюента: зависимость от рН, содержание ацетонитрила, концентрация буферного раствора. Установлено, что при рН 3, концентрации KH_2PO_4 2 мМ, содержании ацетонитрила 2,5% полностью элюируется ТАР, при повышении содержания ацетонитрила до 10% элюируется ЖЗ. В этих условиях наблюдается полное количественное разделение красителей, что сделало возможным их индивидуальное спектрофотометрическое определение. В тех же условиях возможно разделять пары ТАР–Понсо-4R и ТАР–Хиноиновый желтый. Градуировочный график зависимости площади хроматографического пика от концентрации красителей линейен в области 2–20 мкг/мл. Предел обнаружения составил 0,15 и 0,11 мкг/мл для ТАР и ЖЗ соответственно. Разработанный метод применен для определения красителей в напитках. Степень извлечения красителей составила 97 %, относительное стандартное отклонение не превышает 10 %.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ № 20-03-00584.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАГНЕТИТА ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ L-КАРНИТИНА

Варнашова К.А., Решетникова И.С., Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Углонова В.З., Юрасов Н.А.

*ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», Саратов,
ShtykovSN@mail.ru, SuminaEG@yandex.ru*

Перспективным вариантом концентрирования и выделения веществ является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), с использованием в качестве сорбента магнитных наночастиц (МНЧ) [1]. Они выполняют две основные функции: сорбционное концентрирование и последующее быстрое отделение сорбента от матрицы, основанное на использовании внешнего магнитного поля.

Целью настоящей работы являлась оценка возможности применения МНЧ, модифицированных бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ), для концентрирования L-карнитина (K_p) с последующим его определением в лекарственных препаратах методом ТСХ.

Магнетит синтезировали в деионизированной воде смешиванием $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (99,8%, Aldrich) с гидроксидом натрия (99,8%, Fluka) по методике [2]. Магнетит стабилизировали и модифицировали катионным поверхностно-активным веществом (ПАВ) – бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Состав и свойства полученных наночастиц характеризовали методами просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, рентген-дифрактометрическим методом и путем измерения ζ -потенциала частиц.

При выборе оптимальных условий сорбции и концентрирования L-карнитина на модифицированных МНЧ изучено влияние pH среды, времени перемешивания в ультразвуковой ванне, содержащей Кр и жидкий сорбент, массы сорбента на степень извлечения L-карнитина (R).

Установлено, что оптимальная величина R достигается в области pH 5,0, времени перемешивания в ультразвуковой ванне 20 мин. и массе сорбента – 2,0 мг. При этом степень сорбции составила 75 %. Последующее количественное определение L-карнитина проводили методом ТСХ на прямой фазе (пластины Сорбфил с полимерной подложкой, Сорбполимер, Россия) в подвижных средах на основе мицеллярных растворов хлорида цетилпиридиния.

Полученные оптимальные условия сорбционного концентрирования L-карнитина в сочетании с ТСХ будут применены для анализа лекарственных препаратов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-03-01029.

1. Beveridge J.S., Stephens J.R., Williams M.E. The use of magnetic nanoparticles in analytical chemistry // Ann. Rev. Anal. Chem. 2011. Vol. 4. P. 251-273.

2. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Герман С.В. и др. Казмирова К.О., Хабибуллин В.Р., Желобицкая Е.А., Штыков С.Н. Сорбционно-флуориметрическое определение энрофлоксацина с применением наночастиц магнетита, модифицированных полиэтиленимином // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, № 1. С. 48-52.

ОПТИМИЗАЦИЯ СПОСОБОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ НЕФТИ ДЛЯ ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОННОГО СОСТАВА

Полосухина М.А., Калякина О.П.

Сибирский Федеральный университет, г.Красноярск, mariua584@gmail.com

Коррозия оборудования в нефтяной промышленности приводит к огромному экономическому и экологическому ущербу. Коррозионная активность нефти колеблется в очень широких пределах, что обусловлено различным содержанием в ней коррозионноактивных примесей: воды, кислорода и кислородсодержащих веществ, солей, сернистых соединений, хлор, его производные и др [1].

Методы определения форм нахождения микроэлементов в нефти основаны на определении индивидуальных соединений, входящих в объект анализа, либо на органическом анализе функциональных групп. Однако классические методы органического анализа при низких содержаниях определяемых соединений не всегда дают надежные результаты. Поэтому разработка комбинированных методов определения форм нахождения микроэлементов, основанных на сочетании селективных химических методов пробоподготовки и высокочувствительных физико-химических методов анализа, является актуальной задачей [2].

На протяжении последних 50-ти лет одним из наиболее значительных явлений, определяющих методологию научного исследования во многих естественных дисциплинах, представляется широкое распространение хроматографических методов разделения и анализа веществ и их смесей [3].

Ионная хроматография имеет обширное практическое приложение. На данном этапе метод растёт и развивается за счёт усовершенствования аппаратуры, её компактности, многофункциональности. Также развитию метода ионной хроматографии способствует создание монолитных колонок, новых неподвижных фаз и, конечно же, использование математического моделирования при поиске условий разделения и идентификации компонентов анализируемых смесей [4].

Список литературы

1. Хайрудинов, И. Р. Получение синтетических нефтей из высоковязких нефтей процессом термического крекинга / И. Р. Хайрудинов, Т. И. Сажина, А. А. Тихонов, Ф. М. Султанов // Нефтегазопереработка : материалы международной научно-практической конференции по нефтегазопереработке, 22-25 апреля, Уфа. – Уфа, 2014. – С. 10-11.
2. Сыркин, А.М. Основы химии нефти и газа / А.М. Сыркин, Э.М. Мовсумзаде. – Уфа: УГНТУ, 2002. – 109 с.
3. Шапошник, В.А. 110 лет открытия хроматографии М.С. Цветом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. №6. С. 741-750.
4. Боровикова С.А., Коломиец Л.Н. Научный отчет о проведении Седьмого Всероссийского Симпозиума «Кинетика и динамика обменных процессов» // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 1.

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ ПРИ АНАЛИЗЕ ВОЗДУХА**Валиева Э.Ф.¹, Сафарова В.И.², Хатмуллина Р.М.²**¹*Башкирский государственный университет 450074, Уфа, ул. Заки Валиди, 32
elmira_valieva_94@mail.ru*²*Государственное бюджетное учреждение Республики Башкортостан
Управление государственного аналитического контроля (ГБУ РБ УГАК)
450104, Уфа, ул. Российская, 21*

Анализ атмосферного воздуха является одной из наиболее сложных и актуальных задач экоаналитической химии. Связано это, в первую очередь, с чрезвычайной динамичностью воздушной среды, в которой постоянно происходят изменения, как состава, так и концентраций загрязняющих примесей. Источниками поступления загрязнений в атмосферу являются природные процессы, выбросы промышленных предприятий, автотранспорт и т.д.

Поскольку атмосферный воздух представляет собой очень подвижную систему, и в нем содержится огромное количество различных органических и неорганических соединений, то предпочтительными методами контроля этой среды являются те, которые позволяют быстро и с высокой точностью определять загрязняющие примеси в широком диапазоне концентраций. К таким методам относятся автоматизированные средства контроля, например, различные газоанализаторы. В зависимости от конкретного назначения и модификации, они позволяют контролировать разные наборы химических веществ – от одного до нескольких и применяться в передвижных и стационарных лабораториях экологического контроля.

Республика Башкортостан является одним из развитых промышленных регионов РФ. Так, нефтяная отрасль в ней представлена полным перечнем технологических процессов: от добычи нефти до получения продуктов ее переработки. В связи с этим республика имеет целый комплекс экологических проблем, характерных для этой отрасли. Загрязнение окружающей среды нефтяными углеводородами и сопутствующими соединениями происходит как при штатном режиме работы предприятий, так и в результате аварийных разливов. Особенностью аварийного загрязнения является экстремальная нагрузка на различные компоненты природной среды. Так, при несанкционированной врезке в продуктопровод произошло загрязнение объектов окружающей среды, в том числе атмосферного воздуха вблизи населенного пункта летучими компонентами газового конденсата. Для контроля атмосферного воздуха использовались передвижные лаборатории, осуществлялся отбор проб для анализа в стационарной лаборатории. В такой ситуации, когда чрезвычайно важным является оперативность получения данных, использование автоматизированных систем анализа имеет значительные преимущества. При этом достоверность получаемых данных также имеет немаловажное значение.

Последующий анализ результатов контроля воздуха с помощью автоматизированных средств измерений и исследований, выполненных с помощью различных физико-химических методов, показал несопоставимость некоторых данных. Например, анализаторы для определения сероводорода показывают «суммарное» содержание собственно сероводорода и серосодержащих органических соединений, в частности меркаптанов, органических сульфидов, обладающих не меньшей токсичностью, чем сероводород. Однако в случае необходимости принятия природоохранных решений, защиты населения от токсического воздействия загрязняющих веществ возможность оперативного получения данных, несомненно, имеет гораздо большее значение.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ / МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С РАЗДЕЛЕНИЕМ НА ПОРИСТОМ ГРАФИТИЗИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ

Сыпалов С.А., Попов М.С., Ульяновский Н.В., Фалёв Д.И., Косяков Д.С., Кожевников А.Ю.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Наб. Северной Двины, д. 17, 163002, г. Архангельск, Россия. E-mail: syurch.one@yandex.ru

Оловоорганические соединения используются в качестве консервантов для древесины, катализаторов, фунгицидов, стабилизаторов поливинилхлорида. Наиболее широкое применение они нашли как компоненты красящих средств, препятствующих обрастанию поверхностей морскими организмами (портовые сооружения, суда, сигнальные буи и т.д.). Ввиду высокой токсичности в 2008 году был введен запрет на использование таких красок, тем не менее актуальной остается задача разработки высокочувствительных и селективных подходов к определению оловоорганических соединений.

Нами предложено сочетание разделения аналитов на неподвижной фазе из пористом графитизированного углерода (Nupercarb) с последующим масс-спектрометрическим детектированием.

Изучено влияние состава подвижной фазы (тип органического растворителя и его доля в элюенте, содержание муравьиной кислоты) на удерживание и разделение хлоридов трибутил- и трифенилолова – наиболее токсичных представителей данного класса соединений. Наилучшие результаты по разделению были достигнуты при элюировании метанолом, содержащим 1% муравьиной кислоты. Общее время анализа при этом составило 5 минут (Рисунок).

Изучена ионизация аналитов в режиме электрораспыления. Методом масс-спектрометрии высокого разрешения установлено,

что наиболее интенсивные сигналы в масс-спектрах дают ионы, образующиеся за счет отщепления хлороводорода и дальнейшего присоединения муравьиной кислоты.

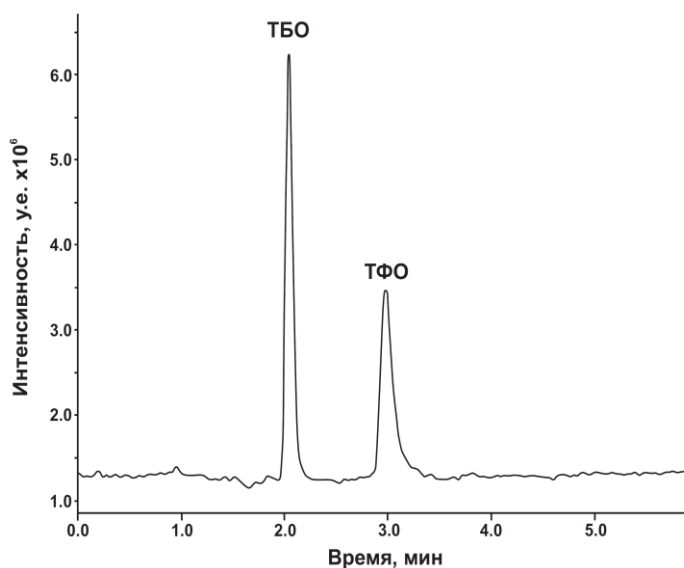


Рисунок. Хроматограмма модельной смеси хлоридов трибутилолова (ТБО) и трифенилолова (ТФО) при разделении на неподвижной фазе Nupercarb. Элюент: метанол, содержащий 1% муравьиной кислоты

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № 0793-2020-0007) и РФФИ (грант № 20-03-00416).

РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННОГО ПОЛИАМИНОСТИРОЛА

Неудачина Л.К., Алифханова Л.М., Петрова Ю.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Ludmila.Neudachina@urfu.ru

Сорбционное разделение и концентрирование ионов благородных металлов во многих случаях является важным этапом пробоподготовки при необходимости их определения в сложных по составу объектах (месторождениях, вторичном сырье, объектах окружающей среды и т.д.). Особое значение при этом приобретают селективные свойства сорбентов. Применение избирательных сорбционных материалов позволяет не только понизить предел обнаружения аналита, но и в значительной степени упростить состав пробы, а, следовательно, использовать для определения более доступные и менее дорогостоящие методы анализа, чем, к примеру, атомно-спектроскопические. Между тем, сорбенты, позволяющие селективно извлекать отдельные ионы благородных металлов в присутствии других весьма немногочисленны и поиск таких материалов до сих пор остается актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена исследованию селективности сорбции хлоридных комплексов ионов благородных металлов (платины (IV), палладия (II) и золота (III)) сорбентами на основе сульфоэтилированных полиаминостиролов.

Охарактеризованы сорбционные свойства материалов на основе сульфоэтилированных полиаминостиролов с различными степенями модифицирования (0.5, 0.7 и 1.0) по отношению к хлоридным комплексам платины (IV), палладия (II) и золота (III), а также некоторым ионам переходных металлов (меди (II) и никеля (II), кобальта (II), кадмия (II) и цинка (II)). Исследованы двух-, трех- и многокомпонентные растворы, содержащие все исследуемые ионы металлов. Показано, что исследуемые сорбенты селективно и количественно извлекают золото (III) и палладий (II) из растворов сложного состава при pH 3-3.5. Сорбция ионов переходных металлов практически полностью подавляется. При этом с увеличением степени сульфоэтилирования сорбентов уменьшается степень извлечения платины (IV), что приводит к возрастанию селективности сорбции золота (III) и палладия (II). Для всех исследованных систем рассчитаны значения коэффициентов селективности сорбции $K_{Au/Me}$ и $K_{Pd/Me}$. Таким образом, установлены закономерности влияния различных факторов (pH, состава раствора, степени модифицирования сорбента) на селективность сорбции хлоридных комплексов ионов благородных металлов. Установлены оптимальные условия десорбции благородных металлов с поверхности сорбентов. Определены параметры динамического концентрирования хлоридных комплексов ионов благородных металлов из растворов сложного состава. На основании сравнения полученных результатов с аналогичными данными для сорбентов на основе хитозана, полиэтиленимина и полиаллиламина проанализировано влияние природы матрицы на селективные свойства сульфоэтилированных аминополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта Аспиранты, № 19-33-90081.

5. СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

АНАЛИТИЧЕСКИЕ СТРАТЕГИИ ГРУППОВОЙ ВЭЖХ-МС ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

Ставрианиди А.Н.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, д.1 стр.3, 119991, Москва, Россия
Email: stavrianidi.andrey@gmail.com*

Хроматографическое разделение и определение нескольких близких по структуре соединений может являться крайне сложной задачей, особенно при отсутствии стандартных образцов большинства из них. Такая проблема часто возникает при анализе природных объектов сложного состава, например растительных экстрактов и пищевых продуктов [1]. Особенно актуальной эта задача становится при поиске новых биоактивных компонентов из числа соединений, входящих в так называемые фитохимические группы компонентов лекарственных растений. Однако рассмотренные в настоящем исследовании приемы и аналитические процедуры, включая способы обработки ВЭЖХ-МС данных применимы для решения аналогичных задач, например, при анализе топлив и масел, синтетических конгенеров, липидных фракций и др.

Масс-спектрометрическое детектирование в ВЭЖХ открыло много новых возможностей, как для одновременной регистрации большего числа пиков, включая неразделенные хроматографически, так и для получения структурной информации о каждом обнаруженном компоненте. Для этого используют как априорные знания о структуре известных и предполагаемых компонентов исследуемого объекта (скрининг предсказанных метаболитов), так и глубокий анализ фрагментации обнаруженных ионов-предшественников (дерепликация по МС/МС данным). С появлением более сложных гибридных масс-спектрометров, в том числе на основе сочетания нескольких квадруполей, ячейки соударений и орбитальной ионной ловушки или времяпролетного масс-анализатора появились новые возможности и режимы проведения измерений. В настоящее время активно применяют ненаправленные методы анализа с помощью сканирования фрагментных ионов всех ионов-предшественников (ВЭЖХ-МС^E). Для выделения интересующих сигналов из «сырых» ВЭЖХ-МС данных используют фильтрацию по наличию диагностических ионов и нейтральных потерь, а также фильтрацию по дефекту массы. Отдельно разработаны и протестированы методы многокомпонентного количественного и полуколичественного ВЭЖХ-УФ-МС анализа, например количественный анализ многокомпонентной системы (КАМС). В работе подробно рассмотрены основные принципы и ограничения вышеперечисленных аналитических процедур и некоторые варианты их комбинаций.

1. H. Wang et al. In-depth profiling, characterization, and comparison of the ginsenosides among three different parts (the root, stem leaf, and flower bud) of *Panax quinquefolius* L. by ultra-high performance liquid chromatography/quadrupole-Orbitrap mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 411 (2019) 7817–7829.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00140) на Московский государственный университет и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90036.

ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ В МОЧЕ ЧЕЛОВЕКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УВЭЖХ-МСВР

Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Азарян А.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар,

catherine_dmitrieva@outlook.com

Стероидные гормоны регулируют различные биологические процессы в организме человека. Среди них выделяют андрогены, эстрогены, прогестины, минералокортикоиды и другие, образующиеся из общего предшественника – холестерина. Учитывая важность данных соединений для функционирования организма, а также возможность их злоупотребления спортсменами, их определение необходимо для многих областей, включая аналитическую токсикологию и допинг контроль.

Для определения стероидных гормонов возможно применение нескольких биологических жидкостей, таких как слюна, кровь и моча. Применение первых двух матриц позволяет оценить концентрации стероидных гормонов в реальном времени, в то время как моча отражает усредненное содержание стероидных гормонов. Преимуществами мочи являются неинвазивность, простота сбора больших объемов образца и отсутствие болевых ощущений.

Традиционно используемые способы определения стероидных гормонов в моче человека с применением жидкость-жидкостной или твердофазной экстракции после реакции деконъюгации метаболитов имеют ряд недостатков включая использование больших объемов токсичных растворителей, сложность и длительность процедур.

Альтернатива данным подходам с учетом критериев зеленой химии была предложена в 2006 г. и получила название дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция. В данном способе используют смесь растворителей – экстрагента и диспергента, которую быстро вводят в анализируемый раствор, что обеспечивает большую поверхность контакта фаз и, как следствие, высокие степени извлечения аналитов.

В нашем случае проведение дисперсионной микроэкстракции проводилось после ферментативного гидролиза с использованием фермента кишечной палочки (*E. Coli*) для декоњугации глюкуронидов. При этом были оптимизированы время и температура гидролиза, требуемые для полного протекания реакции, которые составили 30 минут и 50°C соответственно. Условия дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции оптимизировали при помощи плана Бокса-Бенкена, что позволило получить степени извлечения в диапазоне 70–95% для целевых аналитов (17 α -эстрадиол, эстриол, эстрон, тестостерон, дигидротестостерон, кортизон, кортизол, прогестерон, 11 α -гидропрогестерон). Анализ экстракта проводили с использованием обращенно-фазовой ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим детектированием. В оптимальных условиях значения пределов обнаружения составили 0.25–10 нг/мл.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-43-230004) на научном оборудовании ЦКП «Эколого-аналитический центр» ФГБОУ ВО КубГУ (уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008).

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ НА ЭНАНТИОМОРФНЫХ КРИСТАЛЛАХ

*Гуськов В.Ю., Аллаярова Д.А., Гайнуллина Ю.Ю., Шаяхметова Р.Х.
Башкирский государственный университет, г. Уфа, guscov@mail.ru*

Разделение энантиомеров на всех коммерчески доступных хиральных неподвижных фазах основано на образовании диастереомерных комплексов с оптически активными селекторами при наличии трёхточечного контакта энантиомер-селектор. Все известные оптически активные селекторы обладают асимметрическим атомом углерода. Селективности известных хиральных неподвижных фаз не всегда достаточно для достижения полного разделения. Поэтому актуален поиск хиральных фаз, основанных на иных, кроме центральной, видах хиральности.

В работе исследована возможность создания хиральных неподвижных фаз на основе энантиоморфных кристаллов. Их образуют, в том числе, не имеющие центра хиральности молекулы. Для формирования энантиоморфных кристаллов требуется, чтобы кристаллографическая группа относилась одной из 65 хиральных групп, и при кристаллизации образовывались хиральные конгломераты. Для получения одного вида энантиоморфных кристаллов распространение получил метод созревания Виедмы. С его помощью в работе были получены энантиоморфные кристаллы шестиводного сульфата никеля, цитозина, динитрата аденина и ионола. В качестве неподвижных фаз использовались как чистые кристаллы, так и выращенные на поверхностях различных адсорбентов. Изучение способности полученных кристаллов к хиральному распознаванию и хиральному разделению проводилось в условиях ГХ и нф-ВЭЖХ. Использовались как рацематы галогеналканов и спиртов, так и чистые энантиомеры лимонена. На основании хроматограмм последних были получены изотермы адсорбции. Для подтверждения полученных данных поверхность энантиоморфных кристаллов цитозина и адсорбция на них лимоненов моделировались методами DFT.

Было установлено, что изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на всех, кроме цитозина, кристаллах совпадают в области Генри. В то же время, за пределами области Генри и до достижения монослоя изотермы различаются. В ряде случаев различаются и формы изотерм. Был сделан вывод, что поверхности энантиоморфных кристаллов способны к хиральному распознаванию только при формировании слоя адсорбированных на них молекул энантиомеров. Данный факт был подтверждён компьютерным моделированием.

На основании полученной информации была определена ориентировочная область концентраций, при которых энантиоморфные кристаллы могут проявлять хиральное разделение. Разделение рацематов галогеналканов и спиртов методом ГХ на кристаллах цитозина и шестиводного сульфата никеля показало два плохо разделившихся пика (R не превышает 0.5). Для проверки факта разделения отдельно вводилось такое же количество вещества, максимально близкого к разделяемому рацемату по физико-химическим характеристикам (например, пентанол-1 для пентанола-2). В этом случае наблюдался один хроматографический пик.

При попытке разделения энантиомеров в режиме нф-ВЭЖХ на кристаллах α -NiSO₄·6H₂O на силикагеле было получено полное разделение пентанола-2 в диапазоне концентраций от 10 до 50 мг/мл. Данный факт открывает перспективы применения энантиоморфных кристаллов для препаративного разделения энантиомеров.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 19-73-10079), частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00537).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1-ГИДРОКСИПИРЕНА В МОЧЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Алексеевко А.Н., Меринов А.В., Журба О.М., Шаяхметов С.Ф.

Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований, 665827, 12-а м-он, д.3, Ангарск, alexeeenko85@mail.ru

1-гидроксипирен (1-пиренол) в моче один из характерных представителей класса гидроксильированных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и относится к биологическим маркерам экспозиции данных ПАУ. Ряд методик определения 1-гидроксипирена в моче обязательно включает ферментативный гидролиз, извлечение из биологической пробы, дериватизацию силилирующим агентом. Основными недостатками существующих методик являются высокая продолжительность следующих стадий: ферментативный гидролиз (16 ч), дериватизация (40 мин), а также недостаточная чувствительность при определении 1-гидроксипирена у лиц, не работающих в условиях производства ПАУ, высокие значения относительного стандартного отклонения ($СКО_{отн}$).

Разработана менее продолжительная, более точная и чувствительная методика определения 1-гидроксипирена в моче методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием в диапазоне от 0,1 до 100 нг/мл. Использовали газовый хроматограф 7890А с одноквадрупольным масс-селективным детектором 5975С Agilent Technologies, оснащённый автоматическим пробоотборником 7693 и капиллярной колонкой HP-5MS (30 м, 0.25 мм, 0.25 мкм).

Ферментативный гидролиз β -глюкуронидазой, необходимый для расщепления конъюгированной формы 1-гидроксипирена (в виде глюкуронида) проводили в течение 1 ч. Извлечение аналита из биологической матрицы осуществляли двукратной жидкостно-жидкостной экстракцией гексаном с дальнейшим упариванием экстракта до сухого остатка в токе азота. Оптимальные условия жидкостно-жидкостной экстракции (высаливающий агент: время экстракции: кратность экстракции) устанавливали с помощью математического планирования 3-факторного эксперимента. Сопоставлены два варианта дериватизации 1-гидроксипирена двумя силилирующими агентами БСТФА и МТБСТФА. Установлено, что сухой остаток лучше дериватизировать в силилирующем реагенте N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамиде (БСТФА) в триметилсилиловый эфир при комнатной температуре в течение 5 мин. Высокое точное определение обеспечивалось за счёт использования внутреннего стандарта 1-гидроксипирен-d₉, который вводили в пробы непосредственно перед пробоподготовкой.

$СКО_{отн}$ повторяемости и внутрилабораторной прецизионности составили 4.4% и 6.4% соответственно. Суммарная погрешность не превышает 15%. Методику апробировали на образцах мочи работников алюминиевого производства разных профессий, а также лиц, не занятых в данном производстве.

Работа выполнена в рамках темы 2017031 Госзадания Минобрнауки, № государственной регистрации АААА-А17-117021750013-2.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БИОАКТИВНЫХ ФОРМ ФЛОРОТАННИНОВ

Боголицын К.Г., Овчинников Д.В., Паршина А.Э.

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск, k.bogolitsin@narfu.ru

Флоротаннины – класс высокоактивных природных полимеров полифенольной природы, синтезируемых исключительно бурыми водорослями, содержание которых оценивается в 15-18 % с.в. Потенциальные потребительские свойства данных соединений могут быть связаны с их функциональной природой. Целью данного исследования является выявление структурной и функциональной зависимости биоактивности флоротаннинов. Объект исследования – образцы водорослей *Fucus vesiculosus* (Белое море, о. Б. Соловецкий). Разработана экстракционная схема выделения и последующего фракционирования методом колоночной хроматографии на сорбенте Sephadex LH-20 полифенолов водоросли *F. vesiculosus*. Полученные фракции охарактеризованы методами эксклюзионной хроматографии, ВЭЖХ с УФ и масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-УФ-МС) и масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МС-МАЛДИ). Методом МС-МАЛДИ установлено наличие олигомерных фракций, содержащих до 13 флороглюциновых структурных единиц. Методом ВЭЖХ-УФ-МС выявлены олигомерные соединения в диапазоне масс 374-870 Да (тримеры-октамеры). Проанализирована зависимость антирадикальной активности от группового состава полифенольной фракции: наибольшей активностью обладают соединения с молекулярной массой 8-18 кДа. Дальнейшее увеличение массы приводит к тенденции снижения активности. В биомедицинских исследованиях обнаружены явления агрегации флоротаннинов на эритроцитах, увеличения сорбционной активности эпителиоцитов и стимуляции фагоцитоза. Эти данные свидетельствуют от высокой биоактивности флоротаннинов бурой водоросли *F. vesiculosus*, которая обусловлена их функциональной природой и структурными особенностями, и позволяет предположить возможность использования ее в качестве фармакологических и медицинских препаратов. Исследование выполнено в рамках государственного задания № 0793-2020-0005 при поддержке РФФИ № 18-29-06002.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АМИНОКИСЛОТ В НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЯХ

МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Брыкалов А.В., Шанаева Е.А., Якуба Ю.Ф., Грядских Ю.С., Белик Е.В.

Кубанский государственный агроуниверситет, г. Краснодар

Калмыцкий НИИ сельского хозяйства, г.Элиста

Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства и виноделия

МАН муниципалитета, г.Ставрополь

Ставропольский государственный медицинский университет.

kubbiotech@mail.ru

В настоящее время широко проводятся исследования по совершенствованию методов выделения биологически активных веществ из растительного сырья и для этого применяют различные виды экстракции, в том числе микроволновую и сверхкритическую флюидную экстракцию. Данные исследования приводят к созданию новых высокоэффективных пищевых добавок и лекарственных препаратов с раскрытием новых источников их получения из растительных объектов. Обосновано многолетними исследованиями применение в качестве сырьевого ресурса лекарственных растений с комплексом биологически активных веществ адаптогенного, иммуностимулирующего, противоаллергенного и противоопухолевого действия.

Для аналитического определения биологически активных веществ в растениях применяют различные виды хроматографии, а также капиллярный электрофорез. Данный метод характеризуется масштабируемостью анализа различных объектов, отличается простотой пробоподготовки, за один анализ определяется несколько компонентов с высокой эффективностью, чувствительностью и селективностью.

При проведении исследований использована нами надземная часть растения верблюжья колючка, которое является пастбищным растением в зоне пустынь в Калмыкии. В тоже время данный объект относят к лекарственным растениям с применением в народной медицине и фармации для лечения многих хронических заболеваний.

Вторым растительным объектом для исследования аминокислотного состава были определены плоды экзотического растения личи, произрастающего на острове Мадагаскар, которые содержат большое количество разных витаминов, антиоксидантов, дубильных веществ и сахаров. Полученные из этих растений водно-этанольные экстракты были исследованы для установления их аминокислотного состава с применением системы капиллярного электрофореза «Капель» 103с кварцевым капилляром 75 мкм и эффективной длиной 65 мм. Детектирование осуществлено спектрофотометрическим методом при 254 нм. В растительных экстрактах выявлено по 12 аминокислот, из них в том числе незаменимые — валин, треонин, метионин, лейцин. Из общего содержания аминокислот в верблюжьей колючке преобладают в мг/кг лейцин — 124, серин- 22, метионин -43 и глицин- 13. В составе плодов личи превалируют аминокислоты в мг/ кг такие, как валин- 26, изолейцин -18, пролин -17.

Таким образом, методом капиллярного электрофореза количественно исследован аминокислотный состав верблюжьей колючки и личи, что может служить критерием качества растительного сырья, используемого при создании лекарственных препаратов и эффективных пищевых добавок .

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В АПТЕЧНЫХ ПРЕПАРАТАХ, СОДЕРЖАЩИХ АРТИКАИН, МЕТОДОМ ВЭЖХ

Чернова Р.К., Варыгина О.В., Юрасов Н.А., Чердакова Е.Н.

*ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,
г. Саратов, varigini@mail.ru*

В связи с широким применением местных анестетиков (лидокаин, новокаин, артикаин) возникает потребность их количественного определения. Целью настоящего исследования являлось сравнительное изучение содержания примесей некоторых артикаинсодержащих анестетиков, доступных в России. Объектами исследования выступили препараты ультракаина Д-С различных производителей. Анализируемые препараты, кроме артикаина, содержат в составе эпинефрин (~0,01 мг/мл). За основу методики определения взята работа [1]. Субстанции разбавляли в ходе эксперимента в ~100 раз. Концентрация артикаина гидрохлорида после разбавления составляла около 0,4 мг/мл. Хроматографирование проводили на жидкостном градиентном хроматографе «Стайер» («Аквилон», Россия), в качестве подвижной фазы (ПФ) использовали смесь ацетонитрил:фосфатный буферный раствор с рН 6,9 в соотношении 42:58. Скорость потока ПФ - 1 мл/мин. Детектор спектрофотометрический, длина волны 270 нм. Стоит отметить наличие 2 явно выраженных пиков на хроматограмме, которые соответствуют согласно работе [1] энантиомерам артикаина. Остальные пики относили к примесям.

Содержание примесей рассчитывали как отношение суммы площадей пиков примесей на хроматограмме к сумме площадей всех пиков на хроматограмме испытуемого раствора. Найденное содержание примесей представлено в таблице.

Табл. Сравнительное содержание примесей в исследуемых препаратах

Препарат	Содержание примесей, %
Ультракаин Д-С (Санофи-Авентис, Германия)	0,04
Ультракаин Д-С Форте (Санофи, Франция)	0,65
Ультракаин Д-С Форте (Санофи Делфарм Диксон, Франция)	Не обнаружено

Наибольшее количество примесей содержится в препарате Ультракаин Д-С Форте (Санофи, Франция), промежуточное значение обнаружено в препарате Ультракаин Д-С (Санофи-Авентис, Германия), самое низкое содержание примесей характерно для препарата Ультракаин Д-С Форте (Санофи Делфарм Диксон, Франция). Отличие в чистоте артикаина, входящего в состав исследуемых местных анестетиков, вероятно, является следствием различных технологий, используемых при производстве препаратов анализируемых анестетиков.

Список литературы:

1. Марахова А.И., Журавлева М.А., Панов С.Н., Станишевский Я.М. Сравнение физико-химических свойств анестетиков, содержащих артикаин, применяемых в стоматологии // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. №5. С. 48-53.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ *O*-[(2-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛ)МЕТИЛТИОФОСФОНАТА И ПРОДУКТА ЕГО ДЕСТРУКЦИИ В СМЫВАХ С ПОВЕРХНОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦАХ

Васильева И.А., Савельева Е.И., Самченко Н.А., Ленинский М.А., Каракашев Г.В.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства, Ленинградская обл., Всеволожский район, г.п. Кузьмолловский, e-mail: vasilyevaia@mail.ru

Вещество *O*-изобутил-*S*-[(2-диэтиламино)этил]метилтиофосфонат известно как одно из наиболее токсичных фосфорорганических отравляющих веществ, объединенных названием «вещества группы VX». Несмотря на то, что в рамках реализации программы по уничтожению химического оружия в 2017 году все произведенные запасы VX были уничтожены, до сих пор сохраняется вероятность синтеза ограниченных количеств веществ данной группы для использования при террористических актах и локальных конфликтах. В связи с этим необходимость методического обеспечения для определения VX остается по-прежнему актуальной.

Нормативы безопасного содержания VX (2×10^{-6} мг/дм² для поверхностей и 5×10^{-5} мг/кг для отходов) диктуют применение высокочувствительных методов для достижения необходимых пределов их обнаружения и количественного определения. Для решения этой задачи был выбран метод высокоэффективной жидкостной хроматографии/ тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ/МС-МС), который был принят в качестве основного в разработанной нами методике измерений массовой концентрации *O*-изобутил-*S*-[(2-диэтиламино)этил]метилтиофосфоната и продукта его деструкции *S*-(2-диэтиламиноэтил)метилфосфонотиоата в смывах и твердых образцах (фрагментах строительных конструкций, инженерной инфраструктуры производственных помещений и т.д.).

Измерение основано на внесении в пробу внутреннего стандарта, экстракции пробы органическим растворителем, концентрировании экстракта в токе азота и последующем анализе методом ВЭЖХ-МС/МС в режиме мониторинга заданных реакций (MRM).

Для приготовления растворов аналитов и внутреннего стандарта (параоксона) использовали ГСО 8249-2004 аналога вещества VX, препарат *S*-(2-диэтиламиноэтил)метилфосфонотиоата, раствор параоксона (Paraoxon-ethyl, PESTANAL, Supelco). Вследствие отсутствия реальных проб, содержащих *O*-изобутил-*S*-[(2-диэтиламино)этил]метилтиофосфонат и *S*-(2-диэтиламиноэтил)метилфосфоно-тиоат, для оценки метрологических характеристик методики все экспериментальные работы проводили с использованием проб с добавками аналитов. В качестве модельных объектов использовали различные поверхности (1 дм² для смывов) и твердые образцы (почва, измельченный образец кабеля). В случае обнаружения аналитов в пробе методикой предусмотрено обязательное проведение подтверждающего анализа на приборе высокого разрешения. Диапазон измерений методики составляет: для смывов – от $5 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ мг/дм², для фрагментов строительных конструкций, инженерной инфраструктуры - от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до 25 мг/кг. Методика аттестована в ФБУ «УРАЛТЕСТ» и внесена в ФИФОЕИ под номером ФР.1.31.2020.36539.

ПЕРХЛОРАТ АММОНИЯ КАК КОМПОНЕНТ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ И ВОЗМОЖНОСТИ УНИФИКАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДИК

Голубицкий Г.Б., Алешина А.В., Шохин И.Е.

*ООО «Центр фармацевтической аналитики», г. Москва,
79651174697@yandex.ru*

Качественный состав подвижных фаз (ПФ), используемых в обращенно-фазовой ВЭЖХ, разнообразен. Это относится как к органическому модификатору (ацетонитрил, метанол, тетрагидрофуран и др. растворители), так и к солевой составляющей (фосфаты, ацетаты, формиаты, трифторацетаты и др.).

Хлорная кислота и ее соли высоко растворимы в воде и органических растворителях, прозрачны в жестком ультрафиолете, имеют ион-парные свойства при отсутствии недостатков традиционных ион-парных реагентов, однако в составе ПФ используются относительно редко [1].

Растворы хлорной кислоты и ее солей не агрессивны по отношению к приборам и хроматографическим колонкам: при значениях рН и концентраций, используемых в ВЭЖХ, они не сокращают сроки эксплуатации оборудования и расходных материалов. Более того, эти сроки длиннее по сравнению с фосфатсодержащими растворами, способствующими образованию осадков в хроматографической системе. Это подтверждают как ранее проведенные исследования [1–3], так и результаты новых работ по анализу методом ВЭЖХ многокомпонентных композиций, содержащих дифенгидрамин, леводропропизин, консерванты и продукты разложения лекарственных веществ с использованием ПФ состава ацетонитрил–вода–0,5% раствор перхлората аммония в изократическом или градиентном режимах элюирования.

Основной «недостаток» ПФ, содержащих соли хлорной кислоты – относительно низкая буферная емкость в диапазоне рН 3÷8. Как следствие, при анализе растворов с рН, отличным от рН ПФ на 2–3 и более единиц, могут изменяться времена удерживания и (или) форма пиков. В большинстве случаев таких проблем нетрудно избежать, поэтому слово «недостаток» взято в кавычки.

Полученные результаты подтверждают возможность использования перхлората аммония в составе «универсальной» ПФ для анализа лекарственных препаратов и других органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азарова И.Н., Барам Г.И. Применение перхлората лития в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии аминсоединений / Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 1. С. 65–74.
2. Голубицкий Г.Б., Владимирова Е.В., Островский К.П., Гельперина С.Э. Оптимизация условий анализа рисперидона и продуктов его разложения методом ВЭЖХ / Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 5. С. 772–780.
3. Голубицкий Г.Б., Островский К.П., Гельперина С.Э. Разложение эпозида в водно-органических растворах и разделение продуктов его деструкции методом ВЭЖХ / Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 4. С. 543–553.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ В ГИДРОЛИЗАТАХ БЕЛКОВ

Доме К.В.^{1,2}, Бычков А.Л.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск

²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
domekarina@ya.ru

В настоящее время большой интерес представляют функциональные продукты с повышенной биодоступностью важных питательных веществ. Эти продукты позволяют повысить общий уровень потребления белков, пищевых волокон, витаминов и т. д. [1]. Продукты спортивного, детского и лечебного питания на основе низкомолекулярных олигопептидов и свободных аминокислот используются достаточно широко. Для оптимизации состава пищевых продуктов необходимо применять методы качественного и количественного определения компонентов смеси [2]. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) в режиме градиентного элюирования является многообещающим методом определения свободных аминокислот и полипептидов с низким молекулярным весом [2].

Целями данной работы являются разработка метода хроматографического качественного и количественного определения аминокислот и его адаптация для анализа белков и белоксодержащих продуктов растительной природы.

Семнадцать протеиногенных аминокислот были отобраны в качестве аналитов. Дериватизация - это метод, используемый в химии, который превращает анализируемые молекулы в производные аналогичной структуры. Для идентификации аминокислот с помощью УФ-детекции требуется стадия дериватизации из-за отсутствия хромофорных групп в молекулах аналита. Фенилизотиоцианат является реактивом с высокой реакционной способностью для количественной предколоночной дериватизации аминокислот с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ. Так была разработана методика определения аминокислот в форме фенилтиокарбомойльных производных аминокислот, которые характеризуются большей стабильностью [3].

В ходе работы были подобраны оптимальные условия градиентного элюирования, обеспечивающие удовлетворительное разрешение пиков ($R_s < 0,5$). Получены калибровочные кривые для количественного определения содержания всех анализируемых аналитов.

Разработанная методика качественного и количественного определения была применена к белкам (например, бычий сывороточный альбумин). Белки были гидролизованы соляной кислотой для получения свободных кислот. Количественный состав аминокислот в гидролизатах изменялся в зависимости от времени гидролиза.

В дальнейшем этот метод анализа будет адаптирован для изучения продуктов переработки растительного сырья.

Библиографические ссылки

1. Birch C.S., Bonwick, G.A. Ensuring the future of functional foods // International Journal of Food Science & Technology. 2018. P. 1467–1485.
2. Chaves-Peña P., de la Coba F., Figueroa F. L., Korbee N. Quantitative and Qualitative HPLC Analysis of Mycosporine-Like Amino Acids Extracted in Distilled Water for Cosmetic Uses in Four Rhodophyta // Marine drugs. 2020. V. 18. N. 27. 14 p.
3. Avino, P. High-performance liquid chromatography intercomparative study for amino acid analysis in two tissues by PITC- and OPA- derivatizations / P. Avino, L. Campanella, M. V. Russo // Analytical letters. 2001. V. 34. N. 6. P. 867-882.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ИНДИКАТОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОЛЯРНОСТИ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Бекетов В.И.¹, Зоров Н.Б.¹, Бельков М.В.², Першукевич П.П.², Ланин С.Н.¹

Нестеренко П.Н.¹

¹-Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва,

²-Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

p.nesterenko@phys.chem.msu.ru

К настоящему времени известно большое количество неподвижных фаз (НФ) для газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), отличающихся по своим свойствам, что связано с широким кругом конкретных задач хроматографического анализа и широким спектром свойств разделяемых соединений. Характеристика свойств нанесенных или иммобилизованных жидких НФ, формирующих селективность разделения, представляет собой трудоемкую и сложную задачу. Это связано с тем, что межмолекулярные взаимодействия между растворенным веществом и неподвижной фазой слишком сложны и точность их описания не позволяет осуществлять достоверный прогноз удерживания различных веществ и, соответственно, селективности фаз. Более того иммобилизованные фазы меняют свои характеристики в тонком слое в зависимости от свойств твердого носителя, используемого в качестве подложки, и условий разделения при повышенной температуре. Оновная характеристика НФ заключается в формальном определении полярности модификаторов, а классификация колонок включает полярные, слабополярные и неполярные фазы. Существует проблема понимания изменения характеристик неподвижных фаз в зависимости от толщины слоя, природы твердого носителя, температуры и срока службы или старения. Для решения этой проблемы и характеристики физико-химических свойств таких фаз предложено использовать спектры люминесценции модельных соединений и изменение этих спектров в зависимости от состава и условий использования НФ.

В данной работе приведены первичные результаты по выбору наиболее перспективных флуоресцентных индикаторов, имеющих наиболее выраженные и характеристические изменения спектров флуоресценции в зависимости от полярности органических растворителей, выбор универсальных растворителей для различных неподвижных фаз. Особое внимание уделяется отработке информативной составляющей спектров, включающей установление корреляционных зависимостей количественных параметров флуоресценции выбранных индикаторов от полярности среды, концентрации НФ в растворах, вязкости растворов, а также влияния температуры на изменение спектров флуоресценции. Решение практических задач включает дополнительное изучение свойств неподвижных фаз для ГЖХ, проверку однородности молекул отработке методов анализа их чистоты и разработке методов их очистки.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-53-0025 Bel-а и белорусского гранта БРФФИ-РФФИ № Ф20Р-190.

РАЗДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В УСЛОВИЯХ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Лантев А.Ю., Рожманова Н.Б.

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва
nb.rozhmanova@mail.ru*

Синтетические органические красители находят широкое применение для обеспечения цвета пищевых продуктов или лекарственных форм, так как они более устойчивы и часто дешевле натуральных. Однако, из-за негативного влияния на организм человека их содержание в продуктах должно быть нормировано, и разработка методов контроля содержания красителей в различных объектах приобретает все большее значение. Для контроля за содержанием красителей широко используется высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), но метод ВЭЖХ уступает в экспрессности методу капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ), особенно когда требуется одновременное определение большого количества пищевых красителей. КЗЭ обладает также высокой эффективностью и селективностью.

В КЗЭ на результаты анализа влияет величина ЭОП, которая в свою очередь зависит от концентрации и рН фонового электролита, температуры, значения приложенного напряжения, длины капилляра, поэтому для эффективного разделения смеси синтетических красителей необходим тщательный подбор условий.

Было изучено электрофоретическое поведение красителей с различными кислотными свойствами: Желтого «солнечного заката», Зеленого прочного, Понсо 4R, Амаранта, Хинолинового желтого и Тартразина. Поскольку большинство красителей в анионной форме существуют в щелочной среде, то рН боратных буферных растворов варьировали в диапазоне от 9,3 до 10,5. Наибольшую сложность представляет разделение красителей Амаранта и Понсо 4R, являющихся структурными изомерами. Так, при рН 9,5 эти красители имеют одинаковый заряд и мигрируют в виде общего пика. Увеличение значения рН приводит к изменению порядка миграции этих красителей и улучшению разделения. При рН больше 10 диссоциация фенольной группы молекулы Амаранта протекает в большей степени, чем у Понсо 4R, что позволило при рН 10,5 добиться полного разделения данных красителей. Хинолиновый желтый состоит из смеси моно-, ди- и трисульфированных изомеров хинофталона и в исследуемых условиях мигрирует в виде 4-х пиков.

С ростом концентрации фонового раствора наблюдалось увеличение разрешения пиков Амаранта и Понсо 4R, но при этом происходило увеличение ширины электрофоретических пиков красителей, а также значительно возрастали времена миграции всех красителей вследствие уменьшения скорости электроосмотического потока.

В ходе проведенного исследования были оптимизированы условия разделения изученных красителей: 10 мМ боратный буферный раствор (рН 10,5), кварцевый капилляр с внутренним диаметром 75 мкм и общей/эффективной длиной: 60/50 см, ввод пробы (30 мбар, 10 с), +25 кВ, $\lambda = 215$ нм, $T = 25^\circ\text{C}$. Градуировочные зависимости площади электрофоретического пика от концентрации красителей линейны в диапазоне 1-50 мг/л. Предел обнаружения для Желтого «солнечного заката» и Зеленого прочного составил 0,3 и 0,5 мг/л соответственно. Разработанная методика может быть использована для любой комбинации изученных анионных красителей.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИД-ИОНОВ В СТОЧНОЙ И МОРСКОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Хуторная И.Ю., Соколова Л.И.

*Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток,
khutornaia.iyu@students.dvfu.ru*

Сульфид-ионы обладают высокой токсичностью и агрессивностью, способствуют ухудшению органолептических показателей воды. Сульфид-ионы поступают в воду с отходами предприятий, при сульфатредукции, в результате восстановления веществ при бактериальном разложении или биохимическом окислении органических веществ. Сульфид-ионы в воде определяют фотометрическим, титриметрическим методами и методом ионной хроматографии. Некоторые анионы, содержащиеся в морской, сточной воде и других водных объектах, определяют методом капиллярного электрофореза.

Целью нашей работы являлось исследовать возможность определения сульфид-ионов в морской и сточной воде, методом капиллярного электрофореза. Морская вода является сложной многокомпонентной системой, с высокой концентрацией «солевого фона», сложной матрицей является и сточная вода. В качестве систем, в которых определялось содержание сульфид-ионов являлись морская вода, отобранная в акватории г. Владивостока и сточная вода одного из рыбообрабатывающих предприятий г. Владивостока, как потенциальный источник поступления сульфид-ионов в прибрежные морские воды.

На модельном растворе морской воды подобраны условия определения сульфид-ионов в воде. Показано, что оптимальными условиями определения сульфид-ионов методом капиллярного электрофореза является: длина волны 229 нм; буферный раствор: 24 мМ диэтанолламин с добавлением 2 мМ цетилтриметиламмоний гидроксида. Условия селективны для определения сульфид-ионов в анализируемых объектах. В диапазоне концентраций сульфид-ионов от 50 до 500 мкг/л соблюдается линейная зависимость интенсивности аналитического сигнала от концентрации аналита. Рассчитаны метрологические характеристики методики определения сульфид-ионов в дистиллированной воде методом капиллярного электрофореза: СКО повторяемости 5 %, предел повторяемости 15%, СКО внутрилабораторной прецизионности 13 %, предел внутрилабораторной прецизионности 36 %, показатель правильности 7 %, показатель точности $\Delta_{\text{д}}$ -24 %. Показано, что предлагаемая методика не содержит систематической ошибки.

Методом капиллярного электрофореза определено содержание сульфид-ионов в пробах сточных вод, отобранных на нескольких рыбообрабатывающих предприятиях г. Владивостока. Содержание сульфид-ионов составило от 200 до 300 мкг/дм³. Относительная ошибка определения не превышала 0,8 %. Содержание сульфид-ионов в морской воде – ниже 50 мкг/л.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОСТАРИНА И ЭКДИСТЕРОНА НА СТЕРОИДНЫЙ ПРОФИЛЬ МУЖЧИН И ЖЕНЩИН

**Зорина М.О., Дмитриева Е.В., Азарян А.А. Подольский И.И. ^а,
Мочалова Е.С. ^б, Темердашев А.З. ^в**

^а ООО «Брукер», Российская Федерация, г. Москва,

^б Национальная антидопинговая лаборатория (институт) Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, Москва

^в ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г.Краснодар
e-mail: podolskiy.i.i@gmail.com

Селективные модуляторы андрогенных рецепторов (SARM) относятся к новому поколению допинг-агентов. Несмотря на постоянное пополнение перечня запрещенных соединений, они по-прежнему реализуются на рынке спортивного питания наравне с фитостероидами и другими биологически активными добавками. Принимая во внимание тот факт, что для большинства из них не закончен полный цикл клинических испытаний, достаточно сложно предположить последствия их употребления как в краткосрочной, так и в долгосрочной перспективе.

На сегодняшний день известен ряд работ, посвященных определению ряда SARM и их метаболитов в биологических жидкостях человека. Остарин и андарин относятся к одним из первых коммерчески доступных и наиболее изученных представителей этого класса соединений. Согласно последнему доступному отчету Всемирного Антидопингового Агентства (ВАДА) за 2018 год, количество выявляемых случаев употребления SARM ежегодно растет, из них более 58% положительных проб приходится именно на обнаружение остарина и его метаболитов.

Очевидно, что влияние одних и тех же препаратов, стимулирующих или подавляющих выработку гормонов, может существенно отличаться у мужчин и женщин. Оценка этих изменений возможна только при наличии репрезентативной выборки и использовании базовых критериев, основанных на популяционных исследованиях. Работы подобного масштаба ранее проводились ВАДА в рамках развития направления, посвященного изучению стероидного профиля человека, а также установлению границ нормального содержания стероидов в биологических жидкостях человека.

Целью данного исследования являлось хромато-масс-спектрометрическое определение андрогенных анаболических стероидов в моче с целью установления влияния употребления остарина и экдистерина на стероидный профиль человека с применением статистических методов анализа и введения более жестких критериев содержания андрогенных стероидов с целью косвенного установления факта их употребления.

Исследования проводили в рамках выполнения проекта Минобрнауки РФ (проект FZEN-2020-0022) и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-43-230004 р_а), с участием специалистов ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета уникальный идентификатор центра RFMEFI59317X0008.

LVSS-КЗЭ-УФ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕОФИЛЛИНА В ЧАЕ

Тищенко Е.А., Цюпко Т.Г., Коробко М.М., Гуцаева К.С., Махницкая И.Э.

Кубанский государственный университет,

г. Краснодар, E-mail: ekaterina-pydyk@mail.ru

Теofilлин (ТФ) является биологически активным веществом, содержащимся в различных продуктах растительного происхождения. Содержание ТФ в чае незначительно, поэтому вклад этого минорного компонента в биологическую ценность продукта может быть не столь велик, как, например, кофеина – основного алкалоида чая. Однако содержание ТФ в этом продукте зависит от различных факторов: места и условий произрастания чайного растения, технологических особенностей производства продукта. Известно также, что ТФ найден в почке и первом листе чайной ветки, в то время как в более старых листьях этот алкалоид не был обнаружен. Таким образом, определение ТФ может играть важную роль для оценки качества чая.

Среди методов определения алкалоидов в чае широко применяются высокоэффективная жидкостная хроматография, мицеллярная электрокинетическая хроматография и капиллярный электрофорез (КЭ). Применение наиболее распространенного в методе КЭ УФ-детектирования не всегда позволяет проводить определение минорных компонентов вследствие низкой концентрационной чувствительности детектора. Для решения этой проблемы в методе КЭ широко применяются процедуры *on-line* концентрирования аналитов непосредственно в капилляре перед их детектированием.

Целью данной работы является оценка возможности *on-line* концентрирования и определение теofilлина в чае методом КЗЭ-УФ с применением стэкинга.

Определение ТФ в чае проводили методом капиллярного зонного электрофореза с УФ-детектированием (система Agilent^{3D} CE G1600A) в среде боратного буферного раствора. Изучено влияние рН, концентрации фонового электролита и напряжения в системе на параметры электрофоретического разделения аналита. Показано, что в оптимальных условиях КЗЭ-УФ определения ТФ в чае обнаружить не удалось. Для повышения чувствительности его определения выбран капилляр с уширенной световой частью, а также применена процедура *on-line* концентрирования аналита непосредственно в капилляре перед детектированием (стэкинг с большим объемом образца и обращением полярности – LVSS). Оптимизированы условия стэкинга (время ввода пробы, напряжение и время обращения полярности). Выявлено, что максимальное концентрирование ТФ достигается при времени ввода 200 секунд, при этом фактор концентрирования аналита составил 90. Показано, что проведение стэкинга приводит к получению сигнала, достаточного для определения ТФ в чае. Проанализированы образцы черного чая, содержание в них теofilлина в среднем составляет 0,2 мг/г, что сопоставимо с литературными данными.

Таким образом, LVSS-КЗЭ-УФ является эффективным методом определения минорного компонента теofilлина в чае без проведения сложной и длительной пробоподготовки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант r_a 1943230010.

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ 1,4-БУТАНДИСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРИМЕСЕЙ ХЛОРИД- И СУЛЬФАТ-ИОНОВ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Фатыхова С.А., Шабуня П.С.

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Беларусь e-mail: iboh_lfhi@rambler.ru

При производстве лекарственного средства на основе S-аденозил-L-метионин 1,4-бутандисульфоната необходимо контролировать содержание 1,4-бутандисульфоновой кислоты (1,4-БДСК), а также примесей хлорида и сульфата, предельное содержание которых в субстанции не должно превышать 0,1 и 1%, соответственно. Традиционно ионные компоненты анализируются методом ионной хроматографии. В нашей работе для этих целей была применена система капиллярного электрофореза с диодной матрицей Agilent 3DCE G1600AX. Использовали немодифицированные кварцевые капилляры с внутренним диаметром 50 мкм и эффективной длиной 56 и 104 см. Фоновый электролит – готовый буферный раствор Agilent для анализа неорганических анионов; напряжение -30 кВольт; термостатирование капилляра при +20°C. Детектирование при $\lambda = 350$ нм с опорной длиной волны 245 нм. Ввод пробы – гидродинамический при давлении 50 мБар в течение 4 сек с последующим «додавливанием» в течение 4 сек при таком же давлении. Перед каждым анализом капилляр промывали рабочим буфером 3 минуты гидродинамически и 3 минуты при напряжении -25 кВ. Замена фонового электролита через 1 час работы. Чтобы обеспечить необходимое разделение пиков сульфата и хлорида, первоначально в анализе был использован капилляр с эффективной длиной 104 см. Но на капилляре такой длины время удерживания 1,4-БДСК составляло более 30 минут. Так как для контроля примесей и количественного содержания 1,4-БДСК использовались растворы с разной концентрацией основного вещества, то для экономии времени определение 1,4-БДСК было выполнено на более коротком капилляре (56 см), где ее время удерживания составляло около 8 минут. При анализе растворов субстанции было отмечено появление системных пиков, один из которых имел схожее время удерживания с 1,4-БДСК. Проблему системных пиков удалось преодолеть, используя для приготовления испытуемых растворов 20%-ный раствор метанола в деионизованной воде и дополнительное «додавливание» при введении пробы [1]. Применение внутреннего стандарта (нитрат калия) и использование относительных времена удерживания и площадей пиков позволило решить проблему дрейфа времен удерживания и площадей аналитов по мере истощения фонового буфера. Обе методики были валидированы и были предложены для контроля качества субстанции и готовой лекарственной формы.

1. Sursyakova V.V. et al // Journal of analytical chemistry. – 2012. – Vol.67, № 9. – P.783-789

СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАЗРЕШЕНИЯ СМЕСИ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В РЕЖИМЕ МНОГОКОЛОНОЧНОГО ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ ПРИ ИЗОКРАТИЧЕСКОЙ НФ ВЭЖХ

Филимонов В.Н., Денисова Л.В.

Институт РХТУ имени Д.И.Менделеева, г.Новомосковск,

E-mail: vladfilimonov2012@yandex.ru

В работе изучены хроматографические системы разделения смеси синтетических жирорастворимых витаминов (А-ацетат, Е-ацетат, D₂, К₃) в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ (НФ ВЭЖХ). Исследования проводились на жидкостном хроматографе фирмы «Цвет» с УФ-детектором ($\lambda = 254$ нм) при элюировании бинарными подвижными фазами (гексан с добавками изопропилового спирта, хлороформа, метилхлорида, диэтилового эфира) через стальные колонки (20 × 4,6 см и 10 × 4,6 см), упакованные полярными сорбентами различной природы: Силасорб-600, Силасорб-амин, Силасорб-нитрил.

Полученный массив экспериментальных данных, обработанный методами корреляционного анализа, показал, что в рассмотренных хроматографических системах фиксируется разделение отдельных комбинаций витаминов. Эффективное хроматографирование пробы с полным набором жирорастворимых витаминов, значительно различающихся по полярности, достигается при изократическом элюировании анализа бинарной подвижной фазой «гексан-изопропиловый спирт» на, соединенных последовательно и подключаемых поочередно в процессе разделения, колонках с изученными сорбентами. Предлагаемая техника хроматографирования обеспечивает разрешение инжектируемой пробы витаминов с $R_s \geq 1$.

Проведенные исследования расширяют диапазон возможностей изократической нормально-фазовой ВЭЖХ для разделения многокомпонентной смеси веществ, значительно различающихся по полярности. Результаты работы иллюстрируют успешное решение хроматографической задачи, в решении которой ранее доминировал градиентный режим элюирования. Рекомендуются схемы выбора условий разделения в режиме изократической НФ ВЭЖХ проб с различным сочетанием витаминов.

Вариант хроматографирования анализа с переключением колонок опробован при разработке методик контроля содержания жирорастворимых витаминов в многокомпонентных рецептурах, выпускаемых микробиологической промышленностью.

СУММАРНОЕ И РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ α - И β - НАФТОЛОВ МЕТОДАМИ ВЭЖХ И ЦВЕТОМЕТРИИ

Такиханова Э.И., Юрасов Н.А., Доронин С.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н.Г.

Чернышевского», Институт химии, 410012, г. Саратов, Астраханская, 83, корпус I, Саратов,

E-mail: musja2525@mail.ru

Фенолы – обширный класс соединений, имеющий широкий спектр применения. Они известны как биологически активные вещества, которые входят в состав большого числа растений, твердых и жидких продуктов; применяются в промышленности, сельском хозяйстве и, как правило, являются токсикантами и загрязнителями объектов окружающей среды. Определение как суммарного их содержания на уровне долей ПДК, так и раздельное определение, например, изомерных фенолов или фенолов с близкими свойствами, является актуальной аналитической задачей. Для решения указанных задач применяют хроматографические, люминесцентные, электрохимические, спектрофотометрические методы и капиллярный электрофорез.

Для суммарного и раздельного определения α - и β -нафтолов предложен метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Применяли ВЭЖХ-систему "Стайер" ("Аквилон", Россия) со спектрофотометрическим детектированием (модель детектора "UVV-104", длина волны 265 нм). Марка хроматографической колонки: "Phenomenex" Luna 5u C18(2), длина 150 мм, диаметр 4,6 мм, размер частиц сорбента 5 мкм. В качестве подвижной фазы (ПФ) использовали смесь ацетонитрил (марка HPLC-grade, 99,99% чистоты) - деионизированная вода. Установлено, что наилучшие характеристики как для суммарного, так и раздельного определения α - и β -нафтолов достигаются при объемном соотношении указанных растворителей 1 : 1 при скорости потока ПФ - 0,8 мл/мин. Среднее время выхода из хроматографической колонки для α - и β -нафтолов (объем вводимой в инжектор пробы 20 мкл) составило 7,9 и 6,9 мин соответственно, что практически свидетельствует о полном разделении изомерных нафтолов методом ВЭЖХ в указанных условиях. Диапазон определяемых концентраций для исследуемых аналитов составил ($5,6 \cdot 10^{-6}$ - $5,6 \cdot 10^{-5}$) г/мл или ($3,9 \cdot 10^{-8}$ - $3,9 \cdot 10^{-7}$) моль/л соответственно.

В качестве альтернативного способа для суммарного и раздельного определения α - и β - нафтолов предложен мицеллярно-экстракционный вариант их предварительного концентрирования, основанный на методологии экстракции в "точке помутнения" (СР-экстракция). Последняя применима для концентрирования аналитов как неорганической, так и органической природы с высокими значениями коэффициентов извлечения. Мицеллярной СР-экстракции предшествовала стадия получения дериватизатов аналитов (интенсивно окрашенных азосоединений), полученных реакцией α - и β -нафтолов с диазотированным 4-нитроанилином. Интенсивность окраски полученных мицеллярных фаз регистрировали цифровым фотоаппаратом высокого разрешения. Для суммарного и раздельного определения содержания α - и β - нафтолов применяли как цветометрические (R, G, B-каналы), так и геометрические (площадь и периметр) параметры профилей лепестковых диаграмм.

Показано, что СР-концентрирование дериватизатов α - и β -нафтолов простыми и комбинированными системами на основе неионных ПАВ, позволяет раздельное их определение в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ М. Предложенный способ является экспрессным, экономически и экологически выгодным, по сравнению с методом ВЭЖХ, т.к. не требует применения летучих и токсичных растворителей.

6. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ, МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И ХЕМОМЕТРИКА В ХРОМАТОГРАФИИ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ В ПРОБЛЕМЕ ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ АНАЛИЗА

Долгоносов А.М.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН,
Москва, E-mail: amdolgo@mail.ru*

Хроматографические процессы отличаются высокими требованиями к составу подвижной и неподвижной фаз и к точности осуществления сложных режимов разделения многокомпонентных смесей. Однако выбор фаз и режимов обычно носит случайный характер и не всегда приводит к оптимальным параметрам. Современная теория динамики сорбции в сочетании с результатами физико-химического описания селективности и кинетики сорбции позволяют сделать этот выбор осмысленным и качественно более совершенным. Особенно удобны программные продукты, разработанные на базе математического моделирования хроматографических процессов с учетом их специфики и особенностей, которые позволяют проводить математические эксперименты и осуществлять поиск оптимальных условий и принципиально новых режимов разделения.

В сообщении, содержащем результаты оригинальных исследований, проведенных в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, рассматриваются следующие вопросы:

- выбор неподвижных фаз по кинетическим свойствам и по селективности;
- метод классификации неподвижных фаз по полярности и гидрофильности;
- выбор подвижных фаз и режимов с учетом нового подхода к описанию удерживания в ВЭЖХ;
- метод динамической карты хроматографической системы на примере ионной хроматографии;
- разработка сложных градиентных режимов с применением математического эксперимента, резко снижающих время анализа заданного качества.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-03-00382а).

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ

Занозин И.Ю.¹, Занозина И.И.^{1,2}

¹АО «СвНИИ НП», г.Новокуйбышевск, ²СамГТУ, г.Самара
zanozinai@mail.ru

Хроматография как метод исследования и оценки качества нефти и продуктов ее переработки широко применяется в лабораторной практике как при входном контроле нефтяного сырья, мониторинге стабильности технологических процессов нефтепереработки, так и на стадии паспортизации товарной продукции при «выходе» на внутренний и внешний рынки.

Необходимо подчеркнуть, что процедуры проведения лабораторного хроматографического анализа должны быть стандартизованы в виде ГОСТ/ГОСТ Р или легитимных переводов методик зарубежных систем тестирования (ASTM D/IP/UOP и др.). Допускается применение «стандартов предприятия» (СТП) с указанием метрологических характеристик методик измерений (МИ), поскольку ряд ГОСТов морально устарели и требуется их актуализация. Например, в первую очередь это касается ГОСТ 13379-82 «Нефть. Определение углеводородов C₁-C₆ методом газовой хроматографии», по результатам которого оценивается *потенциальное содержание* сырья установок изомеризации для получения высокооктанового компонента автомобильного и авиационного бензина, и методическое/аппаратурное оформление должно отвечать современным требованиям к аналитическому контролю.

В настоящем докладе сформулируем подходы/принципы «классификации» многообразия хроматографических методик измерения, имеющихся в арсенале лабораторий нефтеперерабатывающих предприятий, предприятий нефтепродуктообеспечения, в научно-исследовательских институтах и испытательных центрах (далее - лаборатории), относительно: а) объектов испытания/исследования; б) видов хроматографии; в) вариантов интерпретации хроматографической информации, включая приемы хемометрики, и т.д.

Поскольку речь идет о настоящем и перспективном хроматографическом анализе (ХА) в нефтепереработке и нефтехимии, обратимся к аспекту приборного обеспечения лабораторий в рамках реализации отраслевых программ импортозамещения. Методология комплексного подхода в исследовании нефти, нефтепродуктов, масел и рабочих жидкостей находит продолжение: сочетание фракционирования нефти на лабораторных аппаратах и установках со стадией «расшифровки» газов, получаемых при разгонке, с применением портативных газовых хроматографов.

Отдельно следует коснуться вопросов: *отбора проб*, от квалифицированного проведения которого в значительной степени зависит результат ХА; *обеспечения устройствами* для отбора проб различных матриц по всей цепочке технологических процессов нефтепереработки и *пробоотборниками* (товарными).

Совокупность рассматриваемых положений, прослеживаемость задач и решений текущих и перспективных при взаимодействии с приборостроителями позволят оптимизировать систему лабораторного хроматографического анализа, изначально в нефтепереработке и нефтехимии, далее, *как лучшие практики* - в других отраслях промышленности и науке.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТАДААННЫЕ О ЖИРНОКИСЛОТНОМ И АМИНОКИСЛОТНОМ СОСТАВЕ В ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОДУКЦИИ ЖИВОТНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Рудаков О.Б.,¹ Рудакова Л.В.,² Букша М.С.²

¹Воронежский государственный технический университет, robi57@mail.ru

²Воронежский государственный медицинский университет

Как известно, жирнокислотный и аминокислотный состав сельскохозяйственного сырья натурального происхождения может варьировать в достаточно широких интервалах. Для животного сырья эти составы зависят от вида и породы скота, от частей организма, от условий содержания, состава кормов, возраста, пола и других факторов, которые можно разбить на генотипические и фенотипические. Аналогично, химический состав жиров и белков растительного происхождения зависит от вида и сорта растения, от частей растения, от условий и срока созревания и т.п. Анализ собственных и взятых из научных публикаций и справочной литературы хроматографических баз данных по жирнокислотному составу животных жиров и растительных масел, грудного и животного молока, жидкостнохроматографических данных по аминокислотному составу белков молока, мяса животных и белка растительного происхождения выявил наличие специфических биохимических корреляций, наблюдаемых при изменении жирнокислотного и аминокислотного состава продукции в зависимости от происхождения. Т.е. соотношения между жирными кислотами и между аминокислотами в природном сырье меняются зачастую не произвольно, а подчиняются определенным закономерностям, обусловленным биохимическими процессами. Это могут быть прямые и обратные корреляции с разной степенью значимости, от $R > 0,5$ до $R > 0,95$. Выявить наличие значимых корреляций позволяет корреляционный анализ больших массивов данных, используя матрицы парных корреляций в пакетах прикладных статистических программ, например, пакете Statistica, разработанном компанией StatSoft. Статистический анализ показал, что добавка в натуральный продукт того или иного количества компонентов другого продукта зачастую приводит к нарушению наиболее значимых корреляций. Проверка соответствия корреляциям повышает надежность контроля качества продукции и выявления фальсификатов. С другой стороны анализ литературных данных выявил случаи публикации недостоверных или ошибочных данных, которые не укладывались ни в установленные диапазоны вариаций составов, ни в установленные природные тренды изменения этих составов [1-5].

Литература

1. Рудаков О.Б., Полянский К.К. Природная изменчивость жирнокислотного состава пальмового масла // Переработка молока, 2018, №4, с. 50-51.
2. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Букша М.С. Жирные кислоты грудного молока // Переработка молока, 2018, №9, с. 46-48.
3. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Букша М.С. Фенотипическая изменчивость жирнокислотного состава грудного молока // Сорбционные и хроматографические процессы, 2019, т. 19, №1. С. 8-22.
4. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Букша М.С. Генотипическая изменчивость аминокислотного состава белков животного и растительного происхождения // Сорбционные и хроматографические процессы, 2020, №1, с. 8-21.
5. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Аминокислотный анализ белков мяса // Мясные технологии, 2020, №2, с. 29-35.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРКЕРОВ ПРИМЕНЕНИЯ БОЕВЫХ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В КРЕСС-САЛАТЕ, ИСПОЛЬЗУЕМОМ В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛЬНОГО РАСТЕНИЯ

***Байгильдиев Т.М., Вокуев М.Ф., Сарвин Б.А., Браун А.В., Байгильдиева Д.И.,
Рыбальченко И.В., Родин И.А.***

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, timurbaychem@gmail.com

В настоящее время существует реальная угроза применения боевых отравляющих веществ (БОВ) в ходе террористических атак и военных столкновений. Из-за высокой летальности и быстрой дезорганизации личного состава военных подразделений наиболее часто применяются нервно-паралитические отравляющие вещества (НПОВ) и кожно-нарывные отравляющие вещества (КНОВ). Эти сильно ядовитые вещества при попадании в окружающую среду гидролизуются до характерных маркерных соединений. Анализ объектов окружающей среды позволяет установить факт предполагаемого применения БОВ и выявить их тип. Однако пробы воды и почвы не всегда надежны для проведения ретроспективного анализа. Маркеры НПОВ и КНОВ со временем могут быть вымыты с места применения грунтовыми водами или атмосферными осадками.

Данное исследование показывает потенциал использования растений в качестве удобного материала для ретроспективного анализа. Для этой цели в качестве модельного растения был выбран садовый кресс-салат (*Lepidium sativum*), так как его можно легко и быстро вырастить гидропоническим способом. Растения были выращены в среде метилфосфоновой кислоты и алкилметилфосфоновых кислот [1] (маркеры фосфорорганических НПОВ); бис(2-гидроксиэтил)сульфида, бис(2-гидроксиэтил)дисульфида, бис(2-гидроксиэтилтио)метана, бис(2-гидроксиэтилтиометил)эфира (маркеры сернистого иприта); бис(2-N,N-диэтиламиноэтил)дисульфида и триэтанолamina (маркеры азотистого иприта) для изучения их дальнейшего накопления. Применяли эффективный и быстрый метод гомогенизации с последующим ультразвуковым экстрагированием. Полученные экстракты анализировали при помощи специально разработанного и апробированного ВЭЖХ-МС/МС подхода. Разделение гидрофильных маркеров проводили на обращенно-фазовой колонке с полярным эндкеппингом. Чувствительное масс-спектрометрическое детектирование осуществляли в режиме мониторинга выбранных реакций. В результате исследований было установлено, что после прекращения поступления маркеров БОВ растения могут сохранять и концентрировать эти маркеры не менее 5 недель, обеспечивая высокую ретроспективность анализа. Полученные результаты указывают на перспективность использования растений в качестве дополнительных объектов анализа при расследовании инцидентов, связанных с применением БОВ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20068 мол_a_вед

[1] Sarvin B., Himmelsbach M., Baygildiev T. et al. Nerve agent markers screening after accumulation in garden cress (*Lepidium sativum*) used as a model plant object // *J. Chrom. A.* 1597 (2019) 214-219.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ГХ×ГХ-МС-МС С ПРИМЕНЕНИЕМ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Шолохова А.Ю., Матюшин Д.Д., Буряк А.К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, к. 4.
shonastya@yandex.ru*

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) является чрезвычайно токсичным веществом, используемым в качестве горючего в ракетно-космической отрасли. Отходы, содержащие НДМГ при длительном хранении и при возможном контакте с кислородом воздуха, образуют сложную смесь продуктов трансформации. НДМГ загрязняет окружающую на всех этапах эксплуатации ракетной техники, особенно при падении отделяемых частей ракеты-носителя.

Хроматография и масс-спектрометрия обычно используются для определения НДМГ и продуктов его трансформации. В работе применен метод двумерной газовой хроматографии (ГХ×ГХ-МС) для идентификации продуктов трансформации НДМГ, в том числе неизвестных. В газовой хроматографии предварительная идентификация и отнесение соединения к одному из классов осуществляется с помощью поиска по базе данных, содержащей хроматографические и масс-спектрометрические данные. ГХ×ГХ позволяет относить пик к определенному классу по его положению на двумерной хроматограмме и получать информацию о величине удерживания вещества на двух разных неподвижных фазах.

Однако поиск по базе данных в ряде случаев приводит к неверной структуре, даже если определяемое соединение содержится в базе данных. В работе предложен алгоритм поиска по базе данных масс-спектров NIST с использованием глубокой сверточной нейронной сети, позволяющий сократить долю неверных идентификаций, а также выбран оптимальный способ учета индекса удерживания при поиске по библиотеке.

Таким образом, в работе проведен комплексный анализ продуктов трансформации НДМГ сочетанием методов газовой хроматографии, масс-спектрометрии с методами машинного обучения.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 18-08-01224.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ НАНЕСЕНИЯ ХИРАЛЬНЫХ КОНГЛОМЕРАТОВ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ НА ВНУТРЕНнюю ПОВЕРХНОСТЬ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

Тимофеева Д.В., Гильмиярова Л.Р., Гайнуллина Ю.Ю.

Башкирский государственный университет, г.Уфа

Химический факультет

Способность разделять димерные смеси с близкими молекулярными массами, использование небольших объемов пробы, уменьшение длительности анализа посредством малых времен удерживания веществ – являются огромным вкладом капиллярных колонок в хроматографии.

Для формирования структур, способных к самосборке, использовалась капиллярная колонка марки (FS Undeactivated) с партийным номером (Part No: 160-2530-5), производитель USA (США). В качестве неподвижной фазы использовалась циануровая кислота.

Одной из сложнейших задач нашей работы являлось создание “Переходника” для капиллярной колонки диаметром 0,530 мм и длиной 5 м. Задача которого заключалась, в равномерном нанесении конгломератов циануровой кислоты на внутреннюю поверхность капиллярной колонки. “Переходник” подсоединяли к капиллярной колонке через полимерную трубку вакуумного мембранного насоса LABOPORT KNF N 86 KN.18 для удаления раствора с внутренней части колонки с сохранением модификатора на ее стенках. Модификатор наносился на внутреннюю часть колонки путем распыления его из раствора, приготовленного заранее по известной методике.

Полученные таким образом образцы капиллярной колонки (исходный и модифицированный раствором ЦК) были направлены в ФАНО Институт проблем сверхпластичности металлов РАН. Посредством метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) на исследуемые образцы предварительно было нанесено токопроводящее покрытие в виде пленки металла. При помощи микроскопа Tescan Mira 3 LMN обнаружено, что в случае образца непромытой раствором ЦК колонки излом по виду представляет собой аморфный материал (рис.1.).

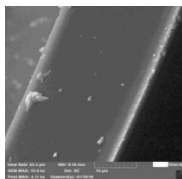


Рисунок 1. Исходный образец капиллярной колонки под микроскопом Tescan Mira 3 LMN

Во втором образце, где на внутренняя часть капиллярной колонки были нанесены конгломераты циануровой кислоты (рис.2), излом отличается тем, что в нем присутствует многоступенчатый скол, который характерен для хрупкого разрушения поликристаллического материала.

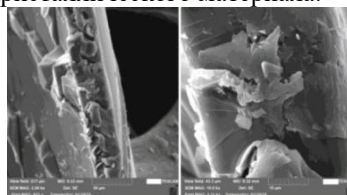


Рисунок 2. Модифицированный образец капиллярной колонки под микроскопом Tescan Mira 3 LMN

Таким образом, показано, что во втором образце в результате диффузионных процессов произошло взаимодействие циануровой кислоты и материала капилляра, в результате чего аморфная структура материала капилляра перешла в поликристаллическое состояние. Толщина разрезов колонки с двух концов – одинаковая. Исходя из полученных данных, можно судить о равномерном нанесении супраструктуры циануровой кислоты на внутреннюю поверхность кварцевой капиллярной колонки. В дальнейшем, полученная капиллярная колонка будет исследована на проявление способности энантиоселективности по отношению к оптически активным веществам.

Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10079).

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА АНАЛИЗИРУЕМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Шипко М.Н.¹, Сибирев А.Л.², Степович М.А.³

¹Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
Иваново, michael-1946@mail.ru

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, alsibirev@mail.ru

³Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского,
Калуга, m.stepovich@rambler.ru

Проведён анализ возможностей использования газоразрядной визуализации (ГРВ) для качественного анализа жидкой смеси и/или количественного определения отдельных компонентов смеси. Для решения таких задач были изучены ориентационные эффекты, обусловленные каналированием низкоэнергетических (9 кэВ) электронов в водных растворах [1-3]. Исследования выполнены в серийной камере ГРВ. Объектами исследования являлись водные растворы поверхностно-активного вещества (ПАВ) – цетилтриметиламмония бромистого $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]Br$ различной концентрации [1, 2] и компоненты крови: плазма, тромбоциты и эритроциты [3]. Установлено, что изменение позиционного порядка в расположении мицелл ПАВ и компонентов крови сопровождается изменением энергетического и углового распределения электронов, проходящих через раствор, что позволяет использовать процесс каналирования и последующей ГРВ для изучения состояния биологических жидкостей.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), РФФИ и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

1. Shipko M.N., Stepovich M.A., Maslennikova O.M., Sibirev A.L., Smirnova A.I., Usol'tseva N.V. Possible use of low-energy electrons for structure studying of dilute solutions of surface-active substances // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2019. – Т. 19, № 2. – С. 25-30. http://nano.ivanovo.ac.ru/journal/articles/49685article_2019_19_2_25-30.pdf
2. Степович М.А., Шипко М.Н., Сибирев А.Л., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. Особенности полевой эмиссии электронов при изменении позиционного порядка в коллоидных растворах цетилтриметиламмония бромистого // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исследован. – 2019. – № 12. – С. 88-93.
3. Stepovich M.A., Maslennikova O.M., Shipko M.N., Sibirev A.L. and Chrishtop V.V. The Use of Gas Discharge Visualization for Identifying Structured Peculiarities of Blood Components: Plasma, Platelets, and Erythrocytes // Journal of Cardiology and Cardiovascular Therapy. – March 2018. – Vol. 9, Issue 4. – P. 555770. <https://juniperpublishers.com/jocct/JOCCT.MS.ID.555770.php>

ВАЛИДАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО НЕНАПРАВЛЕННОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ

Плющенко И.В., Родин И.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Россия, Москва, ГСП-1, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, plyushchenko.ivan@gmail.com

Ненаправленное хроматомасс-спектрометрическое профилирование применяют в задачах классификации объектов сложного состава в разнообразных областях. Получаемые результаты, представляют собой данные высокой размерности, обрабатываемые специальным программным обеспечением и требуют тщательной проверки и валидации.

Предложен алгоритм получения результатов исследования, включающий в себя:

- интегрирование и выравнивание по времени хроматографических пиков,
- коррекцию сигнала детектора и устранение нежелательной дисперсии в данных,
- последовательность одномерного и многомерного статистического анализа с автоматическим отбором переменных,
- визуализацию данных методами иерархической кластеризации и анализом главных компонент,
- валидацию всего алгоритма на независимом наборе данных.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) (№ гранта: Аспиранты 19-33-90071).

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИК АНАЛИЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ТОРАСЕМИДА МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

Дарма Е.С.^{1,2}, Васильева М.В.², Потапова Л.В.², Капралова Т.С.¹

¹ *ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева», г. Самара*

² *ООО «ПРАНАФАРМ», г. Самара
wilinwen@mail.ru*

В настоящее время фармацевтический рынок Российской Федерации представлен в основном дженериками, так называемыми воспроизведенными лекарственными препаратами, доля которых составляет более 80 %. С появлением дженериков тесно связана проблема поиска надежных способов определения количественного содержания действующего вещества и родственных примесей в лекарственном препарате. Одним из доступных и эффективных методов для решения данной проблемы является метод ВЭЖХ.

Распространенным лекарственным веществом из класса диуретиков является торасемид. Фармакологические свойства торасемида отличают его от других петлевых диуретиков. Так, в сравнении с фуросемидом, торасемид действует в 2-4 раза сильнее, имеет 80-100% биодоступность, которая не зависит от приема пищи и не вызывает гипокалиемию. Контроль качества дженериков торасемида является актуальной задачей.

Целью данной работы являлась разработка и валидация методик количественного определения торасемида и его примесей в лекарственных препаратах методом обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Для разработки методики использовали стальную колонку, 250 x 4,6 мм, заполненную сорбентом С18 (производитель «Kromasil», Швеция). Хроматограммы регистрировали при длине волны 285 нм. В качестве подвижных фаз использовали смеси метанола с фосфатным буферным раствором, рН 3,5 в различных соотношениях и ацетонитрил. Элюирование производилось в градиентном режиме.

Отталкиваясь от методик, представленных в монографиях европейской и американской фармакопеех, при варьировании состава подвижных фаз, схемы градиентной подачи элюентов и скорости потока, были выбраны условия хроматографирования, которые при достаточно небольшом времени анализа позволяли с высокой селективностью и эффективностью определять не только сам торасемид, но и его известные примеси А, В, С, D и Е, в том числе в составе таблеток дженерика на фоне вспомогательных веществ, входящих в состав плацебо.

Разработанные методики количественного определения торасемида и его примесей были валидированы с учетом требований Государственной Фармакопеи РФ и европейского руководящего документа по валидации аналитических процедур ICH Q2. При валидации методик были оценены такие показатели, как специфичность, правильность, линейность, прецизионность. Для методики определения родственных примесей дополнительно проведена валидация чувствительности методики.

Согласно проведенным исследованиям, разработанные методики по всем валидационным параметрам соответствуют предлагаемым требованиям и не уступают методикам, представленным в фармакопеех, однако позволяют проводить оценку качества дженериков торасемида по нескольким показателям в унифицированных условиях, существенно снижая время анализа.

НОВЫЙ ПРИЁМ ОТДЕЛЕНИЯ МАТРИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТВЁРДЫХ ОБРАЗЦОВ В ТИГЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИХ АТОМИЗАТОРАХ

Орешкин В.Н.¹, Цизин Г.И.²

¹*Институт фундаментальных проблем биологии РАН, ФИЦ ПНЦБИ РАН, г. Пущино, ifpb@issp.serpukhov.su;* ²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, tsisin@analyt.chem.msu.ru*

Электротермический атомно-абсорбционный (АА) анализ позволяет напрямую определять редкие и рассеянные элементы (Ag, Bi, Cd, Hg, Tl и др.) в твёрдых образцах и, таким образом, исключать стадии химической пробоподготовки, упрощать аналитический цикл, снижать риски потерь элементов или внесения загрязнений. Однако при определении ультрамалых количеств элементов в природных объектах сложного состава (органоминеральные породы, почвы, донные отложения, концентраты и взвеси природных вод и др.) необходимо уменьшать влияние состава вследствие поступления в аналитическую зону электротермического атомизатора газовой фазы образца, содержащей и матричные элементы, и частицы, и аэрозоли.

В аналитической спектроскопии применяют различные подходы для уменьшения неселективных помех и матричных влияний. Весьма эффективными являются способы отделения матричных компонентов в графитовом атомизаторе: способ фильтрации (диффузии) паров образца через пористую среду графитовой диафрагмы и способ предварительного селективного фракционного испарения образца – конденсации паров на специальной ненагреваемой или нагреваемой в определённом режиме поверхности. Эти способы, применяемые порознь, не всегда достаточны для решения аналитических задач. Поэтому перспективна проверка эффективности применения сразу двух способов в одном аналитическом цикле в подходящей для этого модели атомизатора.

Показаны преимущества графитовых тигельных атомизаторов твёрдых образцов с поперечным нагревом для реализации нового приёма. В тигельной цилиндрической колонке с несколькими независимо нагреваемыми зонами предложено последовательно осуществлять сначала испарение исходного образца (масса ≥ 10 мг) и фракционную конденсацию компонентов на графитовой поверхности при диффузионно-конвективном переносе паров в рабочем объёме, а затем испарение конденсата (более простой твёрдой матрицы малой массы) в зону атомизации, в которой происходит вторая стадия отделения: фильтрация паров конденсата через пористый графитовый фильтр в нагретую аналитическую зону. Такой подход с двумя стадиями отделения матричных компонентов образца позволяет эффективнее уменьшать мешающие влияния и помехи в аналитической зоне и улучшать метрологические характеристики прямого АА определения элементов в природных объектах. По сравнению с применяемым ранее одностадийным отделением тем или иным способом, достигается снижение пределов обнаружения Ag, Bi, Cd, Hg, Tl, In, Pb в твёрдых образцах и концентратах (масса 10-50 мг) по крайней мере, в 3-8 раз (до 0,001-0,01 ppm). Относительное стандартное отклонение обычно не превышает 0,20 при использовании экспериментальной модели атомизатора лабораторного изготовления.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ QSRR НА ОСНОВЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИ РАССЧИТАННЫХ ДЕСКРИПТОРОВ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ВРЕМЕН УДЕРЖИВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

Федорова Е.С.¹, Плющенко И.В.², Ставрианиди А.Н.^{1,2}, Шпигун О.А.²,
Буряк А.К.¹

¹Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет

Для предсказания времен удерживания в ВЭЖХ используются различные модели, например, физико-химическая модель сольватационных параметров Абрахама, модель зависимости структура-удерживание (QSRR), широко применяемая в течение последнего десятилетия. Использование QSRR позволяет найти закономерность между временем удерживания и структурой вещества в виде математических моделей. Модели QSRR могут быть получены либо из экспериментально определенных молекулярных дескрипторов, либо из теоретически рассчитанных молекулярных дескрипторов. Объединенная модель QSRR с масс-спектрометрическими данными может быть использована для идентификации соединений. Подобная вычислительная модель, способная прогнозировать времена удерживания для любой молекулярной структуры, позволила бы разделять кандидатов с аналогичными спектрами, но с разными временами удерживания.

В данной работе предложен подход на основе модели QSRR с использованием комбинации рассчитанных на основе различных подходов в представлении молекул дескрипторов, а так же теоретических дескрипторов различающихся для энантиомерных молекул. Использование дескрипторов, различающихся для оптически изомерных молекул, позволяет предсказывать удерживания для очень близких по структуре молекул. Для построения модели QSRR использовали весь набор данных, без исключения “неподходящих” молекул, например, наиболее полярных молекул, элюирующихся в начале хроматограммы. Таким образом, данная модель может быть использована для предсказания удерживания молекул, обладающих различной полярностью. Важным этапом в предсказании времен удерживания является преобработка данных. В данной работе использовали поиск схожих молекул из базы данных METLIN, содержащую 80038 молекул и данные по временам удерживания. Поиск структурно схожих молекул проводили на основе “fingerprints”, характеризующих структуру молекул. Для полученного набора молекул были рассчитаны описанные выше дескрипторы. Для предсказания времен удерживания использовали различные регрессионные модели, наименьшее значение средней абсолютной ошибки и наибольшим значением R^2 было получено с применением градиентного бустинга. Для полученной регрессионной модели средняя абсолютная ошибка составила 37.5 секунд, $R^2 = 0.996$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ №18-03-00742.

СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ АТОМ-АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Лекомцев А.С.

Российский университет кооперации, Волгоградский кооперативный институт

Волгоград, e-mail: a-lek@mail.ru

Расчет процессов адсорбции и сольватации методом атом-атомных потенциалов (ААП) требует знания парных межатомных потенциалов [1]. Обычно их получают путем оценки параметров межмолекулярного взаимодействия посредством некоторых стандартных, теоретически обоснованных, схем расчета с последующей подгонкой параметров таких потенциалов под экспериментальные адсорбционные данные [2], однако соотнесение результатов применения чисто расчетных и подгоночных параметров потенциалов требует отдельного изучения.

В случае представления ААП в форме Бакингема-Корнера (1), можно оценить его

$$\varphi = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} + B \exp(qr) \quad 1)$$

коэффициенты согласно [2]: C_1 – по формуле Кирквуда-Мюллера, C_2 – по формуле Маргенау, B – через остальные коэффициенты и равновесное расстояние r_0 взаимодействующих атомов. Коэффициенты C_1 и C_2 в этих формулах рассчитаны на основе значений поляризуемости и диамагнитной восприимчивости атомов с учетом их окружения, полученных по общепринятым аддитивным схемам [3]. Вместе с тем, отмечается, что результаты расчетов при данном варианте оценок параметров ААП будут завышенными, поэтому полученные параметры нуждаются в подгонке к экспериментальным данным. В качестве таких опорных величин использовались результаты изучения адсорбции предельных углеводородов на поверхности графитированной термической сажи. Данные для этого класса соединений лишены резкого влияния вклада гетероатомов и являются довольно чувствительным индикатором при оценке возможности использования различных вариантов расчетных ААП.

Проведенные нами расчеты показали, что параметры адсорбции, вычисленные с использованием «расчетных» коэффициентов ААП, хорошо согласуются с соответствующими результатами, полученными на базе «экспериментальных» коэффициентов. Так, максимальная и средняя энергии адсорбции предельных углеводородов нормального и изо-строения на базисной грани графита, полученные посредством «расчетных» коэффициентов ААП, тесно коррелируют ($n=12$ $R^2 = 0,999$) с соответствующими величинами, рассчитанными на базе «экспериментальных» коэффициентов.

Полученные результаты подтверждают возможность использования при расчетах сорбционных процессов потенциалов межатомных взаимодействий, рассчитанных на основе значений поляризуемости и диамагнитной восприимчивости атомов с учетом их окружения, полученных по общепринятым аддитивным схемам.

1. Эварестов Р.А., Бандура А.В. Рос. хим. ж., 2007, 51, 5, 149.
2. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
3. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. 8-е изд. - Л.: Химия, 1983. - 231 с.

ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТАЛАТОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ / ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОДУКЦИИ

Овчинников Д.В., Амосов А.С., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С.

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск

e-mail: ovchinniko-deni@yandex.ru

Фталаты или сложные эфиры фталевой кислоты – вещества, широко применяющиеся во многих отраслях человеческой деятельности, в том числе, в производстве продукции целлюлозно-бумажной промышленности. Необходимость мониторинга содержания данного класса соединений обусловлена широким спектром мутагенных и канцерогенных свойств в сочетании с высокой способности к миграции. В настоящее время для анализа фталатов используются газовая хроматография (ГХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием, однако, данные методы разделения обладают рядом существенных недостатков.

В качестве альтернативы может выступать сверхкритическая флюидная хроматография (СФХ), обладающая, наряду с экспрессностью, специфической селективностью и высокой эффективностью разделения аналитов. Разработка подхода к экспрессному определению фталатов в бумагах методом СФХ-МС являлось целью настоящего исследования.

Для достижения поставленной цели нами использовано сочетание ускоренной экстракции бумаги субкритическим метанолом, СФХ разделения на обращенно-фазовом сорбенте и тандемного масс-спектрометрического детектирования в режиме мониторинга заданных реакций с электрораспылительной ионизацией аналитов, обеспечивающего максимальную селективность и чувствительность анализа.

В качестве целевых аналитов использовались диметилфталат (DMP), диэтилфталат (DEP), дипропилфталат (DPP), диизопропилфталат (DiPP), дибутилфталат (DBP), диизобутилфталат (DiBP), бензилбутилфталат (BBP), дифенилфталат (DPhP), ди-*n*-октилфталат (DNOP) и бис(2-этилгексил)фталат (DEHP).

Изучение удерживания аналитов на различных неподвижных фазах в условиях СФХ и влияния на разделение различных параметров (скорость потока и состав подвижной фазы, обратное давление, температура), а также процессов электрораспылительной ионизации аналитов в присутствии диоксида углерода, позволило оптимизировать условия хроматографического анализа и обеспечить определение десяти основных представителей фталатов за 5 минут с нижними пределами количественного определения на уровне 1,0-5,0 мкг/л при использовании изократического режима элюирования. С учетом стадии пробоподготовки методом экстракции под давлением, общая продолжительность аналитического цикла при исследовании образцов бумаги не превысила 40 мин.

Разработанный подход валидирован и успешно апробирован на ряде образцов упаковочной бумаги и картона, а также туалетной бумаги, в которых определены следующие фталаты: DMP, DEP – 0.2 ± 0.1 мг/кг, DBP – 10 ± 5 мг/кг, DiBP – 4.0 ± 2.0 мг/кг, DEHP – 15 ± 5 мг/кг.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-03-00416 А) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ имени М.В. Ломоносова.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ДИСПЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – МАСС СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Попов М.С.¹, Ульяновский Н.В.^{1,2}, Косяков Д.С.¹

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»

E-mail: markiz.popov@yandex.ru

²Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН

Применение методов газовой хроматографии – масс-спектрометрии для определения продуктов трансформации высокотоксичного ракетного топлива на основе 1,1-диметилгидразина (НДМГ) в водных объектах (загрязненные природные и сточные воды стартовых площадок ракет-носителей) требует решения задач смены матрицы и концентрирования аналитов. С этой целью используются методы твердофазной микроэкстракции из равновесной паровой фазы над раствором, отличающиеся высокой трудоемкостью и значительными матричными эффектами.

В настоящем исследовании предложен альтернативный подход к одновременному определению широкого круга азотсодержащих продуктов окисления НДМГ, основанный на сочетании дисперсионной (вихревой) жидкость-жидкостной микроэкстракции аналитов из водного раствора с дальнейшим скринингом определением методом ГХ-МС высокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки.

Проведено сравнение эффективности различных экстрагентов и показано, что практически полное извлечение большинства аналитов достигается при применении дихлорметана или хлороформа в сочетании с высаливанием аналитов сульфатом аммония в присутствии щелочи и времени вортексирования раствора 10 мин. Использование пиридина-d5 в качестве внутреннего стандарта позволило разработать подход к одновременному определению

29 соединений различных классов с пределами обнаружения для

большинства аналитов диапазоне 0,02–0,1 мкг/л и точностью 81–117%. Разработанный метод был апробирован при анализе реальных образцов - водных растворов ракетного топлива, продуктов обработки НДМГ в сверхкритической воде и водного экстракта почвы с места аварийного падения ракеты-носителя. Было идентифицировано двадцать девять новых соединений, которые ранее не были описаны как продукты трансформации НДМГ.

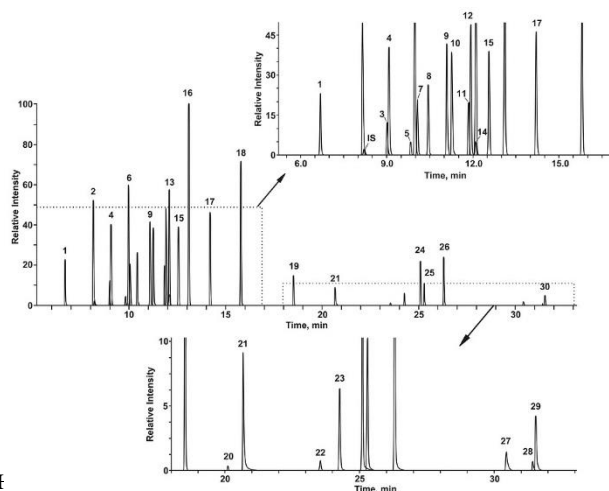


Рисунок 1. Хроматограмма модельного раствора 29 аналитов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 18-29-06018-мк и 19-33-60011) и Министерства образования и науки РФ (проект госзадания № 0793-2020-0007)

ПРИМЕНЕНИЕ ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДОВ В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПЛАСТИЧНЫХ КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАННАБИНОИДЫ

Оберенко А.В.¹, Качин С.В.², Сагалаков С.А.²

*¹Экспертно-криминалистический центр Управления на транспорте МВД
России по Сибирскому федеральному округу, г. Красноярск; E-mail:
krasandrew@mail.ru*

²ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

В последние годы в различных регионах Российской Федерации в незаконном обороте появились и получили широкое распространение пластичные курительные смеси, содержащие синтетические каннабиноиды (СК) [1]. Наряду с изучением их компонентного состава, весьма важными для правоохранительных органов являются исследования по профилированию примесей [2].

Методом газовой хроматографии (ГХ) проведен профильный анализ 40 экспертных образцов. Установлено, что профили летучих полярных компонентов наполнителей СК-содержащих пластичных курительных смесей достаточно хорошо проявляются и воспроизводятся, что наделяет их весьма высокой идентификационной значимостью.

Для сравнения профилей примесей выбраны 44 целевых соединений, которые обеспечивали наилучшую воспроизводимость площадей хроматографических пиков при повторных измерениях. Проведена нормализация площадей хроматографических пиков целевых соединений, рассчитаны коэффициенты корреляции Пирсона и Евклидовы расстояния. Проведена иерархическая кластеризация полученных данных с построением дендрограмм, демонстрирующих уровни сходства образцов различных партий. Установлено, что образцы могут быть отнесены к одной партии (рецептуре) если Евклидовы расстояния между соответствующими профилями не превышают 0,14 отн. ед., а расстояния Пирсона – не превышают 0,12 отн. ед.

Разработан алгоритм ГХ-методики сравнительного исследования СК-содержащих пластичных курительных смесей, который включает профилирование примесей, выбор целевых соединений, нормализацию площадей их хроматографических пиков, расчёт коэффициентов корреляции Пирсона или Евклидовых расстояний, иерархическую кластеризацию данных по методу одиночной связи и построение соответствующих дендрограмм.

Разработанная ГХ-методика позволяет весьма эффективно дифференцировать значительные массивы экспертных образцов и может быть рекомендована для применения в экспертно-криминалистических подразделениях для сравнительного анализа СК-содержащих пластичных курительных смесей.

Список литературы

1. Oberenko A.V., Kachin S.V., Sagalakov S.A. Types of synthetic cannabinoids seized from illicit trafficking in the territory of the Siberian Federal District (Russia) between 2009–2018 / Forensic Science International. 2019. 302. (109902). DOI: 10.1016/j.forsciint.2019.109902.
2. Oberenko A.V., Kachin S.V., Sagalakov S.A. Profiling of impurities in samples of synthetic cannabinoids seized from illegal circulation in the siberian region of the Russian Federation / Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11. No 3. P. 310-322. DOI: 10.17516/1998-2836-0077.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ГХ-МС/МС ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Абакумова Д.Д., Темердашев А.З.

Кубанский государственный университет, Краснодар,

e-mail: abakumova.dd@gmail.com

Контроль содержания токсичных оловоорганических соединений (ООС) в морских водах является приоритетным направлением экологического мониторинга, поскольку загрязнители такого типа активно используются в красках, покрывающих корпуса морских судов для защиты их от коррозии. Благодаря своей гидрофобности, стабильности и хорошей растворимости в жирах ООС накапливаются в донных отложениях и нецелевых организмах, передаются по звеньям трофических пищевых цепей и обладают как острой, так и хронической токсичностью. Использование оловоорганических соединений в составе красок запрещено международной Конвенцией о контроле за вредными противообрастающими системами на судах (AFS-конвенция), которая вступила в силу с 2008 года.

При установлении содержания такого типа загрязнителей чаще всего используют гибридные методы (ГХ-МС/МС, ВЭЖХ-МС/МС и др.) с предварительным получением производных по реакции Гриньяра, этилированием в растворе с NaBEt_4 или получением летучих гидридов по реакции с NaBH_4 .

Для подготовки проб при определении содержания оловоорганических соединений (трибутилолово и фенилолово) применяли дериватизацию с NaBEt_4 при $\text{pH}=5$, с последующей экстракцией гексаном, в качестве внутреннего стандарта использовали тетрабутилолово. Анализ полученных растворов проводили при помощи газового хроматографа Thermo Scientific Trace 1310 с тройным квадрупольным масс-спектрометром Thermo Scientific TSQ Quantum XLS.

Для идентификации и количественного определения анализируемых соединений подбирали оптимальные условия газовой хроматографии и масс-детектирования, а также учитывали время выхода веществ и MRM-переходы. Используя оптимизированные параметры, построены градуировочные зависимости и определены диапазоны линейности для всех анализируемых ООС.

*Исследования проводились при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных исследований (проект № 18-03-00059).*

УВЭЖХ-МСВР ИЗУЧЕНИЕ МЕТАБОЛИЗМА НОВОГО НООТРОПНОГО ПРЕПАРАТА – УНИФИРАМА

Темердашев А.З., Зорина М.О., Дмитриева Е.В., Азарян А.А.

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г.Краснодар,

e-mail: TemerdashevAZ@gmail.com

Унифирам (DM232) относится к новому поколению ноотропов, для которого заявленная эффективность существенно превышает широко распространенный пирацетам. Согласно данным исследованиям, минимальная эффективная доза для унифирама в условиях индуцированной скополамином амнезии составляет всего 0.001 мг/кг, в то время как для пирацетама это значение составляет 30 мг/кг.

Помимо влияния унифирама на улучшение памяти, он относится к ряду перспективных препаратов для предотвращения болезни Альцгеймера, синдрома дефицита внимания и различных форм деменции. При проведении реальных испытаний и в клинической практике используются большие дозировки унифирама (0.3-10 мг/кг), в ряде случаев в сочетании с другим перспективным ноотропным препаратом – сунифиромом.

Однако помимо сведений об эффективности препаратов, применяемых для лечения заболеваний, связанных с центральной нервной системой, а также улучшения памяти и концентрации, интерес представляет изучение их метаболизма в организме человека.

В представленной работе рассмотрен метаболизм нового ноотропного препарата – унифирама, который предположительно обладает существенно большей активностью по сравнению с пирацетамом и проходит клинические испытания в качестве средства для улучшения памяти, предотвращения болезни Альцгеймера, синдрома дефицита внимания и различных форм деменции.

Впервые предложены структуры двух потенциальных метаболитов унифирама. основываясь на интерпретации полученных масс-спектров ионов-прекурсоров и ионов-продуктов, показано применение методологии нецелевого скрининга с использованием УВЭЖХ-МСВР в целях их обнаружения.

Установлено, что определение предполагаемых метаболитов унифирама возможно только с применением ферментативного гидролиза, в то время как минеральный гидролиз приводит к полному разрушению как самого унифирама, так и предполагаемых метаболитов.

Исследования проводили в рамках выполнения проекта Минобрнауки РФ (проект FZEN-2020-0022) и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-43-230004 р_а), с участием специалистов ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета уникальный идентификатор центра RFMEFI59317X0008.

ОБНАРУЖЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ СЕРНИСТЫХ ИПРИТОВ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС

Родин И.А., Байгильдиев Т.М., Браун А.В., Рыбальченко И.В.,

МГУ имени М.В. Ломоносова

Адрес электронной почты: avbraun@yandex.ru

Бис(2-хлорэтил)сульфид (иприт) и бис(2-хлорэтилтиометил)эфир (О-иприт) —отравляющие вещества кожно-нарывного действия, относящиеся к классу сернистых ипритов и внесенные в запретительный Список 1 Конвенции о запрещении химического оружия (КЗХО) [1]. Известно, что большое количество боеприпасов, содержащих различные рецептуры сернистых ипритов, были захоронены и затоплены в разных частях мира после Первой мировой войны, что не исключает возможности их попадания в объекты окружающей среды, в первую очередь, в водные объекты. Важнейшим инструментом при расследовании фактов возможного воздействия химического оружия является отложенный по времени (ретроспективный) лабораторный анализ в местах вероятного воздействия химического оружия, в том числе объектов окружающей среды. В рамках этого актуальной задачей является поиск комплексных подходов, позволяющих устанавливать характерные продукты трансформации сернистых ипритов в объектах окружающей среды.

В качестве объектов исследования выбраны бис(2-гидроксиэтил)дисульфид (ВНЕС, продукт трансформации иприта, образующийся и присутствующий в местах его захоронения) и бис(2-гидроксиэтилтиометил)эфир (ВНЕТМ, продукт гидролиза О-иприта). В рамках данной работы исследовано масс-спектрометрическое поведение ВНЕС и ВНЕТМ в режиме высокого разрешения в варианте электрораспылительной ионизации. Удалось установить особенности масс-спектров фрагментации соответствующих маркеров, в том числе образование специфических аддуктов с ионами натрия, и выбрать критерии для их надежной идентификации. Выбраны условия пробоподготовки и разделения ВНЕС и ВНЕТМ в варианте обращено-фазовой ВЭЖХ-МС/МС, позволяющие проводить их экспрессное обнаружение в водных объектах с высоким солевым фоном с пределами обнаружения 0.5 нг/мл и 2 нг/мл соответственно.

Апробацию разработанного подхода проводили в рамках 46го официального теста Организации по запрещению химического оружия при анализе трех зашифрованных водных проб, содержащих химикаты, контролируемые КЗХО. Удалось установить факт присутствия ВНЕС и ВНЕТМ в зашифрованных пробах, что подтвердилось независимым ГХ-МС/МС анализом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20068 мол_а_вед.

Литература

[1] Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction, Technical Secretariat of the Organisation for Prohibition of Chemical Weapons, The Hague, 1997, accessible through internet [http: / /www.opcw.org](http://www.opcw.org).

ИЗУЧЕНИЕ НАКОПЛЕНИЯ МЕТАБОЛИТОВ СЕРНИСТЫХ И АЗОТИСТЫХ ИПРИТОВ В МОДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦАХ КРЕСС-САЛАТА, ВЫРАЩЕННЫХ В ГИДРОПОНИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Вокуюев М.Ф., Байгильдиев Т.М., Браун А.В., Рыбальченко И.В., Родин И.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: vokuevmihail@mail.ru

Отравляющие вещества кожно-нарывного действия, к которым относятся сернистые и азотистые иприты, высокотоксичные соединения, так как при контакте с ними вызывают разрушение слизистой оболочки, алкилируют ДНК и при высоких концентрациях вызывают смерть. Химические соединения данного типа относят к боевым отравляющим веществам, поэтому их производство, использование и хранение строго контролируется организацией по запрещению химического оружия. Некоторые представители отравляющих веществ кожно-нарывного действия использовались в ходе первой мировой войны и других конфликтов. Помимо этого, даже не используемые ранее отравляющие вещества находятся на балансе армий разных стран, а также могут быть использованы террористами в ходе атак на мирное население, поэтому изучение токсичности и процессов метаболизма, а также создание высокочувствительных аналитических методов для определения отравляющих веществ кожно-нарывного действия является довольно важной задачей для общественной безопасности.

Целью данной работы являлось исследование процесса накопления в кресс-салате ряда метаболитов сернистого и азотистого ипритов, таких как бис(2-гидроксиэтилтио)метан, бис(2-N,N-диэтиламиноэтил)дисульфид, бис(2-гидроксиэтил)дисульфид, бис(2-гидроксиэтилтиометил)эфир, бис(2-гидроксиэтил)сульфид и триэтаноламин, с использованием жидкостной тандемной хроматомасс-спектрометрии.

Кресс-салат выращивали в гидропонических условиях. После периода проращивания (2 дня) ростки заражали исследуемыми метаболитами и каждую неделю отбирали 1 г листьев и корней. Далее проводили гомогенизацию и экстракцию. Полученный экстракт замораживали до момента проведения анализа.

Определение аналитов проводили в режиме обращенно-фазовой жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Предварительно подбирали условия хроматографического разделения, а также характеристические переходы, позволяющие проводить чувствительное определение в режиме мониторинга выбранных реакций. Изучено накопление маркеров ОВ и влияние матрицы на определение аналитов, определены наименьшая определяемая концентрация и предел обнаружения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20068 мол_а_вед.

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ОБЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ И УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Ермакова Н.А., Тагирова А.Н.

ВГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»,

г. Тюмень, nertacova@utmn.ru

Подземные воды являются растворами сильных электролитов с высоким суммарным содержанием растворенных веществ и характеризуются высокой удельной электропроводностью.

В данной работе объектами исследования явились пробы подземных вод, отобранных из 18 источников нецентрализованного хозяйственно-питьевого водоснабжения юга Тюменской области, отличающихся природой и глубиной залегания водоносных слоев.

Для сравнения исследуемых образцов по общей минерализации использовали: экспериментальные значения удельной электропроводности (УЭП, мкСм/см), измеренные кондуктометрическим методом; значения TDS (Total Dissolved Solids – общее количество растворенных частиц), мг/дм³, измеренные с помощью TDS-тестера (кондуктометрического датчика); общую минерализацию (суммарную концентрацию основных ионов C(Σ kat,an), мг/дм³), определенную с применением комплекса методов химического анализа.

Для определения анионного состава методом ионообменной хроматографии использовали ПНД Ф 14.2:4.176-2000 «Количественный химический анализ вод. Методика определения содержания анионов (хлорид-, сульфат-, нитрат-, бромид- и йодид-ионов) в природных и питьевых водах методом ионной хроматографии» и ионный хроматограф «Dionex ICS 2100». Определение катионного состава подземных вод проводилось согласно ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций катионов калия, натрия, лития, магния, кальция, аммония, стронция, бария в пробах питьевых, природных, сточных вод методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза "Капель" на приборе «КАПЕЛЬ-105М». Концентрацию гидрокарбонат-ионов определяли методом потенциометрического титрования образцов подземных вод согласно ГОСТ 31957-2012 «Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов».

Установлено, что по концентрации преобладающих ионов и взаимосвязи между ними подземные воды относятся к гидрокарбонатным кальциевым 1, 2 или 3 типа и хлоридным натриевым 3 типа. Исследованные воды по минерализации относятся к весьма пресным, пресным и весьма слабосоленатым. Методом факторного анализа установлены весьма высокие корреляции между общей минерализацией и удельной электропроводностью, вид зависимости определяется природой (классом и группой) подземных вод. Определены эмпирические коэффициенты, которые можно использовать для расчета общей минерализации подземных гидрокарбонатных кальциевых вод в лабораторных или полевых условиях по результатам измерения электропроводности, в том числе с помощью тест-приборов. Показано удовлетворительное соответствие значений общей минерализации (суммарной концентрации катионов и анионов) подземных вод и расчетных значений общей минерализации, полученных с использованием эмпирических коэффициентов.

7. ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ В ЭКОЛОГИИ

НЕЦЕЛЕВОЙ СКРИНИНГ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Ульяновский Н.В.^{1,2}, Косяков Д.С.¹, Шпигун О.А.³

¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»

E-mail: n.ulyanovsky@narfu.ru

²Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН

³Кафедра аналитической химии, МГУ им. М.В. Ломоносова

Эксплуатация некоторых типов ракет-носителей неотъемлемо связана с использованием топлива на основе 1,1-диметилгидразина (НДМГ). Благодаря высокой реакционной способности при контакте с кислородом воздуха и окислительными реагентами алкилгидразины способны образовывать широкий круг азотсодержащих продуктов трансформации. Вследствие многообразия, значительных различий в физико-химических свойствах, а также высокой токсичности таких соединений разработка методов их нецелевого скрининга, идентификации и определения в сложных матрицах представляет серьезный вызов для современной аналитической химии.

В докладе представлен обзор исследований в данной области, выполненных авторами за прошедшее десятилетие и включающих создание комплекса хромато-масс-спектрометрических методик одновременного определения НДМГ и продуктов его трансформации в природных объектах, включая торфяные болотные почвы, а также их применение для решения задач экологического мониторинга ракетно-космической деятельности. Особое внимание уделено развитию методологии идентификации и нецелевого скрининга продуктов трансформации НДМГ с использованием техники масс-спектрометрии высокого и сверхвысокого (Orbitrap) разрешения с ионизацией при атмосферном давлении, значительному расширению на этой основе круга известных продуктов трансформации, установлению механизма окислительных превращений, связыванию, миграции и трансформации НДМГ и продуктов его окисления в торфяных болотных почвах, характерных для районов падения отработанных частей ракет-носителей Европейского севера РФ.

Полученные результаты позволили по-новому взглянуть на эффективность используемых технологий реагентной детоксикации загрязненных ракетным топливом почв, а также предложить новые подходы к ликвидации НДМГ и продуктов его трансформации с применением окисления в среде сверхкритической воды.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО "Арктика" САФУ при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-29-06018_мк, грант №19-33-60011) и гранта президента (МК-1866.2020.3)

ХРОМАТОМЕМБРАННАЯ ГАЗОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ В ПРОЦЕССАХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ГЕНЕРИРОВАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Петрунина А.Р., Родинков О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
sashagorbacheva@yandex.ru

Доклад посвящен развитию хроматомембранной газовой экстракции (ХМГЭ) для решения таких задач современной аналитической химии, как разработка экспрессных, высокоэффективных схем анализа летучих органических соединений (ЛОС) в водных растворах и генерирование стандартных газовых смесей (СГС) применительно к анализу воздуха. Уже в первых работах [1], посвященных процессу ХМГЭ, было показано, что по экспрессности и эффективности новый метод существенно превосходит традиционные аналоги. Это вытекает из хроматографического принципа межфазного обмена при осуществлении данного процесса, а наличие мембран позволяет реализовывать это процесс в непрерывном легко автоматизируемом режиме.

В первой части доклада рассматривается аналитическое применение ХМГЭ, а именно, обоснование выбора условий реализации гибридной схемы анализа, основанной на хроматомембранной газовой экстракции ЛОС (алифатических спиртов и кетонов, ароматических и хлорированных углеводородов) из водных растворов в сочетании с их газоадсорбционным концентрированием и последующей одно- или двухступенчатой термодесорбцией и газохроматографическим определением [2]. Разработанные схемы позволяют в несколько раз сократить продолжительность стадии концентрирования по сравнению с традиционными схемами и определять большинство летучих органических соединений на уровне концентраций на несколько порядков ниже их ПДК, что позволяет следить не только за превышением ПДК, но и проводить мониторинг фоновых концентраций аналитов.

Во второй части доклада представлены результаты исследований метрологических возможностей ХМГЭ для генерирования СГС. Впервые доказывается осуществимость хроматомембранного массообменного процесса в системе жидкость – газ на гранулированных композиционных угольно-фторопластовых сорбентах. Доказана возможность ХМГЭ генерирования СГС с заданной концентрацией ЛОС на уровне *ppm* на фторопластовых матрицах в режиме полного и частичного извлечения, а также на композиционных угольно-фторопластовых сорбентах в режиме равновесного насыщения с относительной погрешностью на уровне 7-9 % [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-03-00285).

Библиографические ссылки

1. Moskvina L.N. Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis // J. Chromatogr. A. 1996. V. 725. P. 351–359.
2. Родинков О.В., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н., Горбачева А.Р., Вагнер Е.А. Выбор условий хроматомембранной газовой экстракции при ее сочетании с газоадсорбционным концентрированием аналитов // Журнал аналит. химии 2018. Т. 73. № 5. С. 358–364.
3. Горбачева А.Р., Родинков О.В. Хроматомембранное генерирование стандартных газовых смесей летучих органических соединений на уровне *ppm* // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. № 1. С. 75–82.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫМОРАЖИВАНИЯ ПРИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАУ В ПОЧВАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Червонная Т.А.¹, Мусорина Т.Н.¹, Бехтерев В.Н.²

1 – ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,

2 — ФГБОУ ВО «Сочинский государственный университет»

e-mail: cheta97@yandex.ru

Почвы и донные отложения являются устойчивыми матрицами для накопления полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), что позволяет считать эти объекты отражением общей загрязненности окружающей среды. Для обеспечения эффективности контроля экологической ситуации актуален поиск и внедрение современных экспрессных и чувствительных методик определения ПАУ.

В данной работе обсуждаются результаты экспериментальных исследований по оптимизации этапа пробоподготовки с использованием экстракционного вымораживания аналитов под действием центробежных сил (ЭВЦ), предполагающего перераспределение целевых компонентов между жидкой органической фазой незамерзающего растворителя и образующейся твердой фазой льда при замораживании и одновременном центрифугировании пробы после добавления воды и экстрагента.

Изучены и оптимизированы условия эксперимента, включающие скорость вращения ротора центрифуги, температурные условия процесса экстракционного вымораживания, соотношение компонентов органический растворитель – вода, масса навески.

Для «легких» ПАУ (нафталин, бифенил, 2-метилнафталин, флуорен, аценафтен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен) эффективное извлечение аналитов наблюдалось уже при 15% содержании ацетонитрила, при этом отмечалась высокая воспроизводимость объема получаемого экстракта и пределы определения по различным ПАУ варьировались в диапазоне 0.8 – 0.9 мкг/кг. Однако в этих условиях ПАУ с большей молекулярной массой не извлекаются, что, по-видимому, объясняется их агрегированием на кристаллах льда. Решить эту проблему позволяет увеличение содержания ацетонитрила в экстракционной системе до 50%, но это приводит к повышению пределов определения до 5 мкг/кг. Полученные экстракты анализировали с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе “Shimadzu GCMS-QP 2020”, Япония.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№ 19-43-230003 р_а) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД В ОТЕЧЕСТВЕННОЙ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Гурский В.С., Москвин Л.Н.

ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт им.

А.П.Александрова», г.Сосновый Бор, E-mail: gurskyvs@yandex.ru

Ионная хроматография является незаменимым методом контроля технологических водных сред в ядерной энергетике благодаря целому ряду достоинств, в том числе: возможности определения большого числа ионов в одной пробе, достаточно высокой чувствительности, селективности и экспрессности анализа, малых объемов проб, необходимых для выполнения анализов, возможности автоматизации процесса анализа. На АЭС ионная хроматография используется как при контроле систем подготовки воды высокой чистоты, так и при контроле технологических водных сред. В настоящее время более 10 ионохроматографических методик выполнения измерений, разработанных в НИТИ, входят в сборники «Лабораторный химический анализ водных сред атомных электростанций» концерна «Росатом» на уровне стандарта предприятия (СТО).

В докладе обсуждаются преимущества и недостатки используемых методических подходов к проведению ионохроматографического анализа на АЭС – проведение предварительного концентрирования (в гидравлической линии хроматографа) и реализация анализа с прямым вводом проб большого объема. Реализованные решения иллюстрируются примерами анионного и катионного анализа технологических сред I и II контуров АЭС с ВВЭР и РБМК.

Рассмотрены метрологические аспекты обеспечения ионохроматографического анализа высокочистых сред. Особое внимание уделено проблемам градуировки анализаторов в области микроконцентраций. Обсуждаются различные подходы к решению этой проблемы – использование различных систем автоматического приготовления градуировочных растворов, реализация калибровки с применением растворов высоких концентраций, в том числе с использованием дополнительных петлевых кранов-переключателей потоков, вводимых в состав ионных хроматографов.

Проведена оценка состояния и перспектив применения хроматографов on-line, возможных схем их реализации и подключения.

**НОВЫЕ ПРОСТЫЕ И ЭКСПРЕССНЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ
1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ВЭЖХ-
МС/МС С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕРИВАТИЗАЦИЕЙ
НЕЗАМЕЩЕННЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ**
*Тимченко Ю.В., Ставрианиди А.Н., Смоленков А.Д., Пирогов А.В.,
Шнигун О.А.*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, ГСП-1, 119991, Москва, Россия
E-mail: yury_tim@mail.ru*

Гидразины с каждым годом все больше используются в различных сферах хозяйственной деятельности человека, при этом из-за их высокой токсичности установлены низкие гигиенические нормативы в объектах окружающей среды. Так, для гидразина ПДК в природной воде составляет 0,0003 мг/л, а для несимметричного диметилгидразина (НДМГ) 0,0005 мг/л, и ОДУ в питьевой воде при этом 0,00006 мг/л. Для решения задачи их определения, как правило, используют селективные хроматографические методы (ГХ, ВЭЖХ). Однако требуемый уровень определения достигается при использовании концентрирования в процессе трудоемкой пробоподготовки. Поскольку прямое определение гидразинов затруднено, наиболее часто прибегают к их предварительной дериватизации с образованием гидразонов, при этом известно, что от применяемого карбонилсодержащего реагента зависят практически все характеристики методики. Кроме того, в настоящее время отсутствуют принципы выбора реагентов для дериватизации гидразинов с целью достижения максимальной чувствительности. Такие исследования позволят более эффективно разрабатывать методики определения гидразинов.

В работе для увеличения удерживания НДМГ в условиях ОФ ВЭЖХ, а также чувствительности спектрофотометрического детектирования применяли дериватизацию. В качестве дериватирующих агентов впервые использовали коммерчески легкодоступные незамещенные ароматические альдегиды (2-нафталинальдегид, 2-пиридинальдегид и 2-хинолинальдегид), применение которых позволило проводить реакцию дериватизации напрямую в водных объектах, что упрощает стадию пробоподготовки и положительно сказывается на экспрессности анализа. Исследовано влияние условий реакции (рН среды, концентрация реагента, температура и время реакции) на выход ароматических диметилгидразонов в водных средах. Проведено сравнение и изучено влияние наличия гетероатома, а также размера конденсированной системы на выход дериватов и метрологические характеристики последующего ВЭЖХ-МС/МС определения в природной воде. Полученные данные расширяют область теоретических знаний по дизайну определяемой формы аналитов с заданными свойствами.

Пределы обнаружения НДМГ в водах составили 3,7-130 нг/л. Наилучшие результаты продемонстрировал 2-хинолинальдегид, обеспечивающий нижнюю границу определения 10 нг/л, что позволяет проводить определение на уровне ОДУ без концентрирования. Разработанные способы определения были успешно применены в анализе реальных образцов воды, содержащих НДМГ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90120.

ИЗУЧЕНИЕ ФАРМАКОКИНЕТИКИ НОВОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО КАННАБИМИМЕТИКА 5F-APINAC И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ТРИПТОФАНОВЫЙ МЕТАБОЛИЗМ

Шестакова К.М., Маркин П.А., Савчук С.А., Апполонова С.А.

Лаборатория фармакокинетики и метаболомного анализа, ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, Москва, appolosa@yandex.ru

Оборот синтетических каннабимиметиков (СК) на черном рынке возрастает с каждым годом, что приводит к возникновению ряда трудностей в их определении клиническими и химико-токсикологическими лабораториями по всему миру. Мощное психоактивное действие СК приводит к необходимости более глубокого изучения токсичности и выведения данных препаратов. Большинство промежуточных продуктов триптофанового метаболизма обладает нейроактивными свойствами, что позволяет оценить оказываемое СК действие на центральную нервную систему, а также происходящие нейрорегуляторные изменения.

Целью данного исследования являлось определение фармакокинетических свойств нового СК 5F-APINAC, а также его влияние на эндогенные уровни промежуточных продуктов метаболизма триптофана в условиях *in vivo*.

Эксперимент проводился на 12 кроликах, произвольно разделенных на 4 равные группы, где первым трем группам внутривенно вводили 1 мл раствора 5F-APINAC в концентрации 0,1, 1 и 10 мг/кг, соответственно, тогда как четвертой группе вводился в том же объеме физиологический раствор. Образцы крови отбирались до введения препарата, а также через 20 минут, 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 24 часа после введения. Инструментальный анализ проводился методом ВЭЖХ-МС/МС на системе Agilent 6460С. Хроматографическое разделение проводили на колонке Acclaim RSLC 120 AC18 (2.2 мкм, 100×2.1 мм), в то время как для исследования триптофанового метаболизма применяли колонку Discovery PFP HS F5 (2,1 × 150 мм; 3 мкм). Была разработана и валидирована метаболомная панель на 34 эндогенных соединений участвующих в триптофановом метаболизме.

В результате исследования были установлены основные фармакокинетические параметры нового СК, а также его основного метаболита – 5F-APINAC-COOH. C_{max} 5F-APINAC достигалась на всех концентрационных уровнях уже в первый час после введения препарата, при этом C_{max} основного метаболита 5F-APINAC наблюдался уже через 20 минут после введения препарата. Среди промежуточных продуктов триптофанового метаболизма значительные изменения в концентрационных уровнях были получены как у метаболитов серотонинового пути (серотонин, 5-гидроксииндол уксусная кислота, антралиловая кислота и т.д.), так и у метаболитов кинуренинового пути (кинуренин, кинурениновая кислота, куинолиновая кислота и т.д.). Данные соединения, являясь нейроактивными интермедиатами, оказывают воздействие на поведенческие реакции и мозговую деятельность.

Таким образом, данная работа дает возможность проведения первичной оценки воздействия нового СК 5F-APINAC на нейроактивные продукты триптофанового метаболизма, а также определяет основные окна детектирования исследуемого соединения в плазме крови.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ СТЕРИНОВ В МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ГХ/МС

Борисова А.Р., Сесар А.Э., Половков Н.Ю., Горяинов С.В.

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», ул. Миклухо-Маклая, д. 8/2, 117198, Москва, Российская Федерация, goryainovs@list.ru

Проблема идентификации и подтверждения подлинности молочных продуктов приобрела особую актуальность в связи с обновлением их ассортимента за счет введения в их состав, в первую очередь, компонентов из растительного сырья (растительных масел, в частности, пальмового) [1]. Целью такого рода фальсификации является получение незаконной прибыли за счет снижения себестоимости продукции в результате несанкционированной замены качественного биологически ценного сырья менее ценным. Большинство современных методов фальсификации, так или иначе, сводятся к изменениям технологии, использованию дешевого сырья и последующему доведению физико-химических показателей до установленных нормативной документацией требований. Наиболее часто для фальсификации продуктов из коровьего молока используют добавки дешевых растительных жиров: пальмового, пальмоядрового, кокосового и соевого, которые используют по отдельности или в различных сочетаниях. Цель работы: изучение представленных на российском рынке молочных продуктов на предмет наличия в них добавок растительного сырья.

Объекты исследования (образцы молока, сливочного масла, творога, сгущенного молока, сыра, всего 24 образца) были приобретены в торговых сетях. Навеску образца, необходимую для выделения 100 мг жира, помещали в стеклянную виалу объемом 20 мл, добавляли по 5 мл бидистиллированной воды, ацетона и гексана, интенсивно встряхивали и отбирали органический слой. Его помещали в стеклянную виалу, упаривали растворитель, добавляли 1 мл 2N метанольного раствора КОН и 50 мкл раствора внутреннего стандарта (холестанол, 0,5 мг/мл). Затем образцы выдерживали при температуре 80 °С в течении часа и после охлаждения реакционной массы добавляли 3 мл бидистиллированной воды. Неомыляемую фракцию экстрагировали тремя порциями по 1 мл диэтилового эфира, экстракты объединяли, пропускали через патрон с сульфатом натрия, отдували досуха под током азота и силилировали перед проведением анализа. К 1,0-3,0 мг выделенной неомыляемой фракции добавляли 300 мкл смеси BSTFA: ацетонитрил (1:2) и выдерживали в течение 30 минут при 80 °С, затем 1 мкл раствора инжескировали в хроматограф хроматомасс-спектрометра JMS GCMate II (капиллярная колонка DB-5(30 м x 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм), газ-носитель - гелий, режим работы: температура инжектора 290 °С, начальная температура печи хроматографа 40 °С, изотерма в течении 1 мин, затем нагрев со скоростью 15 °С/мин до 210 °С, после чего нагрев со скоростью 5 °С/мин до 290 °С.

Полученные результаты показали, что во многих образцах присутствовали значительные количества β -ситостерина и сопутствующих ему растительных стериннов, что указывало на добавление растительных жиров в молочную продукцию. В образцах, содержащих в составе лишь молочный жир, наряду с холестерином, всегда присутствовал его изомер - Δ^7 -холестерин.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-33-70035 мол_а_мос

1. Утьянов Д.А., Куликовский А.В., Вострикова Н.Л., Иванкин А.Н. // Пищевые системы. 2018. № 1(4). С. 27-41.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ В ПЛАЗМЕ КРОВИ

Лебедева Е.Л., Мищенко В.А., Неудачина Л.К.

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, ElenaLebedeva@urfu.ru

Аминокислоты играют важную роль в жизнедеятельности человека и животных. Они не только служат составляющими для синтеза разнообразных белков, но и могут выступать индикаторами состояния организма: отклонение от нормального содержания аминокислот в органах и тканях часто свидетельствует о возникновении той или иной патологии. Так, например, по концентрации свободных аминокислот в крови можно определить, как организм справляется с перенесённым стрессом. В связи с тем, что обычно содержание свободных аминокислот в плазме крови невелико (на уровне миллиграммов в литре), актуальной задачей аналитической химии является разработка чувствительных и селективных методик измерений их концентраций.

В данной работе нами исследована возможность применения методик, основанных на методах ВЭЖХ и ряде вариантов КЭ, для определения двадцати свободных аминокислот в плазме крови.

Исследуемые пробы представляли собой образцы плазмы крови мышей. Кровь центрифугировали, осаждали содержащиеся в ней белки с помощью сульфосалициловой или трифторуксусной кислоты, добавляли раствор гидроксида лития для нейтрализации и повторно центрифугировали. Пробы хранили при температуре -18 °С. Перед анализом пробы размораживали и при необходимости проводили дериватизацию аминокислот с использованием фенилизотиоцианата.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе Shimadzu LC-20 с колонкой Phenomenex Luna C18. Разделение производных аминокислот проходило в режиме обращённо-фазовой ВЭЖХ с прямым УФ-детектированием.

Электрофоретические исследования проводили с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель 105М» с немодифицированным кварцевым капилляром и УФ-детектором. Аминокислоты определяли как по собственному поглощению, так и в виде ФТК-производных. Исследовали чувствительность и селективность разделения в вариантах капиллярного зонного электрофореза, мицеллярной электрокинетической хроматографии и лиганднообменного КЭ, а также влияние кислотности и состава фонового электролита и условий проведения анализа на электрофоретическое поведение аминокислот.

Показано, что методики на основе КЭ, хотя и характеризуются в целом более низкой селективностью, чем вариант ВЭЖХ, обладают рядом преимуществ: простотой выполнения, экспрессностью, высокой эффективностью и возможностью использования *on-line* концентрирования. При этом оба метода позволяют достичь примерно равных метрологических характеристик при измерении концентрации свободных аминокислот.

Исследование поддержано программой 211 Правительства Российской Федерации, соглашение № 02.А03.21.0006.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИЗЕ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ

Туров Ю.П., Гузняева М.Ю., Лазарев Д.А.

Сургутский государственный университет, г. Сургут

yuri_tom@rambler.ru

Хроматографические методы в контроле нефтяного загрязнения природной среды – единственные, позволяющие не только определять уровни загрязнения, но и идентифицировать его источники. В данной работе приведено сопоставление характеристик различных методик определения содержания нефтепродуктов в почвах, проведен анализ источников погрешности по результатам исследования нефтяного загрязнения реальных образцов почвы и искусственно загрязненных в условиях лабораторного моделирования, и показано, как дополнительное использование газожидкостной хроматографии позволяет снизить погрешности анализа.

В природоохранном контроле нефтяного загрязнения почвы используют различные методики, в основу которых положена процедура экстракционного извлечения и концентрирования аналита с последующим применением фотометрических, гравиметрических и хроматографических методов. Несмотря на различную природу формирования аналитических сигналов, все эти методы являются косвенными – для получения конечного результата анализа необходим этап калибровки с использованием стандартных образцов. Но многокомпонентность образцов нефти и чрезвычайная вариабельность их состава приводит к невозможности существования «стандартного образца состава нефти».

Поэтому при аттестации и калибровке методик используют «стандартные образцы», моделирующие только заключительный этап анализа – получение приборного отклика на соответствующее методике свойство образца: массу неполярной части продуктов жидкостной экстракции, интенсивность их светопоглощения или люминесценции, сумму площадей хроматографических пиков компонентов. Но вследствие отмеченной широкой вариабельности состава образцов нефти успешность попыток моделирования ее состава и отдельных свойств (оптических, люминесцентных и др.) «стандартными образцами» не гарантирована и является источником дополнительных погрешностей.

По результатам анализа природных образцов почвы и искусственного лабораторного моделирования нефтяного загрязнения показано, что в зависимости от влажности почвы и состава загрязняющей нефти в экстракты на начальном этапе анализа переходит не более 30 - 60 % массы нефти. Дополнительные проблемы возникают при доведении пробы до "воздушно-сухого" состояния – даже при комнатной температуре при этом теряются либо существенно снижается содержание парафиновых углеводородов до C₂₀ включительно. Эти потери никак не учитывают при использовании методик, что неизбежно приводит к снижению оценок фактического загрязнения. Кроме того, методами хроматомасс-спектрометрии показано, что в составе экстрактов, отвечающих за формирование аналитического отклика для количественной оценки нефтяного загрязнения, присутствуют вещества, не участвующие в формировании аналитического сигнала – ароматические углеводороды в ИК-фотометрических методиках, насыщенные и просто не люминесцирующие вещества во флуоресцентных и т.п.

По результатам модельных экспериментов показано, что дополнительный хроматографический анализ состава экстрактов позволяет учесть влияние некоторых перечисленных факторов и существенно снизить суммарную погрешность анализа.

СКРИНИНГ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Фалёв Д.И., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В., Овчинников Д.В., Фалёва А.В.

ЦКП НО «Арктика» САФУ имени М. В. Ломоносова, г. Архангельск,

d.falev@narfu.ru

Пентациклические тритерпеноиды (ПЦТТ) – широко распространенные метаболиты растений, обладающие целым набором уникальных качеств, таких как ранозаживляющее, противовоспалительное и даже противоопухолевое действие. Их расширяющееся применение в фармацевтической отрасли и косметологии требует создания методов быстрого скрининга, идентификации и высокочувствительного количественного определения этих соединений и их производных в таких сложных для исследования объектах, как биомасса растений. Эти задачи успешно решены с использованием методов высокоэффективной жидкостной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС/МС) с химической ионизацией при атмосферном давлении:

1. Разработан подход для скрининга и полуколичественного определения ПЦТТ и их производных в экстрактах растений методом ВЭЖХ-МС/МС в режиме сканирования ионов-предшественников (СИП), характеризующийся пределами обнаружения аналитов в диапазоне 90-180 мкг/л. В качестве диагностического иона для идентификации ПЦТТ в режиме СИП использовали ион-продукт первого поколения с m/z 95 при энергии соударения 40 эВ.

2. Разработана методика определения основных представителей ПЦТТ (бетулин, эритродиол, уваол, фриделин, лупеол, β -амирин, α -амирин, бетулиновая кислота, олеаноловая кислота и урсоловая кислота) в экстрактах растений основанная на ВЭЖХ-МС/МС в режиме мониторинга заданных реакций (МЗР) при использовании обращенной неподвижной фазы. Применение градиентного элюирования на обращенной неподвижной фазе Nucleodur C18 Isis, при продолжительности анализа 20 мин, позволило обеспечить разделение большинства аналитов и достичь пределов обнаружения на уровне 3–13 мкг/л.

3. Разработана методика определения десяти ПЦТТ в экстрактах растений основанная на ВЭЖХ-МС/МС в режиме МЗР при использовании неподвижной фазы со смешанным механизмом удерживания, включающим гидрофобные, гидрофильные и ионообменные взаимодействия. Применение изократического элюирования на неподвижной фазе Acclaim Mixed-Mode WAX-1, при продолжительности анализа 7 мин, позволило обеспечить полное разделение всех аналитов и достичь пределов обнаружения на уровне 3–12 мкг/л (44 мкг/л для фриделина).

Экспрессное и эффективное извлечение ПЦТТ из растительного сырья проводили методом жидкостной экстракции под давлением, с применением метанола в качестве экстрагента при температуре 100°C и времени экстракции 20 мин [1].

1. Falev D.I., Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Ovchinnikov D.V., Shestakov S.L. Subcritical extraction of birch bark pentacyclic triterpenes // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2017. Vol. 66, N 5. P. 875–881.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-03-00416 А) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ имени М.В. Ломоносова.

ПРОВЕРКА ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} И АНИОНОВ Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} В СНЕЖНОМ ПОКРОВЕ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Усова С.В., Кошекова Д.Ж.

Омский государственный университет им. Ф.М.Достоевского, 644077, Омск, пр.Мира, 55а

usova@mail.ru

Мониторинг окружающей среды дает необходимую информацию как для решения фундаментальных научных проблем, так и для выработки эффективной экологической политики. В катионном составе воды преобладают ионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , в анионном - Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Остальные ионы, как правило, находятся в микроколичествах [1]. Содержание в воде катионов кальция и магния сообщает воде жёсткость. Главные ионы (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) составляют основную часть минерального состава природных вод. Общее содержание ионов является показателем, характеризующим минерализацию воды. В последние годы в качестве показателя загрязненности атмосферы в зимний сезон для территорий, характеризующиеся наличием устойчивого снежного покрова в течение длительного времени, предлагается использовать снег.

Снежный покров обладает рядом свойств, делающих его удобным индикатором загрязнения не только самих атмосферных осадков, но и атмосферного воздуха, а также последующего загрязнения вод и почв. Снежный покров, если он не подвергался интенсивному таянию, фактически аккумулирует и сохраняет в себе все загрязняющие атмосферу компоненты и является одним из самых адекватных критериев оценки антропогенного загрязнения. Однако в литературных источниках практически нет методик по определению главных ионов в снежном покрове, поэтому актуальным является определение массового содержания ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- в снежном покрове, природных водах и сравнение его с требованиями предельно допустимых концентраций.

Предлагаемые нами методики включают следующие стадии: отбор проб, подготовка проб для выполнения измерений, приготовление подвижной фазы для ионной хроматографии, уравнивание колонки, выход хроматографа на режим, приготовления градуировочных растворов катионов и анионов, построение градуировочных зависимостей.

Анализ модельных смесей выполняли на хроматографе ионном серии Dionex ICS (ICS-1100). Обработка хроматограмм осуществлялась при помощи компьютерной программы Chromeleon 7, которая предназначена для управления хроматографом, сбора, обработки и хранения хроматографических данных.

Результаты анализа модельных смесей показали, что хроматографическое определение катионов характеризуется относительной погрешностью порядка 12%, анионов - 15%. Коэффициент вариации не превышает 13%. Диапазон измеряемых массовых концентрация для катионов составляет 0,02-100 мг/дм³, для анионов 0,1-1000 мг/дм³, для каждого иона характерен свой диапазон. По нашим данным соотношение компонентов катионов/анионов смеси не влияют на их точность определения.

Результаты анализа модельных смесей катионов и анионов показали, что погрешность определения для анализа природных вод по предложенной методике значительно ниже используемых на сегодняшний день.

1. Справочник по гидрохимии /Под ред. А.М. Никанорова. - Ленинград: Гидрометеиздат, 1983. - С. 9 - 36.

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ГЕРБИЦИДОВ В КОМБИНИРОВАННЫХ СРЕДСТВАХ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Шабуня П.С., Фатыхова С.А., Гончарук В.М., Зотова Г.С., Попова М.П.

Институт биоорганической химии НАН Беларуси, ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Беларусь e-mail: iboh_lfhi@rambler.ru

При возделывании сельскохозяйственных культур широко применяются комбинированные пестициды, имеющие в своем составе более двух действующих веществ. При производстве таких средств защиты растений необходимо контролировать правильность закладки каждого активного компонента, чтобы не происходило избыточное внесение гербицидов в окружающую среду. В Институте биоорганической химии НАН Беларуси в рамках проекта по созданию новых комбинированных пестицидов были разработаны препаративные формы, содержащие системные гербициды различных химических классов. Для контроля качества трех препаративных форм, содержащих в различных комбинациях следующие гербициды: С-метолахлор, тербутилазин, мезотрион, никосульфурон, квинмерак, метазахлор был разработан ВЭЖХ-метод, позволяющий количественно анализировать активные компоненты каждого препарата.

Растворы стандартов и препаративных форм готовили в ацетонитриле и после фильтрования использовали для анализа. Все работы были выполнены на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с диодно-матричным детектором. Разделение проводили на колонке Agilent Zorbax Eclipse plus C18 длиной 150 мм, диаметром 2,1мм и размером зерна 1,8 мкм при температуре +50°C. В качестве подвижной фазы А использовали 0,1% (об/об) раствор фосфорной кислоты в деионизованной воде, в качестве фазы В – ацетонитрил. Был применен градиентный режим элюирования с изменением процента фазы В от 20 до 85 за 10 минут при скорости потока 0,35 мл/мин. Детекция при $\lambda = 220$ нм. Предложенный метод позволил успешно определять содержание действующих веществ в препаративных формах с рабочими названиями «Маркер» (никосульфурон, мезотрион, тербутилазин, С-метолахлор), «Киборг» (квинмерак, никосульфурон, метазахлор) и «Рекондер» (никосульфурон, тербутилазин, С-метолахлор). Для каждого препарата методика была валидирована по следующим параметрам: специфичность, линейность, повторяемость, воспроизводимость.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВИТАМИНИЗИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ МЕТОДОМ НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

Филимонов В.Н., Денисова Л.В.

Институт РХТУ имени Д.И.Менделеева, г.Новомосковск,

E-mail: vladfilimonov2012@yandex.ru

Сложность задачи контроля витаминов в продуктах питания обуславливается высокой чувствительностью витаминов к термическому, фотоокислительному и химическому воздействиям; их низкими концентрациями в объектах анализа и многокомпонентностью состава самих объектов, в которых помимо смесей витаминов содержатся наполнители, пищевые и минеральные добавки, красители. Эффективным способом решения данных проблем может стать применение метода нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (НФВЭЖХ).

Приводятся результаты разработки экспрессной, легко реализуемой и высокоточной аналитической методики контроля содержания синтетических ЖРВ в детском питании на основе изократической нормально-фазовой ВЭЖХ в сочетании с экстракционными способами пробоподготовки.

Пробоподготовка образцов пищевых смесей для детского питания (каши: гречневая с молоком и рисовая «Вини», «Беби») сводилась: к удалению водорастворимых примесей образца горячей водой; экстракционному извлечению н-гексаном аналитов из гетерогенной системы; отделению экстракта для хроматографического исследования. Для извлечения витаминов из проб опробовали два приема экстрагирования: под действием механических и ультразвуковых (УЗ) колебаний.

УЗ-обработку проводили с использованием диспергатора УЗДН-1. Пробу обрабатывали ультразвуком частотой 22 кГц, интенсивностью 15 Вт/см² в течение 0,5-7 мин. Применение УЗ-экстрагирования позволяет сократить время затрачиваемое на пробоподготовку с 45-50 мин до 5-6 мин, при достигаемой степени извлечения аналитов не менее 95%. Повышение эффективности отделения экстракта достигалось центрифугированием.

Хроматографический контроль ЖРВ выполняли на жидкостном хроматографе с фиксированной длиной волны 254 нм. Изократическое элюирование подвижной фазой (н-гексан-н-бутанол-1,2-дихлорэтан), через стальную колонку (100x5,4 мм), заполненную Silasorb-600 (550±100 м²/г; дисперсность частиц 5 мкм), осуществляли с объемной скоростью 2,25±0,02 см³/мин. Объем инжектируемой пробы – 10 мкл. Идентификацию хроматографических пиков проводили по временам удерживания сорбатов. Количественное определение витаминов проводили методом абсолютной градуировки, для построения которой применяли н-гексановые растворы ЖРВ фармакопейной чистоты. Из групп А и Е в кашах обнаружены А-пальмитат и Е-ацетат.

Предлагаемая аналитическая методика характеризуется высокой воспроизводимостью (относительная ошибка определения менее 5%), простотой в выполнении, не требует дорогостоящего оборудования и реактивов, минимальной пробоподготовкой и временем анализа не более 35 мин. Предел обнаружения витаминов составил, мкг/10 мкл: 2,0 для Е-ацетат; 0,1 – А-ацетат; 1,0 – D₂; 0,05 – К₃. Правильность составляет 95,1-95,9%.

НЕЦЕЛЕВОЙ АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Мазур Д.М.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, neodmitrii@gmail.com

Большинство исследований в аналитической химии связано с определением заранее выбранного круга веществ. Такой подход получил название – целевой анализ. Суть его заключается в идентификации и дальнейшем определении соединений по заранее сформированному списку. Для корректного определения метод всегда реализуется с использованием стандартных образцов. Другой подход предусматривает идентификацию соединений в образце, о составе которого неизвестно буквально ничего. Этот подход называется – нецелевой анализ. Суть его заключается в установлении состава компонентов образца настолько всеобъемлюще и достоверно, насколько это возможно. В этом случае, как правило, работают без стандартов, хотя они могут использоваться для проверки правильности установления структур компонентов. Второй подход всегда более сложный и кропотливый, но при этом очень важный для поиска новых ранее не описанных в литературе природных веществ и экотоксикантов. По причине своей сложности, нецелевым анализом в природоохранной области в России практически никто не занимается. Поэтому развитие методологии нецелевого анализа объектов окружающей среды представляет большой интерес как для аналитической, так и для органической химии. Объектом исследования в ряде работ выступал снег и вода из различных областей (Москва, архипелаг Новая Земля, облачный конденсат с горы Пуи де Дом). Используя все возможные и доступные современные достижения в масс-спектрометрии и хроматомасс-спектрометрии удалось значительно продвинуться в вопросах идентификации органических веществ в сложных смесях. Газовая хроматография – масс-спектрометрия (ГХ-МС), двумерная газовая хроматография – масс-спектрометрия (ГХ×ГХ-МС), газовая хроматография – масс-спектрометрия высокого разрешения (ГХ-МСВР), масс-спектрометрия ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (ИЦР-ПФ МС), мягкие методы ионизации для ГХ-МСВР (ионизация в тлеющем разряде, химическая ионизация) позволили как повысить надежность и достоверность идентификации, так и расширить диапазон анализируемых соединений. Так, например, благодаря использованию высокого разрешения при анализе образцов снега из Москвы удалось скорректировать 25% результатов библиотечного поиска, который является рутинным подходом при интерпретации результатов метода ГХ-МС. Кроме того, с помощью МСВР удалось идентифицировать ряд ранее не известных в качестве экотоксикантов соединений, отсутствующих во всех доступных библиотеках масс-спектров.

СОВМЕЩЕНИЕ ТСХ С ГКР ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ АНТИБИОТИКОВ ФТОРХИНОЛОНОВОГО РЯДА В МОЧЕ

Маркина Н.Е., Захаревич А.М., Маркин А.В.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, n.e.markina@mail.ru*

Широкое распространение антибиотиков и их высокая доступность повлекли за собой нерациональное использование данных препаратов, что привело к возникновению новых проблем, в основном связанных с их токсическим действием на организм и возникновением новых резистентных штаммов бактерий. Поэтому актуальной задачей эффективного медицинского обслуживания и персонализированной медицины является точный и своевременный контроль уровня содержания лекарственных препаратов. Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) позволяет проводить быстрое детектирование, не требуя создания молекул-рецепторов для каждого аналита в отдельности.

Целью работы является разработка универсального протокола ГКР определения представителей антибиотиков фторхинолонового ряда (ципрофлоксацин, энрофлоксацин, пефлоксацин, норфлоксацин) в моче человека. ГКР спектры всех аналитов имеют примерно одинаковый профиль благодаря незначительным различиям в структуре молекул, в основном отличаясь соотношениями интенсивностей ГКР пиков, причем в щелочной среде все спектры обладают максимальной схожестью профилей, а также высокой интенсивностью. Данный результат связан с одинаковым взаимодействием аналитов в данной среде, протекающим через депротонированную карбоксильную группу. Поэтому щелочная среда предпочтительнее для регистрации ГКР спектров, поскольку позволяет проводить детектирование лекарств с учётом структурной родственности и разработки универсального протокола анализа.

Предварительные ГКР измерения ципрофлоксацина в моче показали невозможность детектирования аналита без дополнительной пробоподготовки и отделения компонентов мочи. Для преодоления данного ограничения предложено проведение разделения аналита и компонентов мочи с использованием ТСХ. ТСХ разделение при одинаковых условиях (пластина, подвижная фаза, время разделения) показало эффективность отделения всех использованных лекарств от матрицы мочи и позволило устранить фоновый ГКР сигнал компонентов мочи. Отметим, что интенсивность сигнала немного снижается по сравнению с сигналом после ТСХ разделения чистого водного раствора ципрофлоксацина (контрольного образца). Данный факт связан с образованием комплексов между лекарством и компонентами мочи, которые продвигаются дальше по ТСХ пластине. Также было изучено влияние способа получения серебряных наночастиц (СНЧ) на эффективность усиления КР сигнала при совмещении с ТСХ разделением. Установлено, что СНЧ, синтезированные предварительно, обеспечивают интенсивный и более воспроизводимый сигнал по сравнению с СНЧ, восстановленными *in situ* непосредственно на ТСХ пластине.

С помощью разработанной методики успешно проведено количественное определение перечисленных фторхинолонов: линейный диапазон определяемых концентраций 0.1–1.0 мМ, правильность 92–106%, $s_r < 25\%$, пределы обнаружения < 0.06 мМ (по 5 образцам мочи здоровых добровольцев). Важно отметить, что для всех аналитов получена одинаковая градуировочная зависимость, что также свидетельствует о едином механизме генерации аналитического сигнала.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 18-13-00081).

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАБОЛИТОВ БЕНЗОЛА — S-ФЕНИЛМЕРКАПТУРОВОЙ КИСЛОТЫ И ТРАНС,ТРАНС-МУКОНОВОЙ КИСЛОТЫ В МОЧЕ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС

***Ишутенко Г.В., Савельева Н.Б., Денисова Д.О., Полосин А.В.,
Постников П.В., Мочалова Е.С.***

Национальная антидопинговая лаборатория (институт) Московского государственного университета

им. М. В. Ломоносова.

г. Москва, <http://www.dopingtest.ru>

Методика количественного определения S-фенилмеркаптуровой кислоты и транс,транс-муконовой кислоты разработана для обнаружения метаболитов бензола в моче человека, которые могут использоваться в качестве биомаркеров экологического или профессионального влияния бензола на организм человека. Прямое воздействие бензола на человека проявляется в непосредственном контакте с парами бензина.

В качестве добровольцев выступали мужчины и женщины разного возраста с различным местом проживания и профессиональной деятельностью, как проживающие в «зеленой зоне» мегаполиса, так и не имеющие прямого контакта с парами бензина и, наоборот, работающие в тесном контакте с ним и его парами. Биологическим материалом для исследований выступала моча человека.

При помощи жидкостного хроматографа модели UltiMate 3000 (Dionex, Германия) в комбинации с масс-спектрометром TSQ Vantage (Thermo Scientific, США) и вспомогательным оборудованием проведен подбор целого спектра необходимых условий для валидации методики - условий пробоподготовки, хроматографии и масс-спектрометрических параметров.

Необходимость точного подбора вышеперечисленных условий и параметров напрямую влияет на валидационные характеристики количественного детектирования конкретных компонентов. В данной методике были определены следующие метрологические характеристики: селективность, эффект матрицы, линейность, предел количественного определения и неопределенность измерения.

После проведения спектра исследований и завершения процесса валидации, были получены следующие результаты: методика количественного определения S-фенилмеркаптуровой кислоты линейна в диапазоне 12,5-50 нг/мл с пределом количественного определения 12,5 нг/мл; методика количественного определения транс,транс-муконовой кислоты линейна в диапазоне 250-1000 нг/мл с пределом количественного определения 250 нг/мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТАНИНА В ЭКСТРАКТЕ ЧАЯ

Тхай Бинь Нгуен, Иванова И.И., Аминов О.М., Зяблов А.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: thaibinhnguyen1611@gmail.com

Чай является одним из лучших напитков, используемых во всем мире каждый день. Наиболее распространенным считается черный чай – 78%, на долю зеленого приходится только 20%, на желтый и красный – 2%. Чай не только вкусный, успокаивающий и освежающий напиток, но и ценится за его потенциальную пользу для здоровья. В состав чая входят: различные соединения, обуславливающие его аромат, цвет и тонизирующие свойства: дубильные (фенольные) вещества – танин; кофеин 2 – 4 %; витамины — В1, В2, Р, РР, С; пантотриновая кислота; эфирные масла; минеральные вещества (калий, кальций, фосфор, магний и др.).

Танины – это группа соединений, которые содержатся в чае. Тем не менее, ранние исследования показывают, что некоторые танины чая обладают характеристиками, сходными с характеристиками других полифенолов, помогая предотвратить заболевание, обеспечивая антиоксидантные и антимикробные преимущества.

Танины также удаляют вредные микробы из организма и борются с вредными бактериями, вирусами и грибами. Ускоряя свертывание крови, дубильные вещества также оказывают заживляющее действие на порезы и раны. Другие полезные свойства дубильных веществ включают стабилизацию кровяного давления.

Танины можно разделить на две группы: конденсированные танины, которые являются производными флаванолов, и гидролизуемые танины, являющиеся сложными эфирами сахара, обычно глюкозы.

Дубильная кислота, или танин, легко растворяется в воде, может соединяться со спиртом и плохо взаимодействует с глицерином. Танины могут разводиться щелочной субстанцией, хлороформом и другими веществами. С соединениями железа они приобретают фиолетовый или пурпурный осадок. При высоких температурах танины обугливаются, выделяя пирокатехины и пирогаллол.

Целью работы была разработка способа экстракции танина из образцов чая с последующим его количественным определением.

Экстракцию танина из чая проводили в присутствии ацетата свинца, образующий осадок таната свинца промывали водой для удаления иона свинца. Нейтрализованная надосадочная жидкость содержала танин.

Для определения танинов используют различные методы, как химические, так и инструментальные. Поскольку танины дают сине-черный цвет с солями железа (III), то эта реакция может служить основой для их определения спектрофотометрическим методом при длине волны 540 нм.

Способ основан на восстановлении железа (III) 0.01М до железа (II) с помощью танина при 80°C в течение 20 минут. Затем железо (II) подвергали взаимодействию с 1,10-фенантролином 0.015 М при рН 4,4 с образованием окрашенного комплекса.

Определение танина проводили в сортах черного чая грузинском и выращенном на плантациях Краснодарского края. Установлено, что содержание танина в составляет 0,55 г/л и 1,25 г/л, соответственно. Предложенный способ позволяет определять танин в присутствии других компонентов.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ВЭЖХ-МС/МС ДЕТЕКТИРОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ АФЛАТОКСИНОВ И ОХРАТОКСИНА А В ЧЕРНОМ ПЕРЦЕ

Чалый З.А., Киселева М.Г., Седова И.Б.

ФГБУН «ФИЦ питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва;

tokkab6@bk.ru

Микотоксины (МТ) – вторичные метаболиты плесневых грибов, оказывающие негативное воздействие на здоровье человека, являются одним из основных показателей безопасности пищевых продуктов растительного происхождения. Жаркий и влажный климат, благоприятный для культивирования растительного сырья для производства специй также способствует росту и токсинообразованию микромицетов. Максимально допустимые уровни (МДУ) МТ в специях установлены, главным образом, для афлатоксина В1 (АФЛ В1) и варьируются в разных странах от 5 до 30 мкг/кг, суммы АФЛ (В1+В2+G1+G2) – от 10 до 30 мкг/кг, охратоксина А (ОТА) – от 7 до 30 мкг/кг [1]. В РФ содержание МТ в специях не регламентируется.

ВЭЖХ-МС/МС - чувствительный и селективный аналитический метод, позволяющий определять контаминанты пищевых продуктов на уровне ppb (мкг/кг). Специи и ароматические травы являются сложным объектом для анализа вследствие высокого содержания эфирных масел, пигментов, биологически активных компонентов. Основное внимание при разработке аналитических методик традиционно и заслуженно уделяется подготовке пробы. В данной работе были изучены возможности оптимизации хроматографического разделения и тандемного масс-спектрометрического детектирования в режиме мониторинга выбранных реакций с ионизацией электроспреем для достижения наибольшей чувствительности детектирования и уменьшения влияния матрицы на аналитический сигнал на примере определения АФЛ В1, В2, G1, G2 и ОТА в черном перце. Для их экстракции использовали смесь ацетонитрил-вода (80/20% об.), подкисленную муравьиной кислотой (0,1% об.), содержание сухого размолотого образца - 50 мг/мл. С использованием стандартных растворов «на растворителе» и «на чистой матрице» исследовано влияние параметров источника и транспорта ионов на величину и воспроизводимость аналитического сигнала. Проведено сравнение этих характеристик при подаче на детектор полного и уменьшенного потоков элюата. Использование послеколоночного Т-сплиттера, при котором поток на масс-спектрометр составлял 40 мкл/мин (10% от полного), позволило увеличить чувствительность в 4-8 раз, при этом коэффициент вариации площадей хроматографических пиков снизился с 32-55% до 5-18%. Однако, использование делителя потока не привело к заметному уменьшению влияния матрицы на аналитические сигналы МТ: для АФЛ подавление сигнала составило 24-46%, а для ОТА – 96%. Предположительно, это связано с тем, что при использовании в качестве сорбента октадецилсиликагеля ОТА ко-элюируется с основным биологически активным компонентом черного перца – алкалоидом пиперином, содержание которого в черном перце составляет до 9 масс. %. Использование сорбента с закрепленными пентафторфенильными группами, обладающего альтернативной селективностью, позволило несколько снизить подавление сигнала АФЛ – до 8-24%, но уверенное детектирование ОТА было возможным только на уровне 100 мкг/кг. Интересно, что разбавление пробы позволило снизить эту величину на порядок .

1. Joint FAO/WHO Food Standards Programme. Codex Committee on contaminants in Foods. Discussion Paper on the Establishment Maximum Levels for Mycotoxins in Spices 2017.

Работа выполнена в рамках НИР 0529-2018-0057 «Разработка системы качества и безопасности пищевой продукции, в том числе пищевых добавок и спиртосодержащих напитков, полученных биотехнологическими методами».

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГЛИКОЗИДОВ *SAPINDUS MUKOROSI* МЕТОДОМ ТСХ.

Селеменев В.Ф., Чиглакова А.О., Мироненко Н.В.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж

e-mail: alka.1998@bk.ru

Sapindus mukorossi – тритерпеновый сапонин, в состав углеводной части которого входят рамноза, рабиноза и ксилоза. Большая сложность структуры сапонина обусловлена изменчивостью структуры агликона и природой боковых цепей. Углеводный фрагмент состоит из пентоз, гексоз или уроновых кислот. Область применения сапонина *Sapindus mukorossi* очень широка. Он обладает антимикробными, инсектицидными, антиоксидантными, противовоспалительными, и бактерицидными свойствами [1].

Наиболее достоверные результаты исследования *Sapindus mukorossi* дают хроматографические методы, которыми в основном пользуются в последнее время для обнаружения и идентификации тритерпеновых сапонинов. В ходе эксперимента было обнаружено, что наиболее подходящими системами для разделения данного сапонина являются: бутанол – этанол – аммиак (7:2:5); н-бутанол – вода – уксусная кислота (4:5:1); 40% раствор уксусной кислоты в хлороформе – этанол – вода (12:9:2) [2].

Для обнаружения тритерпеновых гликозидов на хроматограммах используют сильноокислые реагенты: 25% спиртовой раствор фосфорно-вольфрамовой кислоты, 25% раствор фосфорно-молибденовой кислоты, 0,2% раствор параоксибензальдегида в 1М серной кислоте, серную кислоту и другие. Последняя реагирует главным образом с сапогениновой частью. Среди перечисленных реагентов предпочтение отдается раствору фосфорно-вольфрамовой кислоты, так как при этом получается более отчетливое окрашивание пятен, сохраняющееся продолжительное время.

Полученные хроматограммы, содержащие по три зоны сапонинов, использовали для расчета основных параметров хроматографирования (брали средние результаты). В качестве критериев эффективности разделения использовали разрешающую способность и число теоретических тарелок. Для системы бутанол – этанол – аммиак (7:2:5) $R_s = 3,6$; $N = 19044$.

1. Пирожкова Н.М., Краснов Е.А., Кинтя П.К., Тритерпеновые гликозиды *Androsace septentrionalis*,- Химия природ.соедин., 1980, №6.
2. K. Hostettmann, and A. Marston, —Chemistry and pharmacology of natural products— Saponins, Cambridge: Cambridge University Press p.38, - 1995.

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ

Рамазанов А.Ш.¹, Балаева Ш.А.¹, Каспарова М.А.², Шахбанов К.Ш.¹

¹*Дагестанский государственный университет, г. Махачкала,*

a_ramazanov@mail.ru

²*Прикаспийский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт - филиал Федерального аграрного научного центра Республики Дагестан*

Фармацевтические препараты и продукты на основе растительных масел широко применяются в медицинской практике, косметологии и в качестве биологически активных добавок к пище. Наиболее достоверным критерием подлинности и биологической активности растительных масел, в том числе их пищевой ценности является жирно-кислотный состав.

Газожидкостная хроматография является одним из немногих основных методов количественного анализа сложных смесей, какими являются растительные масла. Существует межгосударственный стандарт (ГОСТ 31663-2012), распространяющийся на растительные масла и животные жиры. Данный нормативный документ дает общее руководство по применению газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД), для определения качественного и количественного состава смеси жирных кислот в виде метиловых эфиров, полученных по ГОСТ 31665.

В данной работе предпринята попытка применения метода газожидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием (МСД) для определения массовой доли жирных кислот, в некоторых растительных маслах руководствуясь рекомендациями ГОСТ 31663-2012. Для анализа использовали газовый хроматограф Agilent Technologies 7820A GC System Maestro оснащенный ПИД и МСД Agilent Technologies 5975 Series MSD с ионизацией электронным ударом, энергия ионизации 70 эВ.

Проведена градуировка ПИД и МСД прибора с использованием стандартного раствора метиловых эфиров жирных кислот *Supelco 37 Component FAME Mix*. На основании результатов измерений стандартной смеси метиловых эфиров жирных кислот, которые проведены в идентичных условиях, рассчитаны поправочные коэффициенты - коэффициенты чувствительности обоих детекторов по отношению к компонентам анализируемой смеси. Поправочные коэффициенты использованы при определении массовой доли жирных кислот в образцах растительных масел, полученных из семян амаранта, винограда, льна и расторопши пятнистой сверхкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода.

Исследования проводились на базе Научно-образовательного центра «Химия и химическая технология» Дагестанского государственного университета.

ВЭЖХ-МС/МС ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКОТОКСИНОВ В ЧАЕ И КОФЕ

Чалый З.А., Седова И.Б., Киселева М.Г.

ФГБУН «ФИЦ питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва;

mg_kiseleva@ion.ru

Микотоксины – вторичные метаболиты плесневых грибов – распространенные биогенные контаминанты продуктов растительного происхождения. Содержание в пищевых продуктах наиболее опасных для здоровья микотоксинов регламентируются. Кофе и чай – одни из наиболее популярных напитков во всем мире, однако нормативная база в отношении микотоксинов в этих видах пищевых продуктов развита слабо. В России установлен максимально допустимый уровень (МДУ) афлатоксина В1 (АФЛ В1) в чае (5 мкг/кг) [1], а в странах ЕС – МДУ охратоксина А (ОТА) в кофе (5 и 10 мкг/кг для обжаренного в зернах и растворимого кофе соответственно) [2]. Эти микотоксины являются одними из наиболее опасных для здоровья человека из нескольких сотен описанных к настоящему времени вторичных метаболитов плесневых грибов. Накопление данных о распространенности и токсическом действии микотоксинов является основой для регламентирования.

Методы ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрическим (МС) детектированием позволяют проводить одновременное определение в пищевых продуктах целого спектра микотоксинов начиная от регламентируемых и их структурных производных до мало изученных, эмерджентных. Целью настоящих исследований было изучение частоты и уровней контаминации различных видов чая и кофе микотоксинами: регламентируемыми в пищевых продуктах растительного происхождения (АФЛ В1, В2, G1, G2; ОТА, дезоксиниваленол, фумонизины (ФВ1 и ФВ2), Т-2 токсин, зеараленол (ЗЕА)), их структурными аналогами (диацетоксискирпенол, НТ-2 токсин, Т-2-триол, неосоланиол (НеоС), 3- и 15-ацетилпроизводные дезоксиниваленола (АцДОН), диацетоксискирпенол (ДАС), фузаренон Х (ФузХ)), микотоксинами *Alternaria* (альтернариол (АОН), его метиловый эфир, тентоксин (ТЕ)), а также эмерджентными микотоксинами (стеригматоцистин (СТЦ), микофеноловая кислота (МФК), энниатины А и В (ЕНН А и В), боверицин (БО)). Были проанализированы 77 образцов чая (черный, зеленый, травяной) и 32 образца кофе в зернах (зеленый и черный). Для подготовки проб чая измельченную навеску экстрагировали смесью ацетонитрил/вода/муравьиная кислота (80/20/0,5 % об.), экстракт центрифугировали и разбавляли. Для подготовки проб кофе применяли модифицированный вариант QuEChERS: тем же экстрагентом обрабатывали навеску размолотых зерен, затем добавляли смесь солей NaCl и MgSO₄, центрифугировали; супернатант концентрировали и перерастворяли в смеси подвижных фаз. Подготовленные пробы анализировали методом УВЭЖХ-МС/МС с электрораспылительной ионизацией; разделение аналитов осуществляли на обращенно-фазовой колонке с привитыми группами октадецилсилана Titan C18, 2,1×100 мм, 1,9 μm в режиме градиентного элюирования смесью вода-метанол-ацетонитрил, модифицированной 1 мМ формиата аммония и 0,1%-ной муравьиной кислотой.

Из 25 исследованных микотоксинов, в пробах были детектированы 15: АФЛ, ОТА, ФВ2, ЗЕА, СТЦ, АцДОН, ДАС, ФузХ, МФК, АМЕ и ТЕ, ЕНН В и БО. Образцы зеленого и черного чая, а также зеленого и обжаренного кофе были контаминированы микотоксинами на низких уровнях. В травяных чаях выявлен широкий спектр МТ, содержание которых достигало сотен мкг/кг. Ни в одном из изученных образцов не обнаружено превышение установленных нормативов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-16-00077) «Эмерджентные микотоксины в пищевых продуктах растительного происхождения: разработка методов анализа, изучение контаминации, видовая характеристика микромицетов-продуцентов, разработка гигиенических нормативов».

1. ТР ТС 021/2011 "О безопасности пищевой продукции", 2011. p. 242.
2. COMMISSION REGULATION (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, 2006. p. 16.

МИКОТОКСИНЫ В ТРАВЯНЫХ ЧАЯХ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПЕРЕХОДА ИЗ СУХОГО ЧАЯ В НАСТОЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС

Киселева М.Г., Чалый З.А., Седова И.Б.

ФГБУН «ФИЦ питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва;

mg_kiseleva@ion.ru

Моно- и многокомпонентные травяные чаи, содержащие лекарственные растения (мяту, ромашку, крапиву, солодку, чабрец, боярышник и т.п.) позиционируются производителями и традиционно воспринимаются потребителями как «продукты для здоровья». С точки зрения содержания микотоксинов (МТ) – метаболитов плесневых грибов, подобная продукция не подлежит контролю. Однако, травы, также как и растительное сырье в целом, неизбежно контаминированы микромицетами и их метаболитами [1, 2]. В результате мониторинга контаминации МТ чаев *C. sinensis* и травяных, представленных на рынке РФ, были выявлены несколько образцов содержащих стеригматоцистин, охратоксин А, микофеноловую кислоту, метаболиты *Alternaria* (альтернариол, его метиловый эфир и тентоксин) и *Fusarium* (зеараленон, энниатины и боверицин) на уровне от десятков мкг/кг до нескольких мг/кг. Для оценки безопасности продукции необходимо установить степень перехода микотоксинов из сухого сырья в настой при заваривании.

Для решения этой задачи были оптимизированы условия определения аналитов в сухом сырье и настое методом высокоэффективной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием в режиме мониторинга выбранных реакций с ионизацией электроспреем. Проведено сравнение эффективности экстракции МТ подкисленной водно-ацетонитрильной смесью в вариантах «dilute and shoot» и модифицированного QuEChERS. Поскольку изученные образцы сильно отличались по составу, количественное определение МТ в экстрактах сухих чаев и настоев проводили методом добавок. Показано, что в настое в большей степени переходят полярные и содержащие ионогенные группы МТ. Например, средняя степень перехода тентоксина составила от 52% до 90%, микофеноловой кислоты – 33-86%, альтернариола – 26-70%, стеригматоцистина – 2-27%. Разброс значений степеней перехода МТ в настой, по-видимому, объясняется тем, что в процессе подготовки пробы сухого чая к анализу его размалывали, а настой готовили в соответствии с рекомендациями производителя без дополнительного измельчения крупных фрагментов, таких как, например плоды боярышника. Охратоксин был обнаружен только в одном образце травяного чая, средняя степень его перехода в настой составила порядка 90%. Переход в настой менее полярных МТ, таких как метиловый эфир альтернариола и энниатинов оказался незначительным. На основании полученных данных проведена сравнительная оценка безопасности сухих травяных чаев и их настоев.

1. Rocha-Miranda F., Venâncio A., *Mycotoxigenic fungi in plant-based supplements and medicines. Current Opinion in Food Science*, 2019. **30**: p. 27-31.

2. Буркин А А, Кононенко Г.П., *Контаминация микотоксинами луговых трав в европейской части России. Сельскохозяйственная биология*, 2015. **50**(4): с. 503-512.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-16-00077) «Эмерджентные микотоксины в пищевых продуктах растительного происхождения: разработка методов анализа, изучение контаминации, видовая характеристика микромицетов-продуцентов, разработка гигиенических нормативов».

ТАНДЕМ МЕТОДОВ ВЭЖХ И ДСК В КОНТРОЛЕ ПОДЛИННОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Рудаков О.Б.,¹ Саранов И.А.², Рудакова Л.В.³, Селеменев В.Ф.⁴, Нгуен Ван Ань⁵

¹Воронежский государственный технический университет, *robi57@mail.ru*

²Воронежский государственный университет инженерных технологий

³Воронежский государственный медицинский университет

⁴Воронежский государственный университет

⁵Белгородский государственный национальный университет

Изучен триглицеридный состав жидких растительных масел (РМ) с применением обращенно-фазовой ВЭЖХ с рефрактометрическим детектированием (Shimadzu L20, детектор Shimadzu RID-10A, колонка 250×4.6 мм, Kromasil 100-5C18, 35 °С, элюент ацетонитрил – ацетон 15:85 об.%, расход 0.8 мл/мин). Хроматографические данные сопоставлены с результатами дифференциальной сканирующей калориметрии этих РМ (STA 449 F3, Jupiter®, NETZSCH, диапазон температур -150 ÷ +20 °С, скорость нагрева 5 град/мин). В качестве объектов изучения выбрали подсолнечное, кукурузное, рапсовое и рыжиковое масла, как недорогие сорта и амарантовое, льняное, тыквенное и масло расторопши, как масла, используемые в качестве БАД. Для идентификации триглицеридов (ТГ) использовали способ, основанный на инкрементном подходе, в котором применяются зависимости параметров удерживания ТГ от аддитивности вкладов (инкрементов) функциональных групп в удерживание сорбата [1]. Методом ДСК определены характеристические теплофизические свойства РМ – температуры максимумов эндотермических пиков и площади этих пиков. В связи с тем, что экзотермические пики слабо разделены на кривых плавления, использовали программное разделение суперпозиции этих пиков с применением ПО NETZSCH Peak Separation по алгоритму General. На рисунке представлен пример данных ДСК и ВЭЖХ для льна. Были установлены взаимосвязи тепловых эффектов с триглицеридным составом. ТГ из наиболее ненасыщенных жирных кислот имеют наименее низкие температуры плавления и параметры удерживания, и наоборот, ТГ из насыщенных жирных кислот плавятся и элюируют последними. Совместное применение методов ВЭЖХ и ДСК позволяет уверенно выявлять подлинность РМ и их качество.

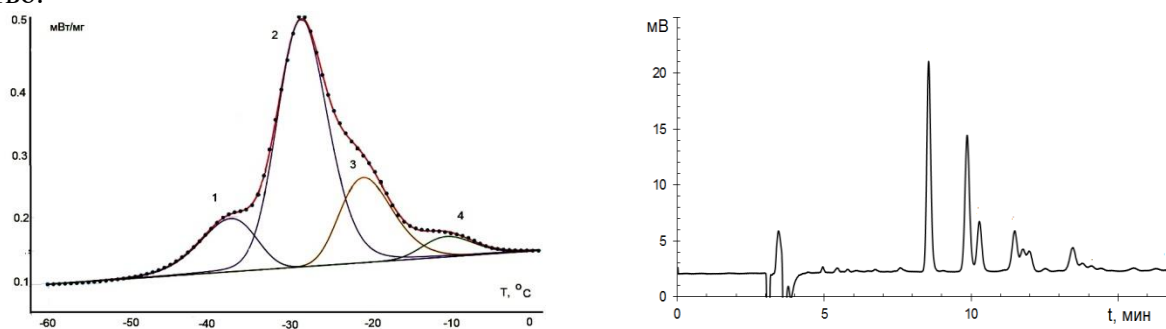


Рис. Термограммы ДСК плавления и хроматограммы ВЭЖХ льна

Литература

[1] Deineka V.I., Fofanov G.M., Balyatinskaya L.N., Staroverov V.M. An increment approach to the HPLC analysis of triglycerides // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2002. Т. 36. № 7. С. 392-395

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № МК-590.2020.8.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШИРОКОГО СПЕКТРА МИКОТОКСИНОВ В ПШЕНИЦЕ И ПРОДУКТАХ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС

Седова И.Б., Киселева М.Г., Чалый З.А., Тутельян В.А.

*ФГБУН «ФИЦ питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва;
isedova@ion.ru*

Обеспечение соответствия отечественного продовольственного зерна и продуктов его переработки российским и международным стандартам безопасности зерновой продукции является актуальной задачей для РФ - лидера в производстве и экспорте зерновых. Наиболее опасными загрязнителями зерна являются микотоксины (МТ) – вторичные метаболиты повсеместно распространенных микроскопических грибов, поражающих растение во время вегетации (грибы родов *Fusarium*, *Alternaria*), в процессе транспортировки и хранения (грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*). В РФ содержание наиболее опасных МТ в зерне и продуктах его переработки регламентируется техническими регламентами Таможенного союза ТР ТС 015/2011 «О безопасности зерна» и ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции». К регламентируемым относятся фузариотоксины дезоксиниваленол (ДОН), зеараленон (ЗЕН) и токсин Т-2; афлатоксин В₁ (АФЛ В₁) и охратоксин (ОТА), продуцентами которых являются микромицеты родов *Aspergillus* и *Penicillium* соответственно. В ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии» проводится многолетний мониторинг загрязнения отечественного зерна МТ. Зачастую в контаминированном зерне и зернопродуктах обнаруживают одновременное присутствие нескольких МТ. Современные аналитические методы, в первую очередь, ВЭЖХ-МС/МС, позволяют значительно расширить круг определяемых МТ, включить в него не только регламентируемые в настоящее время контаминанты, но и их структурные производные (3- и 15-ацетил ДОН, ниваленол, фузаренон Х; токсин НТ-2, Т-2 триол, диацетоксискирпенол; АФЛ В₂, G₂, G₁, стеригматоцистин - аналоги АФЛ В₁; α- и β-зеараленолы – аналоги ЗЕН), а также новые «эмерджентные» МТ (метаболиты *Alternaria* (альтернариол, его метиловый эфир, альтенуен, тентоксин). Накопление данных о контаминировании зерна спектром МТ является основой для оценки рисков, а также обеспечения высокой продуктивности агробиоценозов в условиях интенсификации сельского хозяйства и изменения климата.

Целью работы явилась разработка и валидация методики определения 30 МТ в зерне и основных продуктах его переработки. Представлены результаты на примере пшеницы. Методика включает в себя экстракцию, разбавление и количественное определение содержания МТ методом обращенно-фазной ВЭЖХ-МС/МС в режиме детектирования множественных реакций с ионизацией электроспреем. Подобраны условия хроматографического разделения аналитов, оптимизировано содержание органического растворителя и максимальный объем вводимой пробы. Проведено сравнение способов подготовки пробы «dilute and shoot» и модифицированной процедуры QuEChERS. Высаливание способствовало увеличению степени извлечения из зерновой пробы большинства нерегламентируемых МТ, а также токсинов Т-2 и НТ-2. Изучено влияние эффекта матрицы на детектирование аналитов на примере нескольких сортов пшеницы. Показано, что для 22 МТ вариация сигнала не превышала 20%, что позволяет использовать для количественного определения метод внешней калибровки «на растворителе». Существенное подавление сигнала некоторых трихотеценов группы А матрицей обусловило необходимость применения для них внутренних изотопно-меченых стандартов. Метрологическая оценка методики показала возможность ее использования при проведении мониторинговых исследований загрязнения зерна пшеницы и основных продуктов ее переработки.

Работа выполнена в рамках НИР 0529-2018-0113 «Развитие методической и нормативной базы для обеспечения современных требований к качеству пищевой продукции и разработка технологий оценки эффективности специализированных пищевых продуктов».

8. СОРБЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНИОНООБМЕННИКОВ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Затиракха А.В., Ужель А.С., Горбовская А.В., Бородина А.Н., Кваченок И.К.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, e-mail: zatirakha@analyt.chem.msu.ru

В отличие от множества режимов жидкостной хроматографии, в современной ионной хроматографии (ИХ) сегодня наблюдается постоянный прогресс в области разработки неподвижных фаз. Коммерчески доступные анионообменники для ИХ, демонстрирующие наилучшие хроматографические характеристики, получают путем электростатического закрепления функциональных анионообменных слоев на поверхности сульфированных матриц на основе дивинилбензола, либо используют для их изготовления менее стабильные, но более гидрофильные материалы, такие как поливиниловый спирт. Химически модифицированные анионообменники на основе ароматических сополимеров обычно уступают таким неподвижным фазам с точки зрения как селективности, так и эффективности. В то время как проблемы с эффективностью вызваны адсорбционными взаимодействиями некоторых анионов с поверхностью гидрофобной матрицы, ограниченная селективность сорбентов в первую очередь обусловлена несовершенством структуры привитого слоя.

В данной работе продемонстрированы несколько подходов, которые впервые позволили получить химически модифицированные анионообменники, не уступающие по своим хроматографическим характеристикам коммерчески доступным сорбентам. Предлагаемые подходы для улучшения и контроля селективности и эффективности новых сорбентов включают выбор способа закрепления функционального слоя, степени его разветвленности, а также строения анионообменных центров. Разветвленные, линейные и гиперразветвленные структуры новых функциональных анионообменных слоев получены с использованием различных моно-, ди- и полиаминов с несколькими типами гидрофилизирующих кватернизирующих реагентов.

В работе продемонстрированы преимущества использования определенных классов аминов для получения каждого типа ковалентно привитых функциональных слоев. Использование гидрофилизированных полиаминов для формирования функциональных слоев дает возможность одновременного определения слабоудерживаемых и сильнополярзуемых анионов. Значительный прогресс достигнут в разделении слабоудерживаемых органических кислот с помощью гиперразветвленных анионообменников. Так, введение аминокарбоновых кислот в функциональный слой впервые позволило добиться разделения ацетата, формиата, гликолята и лактата в варианте ИХ без добавления органического растворителя.

Разработанные химически модифицированные анионообменники характеризуются высокой эффективностью (до 65000 тт/м) и обеспечивают разделение до 25 анионов за один анализ. Применимость разработанных материалов для решения различных аналитических задач продемонстрирована на примерах анализа объектов окружающей среды (вода, воздух, почва), напитков (чай, кола, фруктовые соки, алкогольные напитки) и фармацевтических препаратов.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований в рамках гранта № 18-33-20146_мол_а_вед.

СТРУКТУРНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

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

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

kanatieva@ips.ac.ru

В течение последних десятилетий мембранные технологии разделения паров и газов привлекают все большее внимание: с их помощью производят удаление углекислого газа из дымовых газов, производят очистку водорода в современных энергетических установках, большое количество работ посвящено разделению легких углеводородов. Актуальной остается задача масштабирования с сохранением газопроницаемости и селективности разделения, причем как в большую сторону при создании промышленных установок, так и в меньшую сторону при использовании мембранных полимеров в качестве хроматографических неподвижных фаз.

Распространено мнение, что характеристиками получаемой тонкой пленки полимера можно управлять, подбирая органические мономеры [1, 2] и оптимизируя условия образования пленки [3- 5]. Значительные изменения могут происходить и в процессе эксплуатации, поэтому актуальным вопросом остается физическое старение микропористых полимеров. В этом случае структурно чувствительным методом является газовая хроматография (ГХ), которая позволяет оценить как общую химическую стабильность полимера, в том числе при повышенных температурах, так и существование отдельных фазовых переходов. В то же время исследование самого процесса старения с использованием хроматографических методов до сих пор проведено не было.

Известно, что транспорт газов в полимерных пленках часто описывают с использованием величины газопроницаемости P , которая включает в себя как термодинамический компонент, так и кинетический компонент. Растворимость S интерпретируется как параметр, пропорциональный равновесной постоянной Генри, а значит, изменения растворимости должны коррелировать с коэффициентом удерживания растворенного вещества k . Несмотря на различную предысторию образцов, используемых в хроматографии и мембранных измерениях, хроматографические данные позволяют уточнить результаты, получаемые другими методами. Так, увеличение коэффициента удерживания k после ускоренного термического старения указывает на увеличение констант Генри и, следовательно, растворимости, а измеренные термодинамические параметры показывают, что увеличение растворимости происходит в основном за счет уменьшения энтропии адсорбции, в то время как энтальпия адсорбции осталась неизменной после термической обработки. Таким образом, термическое старение вызывает перестройки полимерных цепей, которые создают более адаптированные места для адсорбции растворенных веществ и, в свою очередь, изменяют количество взаимодействий растворенное вещество/неподвижная фаза. В то же время доступность центров адсорбции после термического старения снижается, на что указывало снижение эффективности колонки и коэффициентов диффузии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00040

Литература:

1. M.J.T. Raaijmakers, N.E. Benes, Current trends in interfacial polymerization chemistry, Prog. Polym. Sci. 63 (2016) 86–142.
2. B. Yuan, P. Li, H. Sun, S. Zhao, P. Li, H. Sun, Q. Jason, Niu Novel non-trimesoyl chloride based polyamide membrane with significantly reduced Ca^{2+} surface deposition density, J. Membr. Sci. 578 (2019) 251–262.
3. Z. Tan, S. Chen, X.S. Peng, L. Zhang, C.G. Gao, Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification, Science 360 (2018) 518–521.
4. H. Li, X.X. Ding, Y.T. Zhang, J.D. Liu, Porous graphene nanosheets functionalized thin film nanocomposite membrane prepared by interfacial polymerization for CO_2/N_2 Separation, J. Membr. Sci. 543 (2017) 58–68.
5. R.R. Hu, R.J. Zhang, Y.J. He, G.K. Zhao, H.W. Zhu, Graphene oxide-in-polymer nanofiltration membranes with enhanced permeability by interfacial polymerization, J. Membr. Sci. 564 (2018) 813–819.

МЭМС КОЛОНКИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**Платонов И.А.¹, Платонов Вл.И.¹, Платонов В.И.¹, Платонова Т.В.²,
Агафонов А.Н.**

¹*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, г. Самара*

²*ФБУ «Самарский Центр стандартизации и метрологии»
pia@ssau.ru*

Актуальной на сегодняшний день задачей является разработка новых микрофлюидных устройств на основе МЭМС технологий для задач быстрого и метрологически-обеспеченного газохроматографического анализа.

В представленной работе предложены новые методы, в том числе и с применением аддитивных технологий, формирования и герметизации каналов на плоскости различных материалов: стекла, кремния, стали и алюминия. Также представлены примеры применения изготовленных устройств для хроматографического разделения при проведении рутинных анализов в отраслях медицины, экологии, геологоразведки и анализе природного газа.

Показано, что применение изготовленных устройств в конструкции газовых хроматографов, позволяет на порядок снизить габариты и вес оборудования, увеличить скорость и чувствительность анализа, а также сократить себя стоимость устройства.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 18-29-03303 мк.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ХИРАЛЬНОГО ЛИГАНДА НА ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЕНТОВ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ЭРЕМОМИЦИНА

Староверов С.М.^{1,2}, Сарвин Н.А.¹, Васиаров Г.Г.²,

1-Химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова, 2-АО “БиоХимМак СТ”

Небольшие различия в структуре хирального селектора зачастую сильно влияют на энантиоселективность сорбентов. Систематическое изучение такого влияния позволяют надеяться на определения сайтов хирального распознавания для лигандов, имеющих большое количество хиральных центров, таких как эремомицин, в структуре которого 22 хиральных центра.

В работе изучены новые сорбенты, с привитыми хлорэремомицином, амидом эремомицина, (2-адамантил) амидом эремомицина и оритаванцином при разделении α - и β -аминокислот, и их производных, β -блокаторов и профенов.

При разделении в стандартных условиях энантиоселективность в отношении α -аминокислот сорбентов с амидами эремомицина и с оритаванцином практически не изменилась в сравнении с сорбентом с эремомицином, что позволяет сделать заключение о несущественной роли свободной карбоксильной группы в хиральном распознавании.

Для сорбента с привитым хлорэремомицином энантиоселективность неожиданно выросла для большинства аминокислот, а по отношению к ароматическим аминокислотам значительно упала, что позволяет предположить о значительной роли структуры из ароматических циклов в окружении дополнительного атома хлора.

Все изученные сорбенты обладают энантиоселективностью к профенам, что не позволяет локализовать центры хирального распознавания. Наилучшей энантиоселективностью обладают хиральные стационарные фазы с хлорэремомицином и оритаванцином

Отсутствие энантиоселективности на сорбенте с привитым хлорэремомицином в хиральном распознавании β -блокаторов позволяет констатировать, что важнейшая роль принадлежит в этом случае первому гидрофобному «карману» молекулы селектора, как и в случае разделения энантиомеров α -аминокислот с тем отличием, что введение атома хлора препятствует разделению энантиомеров β -блокаторов.

На основе систематического исследования точечных замещений в структуре эремомицина сделаны предположения о локализации центров хирального распознавания при разделении аминокислот и бета-блокаторов.

СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНАХ

Холмогорова А.С.^а, Федосеева Е.А.^а, Евсеев М.Е.^а Неудачина Л.К.^а, Пузырев И.С.^б, Осипова В.А.^б

^а *Уральский федеральный университет, Екатеринбург,
e-mail: kholmogorova@mail.ru*

^б *Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург*

Для решения проблемы извлечения низких концентраций благородных металлов в минеральном сырье и промышленных отходах, а также для разделения данных металлов и получения их концентратов синтезирован ряд сорбционных материалов – полисилоксаны, модифицированные 3-аминопропильными (АПП), 2-аминоэтил-3-аминопропильными (АЭАПП) и дитиооксамидными группами (ДТОАП).

Изучено влияние различных условий: кислотности среды, природы фонового раствора и функциональных групп сорбента, времени контакта фаз, концентрации комплексообразователя, навески сорбента и скорости пропускания раствора на селективность выделения ионов металлов из сорбционного раствора. Установлено, что на избирательность сорбции в наибольшей степени оказывает влияние кислотность среды и природа фонового электролита: количественное извлечение золота (III), палладия (II) и платины (IV) достигается из солянокислых растворов, в то время как серебро (I) сорбируется преимущественно в виде аммиачных комплексов. По результатам исследований сорбции ионов благородных металлов на синтезированных сорбентах из многокомпонентных систем сформированы методические приемы для селективного и количественного извлечения ионов металлов. Полученные результаты способствовали разработке методик сорбционно-спектроскопического определения серебра (I), палладия (II) и золота (III), которые были применены для анализа ГСО, питьевой воды, радиолампы на содержание благородных металлов.

Кроме того, достигнуты положительные результаты по разделению близких по свойствам ионов металлов: палладий (II) – платина (IV), серебро (I) – палладий (II), золото (III) – серебро (I). Удалось отделить палладий (II) и платину (IV) от серебра (I), а также золото (III) от серебра (I). Предложенные методики сорбционного концентрирования отличаются селективностью, высокой степенью извлечения ионов металлов, экспрессностью и отсутствием применения токсических растворителей. Апробация разработанных методик проведена на растворах ГСО и реальных объектах: полупроводниковой пасте (ПП), в состав которой входят серебро (I) и палладий (II), а также на примере раствора активатора Palladium 600.

Предел обнаружения сорбционно-спектроскопической методики определения серебра (I) составляет 3,9 мкг, предел количественного определения – 30 мкг в анализируемом образце, тогда как относительное стандартное отклонение для 10 повторных измерений равно 2.1%.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

НОВЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Попов А.С., Чернобровкина А.В., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: asporov.anchem.msu@mail.ru

В настоящее время режим гидрофильной хроматографии (ГИХ) всё чаще применяется для решения задач, связанных с разделением полярных соединений, таких как БАВ и метаболиты. Актуальность метода обусловлена простотой пробоподготовки и альтернативной селективностью ОФ ВЭЖХ, при этом анализы зачастую проводятся быстрее и эффективнее. Создание новых сорбентов позволит расширить применимость ГИХ благодаря иной селективности и увеличению рабочего диапазона рН.

В ходе работы были синтезированы новые неподвижные фазы с условной структурой вида “матрица – спейсер – полимерный слой – модификатор поверхности” на основе различных матриц. В качестве матриц сорбентов помимо классического 3-аминопропилсиликагеля (диаметр частиц 5 мкм) использовали сополимер стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ, степень сшивки 55%, диаметр частиц 5,5 мкм) и диоксид титана (полиморфная модификация – анатаз, диаметр частиц 5 мкм).

В работе изучали влияние природы структурной единицы на каждом уровне архитектуры сорбента на характеристики фаз в режиме ГИХ: хроматографические свойства матриц; использование спейсеров с разной структурой и гидрофильностью (глицидол, диглицидиловые эфиры резорцина и 1,4-бутандиола); изменение природы и структуры полимерного слоя (полиэтиленгликоль, поливинилпиридин, полиэтиленимин линейный и разветвленный); влияние и роль модифицирующей поверхности агента: гидрофилизующий глицидол, сшивающие диглицидиловые эфиры 1,4-бутандиола, этиленгликоля, глицерина.

Сравнение хроматографических свойств неподвижных фаз проводили с использованием стандартных аналитов теста Танака для гидрофильных сорбентов и модельных смесей водорастворимых витаминов, аминокислот и сахаров.

Согласно полученным данным о влиянии структуры фрагментов на характеристики сорбентов, созданы новые неподвижные фазы на основе альтернативных матриц ПС-ДВБ и диоксида титана, по своим хроматографическим свойствам не уступающие коммерчески доступным гидрофильным сорбентам. Так, использование двойного спейсера 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира (1,4-БДДГЭ) с последующим ковалентным закреплением гидрофильного слоя полиэтиленимина (ПЭИ) позволило получить сорбент на основе гидрофобного ПС-ДВБ с эффективностью по водорастворимым витаминам до 40000 тт/м, а адсорбционное закрепление ПЭИ с последующим сшиванием 1,4-БДДГЭ на поверхности диоксида титана с массовым соотношением реагентов 1:1 привело к получению сорбента с оптимальным сочетанием высокой эффективности и селективности, что позволило экспрессно разделить смесь шести витаминов за 4 минуты с эффективностью до 25000 тт/м в изократическом режиме элюирования. Новые сорбенты обеспечивают расширение рабочего диапазона рН подвижной фазы по сравнению с традиционно используемым силикагелем, демонстрируют альтернативную селективность и высокую эффективность по полярным веществам.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140, частично - Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00909.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ИХ СИНТЕЗА

Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Редькин А.Н., Шилкина Н.Н.

ФГБУ науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН

zol@dio.ru

Сорбенты на основе углеродных нанотрубок (УНТ) уже достаточно хорошо изучены и применяются как в неизменном (непосредственно после синтеза), так и в модифицированном виде благодаря их высокой сорбционной ёмкости, быстрой кинетике массообмена, полноте сорбции и десорбции, а также легкости регенерации. Тем не менее, их широкое применение в различных областях, включая контроль за технологическими процессами и охрану окружающей среды, сдерживается по ряду причин, одной из которых является невысокая производительность технологического процесса, приводящего к наиболее эффективному для сорбции продукту синтеза. Как показано нами ранее, качество сорбента в значительной степени зависит от условий синтеза. Для наиболее распространённого метода, каталитического пиролиза (CVD), углеродсодержащего вещества, например, спирта, такими условиями являются температура синтеза и тип катализатора, влияющие на морфологию полученных УНТ, определяющую, в свою очередь, их сорбционные свойства. Найдено, что максимальной сорбционной ёмкостью и лучшими дисперсионными характеристиками обладает сорбент, полученный на Ni катализаторе при 400-500°C, а минимальной и промежуточной – на Fe и Co катализаторах, соответственно, при более высоких температурах. Однако производительность процесса в последнем случае существенно выше, чем на Ni катализаторе, что является экономически более выгодным для получения больших количеств сорбента. Но, к сожалению, морфология УНТ, полученных в этих условиях, делает их плохо пригодными для дальнейшей окислительной модификации, необходимой для получения эффективного сорбента.

Для нахождения компромисса между эффективностью сорбции и производительностью процесса синтеза в работе предложено использовать дополнительную модификацию УНТ магнитными наночастицами (МНЧ) с образованием магнитного сорбента *МНЧ@УНТ*. На примере сорбции ионов токсичных металлов Be(II), Bi(III), Cd(II), Cr(III) и (Pb(II) методом твёрдофазной экстракции с последующим дуговым атомно-эмиссионным анализом изучена корреляция между сорбционными свойствами магнитного сорбента и морфологией УНТ, входящих в его состав. Найдено оптимальное соотношение составляющих сорбент компонентов, равное 1:10, обеспечивающее его максимальную сорбционную ёмкость: 8,0, 7,0, 5,9, 6,2 и 6,7 мг/г для Be(II), Bi(III), Cd(II), Cr(III) и (Pb(II) соответственно, и достаточную намагниченность для удержания сорбента в магнитном поле для полного отделения его от анализируемого раствора. В результате работы показано, что УНТ всех морфологий могут успешно использоваться в качестве сорбента, благодаря их дополнительной модификации магнитными наночастицами, что значительно расширяет возможности их применения для решения как технологических, так и аналитических задач.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 18-03-00473) за поддержку.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АНИОНОГЕННЫХ ПАВ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД НА СОРБЦИОННЫХ ПАТРОНАХ

Прушинская А.Г., Бондарева Л.П., Загорулько Е.А.

Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж, larbon@mail.ru

Отрицательное воздействие на биосферу оказывают органические соединения и, в первую очередь, наиболее распространенные загрязнители – анионогенные поверхностно-активные вещества (АПАВ). Постоянный контроль за содержанием загрязняющих веществ в природных водах требует совершенствования методик их определения. Потенциометрический метод определения АПАВ является наиболее простым и экспрессным, но существующие ионоселективные электроды позволяют определять концентрацию АПАВ только выше предельно допустимых концентраций. Данную проблему можно устранить, используя предварительное сорбционное концентрирование вещества. В связи с этим целью работы стало изучение сорбции АПАВ различными полярными и неполярными адсорбентами для выбора наиболее эффективного материала, применимого для извлечения и концентрирования АПАВ из водных растворов.

В качестве АПАВ выбраны олеат натрия и додецилсульфат натрия, которые обладающих моющим действием. Определение концентрации АПАВ в водных растворах проводили потенциометрическим методом. В работе изучена сорбция олеата натрия на активированных углях УБФ (РФ) и SV-50 (Япония), энтеросорбенте «Полисорб» (РФ), промышленных сорбентах шунгит и кремень (РФ), ионообменных сорбентах КБ-4 (РФ), Purolite A-430 и S-930 (UK). Установлено, что мезопористые SV-50, шунгит, полисорб и кремень имеют более высокие значения адсорбции по сравнению с другими изученными материалами.

Изотермы олеата натрия в интервале концентраций от 0,02 до 0,30 мг/дм³ имеют вид, близкий к линейному, что позволило рассчитать константы Генри, соответствующие коэффициентам межфазного распределения АПАВ. Аппроксимацией полученных зависимостей уравнением Фрейндлиха обоснована применимость уравнения Генри. Исходя из предположения, что адсорбция при малых концентрациях АПАВ протекает по мономолекулярному механизму, рассчитаны максимальная адсорбция и константы адсорбционного равновесия по уравнению Ленгмюра.

Установлено, что наиболее эффективным сорбентом АПАВ в изученном диапазоне концентраций, является активированный уголь SV-50. Значение максимальной адсорбции на нем равно 2,3 мкмоль/г, коэффициента распределения – 0,98, а константы адсорбционного равновесия в два раза выше, чем на других адсорбентах. Эффективность угля SV-50 для поглощения АПАВ вероятно объясняется развитой сетью мезопор, соизмеримых с размерами молекулы ПАВ, в совокупности с высокой энергией активных центров.

В работе предложен концентрирующий патрон высотой 11 см и диаметром 2 см, заполненный активированным углем SV-50 и волокном ФИБАН АК-22-1, подобран раствор для элюирования аналита – сульфат натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³. Аналитическое определение концентрации додецилсульфат натрия в элюате проведено с помощью электрода компании Вольта. При однократном пропускании патрон позволяет устранять сопутствующие вещества и концентрировать додецилсульфат натрия в 2,3 раза со степенью извлечения не менее 93%. Сравнение предложенного способа со стандартной экстракционно-фотометрической методикой позволило рекомендовать сорбционно-потенциометрический метод для определения АПАВ в водных растворах.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.

Маркова Е.С., Садовникова А.А., Пирогов А.В., Попик М.В., Шпигун О.А.
*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, ГСП-1, 119991, Москва, Россия
E-mail: kate.s.markova@yandex.ru*

Использование методов пассивной сорбции в закрытых объемах приповерхностных шурфов с помощью специальных сорбционных патронов (сорберов) является очень перспективным направлением в современной нефтепоисковой геохимии. Ядром всей этой концепции является материал и конструкция самого сорбера. Любые приборы и любые самые совершенные методики, поставленные на этих приборах, могут извлечь только ту информацию, которая аккумулирована на сорберах, но они не могут ее дополнить.

Материалы и конструкции сорберов, используемых в современной мировой практике, могут быть самые разные. Наиболее распространенным материалом для этих целей в настоящее время является чистый и графитированный Терах, импортного производства. Но этот сорбент не был специально разработан для этих целей, поэтому он не является оптимальным. Целью данной работы является разработка и исследование нового сорбента на основе графена, пригодного для сорбционного концентрирования и определения летучих органических веществ методом ТД/ГХ/МС.

На предварительном этапе серия из 100 сорберов (50 штук с новым углеродным сорбентом, 50 штук с Терах-ТА) была выдержана на глубине гумусового слоя от 30 до 50 см в течение 1 месяца на полигоне «Ягодный». После образцы высушивали в течении суток в эксикаторе над силикагелем. Пробы были проанализированы на газовом хроматомакс-спектрометре Кристалл (Хроматэк), оснащенный термодесорбером. На основе проведенных экспериментов была оптимизирована структура сорбционного патрона для его механической жесткости и уменьшения влияния воды.

Результаты анализа хроматограмм на углеродном сорбенте показали значимое для анализа количество сорбированного в пробах вещества. Сорбент с углеродным материалом показал некоторые преимущества перед Терах-ТА при сорбции из обводненных шурфов. Следует отметить, однако, что хроматограф Кристалл с ТДС не очень подходит для данного вида анализа - недостаточная разрешающая способность, чувствительность и невозможность проведения десорбции выше 250 °С. Для улучшения хроматографического разделения целесообразно использовать импортные хроматографы с термодесорбером с хроматографической колонкой, предназначенной для детального анализа углеводородного состава (PONA-анализ, ASTM D5134), длиной 100м, марки DB-PETRO, DB-PONA, CP-Sil PONA и смесь соединений для градуировки прибора (PNA / PONA / P-I-A-N-O Mix).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90073

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЭКСТРАКТОВ ЗВЕРОБОЯ (*HYPERICUM PERFORATUM L.*)

Виницкая Е.А., Темердашев З.А., Мещерякова Е.Е.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар,

e-mail: elenashilko94@gmail.com

Наличие большого количества стрессовых ситуаций в жизни побуждает человека использовать антидепрессанты, преимущественно растительного происхождения. К таковым относят препараты на основе зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum L.*), в составе которых присутствует широкий спектр биологически активных веществ (БАВ). В процессе получения экстрактов из лекарственного растительного сырья (ЛРС) часть фитокомпонентов не извлекается или извлекается загрязнёнными, что значительно усложняет процедуру контроля содержания БАВ. Эти проблемы решаются путем очищения полученных экстрактов и параллельного концентрирования соединений, что осуществимо при применении твердофазной экстракции (ТФЭ).

В данной работе проведен сравнительный анализ сорбционных характеристик различных твердофазных материалов (Strata C18-E, Strata X, Oasis HLB, HyperSep Hypercarb и Supelclean ENVI-Carb) для извлечения биологически активных соединений из экстрактов зверобоя. Получены кривые сорбции компонентов и рассчитаны основные сорбционные характеристики материалов. Содержание определяемых компонентов в экстрактах и элюатах контролировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с различными вариантами детектирования.

Установлено, что сорбент Strata C18-E перспективен для извлечения слабополярных соединений (флавоноидов) из водных экстрактов зверобоя, но извлечение и концентрирование фенольных кислот на данном сорбенте не представилось возможным. Использование полимерного сорбента Strata X позволило достигнуть количественного извлечения фенольных кислот и флавоноидов при их пятикратном концентрировании, а на сорбенте Oasis HLB возможно их концентрирование в десятки раз. Показана перспективность применения углеродных материалов (HyperSep Hypercarb и Supelclean ENVI-Carb) для извлечения фенольных соединений растительного происхождения из водных экстрактов зверобоя.

В работе также проведен анализ сорбционных характеристик полимерных (Strata X и Oasis HLB) и углеродных материалов (Supelclean ENVI-Carb) при извлечении флороглюцинолов и нафтодиантронов из спиртовых экстрактов зверобоя. Установлено, что полимерные материалы позволяют извлекать флороглюцинолы из экстрактов при концентрировании в 5 раз, а углеродные материалы обеспечивают трёхкратное концентрирование этих соединений в условиях повышенной температуры и давления.

При анализе хроматограмм элюатов, полученных при десорбции компонентов зверобоя с углеродного сорбента в условиях повышенных температур и давления обнаружены не регистрируемые ранее в экстрактах и элюатах альтернативных сорбентов хроматографические пики, которые позволяют расширить круг идентифицируемых веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90045), с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

НОВЫЕ АНИОНООБМЕННИКИ С КОВАЛЕНТНО ПРИВИТЫМИ ЛИНЕЙНЫМИ И ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СЛОЯМИ

Горбовская А.В., Кваченок И.К., Ужель А.С., Затираха А.В.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, E-mail: gorbovskaya_av@mail.ru*

Актуальной аналитической задачей в таких областях, как индустрия напитков, пищевая и фармацевтическая промышленность, атомная энергетика, является одновременное селективное определение органических кислот и неорганических анионов. Наиболее доступным, чувствительным и экспрессным методом для решения данной задачи является ионная хроматография (ИХ) с подавлением фоновой электропроводности элюента. Одни из наиболее селективных коммерчески доступных сорбентов для ИХ — гиперразветвленные анионообменники с электростатически закрепленными функциональными слоями — не обеспечивают полного разрешения низкомолекулярных органических кислот. Ковалентное закрепление гиперразветвленных слоев на поверхности полимерных матриц представляется перспективной альтернативой, поскольку может обеспечить не только повышенную стабильность, но и улучшенную селективность неподвижных фаз по отношению к органическим кислотам.

В данной работе получены сорбенты с ковалентно закрепленными гиперразветвленными функциональными слоями, сформированными на поверхности аминированного полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) путем многократного повторения чередующихся стадий алкилирования диэпоксидом и аминирования. В качестве аминирующих агентов в первом цикле модифицирования использовали аминокислоты. Синтезированные неподвижные фазы изучены в режиме ИХ с подавлением фоновой электропроводности в режимах изократического и градиентного элюирования с использованием гидроксида калия в качестве элюента. Выявлены тенденции в изменении селективности анионообменников при варьировании структуры внутренней части гиперразветвленного функционального слоя. Полученные сорбенты впервые позволили разделять до 25 анионов, включая гликолят, ацетат, лактат и формиат, а также малат и сукцинат, тогда как коммерческие анионообменники в настоящий момент не справляются с этими задачами без добавки метанола в элюент.

Также в работе предложен альтернативный подход к созданию ковалентно привитых линейных функциональных слоев, основанный на реакции полимеризации диэпоксида и вторичного амина на поверхности аминированной матрицы. Для сорбентов данного типа показана возможность управления селективностью путем варьирования структуры вторичного амина, температуры, длительности синтеза, количеств реагентов, участвующих в реакции, а также плотности закрепления полиэлектролитных цепочек на поверхности ПС-ДВБ. Синтезированные анионообменники позволяют разделять до 22 анионов в градиентном режиме элюирования, включая стандартные неорганические анионы, оксогалогениды и анионы некоторых одно- и многозарядных органических кислот.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта № 20-03-00909_а.

НОВЫЕ ЦВИТТЕР-ИОННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Коваленко И.В.¹, Васияров Г.Г.², Затираха А.В.¹, Чернобровкина А.В.¹

1 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

2 – ООО «БиоХимМак СТ»

E-mail: iljakov@yandex.ru

В настоящее время гидрофильная хроматография является широко используемым методом, позволяющим решать различные аналитические задачи по разделению и определению полярных соединений благодаря ряду преимуществ по сравнению с обращенно-фазовой хроматографией (ОФ ВЭЖХ).

Среди существующих типов полярных неподвижных фаз особо выделяют цвиттер-ионные, которые считаются практически универсальными. Такие сорбенты обеспечивают высокую селективность разделения для многих классов веществ благодаря хорошему удерживанию приповерхностного водного слоя, необходимого для гидрофильного разделения, а также обладают регулируемыми электростатическими взаимодействиями аналитов с цвиттер-ионным функциональным слоем сорбента. Значительное влияние на свойства материала оказывает структура спейсера в составе неподвижной фазы, а также распределение заряда в привитом слое, поэтому синтез и изучение свойств таких неподвижных фаз является актуальной научной задачей.

В ходе работы получены гидрофильные цвиттер-ионные сорбенты на основе силикагеля с 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром и 3-глицидоксипропил-триэтоксисиланом в качестве спейсеров, модифицированные глицином, аспарагиновой кислотой, таурином и N,N-диметилтаурином. Хроматографические характеристики сорбентов оценивали с использованием модельных смесей водорастворимых витаминов, сахаров, аминокислот. Проведены тесты Танака для гидрофильных фаз, позволившие оценить и сравнить их кислотно-основные свойства, показатели гидроксильной, метиленовой, ионообменной и других типов селективности.

Установлено, что повышение гидрофильности цвиттер-иона поверхностном функциональном слое сорбента приводит к увеличению факторов удерживания глюкозы, сахарозы и лактозы, однако практически не влияет на таковые для слабоудерживаемых сахаров (рамнозы, ксилозы, фруктозы). Изменение структуры спейсера и кватернизация атома азота таурина в поверхностном функциональном слое сорбента привели к уменьшению факторов удерживания сахаров, увеличению эффективности и проявлению аномалий на хроматограммах.

Полученные сорбенты продемонстрировали хорошую селективность, высокую эффективность (до 47000 тт/м) и экспрессность разделения углеводов (рибоза, ксилоза, фруктоза, глюкоза, сахароза, лактоза): время анализа на колонке размерами 100×3 мм с сорбентом, модифицированным N,N-диметилтаурином, составило менее 12 минут в режиме изократического элюирования подвижной фазой состава 10:90 об.% вода: ацетонитрил с рефрактометрическим детектированием.

Применимость полученных сорбентов демонстрировали на примере анализа сладких (соки, газированные напитки) и алкогольных (вина, ликеры, коньяки) напитков. В ходе анализов подтверждены приведенные выше аналитические характеристики новых сорбентов, их устойчивость и селективность к углеводам в различных сложных матрицах исследуемых образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-33-20146.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНАЛКАНОВ НА НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ ГУАНИНА

Насырова А.С., Гайнуллина Ю.Ю.

Башкирский государственный университет г. Уфа, umashkova@mail.ru

В настоящее время стремительно растет потребность в энантиомерно - чистых веществах для получения современных высокоэффективных медицинских препаратов, а также нужд сельского хозяйства и защиты лесов: получения новых высокоактивных инсектицидов, гербицидов и других веществ избирательного действия для борьбы с вредными организмами. На сегодняшний день в мире разделены рацематы практически любого класса соединений, от неполярных до полярных, а в литературе имеются сведения о десятках тысяч разделений в нескольких тысячах работ в этой области. Несмотря на значительные успехи, остаётся проблема низкой селективности разделения энантиомеров. При этом возможности препаративного разделения энантиомеров хроматографическим методом остаются недостаточно реализованными. Поэтому поиск новых неподвижных фаз, способных разделять энантиомеры более селективно, представляет актуальную задачу для исследователей.

В данной работе на хроматограф Chrom 5 (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором осуществлено разделение энантиомеров 2-бромгептана, 2-хлорбутана, 2-хлорпентана, 1,2 –дихлорпропана и 1,2 – дибромпропана на метровой насадочной колонке, наполненной инертным носителем с нанесённой на поверхность супрамолекулярной структурой гуанина. Новая фаза показала высокую селективность по отношению к оптически активным молекулам. Фактор разделения α составил для 2-бромгептана 2,33 при $T = 60^{\circ}\text{C}$; для 1,2-дихлорпропана 2,0 при $T = 70^{\circ}\text{C}$; для 1,2 –дибромпропана 2,24 при $T = 2,24$, для 2-хлорпентана 2,43 при $T = 60^{\circ}\text{C}$, для хлорбутана 1,81 при $T = 70^{\circ}\text{C}$. Вероятно, такие высокие значения α были обусловлены большим количеством хиральных центров, образующихся при самосборке супрамолекулярной структуры гуанина и ее свойствами. Поскольку, установлено, что разделение галогеналканов обусловлено преимущественной адсорбцией одного из энантиомеров внутри полости супрамолекулярной структуры гуанина, а другого - на ее поверхности.

НОВАЯ НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА ДЛЯ ХИРАЛЬНОЙ ВЭЖХ

Просунова Д.С., Плодухин А.Ю., Ананьева И.А., Шпигун О.А.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва

e-mail: inhusoriab@yandex.ru

Хорошо известно, что энантиомеры многих основных лекарственных средств обладают различной фармацевтической активностью. По этой причине их разделение является важной задачей. Для её решения была синтезирована новая композитная хиральная неподвижная фаза (ХНФ) для ВЭЖХ путем иммобилизации хирального селектора на поверхности полистирол-дивинилбензолных микрочастиц (ПС-ДВБ), покрытых наночастицами золота (НЧЗ). Был приготовлен хиральный селектор, представляющий аддукт липоевой кислоты и L-лизина. С одной стороны, липоевая кислота содержит нейтральный серосодержащий фрагмент, который отвечает за сильную адгезию хирального селектора на наночастицах золота путем образования ковалентных связей Au-S. С другой стороны, оптически активный остаток L-лизина должен обеспечивать хиральное распознавание энантиомеров.

Пористая структура неподвижной фазы является важным фактором, влияющим на ее хроматографические характеристики. Исходный ПС-ДВБ и полученный сорбент были охарактеризованы методом БЭТ с использованием данных по адсорбции азота при низких температурах. Значения удельной площади поверхности и объема пор больше для ХНФ (432 м²/г и 0,62 см³/г, соответственно) по сравнению с немодифицированным ПС-ДВБ (301 м²/г и 0,53 см³/г, соответственно), в то время как размер пор меньше (54 Å и 65 Å). Это может быть связано с большим отношением площади поверхности к объему НЧЗ, что привело к увеличению площади поверхности и заполнению пор исходной матрицы. В свою очередь образование новых пор между НЧЗ уменьшает средний размер пор. Важным преимуществом является то, что иммобилизация НЧЗ позволяет увеличить площадь поверхности исходной матрицы, в то время как обычно любая модификация поверхности уменьшает её площадь.

Успешная адсорбция НЧЗ была подтверждена атомно-эмиссионной спектроскопией, показывающей присутствие 2,16 мас.% золота в матрице. Масса одной НЧЗ равна $1,0 \times 10^{-17}$ г, принимая средний размер частиц 10 нм и плотность золота 19,0 г/см³. Следовательно, результирующая концентрация НЧЗ, иммобилизованных на матрице ПС-ДВБ, имеющей удельную площадь поверхности 301 м²/г, составляет приблизительно $2,17 \times 10^{15}$ частиц на грамм. Адсорбция хирального селектора была подтверждена данными элементного анализа: 0,99% S, что соответствует 0,16 мМ/г иммобилизованного хирального селектора.

Хроматографическое удержание профенов изучали в условиях обращённо-фазовой ВЭЖХ. Возможность разделения энантиомеров была продемонстрирована для флурбипрофена ($R_s=0,96$) и кетопрофена ($R_s=0,85$) на подвижной фазе ACN/0.05% ТЕАА (рН 7) (90:10 об. %), при скорости потока 0,5 мл/мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №18-03-00742.

НОВЫЙ ХИРАЛЬНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ ЭРЕМОМИЦИНОМ

Голубова А.Д., Ананьева И.А., Просунцова Д.С., Шпигун О.А.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, e-mail: irishan@mail.ru*

Среди актуальных задач современной фармацевтики можно выделить необходимость разделения энантиомеров лекарственных препаратов. Для этих целей часто используют метод ВЭЖХ с хиральными неподвижными фазами (ХНФ). Новым типом ХНФ является силикагель, модифицированный наночастицами золота (НЧЗ). Не так давно было выяснено, что некоторые азотсодержащие биолиганды могут эффективно стабилизировать НЧЗ. К таким соединениям относятся, в частности, макроциклические антибиотики, являющиеся универсальными хиральными селекторами. В данной работе был получен сорбент на основе силикагеля, модифицированного НЧЗ и макроциклическим антибиотиком эремомицином, исследованы его физико-химические свойства и способность к энантиоразделению.

Наночастицы получали нагреванием растворов золотохлористоводородной кислоты и эремомицина в 0.05 М боратном буфере в течение 1,5 часов. По данным просвечивающей электронной микроскопии было выяснено, что средний размер НЧЗ составил 14.2 нм. Затем стабилизированные наночастицы наносили на поверхность силикагеля путем физической адсорбции. Модификация поверхности была подтверждена методами растровой электронной микроскопии, спектроскопии диффузного отражения и низкотемпературной адсорбции азота. Хроматографические исследования показали, что сорбент преимущественно гидрофилен и обладает основными свойствами. В результате рентгеноспектрального микроанализа было рассчитано содержание селектора на поверхности, которое оказалось значительно меньше, чем для сорбента с ковалентно связанным эремомицином (0.017 ммоль/г и 0.07 ммоль/г, соответственно). Синтезированный сорбент демонстрирует хорошую энантиоселективность по отношению к аминокислотам - триптофану, фенилаланину, 4-хлорфенилаланину, аланину и 3,4-диоксифенилаланину в обращенно-фазовом и полярно-органическом режимах. Наилучшие результаты были получены при подвижной фазе ацетонитрил:вода в соотношении 20:80 или 80:20 (об. %). Также наблюдалась небольшая энантиоселективность к индопрофену, флурбипрофену и фенопрофену. Кроме того, удалось разделить смесь профенов при подвижной фазе ацетонитрил: 0,2 % раствор триэтиламиноацетата в соотношении 95:5 (об. %). Полученный сорбент имеет ряд преимуществ по сравнению с коммерческим аналогом - простой и дешевый способ получения, меньшее количество селектора, требуемое для синтеза. Сорбент может быть применен в дальнейшем оценки энантиомерной чистоты лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-03-00742.

СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Родинков О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

В докладе обобщены и систематизированы сведения об основных сорбционно-активных углеродных материалах в современной аналитической хроматографии. Наряду с различными активными углями и графитированными сажами будут рассмотрены сорбционные свойства и аналитические возможности недавно появившихся углеродных наноструктур, таких как фуллерены, нанотрубки, графен, наноалмаз и нануголь, которые все шире используются в настоящее время в газовой и жидкостной хроматографии. Пристальный интерес хроматографистов-аналитиков к наноуглеродным материалам обусловлен рядом их уникальных свойств. Сочетание высокой удельной поверхности с проявлением различных типов межмолекулярных взаимодействий, дополнительно возникающих после легко осуществимой функционализации поверхности этих материалов, открывает новые перспективы для высокоэффективного хроматографического разделения и сорбционного концентрирования как органических, так и неорганических экотоксикантов при анализе различных объектах окружающей среды. В докладе обсуждаются закономерности удерживания аналитов различной природы на сорбционно-активных углеродных материалах и возможности модифицирования их поверхности для решения различных аналитических задач. Показана перспективность углеродных сорбционно-активных материалов и наноструктур в создании эффективных поверхностно-слоистых композиционных адсорбентов для хроматографического разделения и концентрирования.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕЛЬДОНИЯ НА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ТСХ

Варнашова К.А., Решетникова И.С., Штыков С.Н., Сумина Е.Г.,

Уланова В.З., Юрасов Н.А.

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», Саратов,

ShtykovSN@mail.ru, SuminaEG@yandex.ru

Магнитные наночастицы (МНЧ) широко используются для сорбционного концентрирования определяемых веществ ввиду высокоразвитой активной поверхности, значительной сорбционной емкости, возможности модификации органическими молекулами для последующей сорбции аналитов [1]. Целью настоящей работы явилась оценка возможности применения МНЧ, модифицированных бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ), для концентрирования мельдония с последующим его определением в лекарственных препаратах методом ТСХ.

Магнетит синтезировали в деионизированной воде смешиванием $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,8 %, Aldrich) с гидроксидом натрия (99,8 %, Fluka) по методике [2]. Магнетит стабилизировали и модифицировали катионным поверхностно-активным веществом (ПАВ) – бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Состав и свойства полученных наночастиц характеризовали методами просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, рентген-дифрактометрическим методом и путем измерения ζ -потенциала частиц.

Установлено, на сорбцию мельдония на МНЧ влияют рН среды, масса сорбента и время установления равновесия (перемешивания раствора с МНЧ). При варьировании каждого фактора нами рассчитывалась степень извлечения (R) мельдония.

Найдено, что с уменьшением pH раствора (3-8) величина ζ -потенциала МНЧ, покрытых ЦТАБ, увеличивается, максимальная величина достигается при $pH=3$. Варьируя pH , массу сорбента в интервале 0,5–2,5 мг и время перемешивания раствора в ультразвуковой ванне, установлено, что максимальная величина R (90 %) достигается в области pH 5,0, времени перемешивания в ультразвуковой ванне 20 мин. и массе сорбента – 2,0 мг.

Последующее количественное определение мельдония проводили методом ТСХ на прямой фазе (пластины Сорбфил с полимерной подложкой, Сорбполимер, Россия) в подвижных средах на основе мицеллярных растворов хлорида цетилпиридиния.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-03-01029.

1. Beveridge J.S., Stephens J.R., Williams M.E. The use of magnetic nanoparticles in analytical chemistry // *Ann. Rev. Anal. Chem.* 2011. Vol. 4. P. 251-273.

2. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Герман С.В. и др. Казимирова К.О., Хабибуллин В.Р., Желобицкая Е.А., Штыков С.Н. Сорбционно-флуориметрическое определение энрофлоксацина с применением наночастиц магнетита, модифицированных полиэтиленимином // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология.* 2016. Т. 16, № 1. С. 48-52.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Чернобровкина А.В., Попов А.С., Смоленков А.Д., Затираха А.В.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия, E-

mail:chernobrovkina@analyt.chem.msu.ru

Популярность метода гидрофильной хроматографии (ГИХ) вызвана рядом достоинств, позволяющих определять полярные вещества с большей эффективностью, селективностью, чувствительностью, простотой и экспрессностью. Расширение возможностей и областей применения ГИХ возможно в том числе путем создания новых неподвижных фаз, стабильных в более широком диапазоне рН по сравнению с традиционно используемым силикагелем. Перспективным подходом для этих целей является закрепление гидрофильного полимера на поверхности гидролитически стабильных матриц, таких как сополимеры стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ).

В работе синтезирован новый сорбент путем ковалентного закрепления полиэтиленimina (ПЭИ) на поверхности ПС-ДВБ (степень сшивки 55%, диаметр частиц 5,5 мкм) с использованием 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира (1,4-БДДГЭ) в качестве спейсера. Хроматографические свойства нового сорбента оценивали в сравнении с прототипом на основе 3-аминопропилсиликагеля, а также модифицированными 1,4-БДДГЭ матрицами.

Изучение хроматографических свойств сорбентов проводили посредством теста Танака для гидрофильных фаз, разделения модельных смесей углеводов и водорастворимых витаминов. Существенное увеличение значения фактора удерживания уридина подтвердило достаточную гидрофилизацию поверхности, а порядок удерживания модельных аналитов – реализацию режима ГИХ для сорбента на основе ПС-ДВБ. Установленные показатели гидрофильности, метиленовой, гидроксильной и стереоселективности фаз с различными матрицами близки, что позволяет предположить эффективность экранирования гидрофобной матрицы ПС-ДВБ путем ковалентного закрепления ПЭИ и перспективно при создании фаз для ГИХ.

Эффективность изученных неподвижных фаз по сахарам составила до 13000 тт/м. Сорбент на основе ПС-ДВБ продемонстрировал исключительную селективность с возможностью разделения лактозы и мальтозы с одинаковым значением параметра липофильности ($\log P = -5.03$, Eriweb 4.0). На сорбенте с матрицей ПС-ДВБ удалось разделить 6 сахаров (рибозу, фруктозу, глюкозу, сахарозу, лактозу, мальтозу), а на основе силикагеля – 5 углеводов при данной структуре функционального слоя ПЭИ. Селективное разделение 7 витаминов (никотинамид, пиридоксин, рибофлавин, тиамин, цианокобаламин, никотиновая и аскорбиновая кислоты) реализовано с эффективностью до 20000 и 10000 тт/м соответственно.

Предложенный подход может способствовать созданию нового поколения стабильных, селективных и эффективных неподвижных фаз для ГИХ, пригодных для работы во всем диапазоне рН подвижных фаз.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-33-20146.

НОВЫЕ ГИДРОФИЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ И СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ ИХ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ УГИ

Чикурова Н.Ю., Шемякина А.О., Нуриев В.Н., Чернобровкина А.В., Шпигун О.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия, E-mail:chikurova.nu@yandex.ru*

Гидрофильная хроматография (ГИХ) — современный аналитический метод определения полярных соединений на полярных неподвижных фазах, обеспечивающий иную селективность по сравнению с другими хроматографическими методами. В связи с усложнением задач, решаемых ГИХ, создание новых неподвижных фаз разной функциональности является одним из ключевых факторов развития метода.

Многокомпонентная клик-реакция Уги включает взаимодействие аминов, карбонильных соединений, кислот и изоцианидов. С ее помощью можно проводить непосредственное ковалентное модифицирование поверхности аминированного силикагеля. Преимуществом такого способа синтеза новых сорбентов является возможность управления их селективностью с помощью изменения структуры функционального слоя путем варьирования исходных соединений, многие из которых коммерчески доступны. Более того, различные методы синтеза позволяют получать реагенты практически любого строения, содержащие разнообразные полярные группы.

В работе получены новые сорбенты по реакции Уги с варьированием органической кислоты: уксусной (коэффициент липофильности $\log P = -0,14$, Eriweb 4.1), гликолевой ($\log P = -1,30$), глюконовой ($\log P = -2,09$), — а также изоцианида: трет-бутил изоцианида ($\log P = 2,24$) и этилового эфира изоциануксусной кислоты ($\log P = 0,91$), предварительно синтезированного из этилового эфира N-формилглицина.

Тесты Танака для сорбентов, полученных при варьировании кислоты, показали, что введение полярных групп в функциональный слой привело к увеличению гидрофильности неподвижных фаз, максимальная величина фактора удерживания уридина была достигнута при использовании гликолевой кислоты. Более того, изменение структуры кислоты в функциональном слое привело к существенному увеличению анионообменной селективности наряду с гидрофильностью, что позволило повысить селективность к веществам кислотного характера и разделить 12 органических кислот за 12 мин с эффективностью до 45000 тт/м на сорбенте, синтезированном с гликолевой кислотой и трет-бутил изоцианидом (размеры колонок 100×3 мм).

Дальнейшее увеличение гидрофильности функционального слоя благодаря использованию более гидрофильного этилового эфира изоциануксусной кислоты привело к увеличению факторов удерживания нейтральных аналитов, что позволило разделить 10 сахаров: рибозу, ксилозу, арабинозу, фруктозу, маннозу, глюкозу, сахарозу, мальтозу, лактозу и раффинозу — за 20 минут с эффективностью до 60000 тт/м с помощью градиентного элюирования и детектирования испарительным детектором по светорассеянию. Все синтезированные сорбенты продемонстрировали высокую эффективность и селективность с возможностью разделения 7 водорастворимых витаминов с помощью градиентного элюирования, $\lambda_{\text{п}}=270$ нм и 9 аминокислот при изократическом элюировании, $\lambda_{\text{п}}=210$ нм.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20 13 00140, частично - Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-03-00742а.

РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ СПЕЙСЕРА, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РЕАКЦИИ УГИ

Шемякина А.О., Чикурова Н.Ю., Беляева А.А., Чернобровкина А.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия, E-mail: a.o.shemyakina@yandex.ru*

Создание новых неподвижных фаз с улучшенной селективностью по полярным веществам является актуальной задачей развития метода гидрофильной хроматографии (ГИХ), применяющегося для все большего круга сложных аналитических задач. Оптимальным вариантом получения нового сорбента является синтез из доступных реагентов, позволяющий получать продукт с высоким выходом и минимальным содержанием побочных продуктов. Таким требованиям удовлетворяют клик-реакции, а использование многокомпонентных реакций позволяет расширить число получаемых сорбентов за счёт варьирования одного или нескольких реагентов.

Для получения двух новых гидрофильных сорбентов на основе аминофаз в работе применяли многокомпонентную клик-реакцию Уги с участием ацетона, уксусной кислоты и трет-бутилизотиоцианида. В качестве исходных матриц использовали 3-аминопропилсиликагель и фазу с пространственным удалением аминогрупп от поверхности матрицы, полученную путем ковалентного модифицирования 3-аминопропилсиликагеля последовательно 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (1,4-БДДГЭ) и этилендиамином. Оценку и сравнение хроматографических характеристик полученных сорбентов проводили с использованием теста Танака для гидрофильных фаз и модельных смесей полярных аналитов: сахаров, водорастворимых витаминов, аминокислот.

Согласно увеличению факторов удерживания уридина, выбранный способ модифицирования позволил увеличить гидрофильность неподвижных фаз, а наименее гидрофильной являлась матрица с пространственным удалением аминогрупп 1,4-БДДГЭ, демонстрирующая также анионообменные свойства и альтернативную селективность по водорастворимым витаминам. Результаты разделения модельных смесей согласовались с данными теста Танака: гидрофилизация аминофаз по реакции Уги привела к увеличению эффективности и факторов удерживания сахаров, селективности по аминокислотам и витаминам кислотного характера. При пространственном удалении функционального слоя от матрицы факторы удерживания аналитов уменьшались в соответствии с гидрофобностью используемого спейсера.

Наиболее гидрофильный сорбент на основе 3-аминопропилсиликагеля, модифицированного по реакции Уги, позволил разделить модельную смесь рибозы, ксилозы, арабинозы, фруктозы, маннозы, глюкозы, сахарозы, мальтозы, лактозы за 12 минут в изократическом режиме (размер колонки 100×3 мм), смесь 7 аминокислот: фенилаланина, метионина, тирозина, пролина, аспарагина, серина и аланина – за 20 мин при изократическом элюировании, $\lambda_{п}=210$ нм, а также смесь 7 водорастворимых витаминов: никотинамида, пиридоксина, рибофлавина, тиамина, цианокобаламина, никотиновой и аскорбиновой кислоты – за 11 мин с помощью градиентного элюирования, $\lambda_{п}=270$ нм, с эффективностью до 50000 тт/м.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20 13 00140, частично - Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-03-00742а.

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА РАДИОНУКЛИДОВ ^{90}Sr , ^{210}Pb В МОРСКОЙ ВОДЕ

Довгий И.И., Бежин Н.А.

*Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь,
dovhyi.illarion@yandex.ru*

Коммерческие сорбенты (Sr Resin, Pb Resin) на основе краун-эфиров широко используются для определения радионуклидов ^{90}Sr , ^{210}Pb в природных объектах и рекомендованы МАГАТЭ [1]. Для сорбента Sr Resin предложены методики определения ^{90}Sr в морской воде [2, 3], а также определения ^{210}Pb и ^{210}Po [4]. Данные методики были взяты нами за основу для определения концентрации ^{90}Sr в пробах морской воды, отобранных в 95 рейсе НИС «Профессор Водяницкий» (14 июня – 4 июля 2017 г.) и ^{210}Pb в 101 рейсе НИС «Профессор Водяницкий» (14-28 декабря 2017 г.). Для анализа использовался аналог коммерческих сорбентов собственной разработки [5].

Методика анализа ^{210}Pb включает его соосаждение на гидроксиде железа(+3), в исходную пробу добавляется микроколичество (5 мг) природного носителя. Это делает простым определение радиохимического выхода с использованием атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Дальнейшее отделение ^{210}Pb от сопутствующих изотопов основано на его селективном извлечении из солянокислых растворов, для определения активности ^{210}Pb в счетном образце используется жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия.

Методики [2, 3] плохо адаптированы к определению ^{90}Sr в морской воде. В [2] извлечение ^{90}Sr проводится из проб морской воды объемом 2 л с добавлением трассера до активности 148 или 74 мВк/л. При такой активности в пробах морской воды извлечение из 2-х литровой пробы по описанной методике безусловно возможно. Однако даже в наиболее загрязненных морях – Черном, Баренцевом и Ирландском, активность меньше в 5-10 раз, поэтому стоит вопрос об кратном увеличении объема пробы. Увеличение объема пробы ведет к увеличению объема достаточно дорогого сорбента, используемого для анализа. Поскольку содержание стронция в морской воде около 8 мг/л, а емкость сорбента составляет около 20 мг Sr/г, то для пробы объемом 10 л необходимо около 5 г сорбента, т.е. около 10 мл. Именно такие условия мы использовали в адаптированной методике. Добавление трассера стабильного Sr также излишне, поскольку он уже есть в морской воде. Т.о. методика [3] более подходит для анализа пресных вод, а [2] нуждается в доработке для анализа ^{90}Sr в пробах морской воды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и города Севастополь в рамках научного проекта № 18-43-920004, государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Океанологические процессы» № 0827-2020-0003).

Список литературы:

1. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, A Procedure for the Sequential Determination of Radionuclides in Environmental Samples, Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 37, IAEA, Vienna (2014).
2. Maxwell S.L. Rapid determination of radiostrontium in seawater samples / S.L. Maxwell, B.K. Culligan, R.C. Utsey // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2013. – Vol. 298, No. 2. – P. 867–875. DOI: 10.1007/s10967-013-2430-1.
3. Eichrom method SRW01-14. Strontium 89, 90 in Water.
4. Villa-Alfageme M. Rapid determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in water and application to marine samples / M. Villa-Alfageme, J.L. Mas, S. Hurtado-Bermudez, P. Masqué // Talanta. – 2016. – Vol. 160. – P. 28–35.
5. Пат. 2636482 Российская Федерация.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ PORAPAK Q И PORAPAK R ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА КОЛОНКАХ С ДИАМЕТРОМ 2 И 3 ММ

Минаков Д.А.¹, Карцова Л.А.², Гринштейн И.Л.¹, Захарова А.М.¹, Уэйли А.К.¹

¹ООО "Аналит Продактс", 199106, Санкт-Петербург, 26 линия В.О., д. 15 к. 2 лит. А, офис 9.08.

²Санкт-Петербургский Государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26. Институт химии dm@analit-spb.ru

Насадочные колонки в газовой хроматографии используются наравне с капиллярными при проведении как рутинных анализов, так и для решения различных исследовательских задач. Их применение обеспечивает широкий выбор и изучение аналитических возможностей различных сорбентов, носителей и неподвижных жидких фаз (НЖФ). Исторически сложилось так, что в нашей стране большинство работ проводилось на насадочных колонках с внутренним диаметром 3 мм, в то время как зарубежные источники описывают использование колонок с внутренним диаметром 2 мм. Казалось бы, разница невелика, однако, для заполнения 1 метра колонки с диаметром 3 мм требуется ~7 мл сорбента, а для колонки с диаметром 2 мм – существенно меньше, всего лишь 3 мл.

В данной работе проведена сравнительная оценка эффективности насадочных колонок длиной 3 м и внутренним диаметром 2 и 3 мм для проведения анализа углеводородных компонентов природного газа. В качестве сорбционных материалов выбраны Porapak Q, с размером частиц 80/100 mesh, часто приводится в различных работах как наиболее подходящий для разделения легких углеводородов, и Porapak R, приводится в ГОСТ 31371.3-2008 для разделения углеводородных компонентов природного газа, с размером частиц 80/100 mesh. Газохроматографический анализ проводили с использованием имитатора природного газа изготовленного ООО «Мониторинг». Работа проводилась на газовом хроматографе Shimadzu GC-2014, оснащенный инжектором для насадочных колонок, модернизированным в метанатор, и пламенно ионизационным детектором. Ввод газовой смеси осуществляли при помощи крана-дозатора с петлей 1 мл. Температурная программа термостата колонок была следующей: начальная температура составляла 40°C (9 мин), затем подъем температуры со скоростью 15°C/мин до 200°C; удержание конечной температуры в течение 8 мин.

Использование одинаковых условий позволило оценить получаемые результаты с точки зрения разрешения пиков и количества теоретических тарелок для критических пар компонентов. Необходимо отметить, что исследования подобного характера ранее не проводились.

Оптимальные результаты достигнуты при разделении компонентов тестовой смеси для колонки, заполненной сорбентом Porapak R 80/100 mesh, длиной 3 метра с внутренним диаметром 2 мм.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПО ДАННЫМ ОБРАЩЁННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Гуськов В.Ю., Шарафутдинова Ю.Ф., Майстренко В.Н.

Бакирский государственный университет, г. Уфа, guscov@mail.ru

Полиарилефталиды представляют собой перспективный класс полимерных материалов. Они растворимы в органических растворителях, но при этом остаются устойчивыми к воде, а также к кислотам и основаниям. Всё это делает полиарилефталиды перспективными материалами для формирования плёнок на поверхностях. Однако для этого необходимо предварительно изучить способность полиарилефталидов к различным межмолекулярным взаимодействиям, а также полярность их поверхности. Поэтому представляет интерес применение метода обращённой газовой хроматографии для изучения адсорбционных свойств поверхности полиарилефталидов, а также оценка её условной полярности.

В качестве исследуемых образцов были использованы два полимера класса полиарилефталидов: хлорированные (в положение 4) поли(фталидилиденфлуорен) (ОПС-236) и поли(фталидилидендифенил) (ПЭ-259). Они отличаются наличием метиленового мостика между двумя бензольными кольцами. В качестве твёрдой подложки для нанесения плёнок полиарилефталидов использовался инертный носитель Chromaton NAW. Нанесение проводилось из хлороформа путём упаривания растворителя при температуре 40 °С. Количество наносимого полимера составило 1% от массы инертного носителя.

Исследование проводилось методом обращённой газовой хроматографии. Пробы вводились в виде разбавленных паровоздушных смесей на пределе чувствительности детектора. Это позволило измерить параметры удерживания в области Генри и считать взаимодействия между молекулами сорбата пренебрежимо малыми. Относительная условная полярность поверхности и вклады различных межмолекулярных взаимодействий в ΔF оценивались методом линейного разложения энергии адсорбции (LFER). Из полученных LFER-коэффициентов рассчитывались вклады межмолекулярных взаимодействий в энергию адсорбции, а также оценивалась относительная условная полярность поверхности. Дисперсионную и специфическую составляющую свободной энергии Гельмгольца адсорбции также рассчитывали методом Донга.

Установлено, что адсорбенты на основе полиарилефталидов способны выступать в качестве неподвижных фаз для хроматографии. Показано, что плёнки полиарилефталидов способны как к дисперсионным, так и к различным специфическим взаимодействиям с органическими молекулами. Поверхность полиарилефталидов можно отнести к неподвижным фазам средней полярности, более полярным, чем пористые полимеры на основе стирола и дивинилбензола и менее полярным, чем силикагели.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00537)

СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ШЕСТИВОДНОГО СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ К ХИРАЛЬНОМУ РАСПОЗНАВАНИЮ И ХИРАЛЬНОМУ РАЗДЕЛЕНИЮ В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Гуськов В.Ю., Аллаярова Д.А., Гарипова Г.З.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, guscov@mail.ru

Нарушение хиральной симметрии, приведшее к хиральной всех форм жизни, представляет собой одну из загадок химии. Существует большое количество теорий, предлагающих различные варианты индуцирования хиральности. Одним из возможных источников хиральности могут быть энантиоморфные кристаллы. Поверхность таких кристаллов не имеет центров хиральности; однако, она обладает надмолекулярной (супрамолекулярной) хиральностью. В работе была проведена оценка способности поверхности шестиводного сульфата никеля, полученного в условиях созревания Виедмы, к хиральному распознаванию и хиральному разделению. Для этого исследовалась способность кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ к адсорбции энантиомеров через анализ изотерм адсорбции из растворов и из газовой фазы. Последняя исследовалась в условиях обращённой газовой хроматографии при конечной концентрации. Было обнаружено, что на начальном участке изотермы адсорбции совпадают, а константы Генри в пределах погрешности равны. Это свидетельствует о том, что по отношению к одной молекуле энантиомера поверхность шестиводного сульфата никеля ведёт себя как ахиральная. В то же время, в области высоких степеней заполнения поверхности наблюдается отличие изотерм адсорбции друг от друга. Так, в случае адсорбции ментолов из растворов в *n*-гептане было обнаружено, что различие в изотермах адсорбции наблюдается в диапазоне степеней заполнения поверхности $0.75 < \theta < 1.75$.

Способность изучаемой поверхности к хиральному разделению изучалась в условиях как газовой, так и жидкостной хроматографии. Было обнаружено, что на кристаллах шестиводного сульфата никеля, равно как на силикагеле, модифицированном $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, наблюдается разделение рацемата на два энантиомера. Разделение наблюдалось только при существенной концентрации вводимого аналита. Так, были получены разделения пентанола-2 на энантиомеры только в диапазоне концентраций от 10 до 50 мг/мл. Было предположено, что в случае непористых адсорбентов с супрамолекулярной хиральностью распознавание энантиомеров возможно только при формировании слоя адсорбата на поверхности, то есть адсорбент с хиральностью супрамолекулярного уровня способен распознавать только хиральность такого же уровня. Протекание похожих процессов адсорбции энантиомеров на энантиоморфных кристаллах могло стать причиной глобального нарушения хиральной симметрии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00537)

А

Абакумов А.Г., 48
 Абакумова Д.Д., 122
 Агафонов А.Н., 153
 Азарян А.А., 90, 102, 123
 Аксенов А.В., 81
 Алексеенко А.Н., 92
 Алешина А.В., 97
 Алифханова Л.М., 74, 88
 Алиярова Г.Р., 83
 Аллаярова Д.А., 68, 91, 174
 Аминов О.М., 143
 Амосов А.С., 119
 Ананьева И.А., 164, 165
 Андреев Е.В., 39
 Апполонова С.А., 44, 132
 Аснин Л.Д., 20

Б

Байгильдиев Т.М., 110, 124, 125
 Байгильдиева Д.И., 28, 110
 Балаева Ш.А., 146
 Бежин Н.А., 171
 Бекетов В.И., 99
 Белик Е.В., 94
 Белов А.В., 56
 Бельков М.В., 99
 Беляева А.А., 170
 Берещук Е.С., 63
 Бержонскис В.Р., 22
 Бессонова Е.А., 33, 46
 Бехтерев В.Н., 129
 Боголицын К.Г., 93
 Бондарева Л.П., 158
 Борисевич И.С., 13, 65
 Борисенко Н.И., 70
 Борисенко С.Н., 70
 Борисов Р.С., 58, 72
 Борисова А.Р., 133
 Боровикова С.А., 25
 Бородин А.Н., 151

Ботева А.А., 20
 Ботин А.А., 17
 Братцева Е.Д., 59
 Браун А.В., 110, 124, 125
 Брыкалов А.В., 94
 Букша М.С., 109
 Буланова С.А., 78
 Буряк А.К., 7, 25, 73, 111, 117
 Бызова Н.А., 27
 Бычков А.Л., 98

В

Валиева Э.Ф., 86
 Ванифатова Н.Г., 31
 Варнашова К.А., 84, 167
 Варсегов И.С., 12
 Варыгина О.В., 95
 Васильева И.А., 96
 Васильева М.В., 115
 Васияров Г.Г., 154, 162
 Веницкая Е.А., 160
 Вокуев М.Ф., 110, 125
 Воронов И.С., 23
 Ву Нгок Зан, 50

Г

Гаврилов М.М., 63
 Гайнуллина Ю.Ю., 91, 112, 163
 Ганиева А.Ф., 68
 Гарипова Г.З., 174
 Гашимова Э.М., 26
 Гельперина С.Э., 40, 56
 Генарова Т.Н., 59
 Гильмиярова Л.Р., 112
 Гладышев П.П., 18, 34, 39
 Глазунова К.А., 28
 Голубева А.А., 47
 Голубицкий Г.Б., 97
 Голубова А.Д., 165
 Гончаров Г.А., 68
 Гончарук В.М., 138
 Горбовская А.В., 151, 161

Горбунова М.О., 49, 75
 Горяинов С.В., 133
 Гражулене С.С., 157
 Гречников А.А., 47
 Грибова Е.Д., 34, 39
 Гринштейн И.Л., 172
 Грубов Р.Е., 78
 Грузнов В.М., 19
 Грядских Ю.С., 94
 Гузняева М.Ю., 45, 135
 Гурский В.С., 130
 Гуськов В.Ю., 68, 91, 173, 174
 Гущаева К.С., 103

Д

Дарма Е.С., 115
 Деев В.А., 46
 Денисова Д.О., 142
 Денисова Л.В., 105, 139
 Джераян Т.Г., 31
 Дзантиев Б.Б., 8, 27
 Дмитриева Е.В., 26, 90, 102, 123
 Довгий И.И., 171
 Долгоносков А.М., 11, 107
 Доче К.В., 98
 Доронин С.Ю., 106
 Дрокин Р.А., 66
 Дудкин И.Ю., 13

Е

Евсеев М.Е., 155
 Елипашева Е.В., 82
 Еремеев А.В., 81
 Ермакова Н.А., 126
 Ермоленко Ю.В., 40, 56
 Ермолин М.С., 31

Ж

Жердев А.В., 27
 Журба О.М., 92

З

Заварыкина С.А., 55
 Загорюлько Е.А., 158
 Задорожный П.А., 69
 Заикин В.Г., 72
 Зайдуллина Р.А., 37
 Зайцева Е.А., 11
 Занозин И.Ю., 108
 Занозина И.И., 108
 Затираха А.В., 151, 156, 161, 162, 168
 Захаревич А.М., 141
 Захарова А.М., 172
 Золотарева Н.И., 157
 Золотов Ю.А., 41
 Зорина М.О., 102, 123
 Зоров Н.Б., 99
 Зотова Г.С., 138
 Зуев Б.К., 14
 Зяблов А.Н., 55, 76, 143

И

Иванова А.В., 37, 66, 67
 Иванова И.И., 143
 Иванова Ю.А., 57
 Ивойлова А.В., 66
 Ишутенко Г.В., 142

К

Калганова Н.В., 39
 Калмыков А.Г., 59
 Калякина О.П., 85
 Каменцев М.Я., 30
 Канатъева А.Ю., 152
 Као Нъят Линь, 76
 Капитанова Е.И., 74
 Капралова Т.С., 115
 Каракашев Г.В., 10, 96
 Карманова Р.А., 40
 Карцова Л.А., 29, 32, 33, 35, 38, 46, 172
 Каспарова М.А., 146

Катасонова О.Н., 9
 Качин С.В., 121
 Кашкаров П.К., 65
 Кваченок И.К., 151, 161
 Кессених Е.Д., 10
 Кетова Ю.В., 49, 75
 Кирсанов Д.О., 46
 Киселева М.Г., 144, 147, 148, 150
 Киселева Н.В., 15, 16, 57
 Климова Т.В., 67
 Коваленко И.В., 162
 Кожевников А.Ю., 87
 Козицина А.Н., 37, 66, 67
 Колобова Е.А., 32
 Кольчев И.А., 15, 16, 57
 Коробко М.М., 103
 Королев А.А., 152
 Костина А.С., 15, 16
 Косяков Д.С., 12, 21, 22, 23, 24, 87,
 119, 120, 127, 136
 Котков А.М., 54
 Кошекова Д.Ж., 137
 Кравец К.Ю., 47
 Кравченко А.В., 32
 Крылов В.А., 54, 78, 82
 Куликова Л.Н., 58
 Кунаев Р.У., 69
 Курганов А.А., 152

Л

Лазарев Д.А., 135
 Ланин С.Н., 6, 99
 Лаптев А.Ю., 100
 Латкин Т.Б., 21, 22
 Лебедев А.Т., 12, 22
 Лебедева Е.Л., 134
 Левкина В.В., 59
 Лекомцев А.С., 118
 Ленинский М.А., 10, 96
 Леонтьева С.А., 17
 Лисицкая Р.П., 61
 Лысков Д.Ф., 47

М

Мазур Д.М., 140
 Майстренко В.Н., 173
 Макеева Д.В., 29, 35, 38
 Максименко Е.В., 70
 Мантров С.Н., 40
 Маркин А.В., 36, 141
 Маркин П.А., 44, 132
 Маркина Н.Е., 141
 Марков Е.А., 53
 Маркова Е.С., 159
 Марютина Т.А., 9
 Масленникова О.М., 53
 Матюшин Д.Д., 111
 Махницкая И.Э., 103
 Меринов А.В., 92
 Меркулова М.А., 40
 Мещерякова Е.Е., 160
 Минаков Д.А., 172
 Мироненко Н.В., 145
 Михалева Л.А., 37
 Мищенко В.А., 134
 Мокшина Н.Я., 60, 61
 Моренков О.С., 34
 Мороз М.В., 39
 Москвин Л.Н., 30, 130
 Москвичев Д.О., 33
 Мосягин П.В., 78, 82
 Мосягина Е.А., 78
 Мочалова Е.С., 102, 142
 Мусорина Т.Н., 77, 79, 129

Н

Назарова Н.А., 56
 Насырова А.С., 163
 Нгуен Ван Ань, 149
 Нгуен Зуи Хынг, 62
 Нестеренко П.Н., 6, 83, 99
 Нестерович Д.С., 14
 Неудачина Л.К., 74, 88, 134, 155
 Никитченко А.В., 80
 Никитченко Н.В., 63, 80
 Никольский Г.О., 63

Новиков В.Ф., 50, 62
 Новикова С.А., 34, 39
 Нуриев В.Н., 169

О

Оберенко А.В., 121
 Овсепян С.К., 79
 Овчинников Д.В., 21, 23, 24, 93, 119,
 136
 Омельченко Г.В., 49, 75
 Орешкин В.Н., 116
 Осипова А.К., 26
 Осипова В.А., 155
 Осипова Н.С., 40, 56
 Офицеров Е.Н., 13

П

Павлов П.А., 13
 Павлова Л.В., 80
 Парфёнов В.Е., 63
 Паршина А.Э., 93
 Пахомова О.А., 60, 61
 Перунов Д.В., 26
 Першукевич П.П., 99
 Петрова Ю.С., 74, 88
 Петрунина А.Р., 128
 Пименов А.А., 63
 Пирогов А.В., 59, 131, 159
 Платонов В.И., 153
 Платонов Вл.И., 153
 Платонов И.А., 80, 153
 Платонова Т.В., 153
 Плодухин А.Ю., 164
 Плющенко И.В., 114, 117
 Подлеснова Е.В., 17
 Подольский И.И., 102
 Пожидаев В.М., 13, 58, 65
 Покрышкин С.А., 22
 Поликарпова Д.А., 35, 38
 Половков Н.Ю., 72, 133
 Полосин А.В., 142
 Полосухина М.А., 85
 Поляков И.С., 26

Полякова О.В., 22
 Попик М.В., 159
 Попов А.С., 156, 168
 Попов М.С., 21, 24, 87, 120
 Попова М.П., 138
 Попова Т.П., 152
 Порханов В.А., 26
 Постников П.В., 142
 Потапова Л.В., 115
 Просунцова Д.С., 164, 165
 Прушинская А.Г., 158
 Пузырев И.С., 155
 Пушкарев Г.В., 54

Р

Рамазанов А.Ш., 146
 Ревельский А.И., 73
 Редькин А.Н., 157
 Речкалова А.Я., 58
 Решетникова И.С., 84, 167
 Родин И.А., 28, 81, 110, 114, 124, 125
 Родинков О.В., 43, 128, 166
 Рожманова Н.Б., 100
 Рудаков О.Б., 109, 149
 Рудакова Л.В., 109, 149
 Руденко А.В., 15, 16
 Русинов В.Л., 37, 66
 Рыбальченко И.В., 71, 110, 124, 125

С

Савельева Е.И., 10, 64, 96
 Савельева Н.Б., 142
 Савонина Е.Ю., 9
 Савчук С.А., 132
 Сагалаков С.А., 121
 Садовникова А.А., 159
 Самченко Н.А., 10, 96
 Саранов И.А., 149
 Сарвин Б.А., 110
 Сарвин Н.А., 154
 Сафарова В.И., 86
 Свалова Т.С., 37, 66, 67
 Седова И.Б., 144, 147, 148, 150

Селеменев В.Ф., 145, 149
 Селиверстов М.Е., 78
 Сергеева Я.Э., 65
 Сесар А.Э., 133
 Сибирев А.Л., 53, 113
 Синельщикова А.Р., 74
 Синицын М.Ю., 81
 Сироткин Р.Г., 82
 Смоленков А.Д., 131, 156, 168
 Созин А.Ю., 54
 Соколова Л.И., 101
 Сорочкина Т.Г., 54
 Спиваков Б.Я., 9
 Ставрианиди А.Н., 47, 81, 89, 117, 131
 Староверов С.М., 154
 Статкус М.А., 41
 Степанова М.В., 20
 Степович М.А., 53, 113
 Сумина Е.Г., 84, 167
 Суховерхов С.В., 69
 Сыпалов С.А., 87

Т

Тагирова А.Н., 126
 Такшаитова Э.И., 106
 Тальяро Ф., 44
 Тарасов В.В., 44
 Темердашев А.З., 26, 42, 90, 102, 122, 123
 Темердашев З.А., 15, 16, 77, 160
 Тимашев В.И., 47
 Тимофеева Д.В., 112
 Тимченко Ю.В., 131
 Тихомирова Т.И., 83
 Тищенко Е.А., 103
 Туманов Ю.В., 18, 34
 Туров Ю.П., 45, 135
 Турова П.Н., 47
 Тутельян В.А., 150
 Тхай Бинь Нгуен, 143

У

Угланова В.З., 84, 167
 Ужель А.С., 151, 161
 Уломский Е.Н., 66
 Ульяновский Н.В., 12, 21, 22, 23, 24, 87, 119, 120, 127, 136
 Усова С.В., 137
 Уэйли А.К., 172

Ф

Фадейкина И.Н., 14
 Фалёв Д.И., 23, 87, 136
 Фалёва А.В., 23, 136
 Фатыхова С.А., 104, 138
 Федорова Е.С., 117
 Федосеева Е.А., 155
 Филимонов В.Н., 105, 139

Х

Халиков И.С., 51, 52
 Харитоновна Л.А., 60
 Хатмуллина Р.М., 86
 Хесина З.Б., 73
 Хизриева С.С., 70
 Холмогорова А.С., 155
 Хуторная И.Ю., 101

Ц

Цизин Г.И., 41, 116
 Цмокалюк А.Н., 66
 Цюпко Т.Г., 103

Ч

Чалый З.А., 144, 147, 148, 150
 Чарушин В.Н., 37
 Червонная Т.А., 77, 79, 129
 Чердакова Е.Н., 95
 Чернобровкина А.В., 156, 162, 168, 169, 170
 Чернова Р.К., 95
 Чиглакова А.О., 145

Чикурова Н.Ю., 169, 170
Чупахин О.Н., 37

Ш

Шабуня П.С., 104, 138
Шанаева Е.А., 94
Шарафутдинова Ю.Ф., 173
Шаталов Г.В., 60, 61
Шахбанов К.Ш., 146
Шачнева М.Д., 64
Шаяхметов С.Ф., 92
Шаяхметова Р.Х., 91
Шевырин В.А., 66, 67
Шемякина А.О., 169, 170
Шестакова К.М., 132
Шилкина Н.Н., 157
Шипко М.Н., 53, 113
Ширяева В.Е., 152
Шолохова А.Ю., 25, 111

Шохин И.Е., 97
Шпигун О.А., 5, 47, 59, 81, 117, 127,
131, 156, 159, 164, 165, 169
Штыков С.Н., 84, 167

Э

Эспарса С.А., 72

Ю

Юрасов Н.А., 84, 95, 106, 167

Я

Якимова Н.М., 30
Якуба Ю.Ф., 48, 94
Ярцев С.Д., 73
Яцишина Е.Б., 65
Яшкин С.Н., 5

Sigma-Aldrich

Lab Materials & Supplies



Время движется вперёд,
наш уровень сервиса - тоже!

В 2015 году компания Sigma-Aldrich стала частью Life Science подразделения компании Merck.

Life Science подразделение компании Merck объединило в себе продукты и услуги мирового класса, инновационные возможности и исключительный талант компаний Merck Millipore и Sigma-Aldrich, став одним из мировых лидеров направления Life Science.

**МЫ ПОДДЕРЖИВАЕМ
ОТЕЧЕСТВЕННУЮ НАУКУ И
ПРЕДОСТАВЛЯЕМ СКИДКУ ДО 30%
ДЕРЖАТЕЛЯМ ГРАНТОВ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ
НА ПРОВЕДЕНИЕ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

При заказе просим вас
ссылаться на код или
наименование проекта

Пришлите запрос на
ruorder@merckgroup.com,
в теме письма укажите
"Грант" и получите
скидку до 30%

MERCK

Преимущества работы с нами:

- Заказать продукцию бренда Sigma-Aldrich можно не только через дистрибьюторов, но и напрямую - через российский офис компании ООО "Сигма-Алдрич Рус";
- Срок поставки с нашего склада в Германии – всего 4 недели с момента заказа. Для реактивов со склада в США срок поставки увеличивается на 2–3 недели;
- Вы можете оформить свой заказ на продукцию на нашем сайте www.sial.com. Для этого необходимо зарегистрироваться на сайте и отправить запрос на привязку вашего логина к организации. Вы сможете видеть цены без учета НДС и формировать свои заказы не ожидая коммерческого предложения;
- С бюджетными организациями мы заключаем договоры с оплатой по факту поставки. Так проще и быстрее согласовать договор.

Мы гарантируем

- Регулярные поставки нашей продукции
- Соблюдение температурного режима при транспортировке
- Качество нашей продукции



ООО "Мерк"
115054, г. Москва, ул. Валуевская, д. 35
Тел: +7 (495) 937-33-04 (общий)
E-mail: ruorder@merckgroup.com/
mm.russia@merckgroup.com
www.sigmaaldrich.com / www.merckmillipore.com



Подписано в печать 28.08.20. Формат 60x90 1/8
Усл. Печ. Л. 23. Тираж 220 экз. Заказ 15

Типография ООО «Мегастронг»
350058 г. Краснодар, ул. Селезнева, 204/2, литер в, офис 2
Т. (861) 267-34-54