

Том 80, Номер 1

ISSN 0044-4502

Январь 2025

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



СОДЕРЖАНИЕ

Том 80, номер 1, 2025

ОБЗОРЫ

Упорядоченные мезопористые кремнеземы в современных вариантах твердофазной экстракции <i>А. С. Завалюева, С. И. Карпов, Н. А. Затонская, В. Ф. Селеменев</i>	3
Принципы ввода органических веществ в газохроматографическую колонку методом термической десорбции в зависимости от летучести компонентов смеси <i>М. Н. Балдин, В. М. Грузнов, В. В. Федотов</i>	22

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Экстракция ионов тяжелых металлов из водных растворов в образующиеся <i>in situ</i> ионные жидкости с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой <i>С. В. Смирнова, Д. В. Ильин</i>	32
Сорбционно-спектроскопическое определение димедрола в виде ионных ассоциатов с анионными азокрасителями <i>М. М. Османова, Т. И. Тихомирова, Х. А. Мирзаева</i>	44
Люминесцентное определение дофамина с помощью фотоаппарата <i>С. А. Громова, М. В. Матяш, В. В. Апяри, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов</i>	52
Исследование механизма испарения примесных элементов в дуговом атомно-эмиссионном анализе графитового порошка особой чистоты в присутствии фторсодержащих добавок <i>Н. И. Золотарева, С. С. Гражулене</i>	62
Определение галлия методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в сплавах на основе никеля и железа с предварительным отделением от матрицы <i>А. А. Белозерова, А. В. Майорова, Н. Ю. Калинина, М. Н. Бардина</i>	72
Физически адсорбированные покрытия на основе хитозана для электрофоретического разделения биологически активных веществ <i>Е. А. Колобова, Э. Р. Зиангирова, Е. В. Соловьева, Л. А. Карцова</i>	81
Применение сульфированных сополимеров стирола и дивинилбензола с различной степенью сшивки для ионоэсклюзионной хроматографии <i>А. Ю. Лаптев, Н. Б. Рожманова, А. В. Севко, П. Н. Нестеренко</i>	95

ХРОНИКА

Геннадий Артурович Евтюгин (29.07.1962 – 21.10.2024)	109
--	-----

CONTENTS

Analytical Chemistry, Vol. 80, No. 1, 2025

REVIEWS

Ordered mesoporous silica in modern versions of solid-phase extraction <i>A. S. Zavalyueva, S. I. Karpov, N. A. Zatonskaya, V. F. Selemenev</i>	3
Principles of introducing organic substances into a gas chromatographic column by thermal desorption method depending on the volatility of the mixture components <i>M. N. Baldin, V. M. Gruznov, V. V. Fedotov</i>	22

ARTICLES

Extraction of heavy metal ions from aqueous solutions into the <i>in situ</i> formed ionic liquids with subsequent determination by atomic emission spectrometry with microwave plasma <i>S. V. Smirnova, D. V. Ilin</i>	32
Sorption-spectroscopic determination of dimedrol in the form of ionic associates with anionic azo dyes <i>M. M. Osmanova, T. I. Tikhomirova, Kh. A. Mirzaeva</i>	44
Luminescent determination of dopamine using a camera <i>S. A. Gromova, M. V. Matiash, V. V. Apyari, S. G. Dmitrienko, Yu. A. Zolotov</i>	52
Study of the mechanism of evaporation of impurity elements in arc atomic emission analysis of high-purity graphite powder in the presence of fluorine-containing additives <i>N. I. Zolotareva, S. S. Grazhulene</i>	62
Determination of gallium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in nickel- and iron-based alloys with preliminary separation from the matrix <i>A. A. Belozerova, A. V. Mayorova, N. Yu. Kalinina, M. N. Bardina</i>	72
Physically adsorbed coatings based on chitosan for electrophoretic separation of biologically active substances <i>E. A. Kolobova, E. R. Ziangirova, E. V. Solovyova, L. A. Kartsova</i>	81
Application of sulphonated styrene and divinylbenzene copolymers with various degree of crosslinking for ion exclusion chromatography <i>A. Yu. Laptev, N. B. Rozhmanova, A. V. Sevko, P. N. Nesterenko</i>	95

CHRONICLE

Gennadii Arturovich Evtyugin (29.07.1962 – 21.10.2024)	109
--	-----

УПОРЯДОЧЕННЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ В СОВРЕМЕННЫХ ВАРИАНТАХ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

© 2025 г. А. С. Завалюева^{a,*}, С. И. Карпов^{a, **}, Н. А. Затонская^a, В. Ф. Селеменев^a

^aВоронежский государственный университет
Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

*E-mail: a-kh-01@yandex.ru

**E-mail: karsiv@mail.ru

Поступила в редакцию 09.07.2024 г.

После доработки 19.09.2024 г.

Принята к публикации 23.09.2024 г.

В обзоре систематизированы сведения о наноструктурированных материалах, применяемых в твердофазной экстракции (ТФЭ) и ее современных вариантах. Основное внимание уделено рассмотрению наноструктурированных аналогов МСМ-41 и SBA-15 как в классической ТФЭ, так и в современных вариантах твердофазной микроэкстракции, микроэкстракции матричным твердофазным диспергированием, дисперсионной твердофазной экстракции и магнитной ТФЭ. Использование кремнеземов с гексагональной и кубической мезофазовой структурой позволяет значительно повысить полноту извлечения аналитов, улучшить метрологические характеристики определения как ионов металлов, так и биологически активных веществ в сложных много-компонентных матрицах реальных объектов анализа. Аномально высокая площадь поверхности (до 1000 м²/г и более), регулируемый размер мезопор, простота модификации прививкой функциональных групп позволяют существенно повысить селективность твердофазных материалов по сравнению с традиционно используемыми силикагелями и полимерными ионообменниками. Преимущества упорядоченных кремнеземов при их использовании на стадии извлечения и концентрирования аналитов в вариантах твердофазной экстракции, а также хроматографического разделения близких по природе веществ дают возможность расширить диапазон линейности отклика аналитического сигнала используемых методов анализа, а пределы обнаружения ионов и молекул удается снизить до уровня нг/мл, нг/г.

Ключевые слова: упорядоченные мезопористые кремнеземы, МСМ-41, SBA-15, пробоподготовка, твердофазная экстракция, дисперсионная твердофазная экстракция.

DOI: 10.31857/S0044450225010011, EDN: soktac

В последнее время наблюдается тенденция к миниатюризации пробоподготовки и сокращению продолжительности анализа. Наряду с традиционно используемыми жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракцией (ТФЭ) при определении ионов и молекул в многокомпонентных матрицах широкое распространение получают новые варианты пробоподготовки. Среди них твердофазная микроэкстракция, дисперсионная ТФЭ, матричное твердофазное диспергирование и др., обсуждению которых посвящено несколько обзоров [1–5].

Современные варианты твердофазной экстракции с применением классических сорбентов получили наибольшее распространение [1]. Традиционно используются нормально-фазовые

кремнеземы (силикагели) [6], а также модифицированные обращенно-фазовые сорбенты с привитыми группами С8 и С18 [7] и полимерные материалы [8]. В работе [2] отмечается, что развитие методов пробоподготовки связано с расширением круга сорбентов, в том числе новых материалов на основе оксида кремния, позволяющих повысить степень извлечения аналита или увеличить эффективность их концентрирования. Появление новых классов кремнеземов с упорядоченной наноструктурой позволяет говорить о повышении доступности сорбционных центров для аналитов, доли использованной емкости сорбционного слоя в момент прекращения потока [9]. Особенно это необходимо при реализации ТФЭ в динамических

условиях для достижения максимальных значений эффективности сорбционного концентрирования *CE* [10, 11].

С учетом физического смысла *CE* повышение эффективности сорбционного концентрирования важно для увеличения аналитического сигнала за счет концентрирования аналита в единицу времени [10]. Значительно меньшие ограничения в кинетике сорбции ионов и молекул, отмеченные в работах [9, 12–14], позволяют говорить о повышении полноты использования емкости сорбционного слоя упорядоченных мезопористых кремнеземов. В этом случае рост эффективности сорбционного концентрирования сопряжен с повышением отношения количества сорбированного вещества “до проскока” к количеству поступившего в слой компонента [9]. В работе [9] показано, что при динамическом сорбционном концентрировании фосфатидилхолина эффективность (величина *CE*) выше в несколько раз при использовании наноструктурированных кремнеземов по сравнению с силикагелем. Неупорядоченная структура и неравномерное распределение сорбционных центров на поверхности пор классических сорбентов приводят к значительному размыванию выходных кривых, что не позволяет достигать высокой эффективности концентрирования [9].

Особенности синтеза сорбентов определяют первостепенную роль в формировании их структуры и степени упорядоченности. Кроме того, свойства твердофазных материалов, применяемых на стадиях извлечения, концентрирования и разделения веществ, могут значительно изменяться в зависимости от развитости (удельной площади) поверхности, пористости и распределения пор по размеру. В литературе подробно рассмотрено влияние условий синтеза на структуру кремнеземов [15–20]. Использованию упорядоченных кремнеземов в твердофазной экстракции уделено особое внимание в работе [21]. Однако недостаточно рассматриваются вопросы выбора сорбентов для ТФЭ, в том числе с учетом роли упорядоченности кремнеземов, а также преимущества, которые обеспечивают наноструктурированные материалы.

Новизна упорядоченных кремнеземом обуславливает выбор критерия сравнения сорбентов, используемых на стадии концентрирования компонентов. В общем случае концентрирование характеризуется коэффициентом концентрирования, который определяется как отношение концентраций компонента в исходном растворе и в концентрате. Однако в работах по использованию упорядоченных материалов эта величина практически не приводится. Обычно указываются метрологические характеристики определения какого-либо компонента в определенной матрице [22–26]. В некоторых работах

[22, 23, 27] рассчитан коэффициент обогащения (Enrichment Factor, *EF*). В этом случае сложность сравнения сорбентов сохраняется, поскольку *EF* приводят только для наиболее “эффективного” сорбента [22, 23, 27]. Под “наиболее эффективным” понимается материал, использование которого позволяет достигать наибольшей площади хроматографического пика определяемого компонента [22, 23] или максимальной степени извлечения [24–26].

Чаще всего в литературе не приводится характер изменения аналитических параметров при использовании упорядоченных мезопористых кремнеземов в ТФЭ, а лишь на качественном уровне рассматривается изменение свойств сорбентов как результат варьирования природы матрицы, модификаторов и функциональных привитых групп.

Цель настоящего обзора состоит в обсуждении особенностей изменения сорбционных свойств наноструктурированных кремнеземов, а также выявление их преимуществ для реализации современных вариантов твердофазной экстракции.

СИНТЕЗ УПОРЯДОЧЕННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Упорядоченные мезопористые кремнеземы получают золь-гель темплатным методом (рис. 1) [28, 29]. В качестве источников оксида кремния используют алcoxисиланы, коллоидные растворы SiO_2 , а также силикаты натрия. Известны работы по синтезу упорядоченных кремнеземов на основе кварца [30], песка [31], золы рисовой лузги [32] и других отходов сельского хозяйства [33]. Применение таких источников оксида кремния значительно повышает экологичность синтеза, а в ряде случаев позволяет организовать безотходные производства [34]. В качестве шаблона применяют поверхностно-активные вещества различной природы. Наиболее часто используют бромид цетилтритиляммония [15] и блоксополимеры полиэтиленоксид-полипропиленоксид-полиэтиленоксид (Pluronic P123, Pluronic F127) [17, 35]. Варьируя условия синтеза, удается контролировать структуру кремнеземов (кубическая, гексагональная, слоистая), размер пор и частиц, площадь поверхности, плотность поверхностных силенольных групп и др. В качестве альтернативных шаблонов применяют ионные жидкости [36, 37], жирные кислоты [38], фосфолипиды [39, 40] и др. В ряде случаев синтез ведут на смешанных мицеллах [41–43].

Одна из первых работ, посвященных синтезу кремнезема с контролируемым размером пор, была представлена в 1990 г. Курода с соавт. [44]. Материал получали ионообменным методом из полисиликата канемита в присутствии

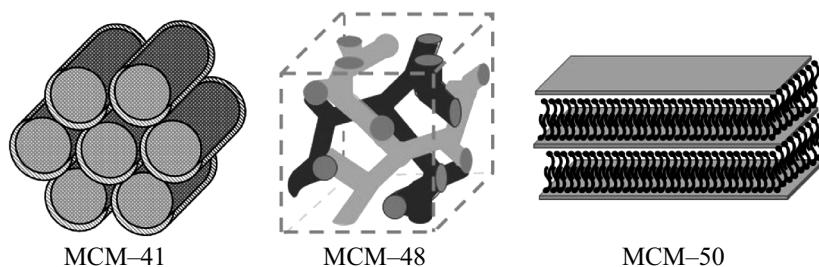


Рис. 1. Структура некоторых упорядоченных мезопористых кремнеземов.

алкилтриметиламмонийных солей с различной длиной углеводородной цепи. В дальнейшем авторам удалось получить более упорядоченные кремнеземы FSM-16 [28].

Особый интерес наноструктурированные кремнеземы вызвали после публикаций группы ученых компании Mobil Oil Corporation [15]. Варьируя условия, были получены кремнеземы с гексагональной (MCM-41), кубической (MCM-48) и слоистой структурой (MCM-50) (рис. 2). Размер пор составил 1.5–10 нм в зависимости от длины цепи структуроуправляющего компонента. Первые упорядоченные мезопористые кремнеземы получали в присутствии ионогенных ПАВ (шаблонов), взаимодействующих с силикатом за счет электростатических сил. Согласно предложенному механизму формирования кремнезема, силикат-ионы конденсировались на уже организованных мицеллах [29]. Однако в последствии было показано, что такие материалы образуются в результате более сложных процессов [45].

Ученые других групп получили новые упорядоченные мезопористые кремнеземы с кубической структурой мезофаз (MCM-48, KIT-6) [15, 20]. В середине 1990-х гг. был предложен иононный путь синтеза [17]. На основе полиэтиленоксидных ПАВ получены мезопористые кремнеземы MSU-1, MSU-2, MSU-3 [46]. В присутствии нейтральных диаминов с длиной углеводородной цепи от 8 до 12 атомов углерода синтезированы упорядоченные кремнеземы MSU-V [47]. Идея использования в качестве шаблонов

неионогенных блоксополимеров привела к появлению материалов серии SBA (Santa Barbara Amorphous) с бимодальной системой из микроп и мезопор [17, 35], размер которых превышал размер мезопор MCM-41 и MCM-48.

Дальнейшее развитие методов синтеза упорядоченных материалов связано с введением в реакционную среду различных добавок [48–50]. Присутствие в реакционной смеси алканолов (например, бутанола-1) при синтезе упорядоченных кремнеземов может приводить к переходу гексагональной структуры кремнезема в кубическую с существенным изменением распределения и удельной плотности сорбционных центров на поверхности, их сolvатации и, как следствие, сорбционных свойств кремнезема в целом. Синтезированные таким образом сорбенты относят к аналогам кремнеземов типа KIT-6 [48].

Важной задачей для обеспечения большой сорбционной способности, высокой скорости сорбции и десорбции анализов является варьирование размера мезопор при сохранении упорядоченной структуры [51]. Фактор размерности мезопор регулируется природой темплята, условиями синтеза кремнезема, а также добавками, влияющими как на структурообразование шаблона, так и на формирование матрицы кремнезема с участием прекурсоров [52]. В частности, для аналогов MCM-41 размер мезопор может варьироваться от 2 до 10 нм при использовании ионогенных алкиламинов $R-N(CH_3)_3X$ с числом атомов углерода в алифатической части от 12

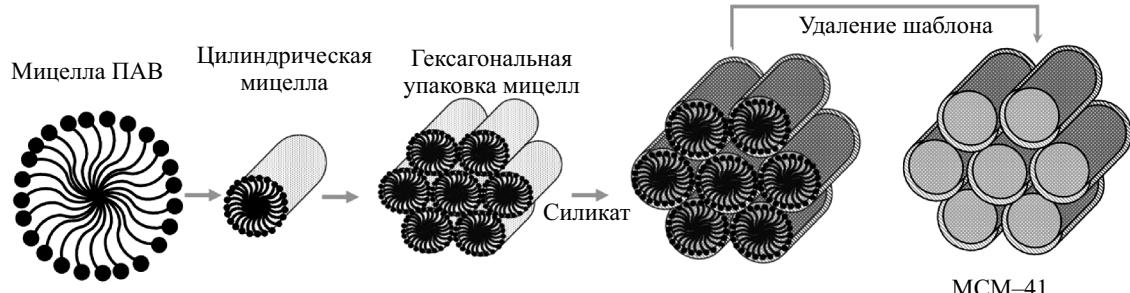


Рис. 2. Схема синтеза упорядоченных мезопористых кремнеземов (на примере MCM-41).

до 22 [13] ($R = C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$, и т.д.; X – анион галогенида или гидроксида). Для синтеза аналогов SBA-15 с размером пор от 4 до 30 нм используют неионогенные ПАВ (например, блоксополимеры Pluronic P123, Pluronic F127) [17]. Изменение размера мезопор кремнеземов может быть реализовано при использовании веществ, влияющих на размер мицелл шаблонов [49]. Добавка 1,3,5-триметилбензола в качестве сорасторовителя позволила получить материал типа MCF (Mesostructured Cellular Foam) [50], представляющий собой равномерно расположенные сферические ячейки, образующие непрерывную трехмерную систему пор с размером более 10 нм. Крупные поры, однородные по размеру, обуславливают перспективность разделения крупных молекул на материалах типа MCF. Следует отметить, что размер мезопор, а также ширина распределения пор по размеру особенно важны для кинетики сорбции ионов и молекул, в том числе в динамических условиях. Следовательно, указанные параметры необходимо контролировать для повышения эффективности сорбционного концентрирования, сорбционно-хроматографического разделения анализов с использованием указанных кремнеземов.

Одним из факторов, определяющим эффективность колонок в хроматографии и эффективность сорбционного концентрирования при твердофазной экстракции, является фракционный состав сорбента, обеспечивающий узкое распределение гранул сорбента по размеру [53]. Псевдоморфная трансформация силикагеля [54, 55] с получением упорядоченных аналогов MCM-41 является распространенным методом синтеза, позволяющим достигать высокой эффективности сорбционного концентрирования при ТФЭ, а также уменьшения высоты, эквивалентной теоретической тарелке для слоя сорбента при сорбционно-хроматографическом разделении веществ [56].

Мартином и Галарню с соавт. [56] отмечено, что контроль пористости и морфологии при синтезе упорядоченных материалов (например, MCM-41) позволяет улучшить хроматографические характеристики по сравнению с классическими коммерческими колонками. Очень большая площадь поверхности ($\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) приводит, с одной стороны, к более высоким временам удерживания (большему числу теоретических тарелок при отсутствии более значительного по сравнению с классическими сорбентами размывания фронта сорбции и ширины пика). С другой стороны, на что обращено внимание авторами работы [56], упорядоченная пористость повышает эффективность колонки для высоких скоростей потока по сравнению с классическими колонками на основе силикагеля, обеспечивая более высокую и однородную

молекулярную диффузию. Это дает возможность разделять соединения гораздо быстрее без значительной потери эффективности колонки.

На упорядоченных кремнеземах при сорбционной пробоподготовке в условиях ТФЭ проявляются аналогичные хроматографическим закономерности, связанные с более однородной молекулярной диффузией. Можно полагать, что меньшая дисперсия скорости массопереноса аналита в слое сорбента также приводит к росту отношения количества вещества “до проскока” к количеству поступившего в слой компонента, а следовательно, позволяет предположить, что происходит рост величины эффективности сорбционного концентрирования CE [9].

Аналогично хроматографии сорбционное концентрирование микрокомпонента может быть охарактеризовано числом теоретических тарелок в соответствии с моделью теории эквивалентных теоретических тарелок применительно к твердофазной экстракции [57]. Число теоретических тарелок (N) оценивается с учетом относительного объема удерживания (V_R) и стандартного отклонения относительного объема “проскока” вещества ($\sigma_{V/R}$) на выходной кривой, соответствующего относительной концентрации $c/c_0 = 0.159–0.500$ и $c/c_0 = 0.500–0.841$:

$$N = V_R (V_R - \sigma_{V/R}) / \sigma_{V/R}^2.$$

Размывание выходной кривой связано с уровнем проскока (рис. 3), поэтому напрямую влияет на величину эффективности сорбционного концентрирования CE [9].

Вместе с тем Галарню с соавт. [58] показано, что сопротивление массопереносу тесно связано с размером и формой мезопор. Значительные отклонения диаметра мезопор от средней

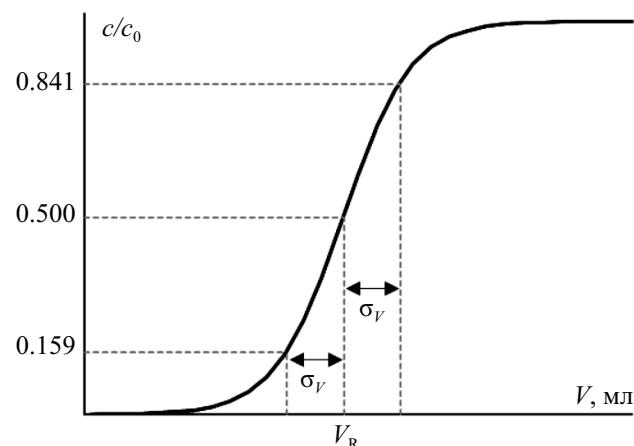


Рис. 3. Типичный вид выходной кривой. V_R – объем удерживания, $\sigma_{V/R}$ – стандартное отклонение объема удерживания вещества при его перемещении в сорбенте.

величины могут привести к снижению *хроматографической* эффективности. Такое часто наблюдается для классических кремнеземов с широким распределением пор по размеру. Также снижение доступности сорбционных центров при уменьшении размера мезопор приводит к более низким величинам числа теоретических тарелок сорбционного слоя. В данном контексте сферические гранулы сорбентов с большими порами, узким распределением пор по размеру и кубической симметрией (высокосвязанная сеть пор, как для MCM-48) могут быть наиболее подходящей неподвижной фазой для быстрых процессов разделения в ВЭЖХ [58] и для концентрирования анализов в динамических условиях при ТФЭ.

Модификация поверхности органическими и неорганическими реагентами является одним из направлений вариации сорбционных свойств кремнеземов. Наиболее известным и традиционным подходом модификации силикагелей, получившим широкое распространение, является прививка групп октил-, додецил-, гексадецил- или октадецилсиланов, позволяющих получать обращенно-фазовые кремнеземы C8, C12, C16 и C18. Широкое распространение, в том числе в ТФЭ, получили и кремнеземы с привитыми функциональными (амино-, циано-, диольными и др.) группами. По своим свойствам такие сорбенты часто рассматривают для вариантов нормально-фазовых процессов, в которых сорбент более полярен, чем растворитель. Аналогичные подходы прививки неполярных и функционализированных силенов применяются и для упорядоченных кремнеземов (аналогов MCM-41, SBA-15 и др.) [59–63]. Модификация кремнеземов с учетом варьирования их сорбционных свойств и применения в различных вариантах ТФЭ проводится путем инкапсулирования, пропитки [64, 65] и химической прививки функциональных групп (графтинг) [59, 66–73]. Подробно модификация упорядоченных кремнеземов органическими реагентами рассмотрена в работе [74]. В настоящее время активно развивается направление модификации упорядоченных кремнеземов ионами металлов для создания комплексообразующих сорбентов [27, 75–77]. В ряде случаев на стадии пробоподготовки применяются кремнеземы без предварительного удаления шаблона из мезопор [78–80].

КЛАССИЧЕСКАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Ряд особенностей наноструктурированных кремнеземов отличает их от традиционно используемых сорбентов, в частности аналоги

MCM-41 и SBA-15 в процессах ТФЭ. В работе [21] авторы обращают внимание на большую площадь поверхности до 1000 м²/г и объем пор более 0.7–1.0 см³/г. Помимо величины удельной площади поверхности, необходимо учитывать полярность поверхности и природу сорбционных центров. Сорбционные свойства твердофазных материалов могут также значительно меняться при варьировании их структуры. В работе [81] изучены сорбционные свойства SBA-15 и аналога со сферическими гранулами (SM) по отношению к одному из гормонов 17 β -эстрадиолу. Выявлено, что при использовании немодифицированных кремнеземов SBA-15 и SM извлечение анализа составляет 16 и 84 %, соответственно. Заметное различие в сорбционных свойствах в данном случае связано с природой сорбционных центров (силенольных и силоксановых групп). Методом ²⁹Si ЯМР авторами работы [81] показано, что на поверхности SBA-15 преобладают изолированные силенольные группы (сигнал Q³), в то время как наиболее интенсивный сигнал при анализе SM соответствует поверхностным силоксановым группам (Q⁴). Приведенный пример указывает на то, что в зависимости от условий синтеза и модификации кремнеземов соотношение силенольных и силоксановых групп позволяет регулировать сорбционные свойства твердофазных материалов по отношению к полярным и неполярным сорбатам. Стоит отметить, что схема управления природой сорбционных центров упрощается в случае аналогов MCM-41 и SBA-15 вследствие упорядоченности их гексагональной структуры.

Наноструктурированные кремнеземы находят применение в качестве сорбентов для ТФЭ в процедурах пробоподготовки и последующего хроматографического определения веществ в экстрактах пищевых и фармацевтических продуктов [24, 81–86]. Важной группой анализов являются вещества с противораковой активностью. Авторами работы [83] продемонстрирована возможность выделения и очистки природного изотиоцианатного соединения сульфорафана из экстракта брокколи методом твердофазной экстракции с использованием кремнеземов различной степени упорядоченности. Стоит отметить, что кремнеземы SBA-15 с упорядоченной мезопористой матрицей позволяют достигать наибольшей полноты извлечения анализа (до 98 %) по сравнению с традиционно используемыми силикагелем C18, цеолитами ZSM-5, Y, L и содалитом (SOD) [83].

В работе [84] отмечено, что на мезопористых кремнеземах SBA-15 достигается более полное извлечение анализов по сравнению с силикагелями с привитыми группами октадецилсилана C18 и мезопористым углеродом при твердофазной экстракции тритерпеноидных

сапонинов из травянистого растения прополиса китайского. Стоит указать, что при сопоставимой с некоторыми другими твердофазными материалами сорбционной емкости SBA-15 обладает значительным преимуществом, связанным с возможностью многократного использования. Авторами работы [84] отмечено, что воспроизводимость результатов определения сапонинов при их твердофазной экстракции на SBA-15 не снижается после пяти циклов использования.

Немаловажен расход сорбентов, применяемых при сорбционном извлечении и концентрировании целевых веществ. Наиболее распространено применение картриджей для ТФЭ с массой сорбента 200 или 500 мг. Высокие коэффициенты распределения анализов при сорбции на упорядоченных кремнеземах (MCM-41, SBA-15, UVM-7 и др.) благодаря большой удельной площади поверхности, особенностям распределения сорбционных центров и их сольватации позволяют использовать малые массы сорбента (10–100 мг) при ТФЭ анализов. В работе [26] изучены сорбционные свойства кремнеземов MCM-41 и UVM-7 при выделении фосфадитилхолина. Кремнезем UVM-7 с упорядоченной бимодальной пористостью обладает максимальной сорбционной способностью к фосфолипиду. Более высокую емкость UVM-7 авторы связывают с высокой плотностью свободных силанольных групп и величиной удельной площади поверхности ($S_{уд} = 1275 \text{ м}^2/\text{г}$), почти в два раза превышающей аналог MCM-41 ($S_{уд} = 660 \text{ м}^2/\text{г}$). Отмеченные особенности кремнезема [26] обосновывают перспективность выбора UVM-7 для твердофазной экстракции фосфолипидов из многокомпонентных матриц (в том числе при анализе человеческого молока на содержание фосфолипидов). Применение упорядоченных кремнеземов позволяет определять фосфадитилхолин при концентрациях 150–600 мкг/мл с пределом обнаружения 3.5 мкг/мл. Важным достоинством картриджей, заполненных наноструктурированными аналогами UVM-7, является сохранение удовлетворительной воспроизводимости результатов определения фосфолипидов после 15 циклов использования сорбента (степень извлечения оставалась в интервале $94 \pm 4 \%$).

Так же как для традиционных силикагелей, существенное значение при варьировании сорбционных свойств упорядоченных кремнеземов имеет их модификация прививкой функционализированных силанов. Большое число работ (например, [24, 85, 86]) посвящено твердофазной экстракции различных веществ мезопористыми кремнеземами с привитыми неполярными октадецильными группами. Очевидно, модификация кремнеземов группами C18 способствует реализации распределительного механизма удерживания сорбатов. Вместе с тем стоит

отметить улучшения в кинетике процесса экстракции веществ за счет большей доступности упорядоченных мезопор [12]. В работе [12] отмечено, что для наноструктурированного MCM-41 эффективные коэффициенты диффузии флавонOIDов (на примере кверцетина и +(+)-катехина) принимают в 2–5 раз большие значения, чем для силикагелей с широким распределением пор по размеру. Более того, меньшая дисперсия скоростей массопереноса сорбата может быть обусловлена как большей долей сорбционных центров на высокоразвитой (площадь поверхности $S_{уд} = 1000–1250 \text{ м}^2/\text{г}$) мезопористой поверхности MCM-41, участвующих в удерживании анализов, так и узким распределением пор по размеру для упорядоченных кремнеземов.

Селективность сорбентов может быть повышена путем формирования молекулярных отпечатков в структуре сорбента. Авторами работы [25] получен сорбент MCM-41 с молекулярными отпечатками нонилфенола для его твердофазной экстракции из текстильных образцов. Использование при синтезе кремнезема потенциально-го анализа (в качестве молекулярного отпечатка) позволяет достигать степени извлечения сорбата до 92–95 % и относительно высокого значения коэффициента селективности ($\alpha = 2–3$). Как отмечено выше, рост величин эффективности сорбционного концентрирования при использовании наноструктурированного сорбента важен для увеличения аналитического сигнала за счет концентрирования анализа в единицу времени. Вместе с тем отсутствие экспериментальных выходных кривых и ряда параметров концентрирования не позволяет по литературным данным оценить параметр *CE*. Использование на стадиях пробоподготовки (с ТФЭ) упорядоченных кремнеземов позволяет на последующих стадиях определения более существенно снижать уровень шумов аналитического сигнала за счет удаления примесных веществ, мешающих определению, и расширять диапазон определяемых концентраций целевых компонентов. Например, авторами работы [25] при определении нонилфенола методом ВЭЖХ с УФ-детектированием отмечена линейность отклика в интервале концентраций 0.25–20 мкг/мл. В то же время более высокий аналитический сигнал при условии большей эффективности сорбционного концентрирования приводит к увеличению коэффициента чувствительности и снижению предела обнаружения анализа до 0.12 мкг/мл.

В условиях твердофазной экстракции при использовании неупорядоченных сорбентов низкие скорость и полнота десорбции анализа обусловлены кинетическими особенностями относительно более медленного процесса массопереноса анализа в динамических условиях, механизмом удерживания анализа (с более

высокой энергией связывания с сорбционными центрами), а также медленным установлением сорбционного (распределительного) равновесия. Этих недостатков отчасти лишены варианты ТФЭ на кремнеземах с системой упорядоченных мезопор. Такие наноструктурированные сорбенты обеспечивают относительно более быстрый массоперенос сорбатов и меньшее время установления равновесия (иногда более чем на порядок) [9] за счет более развитой внешней поверхности и доступных сорбционных центров на поверхности мезопор.

СОВРЕМЕННЫЕ ВАРИАНТЫ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Твердофазная микроэкстракция. Важной особенностью упорядоченных кремнеземов для использования в современных вариантах твердофазной экстракции является возможность миниатюризации картриджей ТФЭ за счет существенно более развитой поверхности (пропорциональное увеличение сорбционной емкости) и снижения вклада кинетических ограничений сорбции аналита (увеличение эффективности сорбционного концентрирования в динамических условиях). Под твердофазной микроэкстракцией (ТФМЭ) понимается либо ряд методов, в которых используется небольшое количество сорбента (обычно 10–50 мг) [87–89], либо нанесение сорбента на поверхность волокна или иглы микрошприца [79, 90–98]. Малое количество сорбента позволяет расширить возможности традиционных картриджей для твердофазной экстракции [99]. На стадиях пробоподготовки могут реализовываться различные варианты упаковки сорбента. Твердофазная экстракция с упорядоченными кремнеземами в наконечнике дозатора (pipette-tip) успешно применена при определении эндогенных пептидов в плазме человека [100] и эстрadiола в молоке [87].

Особенностью другого варианта твердофазной микроэкстракции является непрерывное перемешивание, позволяющее повысить площадь поверхности сорбента, контактирующую с пробой. Такой подход предполагает применение мешалки вместе с сорбентом внутри полипропиленовой мембранны. Использование варианта ТФЭ с перемешиванием позволяет расширить диапазон линейности градуировочных зависимостей для определения веществ (например, фенольных соединений) на порядок по сравнению с традиционными способами пробоподготовки. В работе [101] реализовано определение содержания нитрозаминов в косметических средствах методом ТФМЭ с перемешиванием на SBA-15, допированным церием, с последующим ГХ-МС-определением. При оптимизации

количества допанта, массы сорбента, типа и объема элюента степень извлечения может быть повышена до 80–100 % [101], расширен диапазон линейности до 10–1000 нг/мл, а пределы обнаружения при пробоподготовке с твердофазной микроэкстракцией могут быть снижены до нескольких нг/мл (2.7–3.4 нг/мл по данным [101]). Стоит отметить, что использование наноструктурированного кремнезема позволяет достичь высокой полноты извлечения в более широком диапазоне концентраций по сравнению с углеродными нанотрубками и карбоксен/полидиметилсилоксановым (CAR/PDMS) волокном [101].

Использование кремнеземов в водных растворах ограничено конкурентной сорбцией молекул воды [74]. В то же время упорядоченные кремнеземы могут применяться в вариантах ТФЭ как в неполярных средах, так и в водных растворах вследствие особенностей формирования матрицы и распределения сорбционных центров на поверхности и, как результат, более высокой гидрофобности. Авторы работ [102, 103] продемонстрировали возможность определения фенольных соединений в воде при их твердофазной микроэкстракции с перемешиванием на SBA-15 с различными привитыми органическими группами. Коэффициенты концентрирования фенольных соединений на упорядоченных кремнеземах составили 20–30.

В ряде работ под ТФМЭ понимают вариант пробоподготовки, основанный на зависимости сорбции веществ от температуры [92–94, 104, 105]. Метод состоит в адсорбции анализов на поверхности сорбента с последующей десорбцией при более высоких температурах. Одно из основных преимуществ такого варианта ТФМЭ – отсутствие необходимости количественного извлечения целевых компонентов из пробы. Достаточно выполнение линейного соотношения между количеством сорбируемого анализа и его концентрацией в анализируемом образце. Авторы работы [105] отметили, что к достоинствам метода относятся цилиндрическая геометрия волокон, обеспечивающая легкий доступ анализаторов к поверхности упорядоченного кремнезема, а также отсутствие необходимости в полной десорбции сорбатов.

В твердофазной микроэкстракции, как и в классических вариантах ТФЭ, большую роль играют наноструктура сорбента, его удельная площадь поверхности и распределение сорбционных центров по поверхности (в том числе внутри мезопор). Если структура твердофазного материала (в том числе степень ее упорядоченности, тип мезофазы) определяет кинетические особенности сорбции анализа (способствует изменению эффективности сорбционного концентрирования в динамических условиях), то удельная поверхность

кремнезема влияет на сорбционную емкость, возможность варьировать рабочий диапазон концентраций аналита.

Выше отмечено, что не всегда корректно проводить выбор сорбента на основании только степени извлечения определяемых веществ. Авторами работы [92] рассмотрена твердофазная микроэкстракция алифатических аминов из воздуха и грибов при варьировании структуры и размера пор упорядоченных кремнеземов. Площадь поверхности, по мнению авторов, не всегда является фактором, определяющим сорбционные свойства твердофазного материала. При использовании кремнеземов МСМ-41 с удельной площадью поверхности 1180 м²/г степень извлечения аминов достигает только 60 %. В то же время для аналогов КИТ-6 и СВА-15 ($S_{уд} = 970$ м²/г и $S_{уд} = 760$ м²/г, соответственно) степень извлечения анализов близка к 100 %. Различие в полноте извлечения анализов авторы работы [92] связывают прежде всего с размером пор, который для КИТ-6 и СВА-15 составляет около 8 нм, в то время как в случае МСМ-41 – 4 нм. Для достижения высоких значений степени экстракции аналита важной является доступность для него внутренней поверхности сорбента. Однако, как отмечено выше, количественное извлечение определяемых веществ в твердофазной микроэкстракции не является необходимым условием. Более важным свойством сорбентов, особенно при необходимости определения веществ в многокомпонентных матрицах, является селективность сорбента. В работе [92] показано, что при анализе реальных объектов твердофазные материалы с относительно широкими мезопорами (КИТ-6 и СВА-15) при высокой сорбционной емкости (значительном объеме и диаметре мезопор) обладали низкой селективностью к извлекаемым веществам. Напротив, выбор МСМ-41, с учетом условий реализации ТФМЭ и модификации сорбента, позволяет экстрагировать из сложных смесей преимущественно целевые вещества. В этом случае проявляется ситовый эффект упорядоченных сорбентов при варьировании размера мезопор.

Аналогично особенностям использования сорбентов в классических вариантах ТФЭ в ТФМЭ получили распространение модифицированные упорядоченные кремнеземы. В качестве сорбента в твердофазной микроэкстракции при определении полициклических ароматических углеводородов успешно применяется СВА-15-С8 [93, 94]. В работе [93] показано, что на волокне СВА-15 с привитыми октильными группами С8 извлекается в 2–5 раз больше аналита по сравнению с коммерческим полидиметилсилоксаном.

Твердофазная микроэкстракция часто используется на стадии пробоподготовки

с последующим газохроматографическим определением веществ. В работе [95] ароматические углеводороды определяли с предварительным извлечением на СВА-15-С8 методом ВЭЖХ с УФ-детектированием. Показано, что после стадии пробоподготовки (в варианте твердофазной микроэкстракции) иглы с извлеченным аналитом для его десорбции помещают в статическую камеру с последующим определением аналита методом ВЭЖХ. В этом случае перед вводом пробы для извлечения аналита из сорбента достаточно 5 мин в условиях контакта с подвижной фазой в инжекторе. Сокращение времени десорбции обусловлено достоинствами упорядоченной nanoструктуры сорбента, а именно доступностью для аналитов пространства мезопор.

Расширением возможностей ТФМЭ является вариант онлайн пробоподготовки с соединением трубы, заполненной сорбентом, и с включением в систему газового [54, 96] или жидкостного [97, 98, 106] хроматографа (in-tube solid phase extraction). В таком варианте пробоподготовки важна возможность многократного использования. В работе [97] показано, что после более чем 120 анализов трубка сохраняет сорбционные свойства с удовлетворительными метрологическими характеристиками определения анализов.

Твердофазное матричное диспергирование. В большинстве вариантов твердофазной экстракции предполагается предварительное извлечение определяемых веществ растворителями [107]. Эта стадия не требуется в методе матричного твердофазного диспергирования, который состоит в непосредственном добавлении сорбента к жидкому или твердому анализируемому образцу [108]. Пробу смешивают и диспергируют с сорбентом, при этом происходит распределение веществ на частицах сорбента малого размера. Для извлечения мешающих компонентов полученную смесь переносят в картридж, заполненный тем же самым или другим сорбентом. Анализы десорбируют подходящим элюентом для последующего определения [109]. Несомненным достоинством микроэкстракции матричным твердофазным диспергированием является небольшая масса исследуемого образца (около 20 мг), малые объемы растворителя для элюирования анализов (около 0.5 мл 75 %-го этанола по данным [88]), а время экстракции составляет 2–5 мин. По сравнению с другими вариантами ТФЭ, указанный подход позволяет существенно сократить продолжительность пробоподготовки, а также расход реагентов и существенно уменьшить количество анализируемого образца [4, 109].

Последние десять лет наноструктурированные кремнеземы находят широкое распространение в вариантах микроэкстракции матричным

твердофазным диспергированием. Стоит указать, что развитая наноструктура кремнеземов (аналогов MCM-41 и SBA-15) со значительной площадью поверхности, узким распределением мезопор по размеру определяет достоинства указанных сорбентов и перспективность их применения на стадиях пробоподготовки при анализе реальных объектов пищевых, фармацевтических, химических производств и продуктов сельского хозяйства. В работе [110] показано, что вариант матричного твердофазного диспергирования анализов на MCM-41 и MCM-48 может быть использован для определения пестицидов в плодовых культурах.

В серии публикаций Сао с соавт. [111–113] рассмотрено определение флавоноидов в различных объектах с пробоподготовкой в варианте матричного твердофазного диспергирования на мезопористых кремнеземах с кубической и гексагональной структурой. В работе [111] для определения флавоноидов в зубной пасте и слюне в качестве сорбента использовали упорядоченный кремнезем с кубической структурой типа KIT-6. Степень извлечения флавоноидов в этих случаях составила более 90 %. Упорядоченная структура кремнезема позволяет достигать более высоких степеней извлечения по сравнению с нормально-фазовым силикагелем и обращенно-фазовым сорбентом с привитыми группами C18.

В случае матричного твердофазного диспергирования определяющим фактором повышения полноты извлечения аналита является доступная внешняя и внутренняя поверхность сорбента. Сорбционные свойства упорядоченных кремнеземов с мезопорами размером 3–4 нм (MCM-41, MCM-48), как отмечено выше, определяются прежде всего внешней поверхностью и слабо зависят от типа структуры [110]. Увеличение размера пор до 5–10 нм (SBA-15 и KIT-6) при переходе от гексагональной к кубической симметрии приводит к заметным различиям сорбционных свойств упорядоченных кремнеземов [112]. В рассматриваемом варианте ТФЭ предполагается адсорбция веществ преимущественно на внешней поверхности MCM-41 и MCM-48. Для SBA-15 и аналогов с мезопорами большего размера удерживание анализов в значительной степени происходит на сорбционных центрах внутри мезопор, что сказывается на кинетике сорбции. В этом случае важно учитывать стадию десорбции, позволяющую оценить полноту извлечения аналита, а также возможность повторного использования сорбента.

Важно учитывать также механизм удерживания веществ (адсорбционный, распределительный, ионообменный, эксклюзионный и др.). Каждый из них может быть реализован при сорбции веществ с учетом природы (полярности)

сорбатов, его растворимости в контактирующих фазах, состава растворителя. Авторы работы [88] показали, что в случае SBA-15 достигается количественная десорбция анализов (степень извлечения по данным [88] составила 96.8–104 %) за счет слабого связывания анализов с наноструктурированным диспергирующим материалом. В то же время извлечение веществ классическими сорбентами, такими как Florisil PR, alumina-B, AZO и C18, осложняется невысокой степенью десорбции с поверхности традиционно используемых оксидов алюминия и силикагеля с привитыми октадецильными группами [88].

Дисперсионная твердофазная экстракция (дТФЭ). Одним из требований в твердофазной экстракции для сохранения высокой эффективности концентрирования и расширения интервала рабочих концентраций аналита является равномерная упаковка сорбента в картридже и однородное распределение частиц по размерам [114]. Несоблюдение этих требований осложняет диффузию компонентов пробы. Дисперсионный вариант твердофазной экстракции за счет внесения сорбента непосредственно в анализируемый раствор увеличивает площадь контакта с анализами [3]. По сравнению с другими вариантами ТФЭ, это способствует снижению необходимых количеств пробы, растворителей, массы сорбента и сокращению продолжительности анализа [114].

Метод дисперсионной твердофазной экстракции изначально предложен только для очистки пробы и устранения влияния матрицы [3]. В работе [115] дТФЭ используют для пробоподготовки при извлечении тетрациклинов из молока и поверхностных вод с последующим определением методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием.

Дисперсионная твердофазная экстракция с использованием упорядоченных кремнеземов также успешно применяется для определения полициклических ароматических углеводородов в подземных водах [116], фенольных соединений в плодах земляничного дерева [117], полифенолов в соках и смузи [114], ионов марганца в воде, гиппуровой и метилгиппуровой кислот в моче человека [89] и др. В работе [118] определяли кетоконазол и вориконазол в биологических жидкостях при пробоподготовке методом дТФЭ на MCM-41 с последующим ВЭЖХ-МС/МС-определением. Использование на стадии пробоподготовки наноструктурированного кремнезема при относительно малых массе сорбента ($m = 20$ мг) и объеме растворителя ($V = 200$ мкл) позволяет расширить диапазон линейности аналитического сигнала при концентрациях кетоконазола и вориконазола в интервале 0.1–10 мкг/л.

В варианте дисперсионной ТФЭ для повышения селективности и сорбционной емкости

наряду с нормально-фазовыми кремнеземами используют сорбенты с привитыми функциональными группами. В работе [116] SBA-15, модифицированный аминопропильными, фенильными, октильными и октадецильными группами, применяется в дисперсионной микротвердофазной экстракции полициклических ароматических углеводородов из подземных вод из мониторинговых скважин автозаправочных станций. Использование наноструктурированных сорбентов SBA-15-C8 с последующим ГХ-МС-определением позволяет достичь минимально определяемых концентраций анализов от 0.15 до 3.0 мкг/л.

Выше отмечено, что в процессах ТФЭ существенное значение могут иметь как размер мезопор, величина удельной площади поверхности, так и структура (симметрия) сорбента. MCM-48 относится к материалам с кубической (*Ia3d*) структурой мезофаз [119]. Наряду с сорбентами MCM-41 и SBA-15 (с гексагональной структурой мезопор), аналоги MCM-48 могут быть использованы в дТФЭ для извлечения токсичных веществ из воды [120]. При сорбции молекул гормонов (эстриола, 17 β -эстрадиола, эстрона), а также бисфенола А прививка функциональных групп (амино $-NH_2$, фенильных $-Ph$, октадецильных $-C18$, аминопропилtrimetilsilyльных $-APTMS$) приводит к росту полноты извлечения в ряду MCM-48 < MCM-48-NH₂ < MCM-48-Ph < MCM-48-C18 < некальцинированный MCM-48 < MCM-48-APTMS. При извлечении менее полярных алкилпроизводных фенола заметных различий между сорбентами не наблюдается.

В дисперсионной ТФЭ находит применение наноструктурированный материал KIT-6 (с кубической структурой), синтезированный на основе неионогенного темплата Pluronic P123. Сорбент KIT-6, функционализированный аминогруппами, применен [89] для экстракции гиппуровой и метилгиппуровой кислот из мочи человека. Дополнительное сокращение времени экстракции достигнуто авторами при ультразвуковой обработке за счет ускорения массопереноса и диффузии анализов в сорбентах. Относительное извлечение анализов при этом составило 99.6–104.0 % [89]. Открытые каналы мезопористых кремнеземов KIT-6 значительно снижают сопротивление массопереносу сорбатов. Авторы работы [89] отмечают более высокую скорость диффузии в порах KIT-6 по сравнению с другими упорядоченными кремнеземами (SBA-15 и MCM-41).

Существенное влияние на сорбционные свойства кремнеземов при их использовании в вариантах дТФЭ оказывают особенности матрицы (толщины стенок, распределение и природа сорбционных центров). Авторами работы

[114] синтезирован мезопористый кремнезем с червеобразными порами (HMS), модифицированный октадецилсиланом (C18). Кремнеземы типа HMS обладают более толстыми стенками по сравнению с SBA-15 и, соответственно, являются более стабильными к воздействию агрессивных сред. В работе [114] показана применимость сорбентов HMS в вариантах дТФЭ при извлечении широкого круга полифенолов (более 20 соединений различной природы и структуры) из фруктово-овощных соков и смузи. Применение наноструктурированных кремнеземов с большой удельной площадью поверхности мезопор на стадии пробоподготовки в методе УВЭЖХ-МС позволило авторам осуществить экспресс-определение веществ (менее чем за 10 мин). Мезопористая структура HMS обеспечивает более высокую полноту извлечения *R* анализа (до 99 %) по сравнению с коммерчески доступным аморфным силикагелем C18 (для большинства анализов *R* < 50 %).

В работе [121] показано, что при классическом варианте твердофазной экстракции анализов из тимьяна упорядоченными мезопористыми кремнеземами с привитыми сульфогруппами более высокая степень извлечения достигается на однородных по размеру частицах SBA-15 по сравнению с HMS (гексагональный мезопористый кремнезем с “червеобразными” порами). Частицы последнего близки к сферической форме, но заметно различаются по размерам гранул, так как в условиях синтеза HMS не всегда удается синтезировать материалы с узким распределением частиц по размеру. При дТФЭ, напротив, рост полноты извлечения наблюдается при переходе от SBA-15 ($S_{уд} = 560 \text{ м}^2/\text{г}$) к упорядоченному кремнезему HMS с большей величиной удельной площади поверхности ($S_{уд} = 710 \text{ м}^2/\text{г}$).

Одним из перспективных направлений расширения возможностей вариантов дисперсионной ТФЭ является модификация упорядоченных кремнеземов ионными жидкостями. В работе Си с соавт. [122] продемонстрировано использование в дТФЭ упорядоченного мезопористого кремнезема, функционализированного имидазолиевой ионной жидкостью при определении индолпропиевидных алифатических кислот в женьшене. Указанная модификация упорядоченного материала способствует более полному извлечению азотсодержащих гетероциклических анализов по сравнению с исходным кремнеземом и коммерческими сорбентами, включающими силикагель, C18, SCX, MCX, NH₂, Al₂O₃ [122]. Обращают на себя внимание диапазон линейности (0.05–22.5 нг/г) и пределы обнаружения (3–8 нг/кг) с сохранением метрологических характеристик определения целевых веществ после пяти циклов сорбции–десорбции.

Для повышения селективности (специфичности) сорбентов в вариантах ТФЭ часто прибегают к иммобилизации модификаторов (например, циклодекстринов). В работе [117] описано применение гибридных мезопористых кремнеземов с крупными порами, функционализированных β -циклодекстрином для дисперсионной твердофазной экстракции полифенолов из плодов земляничного дерева. Авторы указывают на преимущества варианта дТФЭ по сравнению с классической ТФЭ, в том числе благодаря использованию β -циклодекстринфункционализированного мезопористого кремнезема. Пробоподготовка с указанным сорбентом позволяет существенно повысить степень извлечения определяемых соединений (до 73–102 %) из сложных матриц [118].

Частным случаем дисперсионной ТФЭ является метод QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe – быстро, просто, дешево, эффективно, надежно и безопасно), в котором после жидкостной экстракции и дисперсионной твердофазной экстракции для детектирования используется газовая или жидкостная хромато-масс-спектрометрия [114, 123, 124]. За счет высокой чувствительности детектирования не требуется испарение растворителя для дополнительного концентрирования пробы. В качестве параметра сравнения сорбентов в данном варианте пробоподготовки часто рассматривается изменение отношения сигнал/шум [123, 125]. В работе [123] рассмотрены особенности модификации SBA-15 и применения в дТФЭ при определении полихлорированных дифенилов и полиароматических углеводородов в клубнике. Кремнеземы с привитыми группами N-[3-(тритметоксисилил)пропил]анилина (SBA-15-AN) позволяют улучшить соотношение сигнал/шум на 20 % по сравнению с коммерчески доступным сорбентом PSA (первичный/вторичный амин), наиболее часто применяемым в методе QuEChERS.

Искара с соавт. [124] использовали в пробоподготовке QuEChERS мезопористые кремнеземы и их аналоги, модифицированные аминогруппами, для экстракции биологически активных веществ из трав. В случае наноструктурированных сорбентов с привитыми аминогруппами отмечается улучшение метрологических характеристик определения веществ (пределы обнаружения составили 0.7–2.8 мкг/кг) по сравнению с немодифицированным упорядоченным кремнеземом и традиционным сорбентом (PSA).

Еще одним вариантом дТФЭ является магнитная ТФЭ, в которой сорбенты представляют собой нанокомпозиты на основе магнетита. Извлечение сорбента с удерживаемыми аналитами из суспензии проводится с помощью магнита, что позволяет дополнительно сократить продолжительность пробоподготовки. Композиты

на основе упорядоченных мезопористых кремнеземов успешно применены в магнитной ТФЭ [80, 126–130]. Авторы работы [127] отмечают, что, несмотря на низкую чувствительность определения веществ методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием, за счет высокой сорбционной способности нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MCM}-41-\text{NH}_2$ удается достичь относительно низких величин пределов обнаружения (0.2–0.9 мкг/л) при определении парабенов в косметических средствах.

Проанализированы опубликованные за последние 10–20 лет работы, рассматривающие применение наноструктурированных кремнеземов в вариантах твердофазной экстракции (классической ТФЭ, ТФМЭ, матричном твердофазном диспергировании, дисперсионной ТФЭ, магнитной ТФЭ и др.) на стадиях извлечения, концентрирования веществ для их последующего определения в сложных многокомпонентных матрицах. Отмечено улучшение сорбционных свойств упорядоченных кремнеземов (MCM-41, MCM-48, SBA-15, KIT-6, UVM-7, HSM и др.) по сравнению с традиционными сорбентами (силикагелями, цеолитами, полимерными материалами), особенно при сорбции целевых компонентов в динамических условиях. Указанные наноструктурированные кремнеземы рассмотрены в вариантах ТФЭ для повышения полноты извлечения анализов, снижения пределов обнаружения, расширения диапазона определяемых концентраций веществ. Преимущества упорядоченных кремнеземов с гексагональной и кубической структурой мезофаз достигаются за счет более высокой сорбционной емкости материалов с развитой поверхностью (до 1000 м²/г), при большом объеме мезопор (до 1 см³/г) и узким распределением мезопор по размеру.

В зависимости от природы определяемых веществ, матрицы пробы, варианта пробоподготовки в качестве сорбентов для ТФЭ важно использовать кремнеземы, дающие возможность варьировать плотность поверхностных сильнольных групп, величину удельной площади поверхности или размер пор. В случае твердофазной микроэкстракции определяющим является размер мезопор. При матричном твердофазном диспергировании необходима высокоразвитая внешняя поверхность сорбента.

Варьирование вариантов ТФЭ, условий диспергирования анализируемого образца с сорбентом дает возможность управлять полнотой извлечения сорбата из матрицы. В дисперсионной ТФЭ при использовании наноструктурированных материалов удается уменьшить продолжительность пробоподготовки, существенно

снизить пределы обнаружения веществ, несмотря на отсутствие необходимости полного извлечения аналита из пробы. Отмечено значительное улучшение метрологических характеристик методик определения веществ при комбинировании вариантов ТФЭ (с упорядоченными кремнеземами) с методами ВЭЖХ и ГХ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2023–2025 гг., проект FZGU-2023-0009.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Федотов П.С., Малофеева Г.И., Савонина Е.Ю., Спиваков Б.Я.* Твердофазная экстракция органических веществ: нетрадиционные методы и подходы // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 3. С. 163.
<https://doi.org/10.1134/s0044450219030046>
(Fedotov P.S., Maloфеева G.I., Savonina E.Y., Spivakov B.Y. Solid-phase extraction of organic substances: unconventional methods and approaches // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 3. P. 205.
[https://doi.org/10.1134/S1061934819030043\)](https://doi.org/10.1134/S1061934819030043)
2. *Зайцев В.Н., Зуй М.Ф.* Твердофазное микроэкстракционное концентрирование // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 8. С. 787.
<https://doi.org/10.7868/s0044450214080131>
(Zaitsev V.N., Zui M.F. Preconcentration by solid-phase microextraction // J. Anal. Chem. 2014. V. 69. № 3. P. 715.
[https://doi.org/10.1134/S1061934814080139\)](https://doi.org/10.1134/S1061934814080139)
3. *Khezeli T., Daneshfar A.* Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents // Trends Anal. Chem. 2017. V. 89. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.01.004>
4. *Capriotti A.L., Cavaliere C., Foglia P., Samperi R., Stampachiacchieri S., Ventura S., Laganà A.* Recent advances and developments in matrix solid-phase dispersion // Trends Anal. Chem. 2015. V. 71. P. 186.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.03.012>
5. *Elattar R.H., Kamal E.-D. A.* Porous material-based QuEchERS: Exploring new horizons in sample preparation // Trends Anal. Chem. 2024. V. 172. Article 117571.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117571>
6. *Ахмедов Р.Л., Кравцова С.С., Дычко К.А., Рамусь И.В.* Применение твердофазной экстракции для определения присадок в автомобильных смазочных маслах методом ГХ/МС // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 4. С. 532.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.001>
7. *Дейнека В.И., Мухеев А.Ю., Олейниц Е.Ю., Дейнека Л.А.* Очистка хлорогеновых кислот методом твердофазной экстракции // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 4. С. 488.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/556>
8. *Толмачева В.В., Ярыкин Д.И., Горбунова М.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Концентрирование катехоламинов на сверхсшитом полистироле и их определение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 11. С. 803.
<https://doi.org/10.1134/S004445021909010X>
(Tolmacheva V.V., Yarykin D.I., Gorbunova M.V., Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. Preconcentration of catecholamines on hypercrosslinked polystyrene and their determination by high-performance liquid chromatography // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 11. P. 1057.
[https://doi.org/10.1134/S1061934819090107\)](https://doi.org/10.1134/S1061934819090107)
9. *Синяева Л.А., Беланова Н.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Roessner F.* Сорбционное концентрирование фосфатидилхолина наноструктурированными мезопористыми материалами в динамических условиях // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 9. С. 663.
<https://doi.org/10.1134/S0044450218090141>
(Sinyaeva L.A., Belanova N.A., Karpov S.I., Selemenev V.F., Roessner F. Adsorption preconcentration of phosphatidylcholine on nanostructured mesoporous materials under dynamic conditions // J. Anal. Chem. 2018. V. 73. № 9. P. 847.
[https://doi.org/10.1134/S1061934818090149\)](https://doi.org/10.1134/S1061934818090149)
10. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41.
(Zolotov Yu. A., Tsyzin G.I., Morosanova E.I., Dmitrienko S.G. Sorption preconcentration of micro-components for chemical analysis // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 1. P. 37.
[https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH000845\)](https://doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH000845)
11. *Веницианов Е.В., Ковалев И.А., Цизин Г.И.* Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии // Теория и практика сорбционных процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. 1998. Т. 23. С. 24.
12. *Карпов С.И., Корабельникова Е.О.* Разделение (+)-cateхина и кверцетина на мезопористых композитах МСМ-41. Динамика сорбции флавоноидов // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 1030.
<https://doi.org/10.7868/s0044453715060151>
(Karpov S.I., Korabel'nikova E.O. Separation of (+)-catechin and quercetin on mesoporous MCM-41 composites: Dynamics of the sorption of

- flavonoids // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 6. P. 1096.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415060151>
13. Синяева Л.А., Карпов С.И., Беланова Н.А., Roessner F., Селеменев В.Ф. Особенности массопереноса фосфатидилхолина при сорбции мезопористыми композитами на основе MCM-41 // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 12. С. 1923.
<https://doi.org/10.7868/s0044453715120298>
(Sinyaeva L.A., Karpov S.I., Belanova N.A., Selemenev V.F., Roessner F. Characteristics of the mass transfer of phosphatidylcholine during its sorption on mesoporous composites based on MCM-41 // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 12. P. 2278.
[https://doi.org/10.1134/S0036024415120298\)](https://doi.org/10.1134/S0036024415120298)
14. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Бородина Е.В., Roessner F. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 5. С. 784.
15. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10834.
<https://doi.org/10.1021/JA00053A020>
16. Huo Q., Margolese D.I., Stucky G.D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 5. P. 1147.
<https://doi.org/10.1021/cm960137h>
17. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 24. P. 6024.
<https://doi.org/doi:10.1021/ja974025i>
18. Margolese D., Melero J.A., Christiansen S.C., Chmelka B.F., Stucky G.D. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 8. P. 2448.
<https://doi.org/10.1021/cm0010304>
19. Yismaw S., Kohns R., Schneider D., Poppitz D., Ebbinghaus S.G., Gläser R. et al. Particle size control of monodispersed spherical nanoparticles with MCM-48-type mesostructure via novel rapid synthesis procedure // J. Nanopart. Res. 2019. V. 21. № 12.
<https://doi.org/10.1007/s11051-019-4699-7>
20. Kim T. W., Kleitz F., Paul B., Ryoo R. MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: Facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 20. P. 7601.
<https://doi.org/10.1021/ja042601m>
21. Wang D., Chen X., Feng J., Sun M. Recent advances of ordered mesoporous silica materials for solid-phase extraction // J. Chromatogr. A. 2022. V. 1675. Article 463157.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463157>
22. Du L.-J., Yi L., Ye L.-H., Yu-Bo Chen, Cao J., Peng L.-Q. et al. Miniaturized solid-phase extraction of macrolide antibiotics in honey and bovine milk using mesoporous MCM-41 silica as sorbent // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1537. P. 10.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.01.005>
23. Jiang H., Li J., X. Hu, Shen J., Sun X., Han W., Wang L. Ordered mesoporous silica film as a novel fiber coating for solid-phase microextraction // Talanta. 2017. V. 174. P. 307;
<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.026>
24. Gañán J., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Marina M.L., Sierra I. One-pot synthesized functionalized mesoporous silica as a reversed-phase sorbent for solid-phase extraction of endocrine disrupting compounds in milks // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1428. P. 228.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.08.063>
25. Cen S., Chen Y., Tan J., Zhong Y., Luo X., Pan X. et al. The fabrication of a highly ordered molecularly imprinted mesoporous silica for solid-phase extraction of nonylphenol in textile samples // Microchem. J. 2021. V. 164. Article 105954.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105954>
26. Pérez-Cejuela H.M., Ten-Doménech I., El Haskouri J., Amorós P., Simó-Alfonso E.F., Herrero-Martínez J.M. Solid-phase extraction of phospholipids using mesoporous silica nanoparticles: Application to human milk samples // Anal. Bioanal. Chem. 2018. V. 410. № 20. P. 4847.
<https://doi.org/10.1007/s00216-018-1121-8>
27. Pellicer-Castell E., Belenguer-Sapiña C., Amorós P., Haskouri J.E., Herrero-Martínez J.M., Mauri-Aucejo A.R. Mesoporous silica sorbent with gold nanoparticles for solid-phase extraction of organochlorine pesticides in water samples // J. Chromatogr. A. 2022. V. 1662. Article 462729.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462729>
28. Inagaki S., Fukushima Y., Kuroda K. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993. V. 8. P. 680.
<https://doi.org/10.1039/C39930000680>
29. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // Nature. 1992. V. 359. P. 710.
<https://doi.org/10.1038/359710a0>
30. Dong X., Wang Y., Dan H., Hong Z., Song K., Xian Q., Ding Y. Facile route to synthesize mesoporous SBA-15 silica spheres from powder quartz // Mater. Lett. 2017. V. 204. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.115>
31. Lázaro A. L., Rodríguez-Valadez F.J., López J.J.M.H., Espéjel-Ayala F. SBA-15 synthesis from sodium silicate prepared with sand and sodium hydroxide //

- Mater. Res. Express. 2020. V. 7. № 4. P. 45503. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab83a5>
32. Costa J.A.S., Sarmento V.H.V., Romão L.P.C., Paranhos C.M. Adsorption of organic compounds on mesoporous material from rice husk ash (RHA) // Biomass. Convers. Biorefin. 2020. V. 10. № 4. P. 1105. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00476-4>
33. Mohanraj R., Gnanamangai B.M., Rajivgandhi G.N., Li W.J., Vijayalakshmi G.R., Ponmurgan P. et al. Monitoring the decolourisation efficacy of advanced membrane fabricated phytosilica nanoparticles in textile effluent water treatment // Chemosphere. 2021. V. 273. Article 129681. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129681>
34. Oliveira A. de N. de, Cardoso R. da S., Ferreira I.M., Costa A.A.F., Pires L.H.O., Rocha Filho G.N. et al. Valorization of silica-based residues for the synthesis of ordered mesoporous silicas and their applications // Micropor. Mesopor. Mater. 2023. V. 354. Article 112520. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112520>
35. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores // Science. 1998. V. 279. P. 548. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
36. Yang X., Quan K., Wang J. Particle size and pore adjustment of dendritic mesoporous silica using different long alkyl-chain imidazolium ionic liquids as templates // Micropor. Mesopor. Mater. 2022. V. 345. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112249>
37. Zhang H., Liu S. Synthesis of ordered cubic smaller supermicroporous mesoporous silica using ionic liquid as template // Mater. Lett. 2018. V. 221. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.118>
38. Heidarnezhad, Z., Ghorbani-Choghamarani, A., Taherinia Z. Surfactant-free synthesis of mesoporous silica materials (using tetraethylorthosilicate and oleic acid): Preparation, characterization, and catalytic applications // J. Mol. Struct. 2024. Article 137807. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137807>
39. Galarneau A., Sartori F., Cangiotti, M. Sponge mesoporous silica formation using disordered phospholipid bilayers as template // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 6. P. 2140. <https://doi.org/10.1021/jp908828q>
40. Toumi N., Bégu, S., Cacciaguerra, T. Phospholipid-silica mesophases formed in hydroalcoholic solution as precursors of mesoporous silica // New J. Chem. 2016. V. 40. № 5. P. 4314. <https://doi.org/10.1039/c5nj03563e>
41. Bueno V., Ghoshal S. Self-assembled surfactant-templated synthesis of porous hollow silica nanoparticles: Mechanism of formation and feasibility of post-synthesis nanoencapsulation // Langmuir. 2020. V. 36. № 48. P. 14633. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02501>
42. Witecka A., Schmitt J., Courtien M., Gérardin C., Rydzek G. Hybrid mesoporous silica materials templated with surfactant polyion complex (SPIC) micelles for pH-triggered drug release // Micropor. Mesopor. Mater. 2024. V. 365. Article 112913. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112913>
43. Mani G., Pushparaj H., Peng M.M. Synthesis and characterization of pharmaceutical surfactant templated mesoporous silica: its application to controlled delivery of duloxetine // Mater. Res. Bull. 2014. V. 51. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.12.037>
44. Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. № 4. P. 988. <https://doi.org/10.1246/bcsj.63.988>
45. Vartuli J.C., Schmitt K.D., Kresge C.T., Roth W.J., Leonowicz M.E., McCullen S.B. et al. Development of a formation mechanism for M41S materials / Proceedings of the 10th International Zeolite Conference. Garmisch-Partenkirchen (Germany). 17–22 July 1994. P. 53. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64096-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64096-3)
46. Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T.J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants // Science. 1995. V. 269. № 522. P. 1242. <https://doi.org/10.1126/science.269.5228.1242>
47. Tanev P.T., Pinnavaia T.J. Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies // Science. 1996. V. 271. P. 1267.
48. Kleitz F., Choi S.H., Ryoo R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: Synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes // Chem. Commun. 2003. V. 3. № 17. P. 2136. <https://doi.org/10.1039/b306504a>
49. Corma A., Kan Q., Navarro M.T., Pérez-Pariente J., Rey F. Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 2123.
50. Schmidt-Winkel P., Lukens W.W.; Zhao D. Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows // J. Am. Chem. Soc. 1999. P. 254. <https://doi.org/10.1021/ja983218i>
51. Dou B., Hu Q., Li J., Qiao S., Hao Z. Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry // J. Hazard. Mater. 2011. V. 186. № 2–3. P. 1615. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.051>
52. Kim J., Desch R.J., Thiel S.W., Guliants V.V., Pintoet N.G. Adsorption of biomolecules on mesostructured cellular foam silica: Effect of acid concentration and aging time in synthesis // Micropor. Mesopor. Mater. 2012. V. 149. № 1. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.031>

53. *Fait F., Steinbach J.C., Kandlbauer A., Mayer H.A.* Incorporation of silica nanoparticles into porous templates to fabricate mesoporous silica microspheres for high performance liquid chromatography applications // *J. Chromatogr. A.* 2023. V. 1705. Article 464190.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464190>
54. *Pusfitasari E.D., Youngren C., Ruiz-Jimenez J., Sirkia S., Smått J.-H., Hartonen K., Riekola M.-L.* Selective and efficient sampling of nitrogen-containing compounds from air by in-tube extraction devices packed with zinc oxide-modified mesoporous silica microspheres // *J. Chromatogr. Open.* 2023. V. 3. Article 100081.
<https://doi.org/10.1016/j.jcoa.2023.100081>
55. *Fajula F., Galarneau A.* Combining phase separation with pseudomorphic transformation for the control of the pore architecture of functional materials: A review // *Pet. Chem.* 2019. V. 59. № 8. P. 761.
<https://doi.org/10.1134/S0965544119080061>
56. *Martin T., Galarneau A., Di Renzo F., Brunel D., Fajula F., Heinisch S. et al.* Improvement of chromatographic performance using MCM-41 spheres as stationary phase in HPLC // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 9. P. 1725.
<https://doi.org/10.1021/cm030443c>
57. *Poole C.F., Gunatilleka A.D., Sethuraman R.* Contributions of theory to method development in solid-phase extraction // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 885. P. 17.
[https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)00224-7](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)00224-7)
58. *Galarneau A., Iapichella J., Brunel D., Fajula F., Bayram-Hahn Z., Unger K. et al.* Spherical ordered mesoporous silicas and silica monoliths as stationary phases for liquid chromatography // *J. Sep. Sci.* 2006. V. 29. № 6. P. 844.
<https://doi.org/10.1002/jssc.200500511>
59. *Karpov S.I., Roessner F., Selemenev V.F.* Studies on functionalized mesoporous materials – Part I: Characterization of silylized mesoporous material of type MCM-41 // *J. Porous Mater.* 2014. V. 21. № 4. P. 449.
<https://doi.org/10.1007/s10934-014-9791-x>
60. Сухарева Д.А., Гус'ков В.Ю., Карпов С.И., Кудашева Ф.Х., Roessner F., Бородина Е.В. Полярность поверхности модифицированного метильными и фенильными группами адсорбента MCM-41 по данным газовой хроматографии // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 2. С. 285.
[\(Sukhareva D.A., Gus'kov V.Yu., Karpov S.I., Kudasheva F.Kh., Roessner F., Borodina E.V. Polarity of an MCM-41 adsorbent surface modified with methyl and phenyl groups based on data from gas chromatography // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 2. P. 470.
\[https://doi.org/10.1134/S0036024416020291\\)\]\(https://doi.org/10.1134/S0036024416020291\)](https://doi.org/10.7868/S0044453716020291)
61. *Qin Q., Xu Y.* Enhanced nitrobenzene adsorption in aqueous solution by surface silylated MCM-41 // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. V. 232. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.018>
62. *Kailasam K., Fels A., Müller K.* Octadecyl grafted MCM-41 silica spheres using trifunctionalsilane precursors – preparation and characterization // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. V. 117. № 1–2. P. 136.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.014>
63. *Zhao X.S., Lu G.Q., Whittaker, A. K., Millar G.J., Zhu H.Y.* Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using 29 Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 6525.
<https://doi.org/10.1021/jp971366+>
64. *Trendafilova I., Szegedi A., Mihály J., Momekov G., Lihareva N., Popova M.* Preparation of efficient quercetin delivery system on zn-modified mesoporous SBA-15 silica carrier // *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. V. 73. P. 285.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.063>
65. *Trendafilova I., Lazarova H., Chimshirova R., Trusheva B., Koseva N., Popova M.* Novel kaempferol delivery systems based on Mg-containing MCM-41 mesoporous silicas // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 301. Article 122323.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122323>
66. *Zhao X.S., Lu G.Q.* Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. № 9. P. 1556.
67. *Thomé A.G., Schroeter F., Bottke P., Wittayakun J., Roessner F.* Facile determination of the degree of modification of ordered mesoporous silica by liquid phase NMR // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. V. 274. P. 342.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.034>
68. *Li C., Yang J., Shi X., Liu J., Yang Q.* Synthesis of SBA-15 type mesoporous organosilicas with diethylenebenzene in the framework and post-synthetic framework modification // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. V. 98. № 1–3. P. 220.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.013>
69. *Borodina E., Karpov S.I., Selemenev V.F., Schwieger W., Maracke S., Fröba M., Rößner F.* Surface and texture properties of mesoporous silica materials modified by silicon-organic compounds containing quaternary amino groups for their application in base-catalyzed reactions // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. V. 203. P. 224.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.009>
70. *Emen F.M., Demirdögen R.E., Avsar G., Kılıç D.* 2-Chlorobenzoylthiourea-modified MCM-41 for drug delivery // *J. Turk. Chem. Soc. A: Chem.* 2019. V. 6. № 1. P. 29.
<https://doi.org/10.18596/jotcsa.467177>
71. *Mello M.R., Phanon D., Silveira G.Q., Llewellyn P.L., Ronconi C.M.* Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011. V. 143. № 1. P. 174.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.022>

72. Zhou Z., Franz A.W., Hartmann M. Novel organic/inorganic hybrid materials by covalent anchoring of phenothiazines on MCM-41 // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 15. P. 4986. <https://doi.org/10.1021/cm800804t>
73. Puanngam M., Unob F. Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg (II) ions // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 154. № 1–3. P. 578. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.090>
74. Карпов С.И., Roessner F., Селеменев В.Ф., Гульбин С.С., Беланова Н.А., Бородина Е.В., Корабельникова Е.О., Крижановская О.О., Недосекина И.В. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 2. С. 125.
75. Sierra I., Pérez-Quintanilla D. Heavy metal complexation on hybrid mesoporous silicas: An approach to analytical applications // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 9. P. 3792. <https://doi.org/10.1039/c2cs35221d>
76. Brezoiu A.M., Matei C., Deaconu M., Stanciu A.-M., Trifan A., Gaspar-Pintilieescu A., Berger D. Polyphe-nols extract from grape pomace. Characterization and valorisation through encapsulation into mesoporous silica-type matrices // *Food Chem. Toxicol.* 2019. V. 133. Article 110787. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2019.110787>
77. Tanimu A., Muhammad S.J. S., Ganiyu S.A., Chowdhury S., Alhooshani K. Multivariate optimization of chlorinated hydrocarbons' micro-solid-phase extraction from wastewater using germania-decorated mesoporous alumina-silica sorbent and analysis by GC–MS // *Microchem. J.* 2021. V. 160. Article 105674. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105674>
78. Lashgari M., Basheer C., Kee Lee H. Application of surfactant-templated ordered mesoporous material as sorbent in micro-solid phase extraction followed by liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry for determination of perfluorinated carboxylic acids in aqueous media // *Talanta*. 2015. V. 141. P. 200. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.03.049>
79. Razmi H., Khosrowshahi E.M., Farrokhzadeh S. Introduction of coiled solid phase microextraction fiber coated by mesoporous silica/cetyltrimethylammonium bromide for ultra-trace environmental analysis // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1506. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.04.010>
80. Liu J., Ma X., Zhang S., Wu T., Liu H., Xia M., You J. Cationic gemini surfactant templated magnetic cubic mesoporous silica and its application in the magnetic dispersive solid phase extraction of endocrine-disrupting compounds from the migrants of food contact materials // *Microchem. J.* 2019. V. 145. P. 606. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.013>
81. Gañán J., Pérez-Quintanilla D., Morante-Zarcero S., Sierra I. Comparison of different mesoporous silicas for off-line solid phase extraction of 17 β -estradiol from waters and its determination by HPLC-DAD // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 260. P. 609. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.016>
82. Shen Q., Wang H., Li S., Feng J., Song G., Zhang Y. et al. Development of a mesoporous silica based solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography–MS/MS method for quantifying lignans in *Justicia Procumbens* // *Electrophoresis*. 2020. V. 41. № 5–6. P. 379. <https://doi.org/10.1002/elps.201900401>
83. Hafezian S.M., Azizi S.N., Biparva P., Bekhradnia A. High-efficiency purification of sulforaphane from the broccoli extract by nanostructured SBA-15 silica using solid-phase extraction method // *J. Chromatogr. B*. 2019. V. 1108. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.01.007>
84. Jiang H., Zhang W., Yang J., Xue G., Su S., Li C. et al. Miniaturized solid-phase extraction using a mesoporous molecular sieve SBA-15 as sorbent for the determination of triterpenoid saponins from pulsatilla chinensis by ultrahigh-performance liquid chromatography-charged aerosol detection // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2021. V. 194. Article 113810. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113810>
85. Silva M., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Marina M.L., Sierra I. Environmental chiral analysis of β -blockers: Evaluation of different n-alkyl-modified SBA-15 mesoporous silicas as sorbents in solid-phase extraction // *Environ. Chem.* 2018. V. 15. № 6. P. 362. <https://doi.org/10.1071/EN18030>
86. Silva M., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Marina M.L., Sierra I. Preconcentration of β -blockers using functionalized ordered mesoporous silica as sorbent for SPE and their determination in waters by chiral CE // *Electrophoresis*. 2017. V. 38. № 15. P. 1905. <https://doi.org/10.1002/elps.201600510>
87. Wang L., Yan H., Yang C., Li Z., Qiao F. Synthesis of mimic molecularly imprinted ordered mesoporous silica adsorbent by thermally reversible semicovalent approach for pipette-tip solid-phase extraction-liquid chromatography fluorescence determination of estradiol in milk // *J. Chromatogr. A*. 2016. V. 1456. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.010>
88. Du K., Li J., Gao X., Chang Y. Ultrasound-enhanced matrix solid-phase dispersion micro-extraction applying mesoporous molecular sieve SBA-15 for the determination of multiple compounds in *Fructus psoraleae* // *Sustain. Chem. Pharm.* 2020. V. 15. Article 100198. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100198>

89. *Behbahani M., Bagheri S., Omidi F., Amini M.M.* An amino-functionalized mesoporous silica (KIT-6) as a sorbent for dispersive and ultrasonication-assisted micro solid phase extraction of hippuric acid and methylhippuric acid, two biomarkers for toluene and xylene exposure // *Microchim. Acta.* 2018. V. 185. № 11. P. 505.
<https://doi.org/10.1007/s00604-018-3038-5>
90. *Chen M., Lan H., Pan D., Zhang T.* Hydrophobic mesoporous silica-coated solid-phase microextraction arrow system for the determination of six biogenic amines in pork and fish // *Foods.* 2023. V. 12. № 3. P. 578.
<https://doi.org/10.3390/foods12030578>
91. *Chen Y., Yu Y., Wang S., Han J., Fan M., Zhao Y. et al.* Molecularly imprinted polymer sheathed mesoporous silica tube as SPME fiber coating for determination of tobacco-specific nitrosamines in water // *Sci. Environ.* 2024. V. 906. Article 167655.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167655>
92. *Lan H., Zhang W., Smått J.H., Koivula R.T., Hartonen K., Riekola M.-L.* Selective extraction of aliphatic amines by functionalized mesoporous silica-coated solid phase microextraction arrow // *Microchim. Acta.* 2019. V. 186. № 7. P. 412.
<https://doi.org/10.1007/s00604-019-3523-5>
93. *Wang X., Rao H., Lu X., Du X.* Application of sol-gel based octyl-functionalized mesoporous materials coated fiber for solid-phase microextraction // *Talanta.* 2013. V. 105. P. 204.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.074>
94. *Liu Y., Yang F., Yang L., Zuo G., Zhu Y., Liu X., Guo F.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by solid-phase microextraction coupled to HPLC using a fiber with mesoporous silica coating // *J. Anal. Chem.* 2014. V. 69 № 7. P. 686.
<https://doi.org/10.1134/S1061934814070156>
95. *Du X.Z., Wang Y.R., Tao X.J., Deng H.L.* An approach to application of mesoporous hybrid as a fiber coating of solid-phase microextraction // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 543. № 1–2. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.04.018>
96. *Ruiz-Jimenez J., Lan H., Leleev Y., Hartonen K., Riekola M.L.* Comparison of multiple calibration approaches for the determination of volatile organic compounds in air samples by solid phase microextraction arrow and in-tube extraction // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1616. Article 460825.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460825>
97. *Feng J., Feng J., Loussala H.M., Han S., Ji X., Li C. et al.* Dendritic mesoporous silica nanospheres@porous carbon for in-tube solid-phase microextraction to detect polycyclic aromatic hydrocarbons in tea beverages // *Food Chem.* 2021. V. 364. Article 130379.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130379>
98. *Loussala H.M., Han S., Feng J., Sun M., Feng J., Fan J., Pei M.* Mesoporous silica hybridized by ordered mesoporous carbon for in-tube solid-phase microextraction // *J. Sep. Sci.* 2020. V. 43. № 18. P. 3655.
<https://doi.org/10.1002/jssc.202000129>
99. *Shirkhanloo H., Khaligh A., Mousavi H.Z., Rashedi A.* Ultrasound assisted-dispersive-micro-solid phase extraction based on bulky amino bimodal mesoporous silica nanoparticles for speciation of trace manganese (II)/(VII) ions in water samples // *Microchem. J.* 2016. V. 124. P. 637.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.008>
100. *Zhu G.T., He X.M., Li X.S., Wang S.-T., Luo Y.-B., Yuan B.-F., Feng Y.-Q.* Preparation of mesoporous silica embedded pipette tips for rapid enrichment of endogenous peptides // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1316. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.09.068>
101. *Alhooshani K.* Determination of nitrosamines in skin care cosmetics using Ce-SBA-15 based stir bar-supported micro-solid-phase extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry // *Arab. J. Chem.* 2020. V. 13. № 1. P. 2508.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.06.004>
102. *Tanimu A., Jillani S.M. S., Alluhaidan A.A., Ganiyu S.A., Alhooshani K.* 4-Phenyl-1,2,3-triazole functionalized mesoporous silica SBA-15 as sorbent in an efficient stir bar-supported micro-solid-phase extraction strategy for highly to moderately polar phenols // *Talanta.* 2019. V. 194. P. 377.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.012>
103. *Tanimu A., Alhooshani K.* n-Sulfonyl-4-hydroxymethyl-1,2,3-triazole functionalized SBA-15: a porous organic-inorganic material for trace-level phenolic compounds extraction from water samples by stir bar-supported micro-solid-phase extraction // *Microchem. J.* 2020. V. 159. Article 105410.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105410>
104. *Arthur C.L., Pawliszyn J.* Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. № 19. P. 2145.
[https://doi.org/0003-2700/90/0362-2145\\$02.50/0](https://doi.org/0003-2700/90/0362-2145$02.50/0)
105. *Sajid M., Khaled N.M., Rutkowska M., Szczepańska N., Namieśnik J., Płotka-Wasyłka J.* Solid phase microextraction: apparatus, sorbent materials, and application // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2019. V. 49. № 3. P. 271.
<https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1517035>
106. *Sun M., Han S., Maloko L.H., Feng J., Li C., Ji X. et al.* Graphene oxide-functionalized mesoporous silica for online in-tube solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from honey and detection by high performance liquid chromatography-diode array detector // *Microchem. J.* 2021. V. 166. Article 106263.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106263>
107. *Andrade-Eiroa A., Canle M., Leroy-Cancellieri V., Cerdà V.* Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. Part II. // *Trends Anal. Chem.* 2016. V. 80. P. 655.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.08.014>

108. *Barker S.A., Long A.R., Short C.R.* Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion // *J. Chromatogr.* 1989. V. 475. P. 353.
[https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)89689-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)89689-8)
109. *Barker S.A.* Matrix solid phase dispersion (MSPD) // *J. Biochem. Biophys. Methods.* 2007. V. 70. № 2. P. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2006.06.005>
110. *Santos L.F.S., de Jesus R.A., Costa J.A.S., Gouveia L.G.T., de Mesquita M.E., Navickiene S.* Evaluation of MCM-41 and MCM-48 mesoporous materials as sorbents in matrix solid phase dispersion method for the determination of pesticides in Sour-sop Fruit (*Annona Muricata*) // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. V. 101. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.013>
111. *Cao W., Cao J., Ye L.H., Xu J.J., Hu S.S., Peng L.Q.* Synthesis and application of mesoporous molecular sieve for miniaturized matrix solid-phase dispersion extraction of bioactive flavonoids from toothpaste, plant, and saliva // *Electrophoresis.* 2015. V. 36. № 23. P. 2951.
<https://doi.org/10.1002/elps.201500330>
112. *Cao W., Ye L.H., Cao J., Xu J.-J., Peng L.-Q., Zhu Q.-Y. et al.* Quantitative analysis of flavanones from citrus fruits by using mesoporous molecular sieve-based miniaturized solid phase extraction coupled to ultrahigh-performance liquid chromatography and quadrupole time-of-flight mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2015. V. 1406. P. 68.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.035>
113. *Cao W., Hu S.S., Ye L.H., Cao J., Pang X.-Q., Xu J.-J.* Trace matrix solid phase dispersion using a molecular sieve as the sorbent for the determination of flavonoids in fruit peels by ultra-performance liquid chromatography // *Food Chem.* 2016. V. 190. P. 474.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.133>
114. *Casado N., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Câmara J.S., Sierra I.* Dispersive solid-phase extraction of polyphenols from juice and smoothie samples using hybrid mesostructured silica followed by ultra-high-performance liquid chromatography-ion-trap tandem mass spectrometry // *J. Agric. Food Chem.* 2019. V. 67. № 3. P. 955.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b05578>
115. *Tsai W.H., Huang T.C., Huang J.J., Hsue Y.H., Chuang H.Y.* Dispersive solid-phase microextraction method for sample extraction in the analysis of four tetracyclines in water and milk samples by high-performance liquid chromatography with diode-array detection // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. № 12. P. 2263.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.01.034>
116. *Scheid C., Mello W., Buchner S., Benvenutti E.V., Deon M., Merib J.* Efficient analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by dispersive- μ -solid-phase extraction using silica-based nanostructured sorbent phases coupled to gas chromatography-mass spectrometry // *Adv. Sample Prep.* 2023. V. 7. P. 10070.
<https://doi.org/10.1016/j.sampre.2023.100070>
117. *Izcarra S., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Sierra I.* Application of a hybrid large pore mesoporous silica functionalized with β -cyclodextrin as sorbent in dispersive solid-phase extraction. Toward sustainable sample preparation protocols to determine polyphenolic compounds in *Arbutus Unedo L.* fruits by UHPLC-IT-MS/MS // *J. Food Compos. Anal.* 2023. V. 118. Article 105191.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105191>
118. *Yahaya N., Sanagi M.M., Abd Aziz N., Wan Ibrahim W.A., Nur H., Loh S.H., Kamaruzaman S.* Rapid MCM-41 dispersive micro-solid phase extraction coupled with LC/MS/MS for quantification of ketoconazole and voriconazole in biological fluids // *Biomed. Chromatogr.* 2017. V. 31. № 2. P. 3803.
<https://doi.org/10.1002/bmc.3803>
119. *Monnier A., Schüth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R.S. et al.* Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures // *Science.* 1993. V. 261. P. 1299.
<https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>
120. *Zhang S., Lu F., Ma X., Yue M., Li Y., Liu J., You J.* Quaternary ammonium-functionalized MCM-48 mesoporous silica as a sorbent for the dispersive solid-phase extraction of endocrine disrupting compounds in water // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1557. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.05.011>
121. *González-Gómez L., Gañán J., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Sierra I.* Mesostructured silicas as cation-exchange sorbents in packed or dispersive solid phase extraction for the determination of tropane alkaloids in culinary aromatics herbs by HPLC-MS/MS // *Toxins.* 2022. V. 14. № 3. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/toxins14030218>
122. *Si R., Han Y., Wu D., Qiao F., Bai L., Wang Z., Yana H.* Ionic liquid-organic-functionalized ordered mesoporous silica-integrated dispersive solid-phase extraction for determination of plant growth regulators in fresh Panax Ginseng // *Talanta.* 2020. V. 207. Article 120274.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120247>
123. *Castiglioni M., Onida B., Rivoira L., Bubba M.D., Ronchetti S., Bruzzoniti M.C.* Amino groups modified SBA-15 for dispersive-solid phase extraction in the analysis of micropollutants by QuEChERS approach // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1645. Article 462107.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462107>
124. *Izcarra, S., Casado N., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Sierra I.* Miniaturized and modified QuEChERS method with mesostructured silica as clean-up sorbent for pyrrolizidine alkaloids determination in aromatic herbs // *Food Chem.* 2022. V. 380. Article 132189.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132189>
125. *Terracciano R., Preianò M., Maggiano G., Pelaia C., Savino R.* Hexagonal mesoporous silica as a rapid, efficient and versatile tool for MALDI-TOF MS

- sample preparation in clinical peptidomics analysis: A pilot study // *Molecules*. 2019. V. 24. № 12. Article 2311.
<https://doi.org/10.3390/molecules24122311>
126. *Zhang M., Yang J., Geng X., Li Y., Zha Z., Cui S., Yang J.* Magnetic adsorbent based on mesoporous silica nanoparticles for magnetic solid phase extraction of pyrethroid pesticides in water samples // *J. Chromatogr. A*. 2019. V. 1598. P. 20.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.03.048>
127. *Mehdinia A., Bahrami M., Mozaffari S.* A comparative study on different functionalized mesoporous silica nanomagnetic sorbents for efficient extraction of parabens // *J. Iran. Chem. Soc.* 2015. V. 12. № 9. P. 1543.
<https://doi.org/10.1007/s13738-015-0626-8>
128. *De Souza K.C., Andrade G.F., Vasconcelos I.* Magnetic solid-phase extraction based on mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles for analysis of oral
- antidiabetic drugs in human plasma // *Mat. Sci. Eng. C*. 2014. V. 40. P. 275.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.004>
129. *Molaei R., Tajik H., Moradi M.* Magnetic solid phase extraction based on mesoporous silica-coated iron oxide nanoparticles for simultaneous determination of biogenic amines in an Iranian traditional dairy product, Kashk // *Food Control*. 2019. V. 101. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.02.011>
130. *Abd Halim W.I.T., Abd Hamid M.A., Aziz M.Y., Din A.T.M., Zain N.N.M., Kamaruzaman S. et al.* Performance analysis and green profile assessment of synthesised amino-functionalised magnetic silica nanocomposite for magnetic micro-solid phase extraction of penicillin antibiotics from milk samples // *J. Food Compos. Anal.* 2024. V. 127. Article 105944.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105944>

ORDERED MESOPOROUS SILICA IN MODERN VERSIONS OF SOLID-PHASE EXTRACTION

A. S. Zavalyueva^a, *, S. I. Karpov^a, **, N. A. Zatonskaya^a, V. F. Selemenev^a

^a*Voronezh State University*

Voronezh, Russia

**E-mail: a-kh-01@yandex.ru*

***E-mail: karsiv@mail.ru*

Abstract. The review systematizes information on nanostructured materials used in solid-phase extraction (SPE) and its modern versions. The main attention is paid to the consideration of nanostructured analogues of MCM-41 and SBA-15 both in classical SPE and in modern versions of solid-phase microextraction, microextraction by matrix solid-phase dispersion, dispersive solid-phase extraction, and magnetic SPE. The use of silica with a hexagonal and cubic mesophase structure makes it possible to significantly increase the completeness of analyte extraction, improve the metrological characteristics of determining both metal ions and biologically active substances in complex multicomponent matrices of real objects of analysis. An abnormally high surface area (up to 1000 m²/g and more), adjustable mesopore size, ease of modification by grafting functional groups allow to significantly increase the selectivity of solid-phase materials compared to traditionally used silica gels and polymer ion exchangers. The advantages of ordered silica when used at the stage of extraction and concentration of analytes in solid-phase extraction options, as well as chromatographic separation of substances similar in nature, make it possible to expand the range of linearity of the analytical signal response of the analysis methods used, and the detection limits of ions and molecules can be reduced to the level of ng/mL, ng/g.

Keywords: ordered mesoporous silica, MCM-41, SBA-15, sample preparation, solid-phase extraction, dispersive solid-phase extraction.

ПРИНЦИПЫ ВВОДА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКУЮ КОЛОНКУ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСОРБЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЛЕТУЧЕСТИ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ

© 2025 г. М. Н. Балдин^a, В. М. Грузнов^{a, b, *}, В. В. Федотов^a

^aИнститут нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения РАН
просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный технический университет
просп. Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия
*E-mail: GruznovVM@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию 13.08.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 19.09.2024 г.

Представлен обзор методов термической десорбции с концентраторами в портативных экспресс-газовых хроматографах серии ЭХО для ввода проб органических веществ в газохроматографическую колонку в зависимости от диапазона летучести веществ в пробах. Рассмотрены методы ввода проб без ручных операций в приборах ЭХО. Описаны принципы ввода пробы с неполной газодинамической изоляцией камеры ввода и колонки при вводе проб паров взрывчатых веществ и аренов с различной летучестью веществ в пробе и с полной изоляцией камеры ввода и колонки при вводе проб предельных углеводородов С1–С5 с резко различающейся летучестью.

Ключевые слова: газовая хроматография, термическая десорбция, летучесть компонентов смеси, газодинамическая изоляция камеры ввода.

DOI: 10.31857/S0044450225010025, EDN: aadrqo

Адсорбционное концентрирование широко используется при определении следовых количеств органических веществ. В зависимости от аналитических задач определение адсорбированных веществ может осуществляться с использованием термической десорбции (ТД) веществ с концентратором и без ТД. В спектральных методах анализа (рентгенофлуоресцентных, нейтронно-активационных) ТД может не использоваться [1]. В спектрометрических пробоотборных газоаналитических методах (газовой хроматографии, масс-спектрометрии) ТД широко применяется при подготовке пробы следовых количеств органических веществ [2, 3].

В серии портативных высокочувствительных и быстродействующих газовых хроматографов (ГХ) ЭХО [4–7] для определения следовых количеств широкого перечня органических веществ используется концентрирование для повышения пороговой чувствительности регистрации веществ с различным диапазоном летучести в анализируемых пробах. Ввод пробы веществ

осуществляется методами термической десорбции с концентраторами в режимах, обеспечивающих короткие времена ввода для эффективного разделения веществ пробы. Параметры и режимы ТД определяли на основе теоретических результатов работы [3].

Сорбенты концентраторов выбирают исходя из условия высокой степени концентрирования определяемых веществ с учетом их летучести. В портативных газовых хроматографах серии ЭХО используют три типа концентраторов: плоские мелкие стальные сетки для регистрации паров взрывчатых веществ (ВВ) и хлорорганических пестицидов, металлические трубы длиной 30 мм, внутренним диаметром 5.9 мм с пленкой сорбента SE-30 на внутренней поверхности для ароматических углеводородов С6–С8 и те же трубы, заполненные угольным волокном АНМ, для алканов С1–С5. Концентраторы характеризуются необходимой сорбционной емкостью и возможностью эффективного ввода пробы методом ТД за короткое время.

Стальные сетки рассчитаны на пары ВВ, трубы с сорбентом SE-30 – на вещества с неизначительно различающейся летучестью, трубы с угольным волокном – для смесей веществ с резко отличающейся летучестью. Первые концентраторы применяют для обнаружения следовых количеств паров ВВ при антитеррористическом контроле [4, 5], вторые – для геохимического поиска залежей углеводородов по регистрации на поверхности Земли мигрирующих из залежей ароматических углеводородов [6, 7] методом пассивного концентрирования закладкой концентраторов на глубину до 1 м; третьи – для актуального геохимического поиска залежей углеводородов по регистрации на поверхности Земли алканов С1–С5, мигрирующих также из залежей [8, 9].

Ввод пробы методом ТД осуществляется или с неполной изоляцией камеры ввода и колонки при нагреве концентратора, или с полной изоляцией.

Цель обзора – систематизировать методы ввода проб в газохроматографическую колонку путем термической десорбции с концентраторов в зависимости от летучести веществ в пробах без использования ручных операций в портативных приборах, что необходимо для сокращения продолжительности анализа в полевых условиях: от обнаружения ВВ до поиска залежей углеводородов. Летучесть анализов характеризовали концентрацией насыщенных паров, температурой кипения и энергией десорбции.

Представлены методы ТД с частичной газодинамической изоляцией камеры ввода (КВ) от колонки во время нагрева концентратора – для ВВ и для аренов С6–С8 с высокой и незначительно различающейся летучестью, а также с полной изоляцией КВ от колонки для алканов С1–С5 с резко отличающейся летучестью.

В табл. 1 приведены методы ТД-ввода проб и характеристики рассматриваемых веществ, по которым определяют летучесть, – концентрация насыщенного пара и температура кипения.

Ввод веществ с высокой и незначительно различающейся летучестью (взрывчатые вещества и арены). При вводе используют частичную газодинамическую изоляцию КВ и колонки.

Ввод паров ВВ в экспрессном ГХ ЭХО-М – приборе с поликапиллярной колонкой (ПКК) с временем разделения ВВ до 20 с и детектором электронного захвата [4]. Для концентрирования паров ВВ используют концентраторы в виде мелких сеток из проволоки диаметром d_1 0.05 мм из нержавеющей стали со стороной b квадратной ячейки на просвет 0.08 (рис. 1). Сетка диаметром 7.5 мм закреплена в обечайке. Для таких концентраторов, предложенных в конце 1980-х гг. [5, 15], характерна высокая эффективность улавливания паров ВВ в течение короткого времени – 5–10 с [16].

Схема ТД-ввода показана на рис. 2. КВ 2 и ПКК соединены тонким капилляром 4 диаметром 0.25 мм. При термодесорбции концентратор 1 нагревают до 450–550 К в течение 2–3 с. Быстрый ввод пробы в течение 0.5–1 с в ПКК

Таблица 1. Методы ввода проб способом термической десорбции и характеристики летучести веществ

Метод ТД ввода	Наименование вещества	($c_{\text{нас. пары, ppt}}$ [10]) $T_{\text{кип, } ^\circ\text{C}}$ [12]	Энергия десорбции, кДж/моль	Литература
Газодинамическая изоляция КВ и колонки	2,4,6-ТНТ	(9400)	92	[11]
	Нитроглицерин	(580 000)	86.7	
	<i>n</i> -Ксиол	138.4	35.9	
	<i>m</i> -Ксиол	139.1	36.3	
	<i>o</i> -Ксиол	114.4	36.7	
	Толуол	110.8	33.5	
	Бензол	80.1	30.8	
Полная изоляция КВ и колонки	Пентан	36.1	33.5*	[13, 14]
	Бутан	–0.5	27.5*	
	Изобутан	–11.7		
	Пропилен	–47.8		
	Этан	–88.6	17.3*	
	Метан	–161.5	12*	

*Десорбция с графитированной сажи.

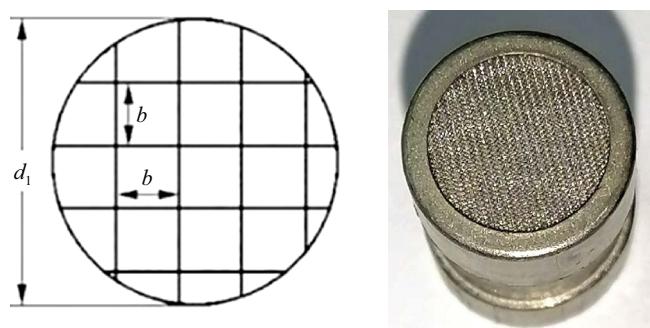


Рис. 1. Схема концентратора из металлической сетки (слева) и его внешний вид (справа, увеличено).

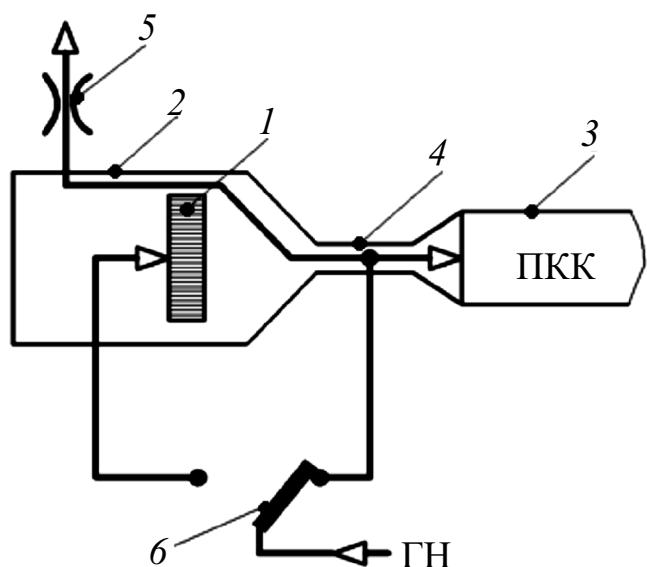


Рис. 2. Схема ввода веществ с частичной газодинамической изоляцией камеры ввода от колонки. 1 – концентратор; 2 – термостатируемая камера ввода; 3 – поликапиллярная колонка в термостате; 4 – тонкий капилляр, соединяющий камеру ввода и поликапиллярную колонку; 5 – дроссель, газовый поток через него защищает от попадания мешающих веществ в зону ввода; 6 – электромагнитный газовый переключатель для ввода пробы при переключении линии газа-носителя (ГН).

осуществляется потоком газа-носителя 40 мл/мин при переключении газового переключателя 6. Во время нагрева концентратора объем КВ с концентратором частично газодинамически изолируется от ПКК. Для этого во время нагрева концентратора в КВ подается через тонкий капилляр 4 небольшой обратный поток 0.3–0.4 см³/мин по магистрали клапан 6 – тонкий капилляр 4 – зазор между концентратором и термостатом КВ 2 – дроссель сброса потока 5. Обратный поток препятствует выходу веществ из КВ. Экспериментально установлено,

что незначительное количество десорбируемых веществ (не более 10 %) может вынестись из КВ обратным потоком через дроссель 5.

Удовлетворительную эффективность ввода ВВ нитроглицерина (НГ) и тринитротолуола (ТНТ) за короткое время иллюстрирует рис. 3 в виде относительной величины сигнала на выходе хроматографа ЭХО-М в зависимости от времени ввода [16]. Как видно, из-за более высокой летучести НГ вводится полностью за более короткое время – 0.4 с, а ТНТ – практически полностью за 1 с. Кроме того, несмотря на большое различие летучести веществ, измеренной по концентрации насыщенных паров, скорости их термической десорбции с плоского сетчатого концентратора не сильно различаются и в результате реализуется их ввод в ПКК за короткое время не более 1 с.

Удовлетворительное качество быстрого ввода демонстрирует хроматограмма смеси веществ на рис. 4 с достаточно симметричными пиками НГ и ТНТ.

Техническое решение рассмотренного ввода с ТД реализовано в приборе ЭХО-М (ИНГГ СО РАН) и представлено в публикациях [17, 18]. Более поздний аналог – переносной газовый хроматограф ГХС-02П с аналогичным [19] ТД-вводом проб с сетчатого концентратора (ООО “СИБЕЛ”, Россия).

Ввод аренов С6–С8 (бензол, толуол, ксиолы) методом ТД при проведении геохимической съемки реализован в поликапиллярном ГХ ЭХО-ФИД-ПК с фотоионизационным детектором и устройством десорбционного ввода проб с пассивных концентраторов [7, 20]. В качестве разделительной колонки используют ПКК с 1000 капиллярами диаметром 40 мкм с неподвижной жидкой фазой SE-30. Время разделения аренов – до 100 с. Газ-носитель – атмосферный воздух, очищаемый встроенным фильтром.

Концентраторы в виде трубок с пленкой сорбента SE-30 [7, 20] на внутренней поверхности для пассивного пробоотбора закладывают в грунт на 1–2 суток. Измеренные средние коэффициенты концентрирования (обогащения) аренов при комнатной температуре составляют: бензол – 18.9, толуол – 72.4, м-ксиол – 174.9, о-ксиол – 190.5 (коэффициент обогащения определяли отношением величины сигнала ГХ, полученного с насыщенного концентратора, к величине сигнала от градуировочного потока, в котором выдерживался концентратор при проведении градуировки концентратора). Ввод проб с концентраторами в ПКК осуществляют методом ТД.

Отметим, что ТД в известных устройствах ввода проб осуществляют в замкнутых объемах, а для ввода десорбированной пробы в газохроматографическую колонку (ГХК) используют

кран-дозатор [21, 22]. В других вариантах патрон-концентратор, помещенный в печь, соединен с краном-переключателем потока и снабжен полой иглой, вводимой через силиконовую мембрану в испаритель хроматографа [23–25]; ввод пробы в ГХК осуществляется после начала нагрева концентратора или ввода иглы в испаритель хроматографа.

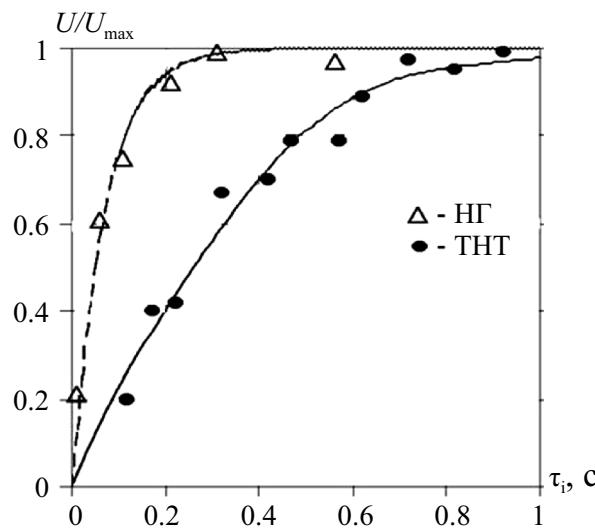


Рис. 3. Влияние времени ввода на полноту ввода пробы нитроглицерина и тринитротолуола [13]. Точки – экспериментальные данные, температура десорбции 180 °С.

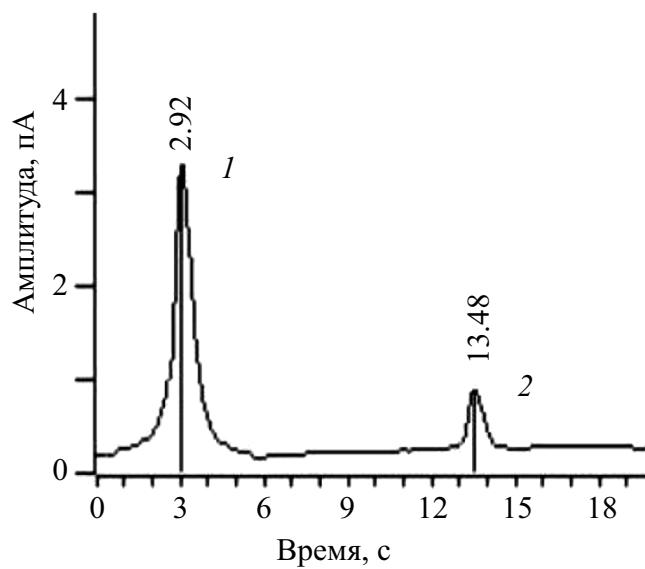


Рис. 4. Хроматограмма технического нитроглицерина с примесью тринитротолуола. Поликапиллярная колонка фирмы ООО “Мультихром” (Россия) (длина 220 мм, 1100 капилляров внутренним диаметром 40 мкм, НЖФ SE-30), объемная скорость газа-носителя аргона – 40 см³/мин, время ввода пробы – 0.5 с.

Описанные выше методы ввода пробы, как правило, требуют энергоемкого (более 100 Вт только для устройства ввода, для сравнения потребление ГХ ЭХО – 40 Вт) и громоздкого оборудования, что неприемлемо для автономного портативного прибора, поэтому авторами настоящего обзора предложено оригинальное устройство ввода пробы в ПКК без ручных операций с использованием эффекта газодинамической изоляции камеры ввода пробы и колонки во время нагрева концентратора [6]. Принципиальная схема такого ввода показана на рис. 5. Для ввода пробы трубчатый концентратор 1 помещают в терmostатируемую камеру ввода 3, нагретую до необходимой температуры, и выдерживают заданное время при закрытом пневмоэлектро-клапане (ПЭК) 5 и открытом ПЭК 4. По окончании нагрева закрывается клапан 4, и одновременно открывается клапан 5. Десорбированная пробы в течение заданного времени вводится в ПКК 6 через тонкий капилляр 7 потоком 40 см³/мин. По окончании ввода пробы клапан 5 закрывается, а клапан 4 открывается, и газ-носитель (воздух) поступает в ПКК 6 и транспортирует пробы через ПКК потоком 40 см³/мин.

Особенность схемы ввода пробы в том, что во время нагрева концентратора и анализа пробы объем КВ с концентратором газодинамически изолируется от ПКК. Для этого во время нагрева концентратора и анализа пробы в КВ подается через тонкий капилляр 7 небольшой обратный поток 0.3 см³/мин по магистрали клапан 4 – тонкий капилляр 7 – зазор 2 между концентратором и термостатом – дроссель сброса потока 8. Обратный поток препятствует выходу веществ из КВ при закрытом клапане 5. Величина обратного потока подбирается экспериментально. Соотношение запирающего и прямого потоков ориентировочно составляет 1:100.

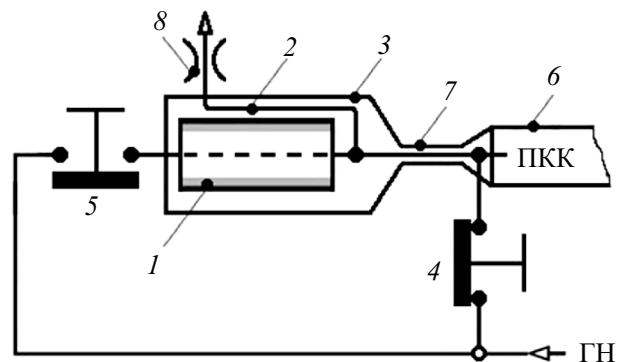


Рис. 5. Схема ввода пробы с концентратором методом термической десорбции с газодинамической изоляцией камеры ввода пробы во время нагрева концентратора. Обозначения приведены в тексте при пояснении работы схемы.

Незначительное количество десорбируемых веществ может покинуть объем КВ в основном за счет диффузии в канал дросселя δ и вынести обратным потоком от ПКК. Практика ввода показала, что потери составляют не более 10 %. Малые потери аренов при таком вводе обусловлены сравнительно незначительным различием летучести аренов C₆–C₈ (бензол, толуол, ксилоны) – температуры кипения этих углеводородов лежат в интервале 80–144 °C [12]. Такая система ввода с газодинамической изоляцией КВ и ПКК на время продолжительного нагрева КВ в течение 30–40 с при 200 °C и анализа пробы в течение до 150 с реализована на практике [7].

Эффективность ввода с ТД-методом газодинамической изоляции КВ иллюстрируют рис. 6 и 7. В качестве источника аренов использовали систему Микрогаз [26], обеспечивающую концентрации в ppb: 68.6 бензола, 80.8 толуола, 25.5 *m*-ксиола, 39.2 *o*-ксиола. На рис. 6 приведена исходная хроматограмма аренов, на рис. 7 – хроматограмма с вводом пробы с концентратора методом газодинамической изоляции. Время нагрева концентратора – 33 с, время ввода пробы – 2.4 с. С учетом коэффициентов обогащения аренов концентратором соотношения пиков веществ, зарегистрированных с концентратора, отличаются не более

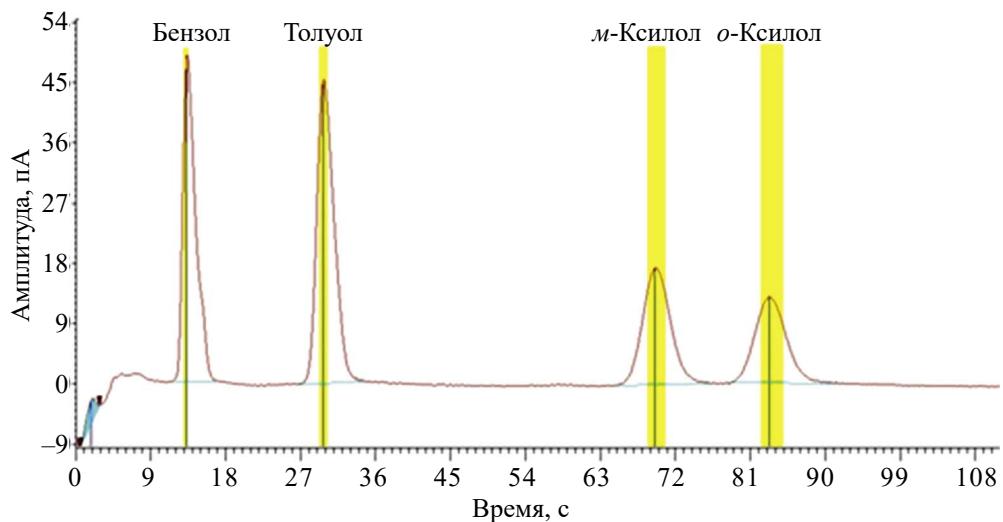


Рис. 6. Хроматограмма пробы с Микрогаза. Тип устройства ввода (инжектора) – петлевой дозатор. Температура инжектора – 200 °C, колонки – 40 °C, детектора – 120 °C.

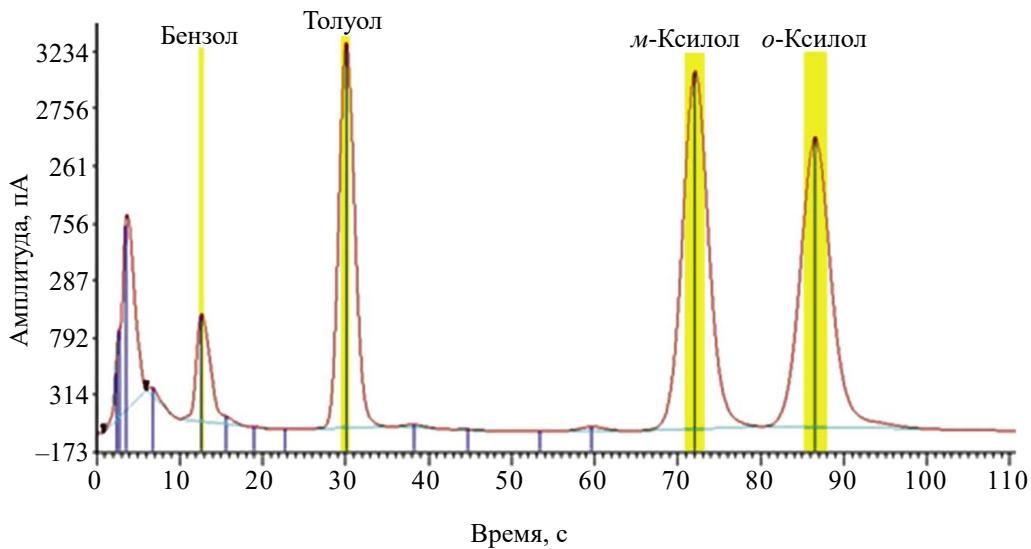


Рис. 7. Хроматограмма пробы с концентратора. Температура инжектора 200 °C, колонки – 40 °C, детектора – 120 °C. Время нагрева концентратора – 33 с, время ввода пробы – 2.4 с.

чем на 10 % для пиков, зарегистрированных прямым вводом веществ из Микрогаза, что свидетельствует о приемлемой эффективности метода ТД с газодинамической изоляцией КВ и ПКК во время нагрева концентратора и ввода пробы в колонку.

ГХ ЭХО-ФИД-ПК с описанным выше принципом ТД-ввода проб аренов с трубчатого концентратора [20] используется в полевых работах по геохимическому поиску залежей углеводородов [27]. Аналогичный принцип ТД-ввода проб углеводородов с трубчатого концентратора без ручных операций реализован в аналоге ГХ ГХС-02ПН (ООО “СИБЕЛ”, Россия) [28].

Ввод пробы с полной изоляцией камеры ввода и колонки во время нагрева концентратора. Ввод реализован в портативном ГХ ЭХО-ПИД с капиллярной колонкой, пламенно-ионизационным детектором и газом-носителем гелием. В схеме ввода используется термическая десорбция с объемного сорбента (концентратора) веществ с резко различающейся летучестью, например алканов С1–С5, которые регистрируются в геохимической съемке при поиске залежей углеводородов [8, 9].

Алканы С1–С5 сильно различаются по летучести, температуры их кипения лежат в интервале от –161 до +36 °С, поэтому при нагревании концентратора скорости их испарения сильно различаются, что приводит к существенному увеличению времени испарения и неприемлемой длительности ввода пробы, если ее прямо вводить в колонку в процессе десорбции. В этом случае термическую десорбцию осуществляют в замкнутых объемах, а для ввода десорбированной пробы в колонку используют кран-дозатор [21, 22] с ручным переключением, что увеличивает громоздкость портативного прибора и существенно уменьшает его быстродействие, что неприемлемо в полевых условиях. Для уменьшения длительности ввода с концентратора пробы алканов используют двухстадийную термодесорбцию (криофокусировку) [29] с достаточно сложной технической реализацией охлаждения сорбента. Криофокусировка успешно используется для ТД-ввода в капиллярную колонку взрывчатых веществ, сильно различающихся по летучести (концентрации насыщенного пара) [30], и других органических веществ [31]. Технологии с криофокусировкой эффективно обеспечивают существенное сокращение длительности ввода пробы в разделительную колонку веществ, значительно отличающихся по летучести. Однако такие технологии трудно реализовать в портативных приборах.

Для портативного прибора в работе [32] предложена оригинальная схема ввода пробы,

в которой десорбция с сорбента происходит в полностью герметичном объеме КВ. Герметизация КВ во время десорбции осуществляется электромагнитными клапанами переключения потоков газа-носителя. Программное управление переключением электромагнитных клапанов обеспечивает ввод проб без ручных операций. Принципиальная схема такого способа ввода пробы приведена на рис. 8. Для ввода пробы концентратор 1 с пробой устанавливают на рабочий шток (на рис. 8 не показан) устройства ввода пробы. Шток вместе с концентратором 1 вводится в горячую КВ проб 2, герметизируется с помощью уплотнительных элементов (на рис. 8 не показаны). После установки концентратора в КВ 2 давление в КВ увеличивается, и по сигналу датчика давления (ДД) 3 запускается цикл ТД ввода пробы с концентратором в ГХК. В начале цикла ввода пробы происходит нагрев концентратора 1 и десорбция анализируемой пробы в КВ. Во время нагрева концентратора клапан 4 открыт, а клапаны 5–7 закрыты, тем самым КВ 2 пробы с концентратором 1 загерметизирована, что обеспечивает сохранность и представительность пробы. Одновременно газ-носитель через клапан 4 поступает в анализатор, проходит через ГХК и детектор, обеспечивая их нормальное функционирование во время нагрева пробы, при этом через загерметизированную клапанами КВ пробы поток газа-носителя отсутствует. По истечении времени десорбции (время задается блоком управления всеми клапанами, на рис. 8 не показан) закрывается клапан 4, а клапаны 6 и 7 открываются, и десорбированная пробы в виде короткой во времени

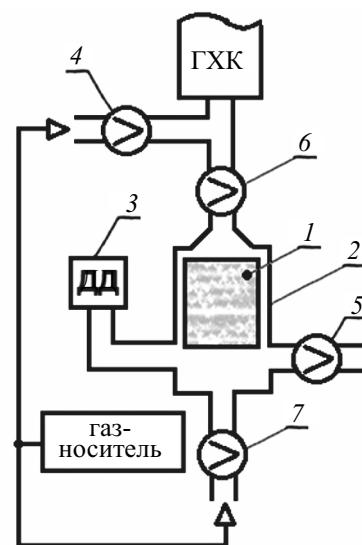


Рис. 8. Функциональная схема устройства ввода пробы с объемного концентратора. Обозначения приведены в тексте при пояснении работы схемы.

“пробки” из КВ через клапан 6 потоком газа-носителя переносится в ГХК анализатора. После окончания ввода клапан 7 закрывается, клапаны 4 и 5 открываются, и газ носитель проходит через клапан 4 и разделяется на два потока. Один больший поток газа-носителя поступает в ГХК и детектор, обеспечивая разделение веществ пробы на ГХК и детектирование, а другой меньший поток (за счет наличия ограничителя потока в канале клапана 5, на рис. 8 не показан) проходит через клапан 6, КВ с концентратором, клапан 5 с ограничителем потока и сбрасывается в атмосферу, производя таким образом очистку КВ и концентратора. После окончания анализа рабочий шток с концентратором извлекают из КВ пробы для проведения следующего анализа.

Пример анализа смеси легких углеводородов с концентрациями по 0.125 ppm (поверочная газовая смесь ТУ 6-16-2956-92) приведен на рис. 9. Отбор пробы на концентратор осуществляли помещением концентратора в виалу объемом 40 мл с поверочной газовой смесью на 12 ч при комнатной температуре. Параметры анализа: температура десорбции – 270 °C, время десорбции – 1 мин, длительность ввода – 4 с, расход газа-носителя гелия через хроматографическую колонку – 12 мл/мин, температура колонки – 80 °C.

Хроматограмма на рис. 9 с разделением веществ с сильно различающейся летучестью от метана до бутана демонстрирует удовлетворительное качество термодесорбционного ввода без ручных операций с полной герметизацией КВ и программным управлением вводом [32].

Учет летучести веществ в выборе схемы ввода пробы в колонку с помощью термической десорбции. Рассмотрим роль летучести на примере десорбции молекул ВВ с плоского сетчатого концентратора. При ТД-вводе реализуются последовательно два процесса: десорбция веществ при заданной температуре концентратора и перенос (дозирование) пробы газом-носителем в колонку. Летучесть веществ играет роль в обоих процессах. Рассмотрим процесс десорбции с материала плоского сетчатого сорбента.

Для случая мономолекулярной ТД с материалом плоского сорбента воспользуемся выражением скорости десорбции молекул ВВ при постоянной температуре T (К) [33]:

$$dN/dt = \gamma N \exp(-E/(RT)), \quad (1)$$

где N – число молекул на единице поверхности сорбента, γ – предэкспоненциальный множитель, E – энергия десорбции, $R = 8.314$ Дж/(моль·К) – газовая постоянная. Тогда время испарения N молекул с единицы поверхности сорбента можно оценить по формуле: $\tau_0 \exp(E_a/(RT))$, где τ_0 – период колебания молекул на поверхности сорбента [16]. Если предположить, что при десорбции НГ и ТНТ величины τ_0 для этих веществ одинаковы, то получим для отношения θ времен испарения молекул этих веществ с единицы поверхности концентратора:

$$\theta = \exp((E_{\text{ТНТ}} - E_{\text{НГ}})/(RT)),$$

где $E_{\text{ТНТ}}$ и $E_{\text{НГ}}$ – энергии десорбции молекул ТНТ и НГ соответственно.

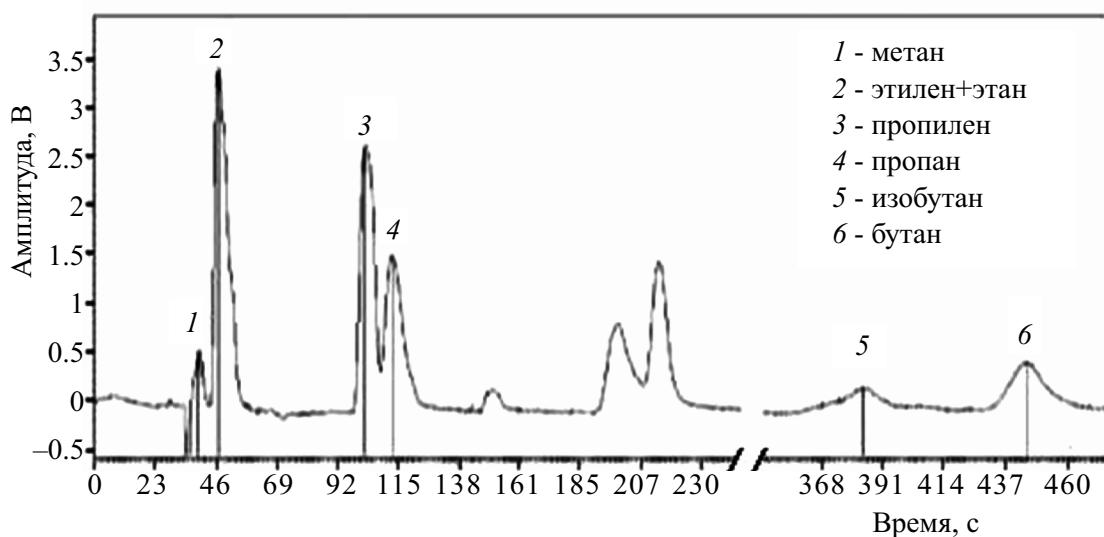


Рис. 9. Хроматограмма тестовой смеси с концентрацией углеводородов по 0.125 ppm, отобранный концентратором из виалы объемом 40 мл. Колонка Restek MXT-Q-PLOT (30 м × 0.53 мм × 20 мкм), температура колонки – 80 °C, расход через газохроматографическую колонку – 12 мл/мин, детектор пламенно-ионизационный.

Для E_{THT} и E_{Hg} из табл. 1 и для $T = 453$ К получим $\theta = 3.8$. Малая величина θ означает, что, несмотря на значительное различие веществ по концентрации насыщенного пара, времена их испарения с материала рассматриваемого плоского концентратора различаются незначительно. Одновременно отметим, что экспериментальные данные рис. 3, иллюстрирующего скорость испарения, подтверждают, что скорости различаются не более чем в четыре раза, что подтверждает справедливость расчетной оценки. Это в свою очередь говорит о справедливости нашего предположения о малом различии периодов колебания молекул НГ и ТНТ на поверхности сорбента при рассматриваемой температуре.

Для оценки отношения аналогичных времен испарения веществ с единицы площади материалов сорбентов в смесях аренов и рассматриваемых алканов воспользуемся приближенной оценкой θ для веществ с крайними значениями энергии десорбции: для аренов α -ксилол–бензол ($T = 473$ К), для алканов пентан–метан ($T = 543$ К). Получим для аренов $\theta_{\text{ap}} = 4.6$, для которых применена газодинамическая изоляция КВ и колонки, так же как и для ВВ; а для алканов $\theta_{\text{ал}} = 117$, где применена полная изоляция КВ и колонки при ТД-вводе. Таким образом, величина θ достаточно чувствительна по отношению к типам описанных ТД-вводов. Следовательно, можно ввести критерий (своего рода инвариант) θ как отношение времен испарения веществ с единицы поверхности материала концентратора, по величине которого можно определять целесообразность применения ТД-ввода проб с концентратором с частичной или с полной изоляцией камеры ввода и колонки. Например, при $\theta \leq 10$ следует считать целесообразным применение наиболее простой в техническом решении схемы ТД-ввода с частичной гидродинамической изоляцией камеры ввода, что важно для портативных приборов, газодинамической изоляции КВ и колонки.

Рассмотрены методы термической десорбции в портативных газовых хроматографах серии ЭХО для ввода проб органических веществ с концентраторами в газохроматографическую колонку без ручных операций в зависимости от диапазона летучести веществ в пробах. Показана возможность применения частичной газодинамической изоляции камеры ввода и колонки во время нагрева концентратора на примере ввода паров взрывчатых веществ и аренов. Изоляция осуществляется встречным относительно направления в колонку потоком газа-носителя.

При резко различающейся летучести веществ, например для ввода алканов С1–С5, используется полная изоляция камеры ввода и колонки во время нагрева концентратора с применением системы программно управляемых электромагнитных переключателей потоков газа-носителя, т.е. без ручных операций, как в случае традиционных кранов-дозаторов. Для оценки возможности применения наиболее простой в техническом решении газодинамической изоляции камеры ввода и колонки в качестве критерия предложено отношение времен испарения веществ в пробе с единицы поверхности материала сорбента. При величине отношения времен испарения не более 10 приемлема газодинамическая изоляция.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской Федерации, проект FWZZ-2022-0027 (Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук) “Новые технологии внелабораторного химического анализа и контроля, прецизионных измерений физических полей природных и техногенных объектов”, руководитель к.т.н. А.Л. Макась.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. М.: ЛЕНАНД, 2016. 480 с.
- Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 429 с.
- Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: ГНТИ нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. 442 с.
- Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Балдин М.Н., Шишмарев А.Т. Портативные экспрессные газоаналитические приборы для определения следовых количеств веществ // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 4. С. 100.
- Балдин М.Н., Грузнов В.М. Портативный газовый хроматограф с воздухом в качестве газа-носителя для определения следов взрывчатых веществ // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 11. С. 1117. (Balдин М.Н., Gruznov V.M. A portable gas chromatograph with air carrier gas for the determination of explosive traces // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 11. P. 1002.)

6. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Малышева А.О. Ввод пробы ароматических соединений с концентрированием в поликапиллярную колонку методом термической десорбции // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 3. С. 370. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.003>
7. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Науменко И.И., Карташов Е.В., Прямов М.В. Портативная газовая хроматография с пассивными концентраторами для экспрессной геохимической съемки по ароматическим углеводородам / Химический анализ в геологии и геохимии / Под ред. Аношина Г.Н. Новосибирск: Академическое изд-во “Гео”, 2016. С. 555.
8. Кобылинский Д.А. Критерии определения нефтегазоносности территории на основе данных наземной геохимической съемки, выполненной по грунту и искусственноному сорбенту // Вестник Евразийской науки. 2020. № 6; <https://esj.today/PDF/51NZVN620.pdf> (дата обращения 03.09.2024 г.)
9. Теоретические основы геохимических методов поисков месторождений нефти и газа. <http://www.npcgeo.ru/files/page/page1-file-teoreticheskiesnovy.pdf> (дата обращения 04.10.2023 г.).
10. Jackson R., Bromberg E.A. Development of a portable explosive detection system / Proc. of the 1st Int. Symp. on Explosive Detection Technology. November 13–15, 1991. Atlantic City, N. J. (Цитируется по: Оперативное детектирование взрывчатых веществ и скоростные полевые количественные измерения. Сб. переводов под ред. Грузнова В.М. Новосибирск, 1998. С. 96.)
11. Ostmark H., Wallin S., Ang H.G. Vapor pressure of explosives: A critical review // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2012. V. 37. P. 12.
12. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 392.
13. Авгурь Н.Н., Киселев А.В., Прошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
14. Киселев А.В., Прошкус Д.П., Яшин А.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
15. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Экспрессное улавливание паров веществ из воздуха // Теплофизика и аэромеханика. 2000. Т. 7. № 4. С. 617.
16. Грузнов В.М., Филоненко В.Г. Скоростное концентрирование и вихревой отбор проб воздуха при обнаружении следовых количеств органических веществ. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2011. 174 с.
17. Балдин М.Н., Грузнов В.М., Ефименко А.П., Коденев Г.Г., Науменко И.И., Соколов М.А., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Портативные газовые хроматографы “ЭХО” для систем мониторинга / Тез. докл. научно-практической конференции “О создании единой региональной системы мониторинга окружающей среды и здоровья населения Сибири”. Новосибирск. 17–19 сентября 1996. С. 60.
18. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Отбор и ввод проб при скоростном газохроматографическом обнаружении паров органических веществ // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 11. С. 1134. (Gruznov V.M., Filonenko V.G., Shishmarev A.T. Sampling and sample injection in the high-speed gas-chromatographic detection of organic vapors // J. Anal. Chem. 1999. V. 54. № 11. P. 1001.)
19. Хроматограф газовый переносной ГХС-02П. http://sibel.info/production/RUS/GHS-02/GCS-02F_tehnicheskoe_opisanie.pdf (дата обращения 10.09.2024 г.).
20. Балдин М.Н., Грузнов В.М., Карташов Е.В., Конторович А.Э., Сидельников В.Н. Устройство про-боотбора паров углеводородов. Патент на полезную модель № 81344 RU. Опубл. 10.03.2009, приоритет полезной модели 06.10.2008.
21. Термодесорбер ТДС-1. https://chromatec.ru/products/termodesorbers/#tds_1st (дата обращения 03.04.2019 г.).
22. Термодесорбер ТДС-1 (двухстадийный). https://chromatec.ru/products/termodesorbers/#termodesorber_tds_1_dvukhstadiynyy (дата обращения 03.04.2019 г.).
23. Новак Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 179 с.
24. Хабаров В.Б. Новое устройство для ввода проб микропримесей органических веществ, сконцентрированных на полифенилхиноксалине, в стеклянную капиллярную колонку методом термической десорбции без криофокусирования пробы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 5. С. 650.
25. Хабаров В.Б. Новое устройство для ввода проб органических веществ в методе газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 6. С. 947.
26. Установки динамические “Микрогаз-ФМ” – рабочие эталоны 1-го разряда. Руководство по эксплуатации СКБ Д. 229655.016 РЭ.
27. Кременецкий А.А., Пилицын А.Г., Игноватов А.П., Грузнов В.М. Геохимические методы прогноза и поисков нефтегазовых месторождений // Разведка и охрана недр. 2010. № 5. С. 63.
28. Хроматограф газовый переносной ГХС-02ПН. http://sibel.info/production/RUS/GHS-02/GCS-02FN_tehnicheskoe_opisanie.pdf (дата обращения 10.09.2024 г.).
29. ХРОМАТЭ К. Автоматизация методов экологического контроля. Решения для хроматографии. <https://chromatec.ru/upload/iblock/faf/fafe6dd673cfa653f6ffdc4f0e262887.pdf> (дата обращения 03.09.2024 г.).

30. Roundbehler D.P., MacDonald S.J., Leib D.P., Fine D.H. Analysis of explosives using high speed gas chromatography with chemiluminescent detection / Proc. of the 1st Int. Symp. on Explosive Detection Technology. November 13–15, 1991. Atlantic City, N. J. (Цитируется по: Оперативное детектирование взрывчатых веществ и скоростные полевые количественные измерения. Сб. переводов под ред. В. М. Грузнова. Новосибирск, 1998. С. 88.)
31. Borgerding A.J., Wilkerson C.W. Criogenically cooled microloop system for sampling and injection in fast GC // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 701.
32. Федотов В.В., Балдин М.Н., Грузнов В.М. Газохроматографическое устройство ввода проб. Патент на полезную модель № 217236 RU. Приоритет от 22.09.2022 г. Дата государственной регистрации 23.03.2023 г. Опубликовано: 23.03.2023. Б. и. № 9.
33. Peebles H.C., Trush K.A., White J.M., Rogers J.W. Jr., Conrad F.J. Adsorption of 2,4,6-trinitrotoluene on carbon covered Pt(III): A temperature programmed desorption study // Appl. Surf. Sci. 1983. V. 17. P. 141.

PRINCIPLES OF INTRODUCING ORGANIC SUBSTANCES INTO A GAS CHROMATOGRAPHIC COLUMN BY THERMAL DESORPTION METHOD DEPENDING ON THE VOLATILITY OF THE MIXTURE COMPONENTS

M. N. Baldin^a, V. M. Gruznov^{a, b, *}, V. V. Fedotov^a

^aTrofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (IPGG SB RAS)

Novosibirsk, Russia

^bNovosibirsk State Technical University

Novosibirsk, Russia

Abstract. A review of thermal desorption methods from concentrators in portable express gas chromatographs of the ECHO series for introducing samples of organic substances into a gas chromatographic column depending on the volatility range of substances in samples is presented. Methods for introducing samples without manual operations in ECHO devices are considered. The principles of introducing a sample with incomplete gas-dynamic isolation of the injection chamber and column when introducing samples of explosive vapors and arenes with different volatility of substances in the sample are described, as well as complete insulation of the injection chamber and column when introducing samples of C1–C5 saturated hydrocarbons with sharply different volatility.

Keywords: gas chromatography, thermal desorption, volatility of mixture components, gas-dynamic isolation of the injection chamber.

УДК 543.054

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ОБРАЗУЮЩИЕСЯ *IN SITU* ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2025 г. С. В. Смирнова^{a,*}, Д. В. Ильин^a

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет

Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*E-mail: sv_v_smirnova@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024 г.

После доработки 27.07.2024 г.

Принята к публикации 27.07.2024 г.

Ионные жидкости на основе катионов четвертичного аммония – диоктилсульфосукцинаты тетрагексиламмония (**THADOSS**) и тетрабутиламмония получены *in situ* при смешении в водном растворе солей – поставщиков катиона и аниона, составляющих ионную жидкость, и исследованы для экстракции из водных растворов ионов тяжелых металлов. Ионы Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) количественно экстрагируются в присутствии 4-(2-пиридинилазо)резорцина (1×10^{-3} M) в образующуюся *in situ* THADOSS при pH 4.9 за 1 мин. Показана возможность определения металлов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой после экстракции в ионные жидкости; пределы обнаружения составили от 2 до 25 мкг/л.

Ключевые слова: экстракция ионов металлов, ионные жидкости, атомно-эмиссионная спектрометрия с микроволновой плазмой.

DOI: 10.31857/S0044450225010036 EDN: aahuez

Уникальные свойства ионных жидкостей (**ИЖ**) – незначительное давления паров, низкая воспламеняемость и электропроводность – несколько последних десятилетий привлекают внимание исследователей в качестве альтернативы летучим органическим растворителям. Структурное многообразие ИЖ, обусловленное комбинированной природой этих соединений и широким выбором подходящих для получения низкоплавких солей катионов и анионов, является отличительной особенностью этого класса соединений. Проблемы, связанные с низкой биоразлагаемостью, биосовместимостью, гидролитической устойчивостью, а также с доступностью и экономичностью использования классических диалкилимидазолиевых ИЖ с фторированными анионами, решаются заменой составных частей ИЖ, катионов и анионов на более доступные, экологически безопасные, в том числе обладающие комплексообразующей способностью. Наиболее распространенными гидрофобными ИЖ,

помимо диалкилимидазолиевых, являются соли тетраалкиламмония и тетраалкилфосфония. Чем больше длина алкильных заместителей и, соответственно, больше размер и гидрофобность катиона ИЖ, тем в меньшей степени природа аниона влияет на гидролитическую устойчивость ИЖ. Так, хлориды триоктилметиламмония, (Aliquat 336) и тригексил(тетрадецил)фосфония (Cyphos® IL 101) являются жидкими гидрофобными солями с низкой растворимостью в воде [1]. Для получения гидрофобных ИЖ с катионами, обладающими короткоцепочечными алкильными заместителями, необходимы гидрофобные анионы.

Ранее нами получены гидрофобные ИЖ на основе катионов тетраалкиламмония и анионов поверхностно-активных веществ (**ПАВ**), диоксилсульфосукцината и N-лаурилсарказината и исследованы для экстракции органических соединений разной функциональности и комплексов металлов [1, 2]. Синтез и некоторые

физико-химические свойства ИЖ на основе солей четвертичного аммония и фосфония с анионами ПАВ (алкисульфосукцинаты, додецилсульфаты) описаны в литературе [3, 4], некоторые из них применялись в жидкостной экстракции для разделения [5, 6] и концентрирования ионов металлов [7]. Стоит отметить, что ИЖ с анионами ПАВ легкодоступны, относительно недороги по сравнению с типичными фторированными и комплексообразующими ИЖ. Диоктилсульфосукцинат-анион обладает низкой токсичностью, входит в состав фармацевтических и косметических препаратов; кроме того, способен проявлять комплексообразующие свойства по отношению к ионам металлов [8].

Ранее нами показано [9], что ИЖ на основе катионов тетраалкиламмония могут быть получены *in situ* при смешении в водном растворе твердых солей, являющихся поставщиками катиона и аниона ИЖ для реакции метатезиса. Дисперсионная микроэкстракция в образующуюся *in situ* ИЖ (ДМЭ-*in situ*) позволяет исключить необходимость предварительного синтеза экстрагента (ИЖ), сократить расход ИЖ, а диспергирование ИЖ в момент образования обеспечивает высокую эффективность и скорость экстракции.

Определение тяжелых металлов в воде – одна из основных задач экологического мониторинга окружающей среды. Несмотря на то, что некоторые тяжелые металлы (Co, Cu, Zn и др.) участвуют в биологических процессах и играют жизненно важную роль в нормальном функционировании живых организмов, их избыток может быть опасен для человека, животных и растений. Cd и Pb относятся к числу наиболее опасных, загрязняющих природную среду компонентов, оказывающих вредное воздействие на живые организмы. К наиболее токсичным металлам, входящим в группу минеральных экотоксикантов, относятся также Cu, Co и Ni [10]. В водных объектах рыбохозяйственного значения предельно допустимые концентрации составляют, мкг/л: 5 для Cd, 10 для Pb, 5 для Cu, 5 для Co, 10 для Ni и 50 для Zn [11]. В водную среду тяжелые металлы поступают в результате естественных процессов, например за счет вымывания из горных пород и подземных вод. Однако основной вклад в загрязнение окружающей среды вносит антропогенное воздействие. Определение тяжелых металлов на требуемом уровне, особенно в образцах со сложной матрицей или высоким содержанием солей, обычно проводят методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии, часто после предварительного концентрирования и разделения. Для этой цели чаще всего используют жидкостно-жидкостную и твердофазную экстракцию, позволяющую отделить

матричные компоненты перед введением образца в спектрометр и понизить пределы обнаружения элементов в объектах сложного состава [12].

Наши предыдущие исследования показали, что групповое концентрирование ионов металлов в экстракционных системах на основе органических солей, в том числе ионных жидкостей, можно сочетать с определением методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанный плазмой (АЭС-ИСП) и атомно-эмиссионной спектрометрии с азотной микроволновой плазмой (АЭС-МП) [7, 13, 14]. Чувствительное многоэлементное определение, универсальность, безопасность азотной плазмы и низкие эксплуатационные расходы являются очевидными преимуществами метода АЭС-МП и делают его многообещающей альтернативой методам пламенной атомно-абсорбционной (ПААС) и пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии. По сравнению с методом АЭС-ИСП, аппаратура для АЭС-МП более доступна по цене, однако метод АЭС-МП характеризуется более низкой температурой плазмы и, как правило, более низкой чувствительностью; пределы обнаружения (c_{\min}) для ряда элементов в простых матрицах составляют 0.1–33 мкг/л [15, 16]. Пределы обнаружения элементов могут повышаться более чем на порядок из-за неспектральных помех от компонентов матрицы в присутствии значительного количества ненеорганических кислот, солей или органических веществ [17–20]. Показано по меньшей мере 2–20-кратное увеличение пределов обнаружения, полученных в 1 %-ной азотной кислоте [19] и морской воде [13] для Cd, Ni, Cu и Pb, и 60-кратное увеличение для Zn по сравнению с c_{\min} для деионизованной воды [15, 16]. Недавно показано [13], что предварительное экстракционное концентрирование позволяет устранить влияние матричных компонентов и повысить чувствительность метода АЭС-МП, расширяв возможности его применения для проб с высоким содержанием солей.

Цель настоящей работы – получение *in situ* ИЖ на основе катионов четвертичного аммония – диоктилсульфосукцинатов тетрагексиламмония (**THADOSS**) и тетрабутиламмония (**TBADOSS**) при совместном растворении в воде бромидов тетраалкиламмония и диоктилсульфосукцинат натрия, изучение экстракции в образующиеся ИЖ ионов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) и последующее определение металлов методом АЭС-МП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты, растворы, оборудование. Для получения ИЖ использовали диоктилсульфосукцинат

натрия (**DOSSNa**) (98 %, Sigma, США), бромид тетрагексиламмония (**THAB**) (99 %, Sigma, США), бромид тетрабутиламмония (**TBAB**) (99 %, Sigma, США).

Водные растворы солей металлов для экстракции и построения градуировочных зависимостей готовили разбавлением стандартных растворов нитратов металлов 1.00 г/л (Inorganic Ventures, США) деионизованной водой (очищена на установке Millipore, Франция; удельное сопротивление не ниже 18.2 МОм·см) с добавлением конц. соляной кислоты до конечной концентрации 0.2 М.

Исходные растворы: 0.62 М раствор **TBAB**, 0.025 М раствор 4-(2-пиридиназо)резорцина (**ПАР**) (97 %, Sigma, США), растворы хлоридов натрия, кальция и магния (0.1–500 мг/л) готовили растворением их точных навесок в деионизованной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных деионизованной водой. Модельный раствор морской воды готовили растворением точных навесок следующих солей: 22.0 г NaCl х. ч. (Реахим, Россия), 9.7 г MgCl2·6H2O ч. д. а. (Реахим, Россия), 3.7 г Na2SO4 ч. д. а. (Реахим, Россия), 1.0 г CaCl2 ч. д. а. (Реахим, Россия), 0.7 г KCl х. ч. (Реахим, Россия), 0.2 г NaHCO3 (99.7 %, Panreac, Испания), 0.02 г H3BO3 (>98 %, Реахим, Россия) в 1000 мл деионизованной воды [21]. Все используемые в работе реагенты и растворители имели квалификацию не ниже ч. д. а. Применяли соляную кислоту 37 %-ную (Panreac, Германия), ортофосфорную кислоту 85 %-ную (Panreac, Германия), уксусную кислоту 99.7 %-ную (Panreac, Германия) и гидроксид натрия (98 %, Panreac, Германия).

Для установления требуемого значения pH водных фаз использовали 2 и 3.75 М HCl, 0.5 и 5 М растворы NaOH и универсальные буферные растворы на основе смеси борной, фосфорной и уксусной кислот и гидроксида натрия. Для разбавления экстрактов использовали изопропанол х. ч. (РусХим, Россия). Для фильтрования применяли бумажные фильтры “белая лента” (ApexLab, Россия).

Концентрацию металлов в водной фазе после экстракции определяли на спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent ICP-OES 5100 SVDV в варианте аксиального обзора плазмы (Agilent Technologies, Австралия), значения его основных параметров представлены в табл. 1. Программное обеспечение – Agilent ICP Expert II. Концентрацию металлов в экстрактах после концентрирования в ИЖ THADOSS определяли на спектрометре с микроволновой плазмой Agilent MP-AES 4200 (Agilent Technologies, Австралия), его рабочие параметры представлены в табл. 1. Программное обеспечение – Agilent MP Expert.

Значения pH измеряли pH-метром pH-410 (Аквилон, Россия) с комбинированным стеклянным микроэлектродом ЭСК-10601/7. Для центрифugирования применяли центрифугу Hettich EBA-20 (Tuttlingen, Германия). Для перемешивания использовали орбитальный шейкер ELMI-3 (ELMI, Латвия). Взвешивание осуществляли на аналитических весах ViBRA HT (Shinko Denshi, Япония). Содержание воды в экстрактах определяли титрованием по методу Карла Фишера с помощью титратора 870 KF Titrino plus (Metrohm, Швейцария), элементный анализ проводили с помощью анализатора Flash EA 1112 CHNS (Thermo Electron Corp., США).

Экстракцию в образующиеся *in situ* ионные жидкости проводили в полипропиленовых центрифужных пробирках емк. 10 мл при 21 ± 3 °C. В пробирку помещали 0.5 мл водного раствора, содержащего исследуемые ионы металлов, добавляли 0.8 мл 5 мМ раствора ПАР, 2.7 мл буферного раствора. Для получения *in situ* ИЖ THADOSS к водному раствору добавляли 112 мг DOSSNa, помещали на водянную баню (85 ± 5 °C) на 5 мин для растворения навески, затем вносили 110 мг THAB и встраивали в течение 1 мин. Для получения *in situ* ИЖ TBADOSS к водному раствору, содержащему комплексы металлов с ПАР и буферный раствор, добавляли 135 мг DOSSNa, помещали на водянную баню на 5 мин для растворения навески, затем добавляли 0.5 мл 0.62 М раствора **TBAB** и встраивали в течение 1 мин. После центрифугирования в течение 3 мин при скорости 6000 об/мин водную фазу отделяли декантацией, пропуская через бумажный фильтр “белая лента” для отделения от органической фазы. Основное количество ионной жидкости удерживалось за счет адгезии на стенках пробирки. Измеряли pH водных фаз после экстракции. Содержание исследуемых металлов определяли в водной фазе методом АЭС-ИСП; содержание металлов в органической фазе определяли по разности.

Определение металлов в экстрактах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой. Для построения градуировочных зависимостей готовили серию стандартных растворов, каждый из которых содержал по 0, 5, 10, 20, 50, 70, 100 мкг/л Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II). К каждому раствору добавляли 0.32 мл 0.025 М раствора ПАР и 5.0 мл универсального буферного раствора с pH 4.9. Суммарный объем составлял 8.0 мл. Для получения *in situ* ИЖ THADOSS объемом 200 ± 50 мкл добавляли 112 мг DOSSNa, помещали на водянную баню (85 ± 5 °C) на 5 мин для растворения навески, затем вносили 220 мг THAB, встраивали в течение 1 мин и центрифугировали в течение 3 мин при 6000 об/мин. Отбирали 75 мкл экстракта, вносили в микропробирку, добавляли

Таблица 1. Параметры спектрометров с индуктивно связанный и микроволновой плазмой

Параметр	Значение	
	Agilent ICP-OES 5100 SVDV	Agilent MP-AES 4200
Мощность генератора, кВт	1.4	1.4
Плазмообразующий поток, л/мин	14	
Аксиальный поток, л/мин	1.1	0.4 (поток распылителя, л/мин)
Поток распылителя, л/мин	0.9	
Задержка подхода образца, с	12	35
Насос, об/мин	12	7
Задержка на стабилизацию, с	20	10
Реплика, время чтения, с	20	5
Репликаты	2	1
Спектральные линии, нм	Cd 226.502; 228.802	Cd 228.802
	Co 228.615; 238.892	Co 345.351
	Cu 324.754; 327.395	Cu 327.395
	Ni 231.604	Ni 305.082
	Pb 220.353	Pb 283.305
	Zn 213.857	Zn 213.857
Конфигурация линии подачи образца	Стеклянная двухпроходная распылительная камера, 5-канальный перистальтический насос, стеклянный небулайзер, аксиальная кварцевая горелка (диаметр инжектора 2.4 мм), автоматическая подача образца	Стеклянная однопроходная распылительная камера, 5-канальный перистальтический насос, полимерный небулайзер One Neb, аксиальная кварцевая горелка (диаметр инжектора 2.4 мм), ручная подача образца

300 мкл изопропанола, перемешивали и определяли металлы методом АЭС-МП. Аналогичной процедуре подвергали холостую пробу, содержащую все компоненты, кроме определяемых металлов.

Степень извлечения ($R, \%$) и коэффициент распределения (D) рассчитывали по формулам:

$$D = V_e \cdot \frac{(c_e^0 - c_e)}{c_e V_o},$$

$$R, \% = D / (D + V_e / V_o) \cdot 100 \%,$$

где c_e^0 , c_e — начальная и конечная концентрации иона металла в водной фазе соответственно, мкг/л; V_e , V_o — объемы водной и органической фаз, мл.

Определение металлов в искусственной морской воде. В пробирку помещали 3.0 мл образца искусственной морской воды, содержащей

исследуемые ионы металлов, добавляли 5.0 мл буферного раствора с pH 4.9, содержащего 1.6 мМ ПАР. Добавляли 112 мг DOSSNa, помещали на водяную баню ($85 \pm 5^\circ\text{C}$) на 5 мин для растворения навески, затем вносили 220 мг ТНАВ, встряхивали в течение 1 мин и центрифугировали в течение 3 мин при 6000 об/мин. Отбирали 75 мкл экстракта, вносили в микропробирку, добавляли 300 мкл изопропанола, перемешивали и определяли металлы методом АЭС-МП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция ионов металлов в образующиеся *in situ* ионные жидкости. Предварительные исследования показали, что гидрофобные ИЖ THADOSS и TBADOSS могут быть получены непосредственно в водном растворе в ходе реакции обмена между DOSSNa (катионная составляющая ИЖ) и бромидом тетраалкиламмония (TBAB или THAB, анионная составляющая

ИЖ). Структурные формулы ИЖ THADOSS и TBADOSS представлены на схеме 1.

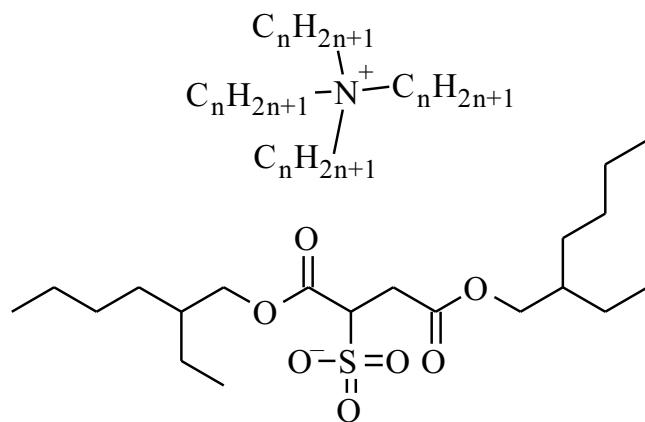


Схема 1. Структурные формулы диоктилсульфосукцинатов тетрабутиламмония (TBADOSS, $n = 4$) и тетрагексиламмония (THADOSS, $n = 6$).

Все соли, используемые для получения ИЖ, в исходном состоянии – твердые вещества. После добавления к водному раствору твердого DOSSNa для ускорения его растворения помещали пробирку на водяную баню ($85 \pm 5^\circ\text{C}$) на 5 мин. При получении THADOSS добавляли стехиометрическое количество твердого THAB; при получении TBADOSS вводили водный раствор TBAB, ввиду его хорошей растворимости в воде. При добавлении бромида тетраалкиламмония раствор мгновенно становился мутным. Появление “тумана” свидетельствовало об образовании тонкодисперсной эмульсии образующейся ИЖ. Подобные явления возникают в результате диспергирования образующейся *in situ* гидрофобной ИЖ [9]. Отделение заметного объема гидрофобной ИЖ (более 10 мкл) наблюдали при смешении эквимолярных количеств DOSSNa и бромида тетраалкиламмония при суммарной концентрации $c_{\text{DOSSNa+THAB}} \geq 1 \times 10^{-2}$ М и $c_{\text{DOSSNa+TBAB}} \geq 7.5 \times 10^{-2}$ М. Отделение от воды гидрофобной ИЖ TBADOSS происходило при более высоких концентрациях исходных солей из-за ее более высокой растворимости в воде по сравнению с THADOSS [3].

Состав полученных *in situ* ИЖ подтверждался элементным анализом. Содержание C, N, S, H в THADOSS составило 69.2, 2.05, 3.45, 12.3 мас. % соответственно; расчетное содержание C, N, S и H в THADOSS – 68.1, 1.8, 4.13 и 11.5 мас. %. Несколько заниженное соотношение C/N (33.8) и завышенные соотношения для C/S (20.1) и N/S (0.60) по сравнению с теоретическими 37.8, 16.5 и 0.44 соответственно могут быть связаны с неполным замещением бромида на DOSS-анион в ходе реакции обмена и образованием смешанной соли состава THA(DOSS_x) (Br_{1-x}).

Расчеты показывают, что с изменением x от 1 до 0 соотношения C/N уменьшаются, а C/S и N/S увеличиваются; полученные экспериментальные значения для этих соотношений соответствуют образованию соли THA(DOSS_{0.8}) (Br_{0.2}). Результаты элементного анализа ИЖ TBADOSS, мас. %: 65.2 C, 2.32 N, 4.40 S и 12.1 H, полученные соотношения C/N (28.1), C/S (14.8) и N/S (0.53) подтверждают образование смешанной соли состава TBA(DOSS_x)(Br_{1-x}), где $x = 0.9$. Расчетное содержание составило (мас. %) 65.12 C, 2.11 N, 4.83 S и 10.00 H для TBADOSS.

Содержание воды в полученных *in situ* THADOSS и TBADOSS составило 4.7 ± 0.2 и 9.1 ± 0.2 мас. %, что хорошо согласуется с содержанием воды после насыщения в предварительно синтезированных THADOSS и TBADOSS: 4.5 и 8.9 мас. % соответственно [3]. Несмешиваемость с водой и высокое содержание воды в ИЖ позволяют отнести их к гидрофобно-гидрофильным ионным жидкостям, обладающим низкой растворимостью в воде и высоким содержанием воды при насыщении [2].

Исследовали возможность группового извлечения ионов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II). Для осуществления экстракции в варианте ДМЭ-*in situ* к водному раствору, содержащему ионы металлов и ПАР, добавляли DOSSNa, водный раствор TBAB или твердый THAB, рассчитывая количество DOSSNa, THAB и TBAB для получения 100 мкл ИЖ; варьировали pH, концентрацию комплексообразующего реагента, соотношение катионной и анионной составляющей ИЖ при ее получении, соотношение объемов и время контакта фаз.

Зависимости степени извлечения ионов металлов (при совместном присутствии) в образующиеся *in situ* ИЖ THADOSS и TBADOSS от pH представлены на рис. 1. В ИЖ THADOSS в присутствии 5×10^{-4} М ПАР Cd(II) и Ni(II) экстрагируются количественно из слабокислых растворов при pH 4.9; для Cu(II) и Co(II) при этом значении pH извлечение близко к количественному и составляет более 90 %. Ионы Zn(II) и Pb(II) извлекаются хуже, степени извлечения составили 80 и 73 % соответственно. В ИЖ TBADOSS экстракция Ni(II) количественная, Cd(II) близка к количественной – не ниже 92 % при pH 4.9; при этом же pH достигается максимальная степень извлечения Co(II) (93 %), Pb(II) (77 %) и Zn(II) (70 %). Для обеих экстракционных систем максимальное извлечение комплексов металлов с ПАР достигается из слабокислых или близких к нейтральным растворов, в отличие от оптимальной области pH комплексообразования в водных растворах: pH 9.5–11.0 для Cu(II), Cd(II) и Zn(II), pH 8.5–10.5 для Ni(II), pH 6.0–9.7 для Co(II) [22]. Известно, что в водно-органических средах оптимальная

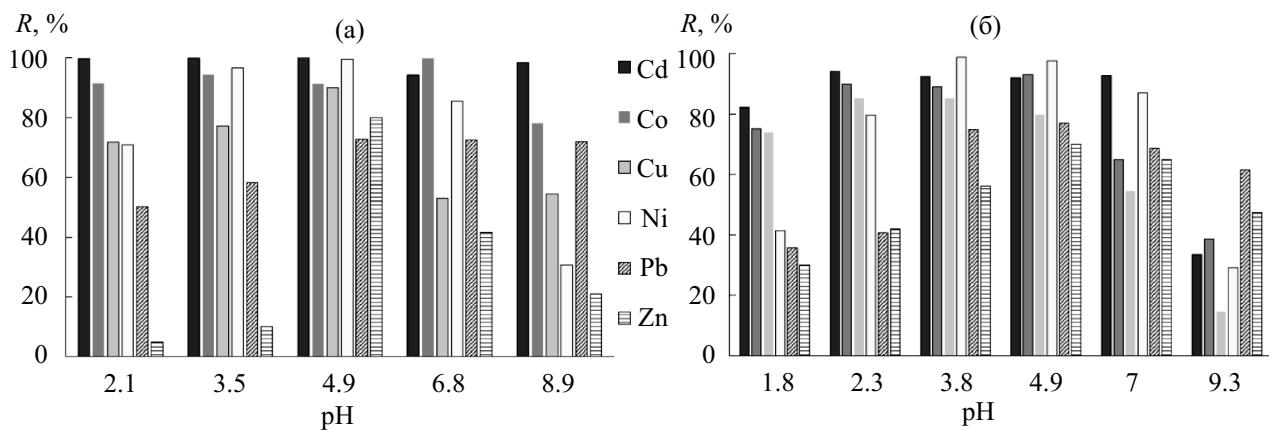


Рис. 1. Зависимость степени извлечения 200 мкг/мл металлов в образующиеся *in situ* (а) THADOSS и (б) TBADOSS в присутствии 5×10^{-4} М ПАР от pH. $V_o : V_b = 1 : 20$, THAB : DOSSNa = TBAB : DOSSNa = 1 : 1.

область pH комплексообразования может расширяться за счет ослабления кислотных свойств реагента и, соответственно, увеличения области существования однократно диссоциированной формы реагента по гидроксигруппе в *пара*-положении. В результате комплексы ПАР с ионами металлов экстрагируются из более кислых растворов, по-видимому, преимущественно в форме однозарядных, частично протонированных анионных комплексов MeHR_2^- (где R – двухзарядный анион ПАР), противоионом к которым является катион тетраалкиламмония ионной жидкости; из кислых растворов при $\text{pH} < 5$ – в форме $\text{Me}(\text{HR})_2$. В щелочной среде можно предположить экстракцию соединений MeR_2^{2-} . Для ИЖ THADOSS с более гидрофобным катионом тетрагексиламмония область pH эффективной экстракции шире. Очевидно, что катион тетрабутиламмония не обеспечивает достаточноную гидрофобность экстрагирующегося двухзарядного комплекса, что приводит к более

быстрому снижению степени извлечения при росте pH. Почти для всех исследованных ионов металлов максимальные значения степеней извлечения достигались при pH 4.9, при котором проводили дальнейшие исследования.

С целью достижения количественной экстракции всех исследуемых металлов изучили влияние концентрации реагента на степень извлечения. Варьировали концентрацию ПАР в диапазоне 5×10^{-5} – 1×10^{-3} М. В отсутствие ПАР высокую эффективность экстракции наблюдали только для Cd(II); в ИЖ THADOSS степень извлечения составила 98 %, в TBADOSS – 93 %. Зависимость степени извлечения металлов от концентрации ПАР представлена на рис. 2. Извлечение, близкое к количественному, для всех металлов достигалось при концентрации ПАР 1×10^{-3} М.

При введении избытка DOSSNa по отношению к катионной составляющей ИЖ–THAB отмечали эффективное диспергирование

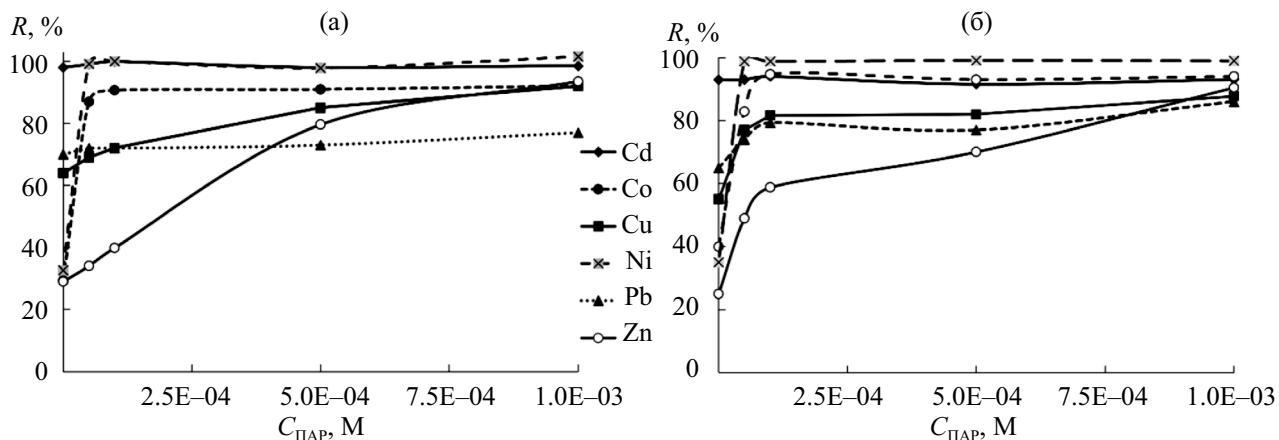


Рис. 2. Зависимость степени извлечения 200 мкг/л металлов в образующиеся *in situ* (а) THADOSS и (б) TBADOSS от концентрации ПАР, pH 4.9, $V_o : V_b = 1 : 20$, THAB : DOSSNa = TBAB : DOSSNa = 1 : 1.

образующейся ИЖ THADOSS, при этом ее агрегирование в отдельную фазу происходило слабо и для разделения фаз требовалось продолжительное центрифугирование (не менее 30 мин при 10 000 об/мин). Все исследуемые металлы экстрагировались количественно при двукратном избытке THAB по отношению к DOSSNa. Зависимость степени извлечения металлов (при совместном присутствии) в образующиеся *in situ* ИЖ THADOSS и TBADOSS от соотношения количеств катионной (THAB или TBAB) и анионной (DOSSNa) составляющей ИЖ, взятых для их получения, представлена на рис. 3. При получении *in situ* ИЖ TBADOSS в условиях избытка анионной составляющей по отношению к катионной диспергирование образующейся TBADOSS настолько эффективно, что не происходит агрегирования ИЖ в отдельную фазу (даже при центрифугировании со скоростью 14 000 об/мин), что, возможно, связано с поверхностно-активными свойствами DOSSNa и большей гидрофильностью TBAB по сравнению с THAB. По этой причине экстракцию при избытке анионной составляющей (DOSSNa) в ИЖ TBADOSS не исследовали. Наиболее эффективно металлы экстрагируются при двукратном избытке катионной составляющей ИЖ (TBAB) по отношению к анионной (DOSSNa). Количественное извлечение достигнуто для трех металлов: Co(II), Ni(II), Zn(II), извлечение, близкое к количественному, наблюдали для Cd(II), Cu(II) и Pb(II) (94, 94, 87 % соответственно).

Результаты элементного анализа образующейся *in situ* ИЖ в условиях двукратного избытка катионной составляющей THAB показали, что образуется жидккая несмешивающаяся с водой соль состава THA(DOSS_x)(Br_{1-x}), где $x = 0.5$; при избытке TBAB – TBA(DOSS_x)(Br_{1-x}), где $x = 1$, т.е. TBADOSS. По данным элементного анализа

содержание C, N, S и H составило 66.8, 2.6, 2.9 и 12.5 мас. % для THADOSS; экспериментальные значения для соотношений составили: C/N 25.7, C/S 23.0 и N/S 0.90. Для TBADOSS содержание C, N, S и H по данным элементного анализа составило 63.9, 2.25, 5.0 и 11.8 мас. %; соотношения C/N, C/S, N/S – 28.4, 12.8 и 0.45 соответственно, что хорошо согласуется с расчетными значениями.

Получение смешанной соли THA(DOSS_x) (Br_{1-x}), по-видимому, связано с тем, что бромид тетрагексиламмония может образовывать систему жидкость–жидкость при добавлении твердой соли к воде [13]. При смешении двух солей THAB и DOSSNa происходит частичная замена бромида в выделяющемся из воды бромиде тетрагексиламмония на более гидрофобный анион – диоктилсульфосукцинат. Выделение из воды бромида тетрабутиламмония в виде отдельной гидрофобной фазы может происходить только в присутствии высоких концентраций высаливающих агентов [14], поэтому при добавлении DOSSNa в количествах, соизмеримых с количеством TBAB, выделиться из воды может только несмешивающаяся с водой ИЖ TBADOSS.

Изучение зависимости степени извлечения металлов от соотношения объемов водной и органической фаз показало, что количественная экстракция всех металлов достигается при соотношении объемов водной и органической фаз 40 : 1 и 20 : 1 (рис. 4). Объем водной фазы составлял при этом 4.0 мл, а объем органической фазы варьировали от 20 до 200 мкл. Дальнейшее уменьшение объема образующейся ИЖ приводит лишь к уменьшению степени извлечения. Для работы выбрали соотношение $V_b : V_o = 40 : 1$.

Исследование времени, необходимого для установления экстракционного равновесия

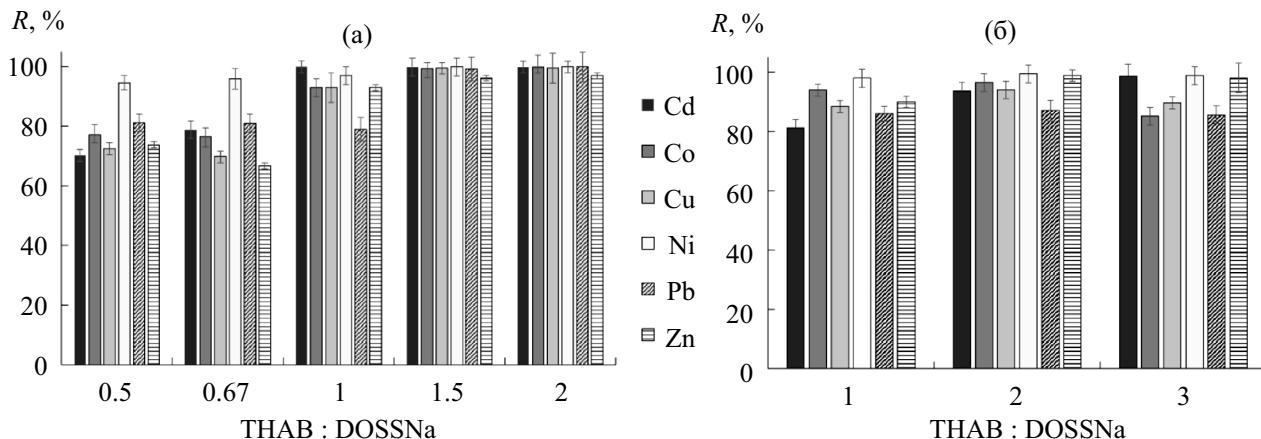


Рис. 3. Зависимость степени извлечения 200 мкг/л металлов в образующиеся *in situ* (а) THADOSS и (б) TBADOSS в присутствии 1×10^{-3} М ПАР от соотношения концентраций THAB : DOSSNa и TBAB : DOSSNa. $V_b : V_o = 40:1$, $c_{\text{ПАР}} = 1 \times 10^{-3}$ М, pH 4.9.

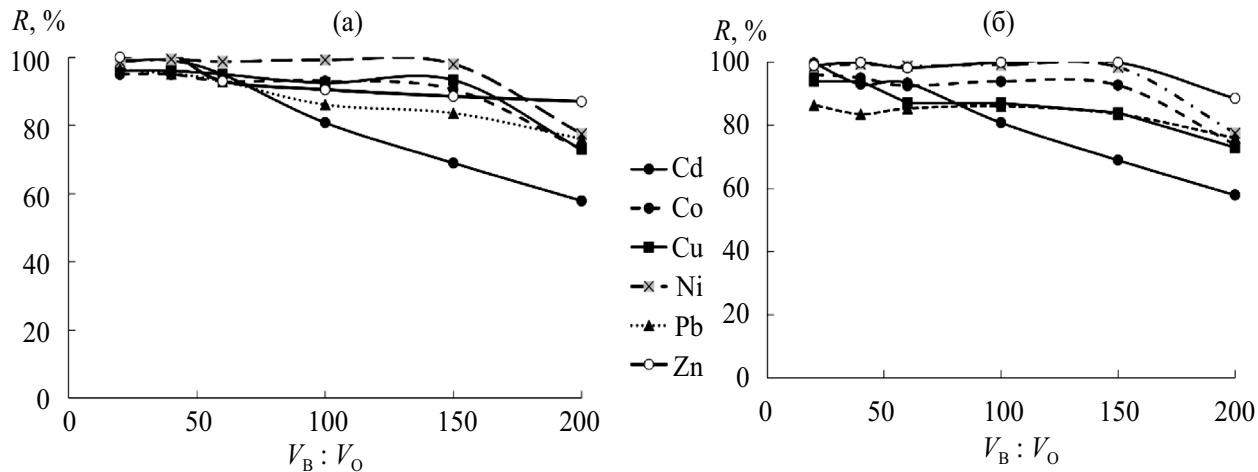


Рис. 4. Зависимость степени извлечения 200 мкг/л металлов в образующиеся *in situ* (а) THADOSS и (б) TBADOSS в присутствии 1×10^{-3} М ПАР от соотношения объемов водной и органической фаз. рН 4.9, THAB : DOSSNa = 2 : 1.

при групповом извлечении металлов в образующиеся *in situ* THADOSS и TBADOSS, показало, что экстракционное равновесие достигается менее чем за 1 мин. При двукратном избытке бромида тетралкиламмония по отношению к DOSSNa центрифугирование в течение 3 мин при 6000 об/мин достаточно для разделения фаз.

Таким образом, ионы Cd(II), Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) экстрагируются в образующиеся *in situ* ИЖ THADOSS и TBADOSS в присутствии 1×10^{-3} М ПАР при смешении в водном растворе солей – поставщиков катиона и аниона, составляющих ионную жидкость. Количественная экстракция ионов металлов в THADOSS, образующийся *in situ* (рН 4.9, $V_B : V_O = 40 : 1$) может быть использована для группового концентрирования ионов металлов из водных растворов. Ионная жидкость THADOSS обладает более низкой растворимостью в воде по сравнению с TBADOSS, что позволяет избежать потерь ИЖ за счет частичной растворимости в воде.

Определение металлов методом атомно-эмисионной спектрометрии с микроволновой плазмой после экстракционного концентрирования. Выбранные условия экстракционного концентрирования ионов металлов в образующуюся *in situ* ИЖ THADOSS использовали для их определения методом АЭС-МП. Экстракцию ионов металлов проводили из водных растворов объемом 8.0 мл в присутствии 1×10^{-3} М ПАР при рН 4.9. Суммарная концентрация исходных солей THAB и DOSSNa для получения THADOSS составила 0.095 М при молярном соотношении THAB : DOSSNa = 2 : 1. В этих условиях объем отделяющейся органической фазы составил 200 ± 50 мкл.

Высокая вязкость экстракта не позволяла напрямую вводить его в плазму спектрометра. Для снижения вязкости экстракт разбавляли органическим растворителем подобно приему, предложенному в работах [13, 23], позволяющему проводить определение методами АЭС-ИСП и АЭС-МП непосредственно в экстракте. Применение органического растворителя, как и переход от водной к органической матрице, как правило, снижает чувствительность определения элементов. Это связано с изменением физических свойств образца, таких как вязкость, плотность, поверхностное натяжение, влияющих на эффективность его подачи в плазму и испарение. Гораздо большее влияние на интенсивность линий оказывает введение углерода в плазму, оно также может стать причиной повреждения горелки вследствие ее загрязнения или перегрева. Тем не менее распыление и испарение пробы с добавкой органического разбавителя может быть более эффективным по сравнению с водными растворами. При выборе растворителя определяющим фактором является летучесть и вязкость подаваемой пробы. Показано, что введение в спектрометр смесей экстрагента и разбавителя при объемных соотношениях не более чем 1 : 3 не влияет на температуру плазмы, а использование летучих разбавителей приводит к более интенсивным сигналам [24].

В качестве разбавителя использовали изопропанол: к 75 мкл экстракта добавляли 300 мкл изопропанола. Такое количество органического растворителя выбрали для получения объема пробы, достаточного для ввода в спектрометр. Поскольку регистрация эмиссионного сигнала в АЭС-МП происходит последовательно, для определения всех элементов требовалось не менее 350 мкл разбавленного экстракта.

Для распыления пробы использовали инертный полимерный небуляйзер One Neb, обеспечивающий более эффективное распыление за счет образования мелкодисперсного аэрозоля с узким распределением капель по размерам и позволяющий сократить расход пробы по сравнению со стеклянным небуляйзером. Высокая эффективность распыления в этом случае достигается и при низких скоростях подачи пробы, используемых для введения неводных растворов. Низкую скорость подачи образца 7 об/мин выбрали в целях минимизации расхода пробы, а также для снижения загрязнения атомизатора (горелки) продуктами сгорания/разложения матрицы. Для всех элементов максимальную интенсивность линий наблюдали при расходе газа в распылителе 0.4 л/мин. Умеренный расход газа в распылителе (<0.5 л/мин) рекомендован для снижения матричных эффектов [25]. Кроме того, для устранения выбросов углерода и сажи, накапливающихся на горелке, использовали внешний модуль регулировки расхода газа (EGCM) для непрерывной подачи воздуха в плазму. Минимально возможный расход воздуха оказался достаточным для предотвращения осаждения продуктов горения/разложения в горелке и получения надежного и стабильного сигнала при определении элементов в разбавленных экстрактах. Длины волн эмиссионных линий элементов выбирали исходя из следующих условий: наименьшее влияние фонового сигнала от органической матрицы, максимальная удаленность от эмиссионных линий железа, максимальная интенсивность и близкая к гауссовой распределению форма (табл. 1).

В табл. 2 представлены метрологические характеристики определения металлов в экстракте методом АЭС-МП. Пределы обнаружения рассчитывали как отношение $3s/S$ для 20 измерений холостых образцов, где s – стандартное отклонение, S – наклон градиуровочной зависимости. Холостым образцом являлся

экстракт, разбавленный изопропанолом, полученный из пробы, содержащей до проведения экстракции все компоненты системы, кроме определяемых металлов. Рассчитанные пределы обнаружения для Co, Cu, Ni, Pb сопоставимы с пределами обнаружения этих элементов, достигаемыми в методах ПААС и АЭС-МП при прямом определении в легких матрицах [15, 26]; для Cd и Zn расчетные пределы обнаружения уступают в 3–20 раз. Повышение пределов обнаружения элементов в присутствии значительного количества неорганических кислот, солей или органических веществ может быть связано с появлением эмиссионных полос молекулярных ионов. Кроме того, существует ряд элементов (Zn, Pb и др.), пределы обнаружения которых даже при определении в сравнительно легких матрицах достаточно высоки. Так, для свинца предел обнаружения в деионизованной воде составляет 4.4 мкг/л [16], в растворе азотной кислоты – 10 мкг/л, а в микроэмulsionи керосина с пропанолом – 60 мкг/л [27]. При использовании источников плазмы с азотом предел обнаружения цинка всегда относительно высок ввиду наложения полос NO и аналитической линии Zn 213.837 нм [28]. Для всех элементов пределы обнаружения после экстракционного концентрирования в образующуюся *in situ* ИЖ THADOSS оказались ниже, чем при прямом определении этих элементов методом АЭС-МП в морской воде [13]. Оптимизация инструментальных параметров прибора (давление в распылительной камере, время стабилизации пробы в плазме, варьирование количества подаваемой пробы, положение просмотра) и подбор разбавителя могут способствовать снижению пределов обнаружения [13]. Правильность и воспроизводимость предложенного подхода подтверждены методом введенено–найдено путем анализа искусственной морской воды с минерализацией 33 г/л [21] (табл. 2).

Таблица 2. Аналитические характеристики определения металлов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой после экстракции^a в THADOSS

Элемент	Диапазон определяемых содержаний, мкг/л	c_{\min} , мкг/л	Введено, мкг/л	Найдено ^b , мкг/л	s_r , %
Cd	10–200	3	50	47 ± 4	8
Co	15–200	5	50	47 ± 1	2
Cu	7–200	2	50	51 ± 3	7
Ni	15–150	5	50	50 ± 3	6
Pb	40–150	12	50	48 ± 3	8
Zn	75–150	25	50	50 ± 4	8

^aУсловия экстракции: pH 4.9, $c_{\text{ПАП}} = 1 \times 10^{-3}$ М, THAB : DOSSNa = 2 : 1, $V_o : V_b = 1 : 40$; ^bискусственная морская вода (минерализация 33 г/л [21]; $n = 3$, $P = 0.95$).

* * *

Таким образом, продемонстрирована возможность многоэлементного определения ионов металлов методом АЭС-МП после экстракции в ИЖ. Предварительное экстракционное концентрирование позволило снизить влияние матричных компонентов, пределы обнаружения исследованных металлов по сравнению с определением в морской воде и расширить возможности метода АЭС-МП для анализа растворов с высокой засоленностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Статья подготовлена в рамках проекта “Проект “Чистая вода” как важнейшая составляющая сотрудничества РФ со странами Глобального Юга: социально-экономическое и технологическое измерения” по гранту Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (Соглашение № 075-15-2024-546).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова С.В., Самарина Т.О., Плетнев И.В. Ионные жидкости в экстракции / Ионные жидкости: теория и практика / Под ред. Цивадзе А.Ю., Колкера А.М. Иваново: АО “Ивановский издательский дом”, 2019. С. 460.
2. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Шаров А.В., Золотов Ю.А. Экстракционные растворители нового поколения: от ионных жидкостей и двухфазных водных систем к легкоплавким комбинированным растворителям // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 9. С. 1109. (Pletnev I.V., Smirnova S.V., Sharov A.V., Zolotov Yu. A. Next-generation extraction solvents: From ionic liquids to aqueous biphasic systems to low-melting combined solvents // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 9. P. 1109.)
3. Nishi N., Kawakami T., Shigematsu F., Yamamoto M., Kakiuchi T. Fluorine-free and hydrophobic room-temperature ionic liquids, tetraalkylammonium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinates, and their ionic liquid–water two-phase properties // Green Chem. 2006. V. 8. № 4. P. 349.
4. Brown P., Butts C., Dyer R., Eastoe J., Grillo I., Guitard F., Rogers R., Heenan R. Anionic surfactants and surfactant ionic liquids with quaternary ammonium counterions // Langmuir. 2011. V. 27. № 8. P. 4563.
5. Туранов А.Н., Карадашев В.К., Бурмий Ж.П., Яреквич А.Н. Влияние ионных жидкостей на основе диалкилсульфосукцинат-анионов на экстракцию лантанидов(III), урана(VI) и тория(VI) дифенил(дибутилкарбамоилметил)fosфиноксидом из азотнокислых растворов // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 3. С. 470. (Turanov A.N., Karandashev V. K., Burmii Zh. P., Yarkevich A. N. Effect of Dialkylsulfosuccinate-based ionic liquids on the extraction of lanthanides(III), uranium(VI), and thorium(IV) with diphenyl(dibutylcarbamoylmethyl)phosphine oxide from nitric acid solutions // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 3. P. 418.)
6. Depuydt D., Dehaen W., Binnemans K. Docusate ionic liquids: Effect of cation on water solubility and solvent extraction behavior // ChemPlusChem. 2017. V. 82. № 3. P. 458.
7. Smirnova S.V., Mikheev I.V., Apyari V.V. Aqueous two-phase system based on benzethonium chloride and sodium dihexyl sulfosuccinate for extraction and ICP-OES determination of heavy metals // Talanta. 2024. V. 269. Article 125504.
8. Eastoe J., Eastoe J., Fragneto G., Robinson B.H., Towey T.F., Heenan R.K., Leng F.J. Variation of surfactant counterion and its effect on the structure and properties of aerosol-OT-based water-in-oil microemulsions // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. № 3. P. 461.
9. Смирнова С.В., Самарина Т.О., Ильин Д.В., Плетнев И.В., Золотов Ю.А. Метод возникающего растворителя: экстракция ионов металлов из водных растворов в образующуюся *in situ* ионную жидкость // Доклады АН. 2016. V. 469. P. 691. (Smirnova S.V., Samarina T.O., Ilin D.V., Pletnev I.V., Zolotov Yu. A. The method of appearing solvent: Extraction of metal ions from aqueous solutions into *in situ* forming ionic liquid // Dokl. Chem. 2016. V. 469. P. 238.)
10. Tchounwou B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J. Heavy metal toxicity and the environment / Molecular, Clinical and Environmental Toxicology / Ed. Luch A. Basel: Springer, 2012. P. 133.
11. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13.12.2016 № 552.
12. Bacon J.R., Butler O.T., Cairns W.R. L., Cavoura O., Cook J.M., Davidson C.M. Mertz-Kraus R. Atomic spectrometry update – A review of advances in environmental analysis // J. Anal. At. Spectrom. 2024. V. 39. P. 11.
13. Smirnova S.V., Samarina T.O., Ilin D.V., Pletnev I.V. Multielement determination of trace heavy metals in water by microwave-induced plasma atomic emission spectrometry after extraction in unconventional single-salt aqueous biphasic system // Anal. Chem. 2018. V. 90. № 10. P. 6323.

14. Smirnova S.V., Ilin D.V., Pletnev I.V. Extraction and icp-oes determination of heavy metals using tetrabutylammonium bromide aqueous biphasic system and oleophilic collector // *Talanta*. 2020. V. 221. № 1. Article 12148.
15. Balaram V. Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications – A critical review // *Microchem. J.* 2020. V. 159. Article 105483.
16. Башилов А.В., Рогова О.Б. Атомно-эмиссионная спектроскопия микроволновой плазмы: новый метод элементного анализа // Аналитика. 2013. № 12. С. 48.
17. Полякова Е.В., Номероцкая Ю.Н., Сапрыкин А.И. Влияние матричного элемента и кислоты на аналитические сигналы в атомно-эмиссионной спектрометрии с азотной микроволновой плазмой // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 333. (Polyakova E.V., Nomerotskaya Yu. N., Saprykin A.I. Effect of matrix element and acid on analytical signals in nitrogen microwave-plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. P. 474.)
18. Donati G.L., Amais R.S., Schiavo D., Nóbrega J.A. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2013. V. 28. № 5. P. 755.
19. Goncalves D.A., McSweeney T., Santos M.C., Jones B.T., Donati G.L. Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 2016. V. 909. P. 24.
20. Васильева М.А., Полякова Е.В. Определение щелочных и щелочноземельных металлов в водах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой с добавлением стабилизирующего элемента // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 12. С. 1065. (Vasil'eva M.A., Polyakova E.V. Determination of alkali and alkaline-earth metals in water by microwave plasma atomic emission spectrometry with the addition of a stabilizing element // *J. Anal. Chem.* 2022. V. 77. P. 1526.)
21. ГОСТ Р 53886-2010 (ИСО 14669:1999). Вода. Методы определения токсичности по выживаемости морских ракообразных. М.:Стандартинформ, 2012. 31 с.
22. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. Молекулярная абсорбционная спектроскопия комплексов 4-(2-пиридиазо)резорцина как альтернатива атомно-абсорбционной спектроскопии // Вестн. Моск. ун-та. Сер 2. Химия. 1992. Т. 33. № 6. С. 570. (Ivanov A.V., Figurovska-ya V.N., Ivanov V.M. Molecular absorption-spectroscopy of 4-(2-pyridylazo) resorcinol complexes as an alternative to atomic-absorption spectroscopy // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 1992. V. 33. P. 570.)
23. Ranjbar L., Yamini Y., Saleh A., Seidi S., Faraji M. Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction combined with ICP-OES for the determination of trace quantities of cobalt, copper, manganese, nickel and zinc in environmental water samples // *Microchim. Acta*. 2012. V. 177. № 1–2. P. 119.
24. Martínez D., Torregrosa D., Grindlay G., Gras L., Mora J. Coupling dispersive liquid-liquid microextraction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: An oxymoron? // *Talanta*. 2018. V. 176. P. 374.
25. Pelipasov O.V., Polyakova E.V. Matrix effects in atmospheric pressure nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. V. 35. № 7. P. 1389.
26. Hammer M. A Magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2008. V. 63. P. 456.
27. Donati G.L., Amais R.S., Schiavo D., Nóbrega J.A. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2013. V. 28. № 5. P. 755.
28. Пелипасов О.В., Путымаков А.Н., Чернов К.Н., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О., Боровиков В.М. Спектрометр с источником микроволновой плазмы для одновременного многоэлементного атомно-эмиссионного анализа растворов // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. С. 108. (Pelipasov O.V., Put'makov A.N., Chernov K.N., Burumov I.D., Sel'yunin D.O., Borovikov V.M. Microwave plasma spectrometer for simultaneous multielement atomic-emission analysis of solutions // *Ind. Lab. Diagn. Mater.* 2017. V. 83. P. 108.)

EXTRACTION OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS INTO THE *IN SITU* FORMED IONIC LIQUIDS WITH SUBSEQUENT DETERMINATION BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH MICROWAVE PLASMA

S. V. Smirnova^a *, D. V. Ilin^a

^a*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*E-mail: sv_v_smirnova@mail.ru

Abstract. Ionic liquids based on quaternary ammonium cations – tetrahexylammonium dioctyl sulfosuccinates (THADOSS) and tetrabutylammonium are obtained *in situ* by mixing salts in an aqueous solution – suppliers of the cation and anion, constituting the ionic liquid, and studied for the extraction of heavy metal ions from aqueous solutions. Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) ions are quantitatively extracted in the presence of 4-(2-pyridylazo)resorcinol (1×10^{-3} M) into the *in situ* formed THADOSS at pH 4.9 in 1 min. The possibility of determining metals by microwave plasma atomic emission spectrometry after extraction into ionic liquids is demonstrated; the detection limits are from 2 to 25 $\mu\text{g/L}$.

Keywords: metal ion extraction, ionic liquids, microwave plasma atomic emission spectrometry.

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИМЕДРОЛА В ВИДЕ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ С АНИОННЫМИ АЗОКРАСИТЕЛЯМИ

© 2025 г. М. М. Османова^{a,*}, Т. И. Тихомирова^b, Х. А. Мирзаева^a

^aДагестанский государственный университет, химический факультет
ул. М. Гаджиева, 43а, Махачкала, 362000 Россия, Республика Дагестан

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*E-mail: mrs.osmanova@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.08.2024 г.

После доработки 16.09.2024 г.

Принята к публикации 18.09.2024 г.

Изучена сорбция ионных ассоциатов кислотных азокрасителей – сульфоназо и конго красного с димедролом на пенополиуретане в зависимости от pH, времени контакта фаз, соотношения компонентов. Разработан способ определения димедрола в лекарственных препаратах, основанный на его сорбции в виде ионных ассоциатов с красителями и последующем детектировании на поверхности сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения.

Ключевые слова: спектроскопия диффузного отражения, ионные ассоциаты, пенополиуретан, азокрасители, сорбция, димедрол.

DOI: 10.31857/S0044450225010043 EDN: aailhr

Значительный рост производства и потребления лекарственных средств требует особого контроля качества и определения их содержания в различных биологических жидкостях, сточных водах фармацевтических предприятий и других объектах.

Димедрол (β -диметиламиноэтилового эфира бензидрола гидрохлорид, ДМ) достаточно широко используется в медицине в качестве противогистаминного, местноанестезирующего и спазмолитического средства. Для определения димедрола используют хроматографические [1–15], электрохимические [16], спектрофотометрические методы [17–19], многие из которых требуют применения сложной аппаратуры и занимают длительное время.

Известен простой и экспрессный экстракционно-спектрофотометрический способ определения димедрола в виде ионного ассоциата с азокрасителями [20]. Однако жидкостная экстракция уступает сорбции – более технологичному способу разделения и концентрирования, не требующему применения токсичных органических растворителей.

Представляет интерес изучение возможности определения димедрола в виде ионного ассоциата с азокрасителями методом спектроскопии диффузного отражения после извлечения на сорбент. В качестве сорбента выбрали пенополиуретан, широко использующийся для сорбции различных органических и неорганических соединений, в том числе и ионных ассоциатов [21–23].

Цель работы состояла в изучении образования и сорбции ионных ассоциатов кислотных азокрасителей сульфоназо (СФН) и конго красного (Кк) с димедролом на пенополиуретане (ППУ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. Использовали водные растворы красителей – сульфоназо ч. д. а (Ленреактив, Россия), конго красного ч. д. а (Ленреактив, Россия) и органического основания димедрола фармакопейной чистоты. Кислотность растворов контролировали pH-метром-ионометром Эксперт-001 (Эконикс-Эксперт, Россия).

Сорбент пенополиуретан на основе простых эфиров использовали в виде таблеток толщиной 1 см, диаметром 2 см и массой 0,04–0,05 г, которые получали при помощи металлического пробойника из промышленного листа полимера. Для перемешивания раствора с сорбентом использовали перемешивающее устройство LS-220. Диффузное отражение сорбатов измеряли с помощью UV-3600 (Shimadzu, Япония) с приставкой диффузного отражения. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Specord 210 Plus (Analytik Jena, Германия).

Методика эксперимента. В мерные колбы емк. 25 мл вносили растворы красителя и димедрола, соляной кислоты или гидроксида натрия для создания необходимого значения pH растворов и переносили в стеклянные склянки, куда помещали таблетку ППУ. Для обеспечения проникновения раствора в объем сорбента его прижимали резиновым поршнем. Растворы встряхивали в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия. Таблетки вынимали, помещали между листами фильтровальной бумаги и высушивали для дальнейшего анализа методом спектроскопии диффузного отражения. Распределение контролировали путем определения равновесной концентрации красителя в водной фазе спектрофотометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основе фотометрического способа определения димедрола лежит различие в условиях извлечения красителя и его ионного ассоциата с димедролом в гетерогенных системах в зависимости от pH раствора.

Зависимость сорбции красителей и их ионных ассоциатов с димедролом от кислотности

раствора. В качестве реагентов-азокрасителей для образования ионных ассоциатов с димедролом использовали СФН и Кк, которые отличаются наличием в их молекулах нескольких ионизирующихся заместителей, в том числе сульфогрупп, способных обеспечивать растворимость соединений в воде. Сульфоназо и конго красный представляют собой восьмiosновную и двухосновную кислоты соответственно, которые в зависимости от pH могут находиться в растворе в различных ионизированных формах, поэтому кислотность водной фазы может существенно влиять на их сорбцию на пенополиуретане. Диаграммы распределения форм азокрасителей, рассчитанные с помощью программы ACD Labs, приведены на рис. 1.

Изучали зависимость эффективности извлечения красителей от pH раствора на ППУ в статическом режиме (рис. 2). Как видно, степень излечения СФН на ППУ максимальна в сильнокислой области, поскольку сорбция этого красителя может происходить за счет электростатического взаимодействия анионных частиц с протонированными в кислой среде основными группами ППУ. Уменьшение степени извлечения СФН при увеличении pH раствора связано с уменьшением степени протонирования азотсодержащих групп ППУ. Максимальное извлечение Кк наблюдается в области pH 2–5, вероятно, в этом случае сорбция красителя осуществляется как за счет электростатических, так и гидрофобных взаимодействий с поверхностью сорбента, поскольку фактор гидрофобности Кк (табл. 1) намного превышает фактор гидрофобности СФН. В области pH < 2 наблюдается появление третьей фазы, что связано с высокой гидрофобностью молекулярной формы Кк, которая преобладает согласно диаграмме распределения форм красителя в кислых средах.

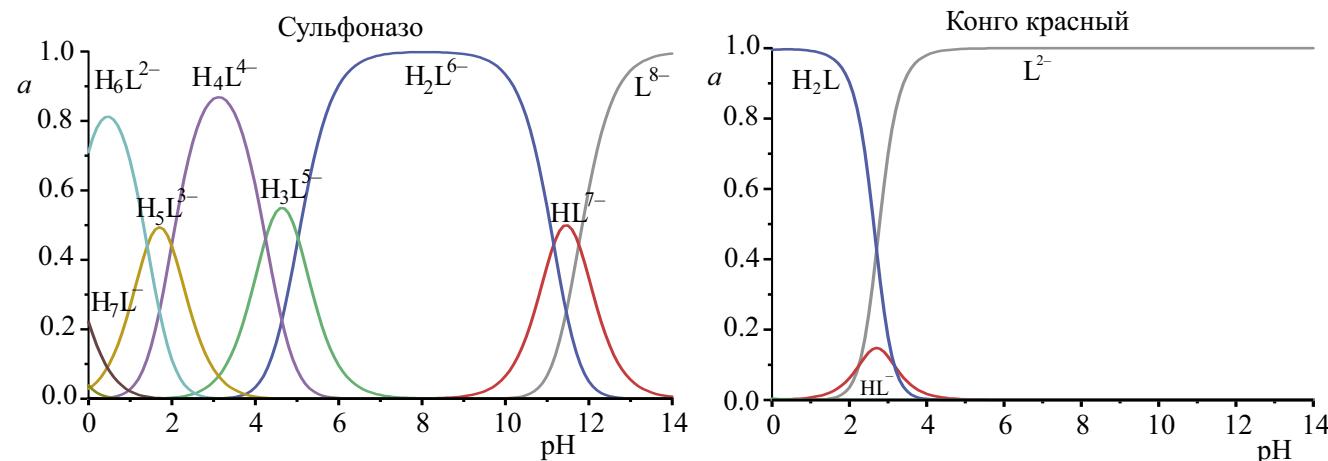


Рис. 1. Диаграммы распределения форм азокрасителей (a – доля ионизированной формы красителя).

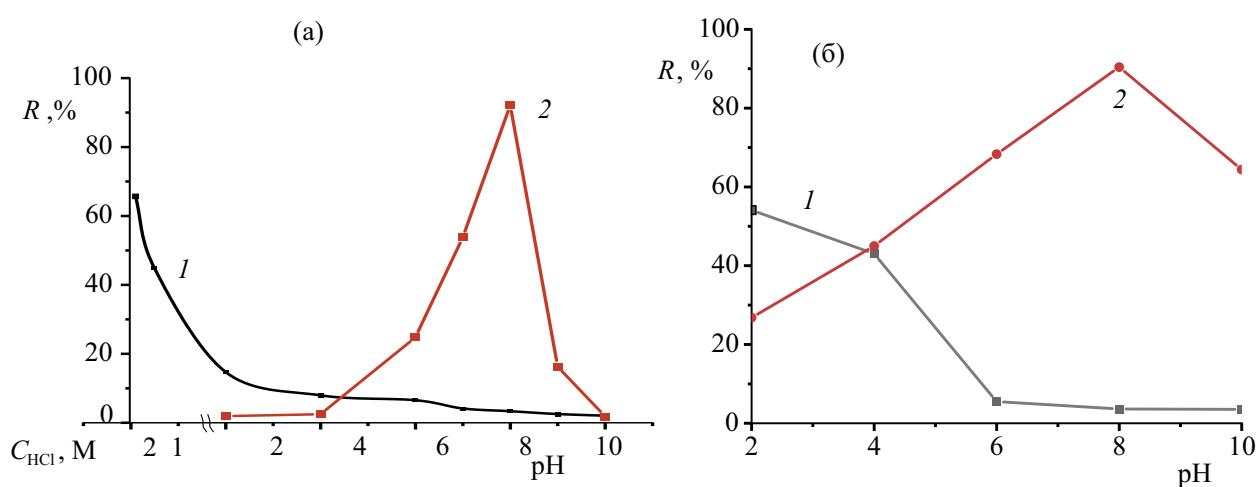


Рис. 2. Влияние кислотности водной фазы на сорбцию: (а) сульфоназо (1) и сульфоназо в присутствии димедрола (2), $c_{\text{СФН}} = 0.6 \times 10^{-4}$ М, $c_{\text{ДМ}} = 13.7 \times 10^{-4}$ М; (б) конго красного (1) и конго красного в присутствии димедрола (2), $c_{\text{КК}} = 0.16 \times 10^{-4}$ М, $c_{\text{ДМ}} = 5.48 \times 10^{-5}$ М.

Таблица 1. Структурные формулы и значения фактора гидрофобности $\log P$ (в системе октанол–вода) для анионных азокрасителей и димедрола

Название вещества	Структурная формула	$\log P^*$
Сульфоназо		-5.83 ± 1.75
Конго красный		4.22 ± 0.52
Димедрол		3.66 ± 0.37

*Рассчитаны с помощью программы ACD Labs.

Характер сорбции красителей в присутствии ДМ резко изменяется, что может быть обусловлено образованием ионных ассоциатов, на извлечение которых большое влияние оказывает гидрофобность соединений, входящих в их состав [24].

Димедрол обладает свойствами основания ($pK_a = 8.76$), обусловленными наличием третичного атома азота. В связи с этим возможно образование устойчивых гидрофобных ассоциатов с анионными формами СФН и Кк. Структурные формулы молекул и значения факторов гидрофобности азокрасителей и димедрола приведены в табл. 1.

Для образования и извлечения ионных ассоциатов, а также для исключения сорбции чистых азокрасителей необходимо создать в растворе соответствующую кислотность, обеспечивающую

образование реакционноспособной формы азокрасителя и реакционноспособного по отношению к нему катиона основания.

В качестве оптимального уровня кислотности раствора для извлечения ионных ассоциатов СФН–ДМ и Кк–ДМ выбрали значение pH 8 (рис. 2), при котором азокрасители практически не извлекаются (степень извлечения чистого азокрасителя составляет не более 4%).

Спектральные характеристики. Установили, что максимумы светопоглощения азокрасителей СФН и Кк лежат при 560 и 500 нм, при введении ДМ максимумы в спектрах поглощения практически не смещаются и находятся при 570 и 500 нм. Минимумы светоотражения в спектрах диффузного отражения СФН и Кк находятся при 560 и 510 нм, а при введении ДМ – при 570 и 520 нм соответственно. Отсутствие

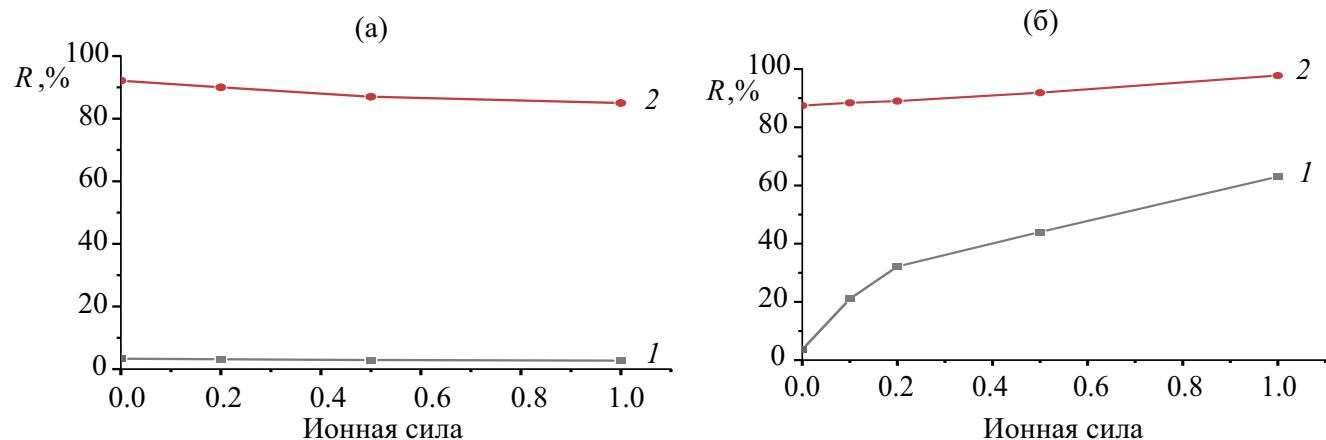


Рис. 3. Зависимость степени сорбции от ионной силы раствора (а) сульфоназо (1) и ионного ассоциата СФН–ДМ (2), pH 8, $V = 25$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 0.040 \pm 0.001$ г; (б) конго красного (1) и ионного ассоциата Кк–ДМ (2), pH 8, $V = 25$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 0.040 \pm 0.001$ г.

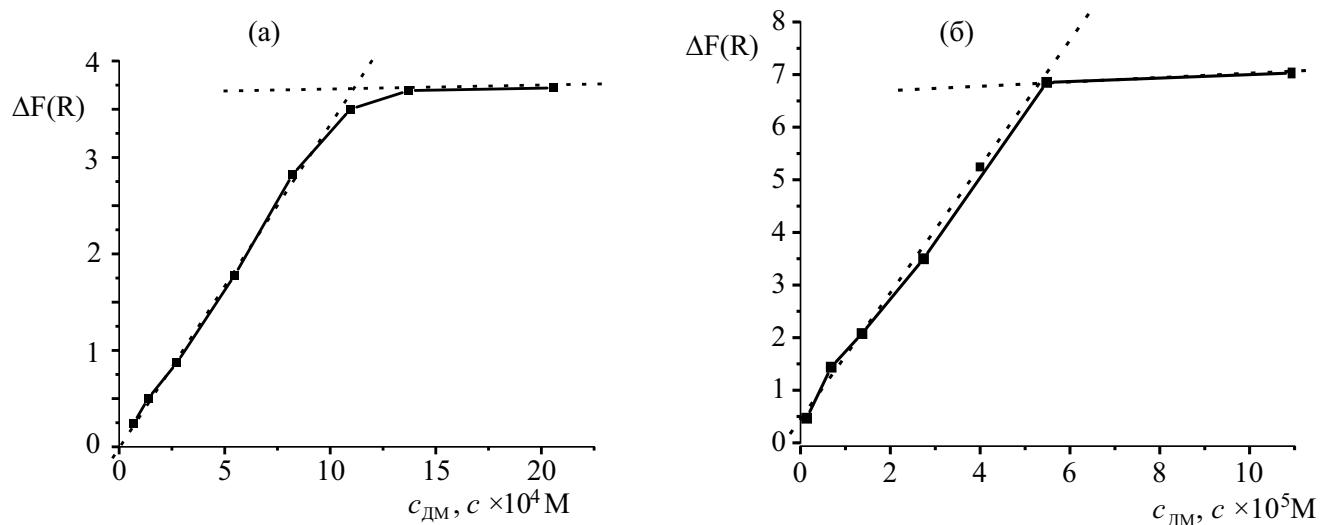


Рис. 4. Зависимость функции Гуревича–Кубелки–Мунка окрашенных тест-форм от концентрации димедрола. (а) ППУ[СФН–ДМ], $c_{\text{СФН}} = 0.6 \times 10^{-4}$ М, $\lambda = 570$ нм; (б) ППУ[Кк–ДМ], $c_{\text{Кк}} = 0.16 \times 10^{-4}$ М, $\lambda = 520$ нм.

спектроскопических эффектов в спектрах поглощения связано с образованием ионных ассоциатов по сульфогруппе азокрасителей, имеющей изолированную π -систему.

Время установления сорбционного равновесия. Определили, что для установления равновесия в случае Кк достаточно 30 мин, в то время как для ассоциата с СФН – 60 мин.

Влияние ионной силы. Изучили влияние ионной силы раствора на извлечение азокрасителей и их ионных ассоциатов с ДМ при увеличении концентрации хлорида натрия от 0 до 1 М. Как видно из рис. 3а, степень извлечения азокрасителя СФН практически не зависит от ионной силы раствора, а его ионного ассоциата с ДМ – уменьшается незначительно.

В случае Кк (рис. 3б) степень извлечения ионного ассоциата Кк–ДМ увеличивается на 10% при увеличении концентрации хлорида натрия от 0 до 1 М, что может быть связано с “солевым эффектом” – влиянием электролита на растворимость соединения. В еще большей степени ионная сила раствора влияет на сорбцию самого красителя, степень извлечения которого увеличивается от 4 до 60%. Таким образом, сорбция менее гидрофобного красителя СФН и его ионного ассоциата с ДМ более устойчива к изменению ионной силы раствора, в отличие от Кк.

Зависимость полноты образования ионных ассоциатов от концентрации димедрола. Интенсивность окраски ионных ассоциатов красителей с ДМ обусловлена спектральными характеристиками красителей, концентрации которых выбирали таким образом, чтобы величина аналитического сигнала находилась в рабочем диапазоне используемой аппаратуры для последующего детектирования как методом спектрофотометрии, так и методом спектроскопии диффузного отражения. На рис. 4а представлена зависимость функции F красителя СФН, полученная при проведении сорбции красителя в присутствии различной концентрации ДМ при pH 8. Как видно из рисунка, в области концентрации от 0.68×10^{-4} М до 10.96×10^{-4} М зависимость аналитического сигнала от концентрации ДМ линейна, точка перегиба кривой насыщения соответствует соотношению концентрации реагентов СФН : ДМ = 1 : 18.

Аналогичную зависимость построили для азокрасителя Кк (рис. 4б). Установили, что в этом случае точка перегиба кривой насыщения наблюдается при соотношении компонентов Кк : ДМ = 1 : 3.4, а в области концентрации от 0.137×10^{-5} до 5.48×10^{-5} М зависимость аналитического сигнала от концентрации ДМ линейна.

С учетом значения pK_a (ДМ) = 8.76 можно считать, что при pH 8 не весь димедрол находится в протонированной форме, способной

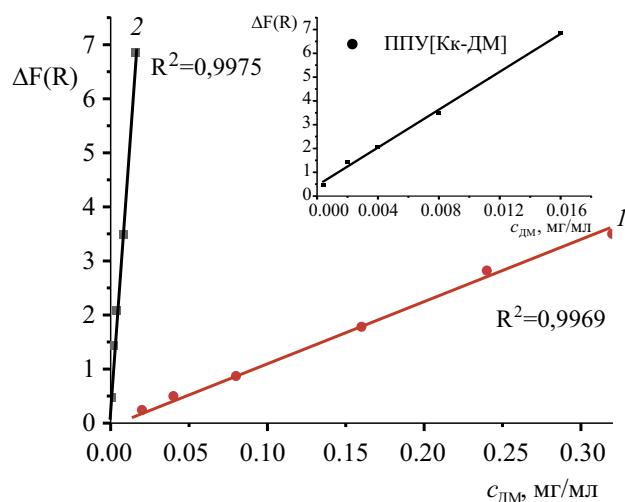


Рис. 5. Градуировочные графики зависимости функции F от концентрации димедрола в растворе при определении в виде ионных ассоциатов с сульфоназо (1) ($c_{SFN} = 0.6 \times 10^{-4}$ М, $\lambda = 570$ нм) и конго красным (2) ($c_{Kk} = 0.16 \times 10^{-4}$ М, $\lambda = 520$ нм).

образовывать ионный ассоциат. По этой причине для оценки стехиометрии взаимодействия правильнее использовать соотношение краситель : протонированный ДМ. На основании значения pK_a (ДМ) рассчитали соотношение краситель : протонированный ДМ; оно составило 1 : 2.8 для Кк и 1 : 15 для СФН. Исходя из строения красителя Кк, имеющего в своей структуре две сульфогруппы, можно сделать вывод об образовании прочного ассоциата красителя с ДМ, для образования которого достаточно трехкратного избытка ДМ. В случае СФН – восьмикратной кислоты необходим практически пятнадцатикратный избыток ДМ.

В выбранных условиях построили градуировочные графики зависимости функции F от концентрации ДМ в растворе (рис. 5). В ряд мерных колб емк. 25 мл вносили 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 мл раствора ДМ с концентрацией 1 мг/мл и по 10 мл 1×10^{-4} М раствора СФН, или 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 мл раствора ДМ с концентрацией 0.1 мг/мл и по 4 мл раствора 1×10^{-4} М Кк, устанавливали оптимальное значение pH раствора, равное 8, и доводили до метки дистиллированной водой. Затем полученные растворы переносили в баночки для встряхивания, куда помещали подготовленные таблетки ППУ и встряхивали на перемешивающем устройстве в течение часа.

Оценили аналитические характеристики определения димедрола методом спектроскопии диффузного отражения. Метрологические характеристики разработанных методик представлены в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии природы

Таблица 2. Характеристики уравнений линейной регрессии для определения димедрола сорбционно-спектроскопическим методом с помощью сульфоназо ($c_{\text{СФН}} = 0.6 \times 10^{-4} \text{ М}$, $\lambda = 570$) и конго красного ($c_{\text{Кк}} = 0.16 \times 10^{-4} \text{ М}$, $\lambda = 520 \text{ нм}$) на пенополиуретане ($m_{\text{сорбента}} = 0.04 \pm 0.01 \text{ г}$, $V = 25.0 \text{ мл}$)

Ионный ассоциат	Уравнения градуировочных графиков $\Delta F = bc + a$; $c, \text{ мг/мл}$	Коэффициент корреляции	Область линейности, мг/мл	Предел обнаружения, $c_{\text{min}}, \text{ мкг/мл}$
СФН–ДМ (рН 8)	$y = 11.08x - 0.030$	$r = 0.9985$	0.02–0.32	0.623
Кк–ДМ (рН 8)	$y = 398.14x + 0.445$	$r = 0.9984$	0.0004–0.016	0.017

Таблица 3. Результаты определения димедрола в лекарственных формах ($n = 5$, $P = 0.95$)

Содержание димедрола по данным производителя	Система	Метрологические характеристики	
		$X_{\text{cp}} \pm \Delta$	s_r
Таблетки “Димедрол” (ОАО “Биосинтез”, Россия)*			
0.050 г	Кк–ДМ	0.049 ± 0.002	0.033
	СФН–ДМ	0.050 ± 0.002	0.033
Раствор димедрола 1%-ный (ОАО “Дальхимфарм, Россия)**			
0.010 г/1 мл	Кк–ДМ	0.0098 ± 0.0011	0.012
	СФН–ДМ	0.0099 ± 0.0012	0.012

*Вспомогательные вещества: лактозы моногидрат (сахар молочный) – 0.075 г, крахмал картофельный – 0.0205 г, тальк – 0.003 г, кальция стеарат – 0.0015 г.

**Вспомогательные вещества: вода для инъекций, соответствует ФС.2.2.0019.18.

красителя на свойства ионных ассоциатов и условия проведения анализа. Коэффициент чувствительности градуировочной зависимости в случае Кк в 36 раз больше, а предел обнаружения на порядок ниже по сравнению с использованием СФН.

Определение димедрола в лекарственных препаратах. Разработанный способ применили для определения ДМ в некоторых лекарственных препаратах (табл. 3). Для определения ДМ в таблетках их растирали, взвешивали и растворяли в 30 мл дистиллированной воды. Для отделения формообразующих малорастворимых включений (тальк, крахмал, стеарат кальция) раствор фильтровали в мерную колбу емк. 50 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Из полученного фильтрата отбирали аликвотную часть и анализировали по методике построения градуировочных графиков для ассоциатов СФН–ДМ и Кк–ДМ.

Предварительно установили, что удаление крахмала и стеарата кальция – формообразующих малорастворимых включений – с помощью фильтрования, а также наличие моногидрата лактозы при соотношении 1 : 2 не влияют на определение ДМ.

Для определения ДМ в растворе для инъекций содержимое ампулы (1 мл) переносили в колбу емк. 50 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Затем отбирали аликвоту полученного раствора и анализировали по методике построения градуировочных графиков для ионных ассоциатов СФН–ДМ и Кк–ДМ.

Как видно из табл. 3, предлагаемые методики определения ДМ в лекарственных препаратах характеризуются хорошей воспроизводимостью и правильностью результатов: полученные данные сопоставимы с данными производителя. Методики пригодны для аналитических целей и могут быть рекомендованы для оценки качества таблеток и раствора для инъекций на основе димедрола.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Дагестанского государственного университета и Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Удалов А.В., Таращук Е.Ю. Применение микроколоночной градиентной высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения димедрола в моче при комбинированных отравлениях // Судебно-медицинская экспертиза. 2006. Т. 49. № 2. С. 34.
2. Mouseev D.B., Kulikov B.A., Mouseeva A.M., Yaranczeva N.D. Определение дифенгидрамина гидрохлорида в таблетках методом жидкостной хроматографии // Вестник фармации. 2011. № 4 (54). С. 55.
3. Жилякова Е.Т., Зинченко А.А., Новиков О.О., Попов Н.Н. Разработка методики определения мирамистина и димедрола в новых пролонгированных глазных каплях для лечения бактериальных конъюнктивитов // Актуальные проблемы медицины. 2015. Т. 30. № 10 (207). С. 211.
4. Bilzer W., Gundert-Remy U. Determination of nanogram quantities of diphenhydramine and orphenadrine in human plasma using gas-liquid chromatography // Eur. J. Clin. Pharmacol. 1973. V. 6. P. 268.
5. Ali M.S., Ghori M., Rafiuddin S., Khatri A.R. A new hydrophilic interaction liquid chromatographic (HILIC) procedure for the simultaneous determination of pseudoephedrine hydrochloride (PSH), diphenhydramine hydrochloride (DPH) and dextromethorphan hydrobromide (DXH) in cough-cold formulations // J. Pharm. Biomed. Anal. 2007. V. 43. № 1. P. 158.
6. Abernethy D.R., Greenblatt D.J. Diphenhydramine determination in human plasma by gas-liquid chromatography using nitrogen-phosphorus detection: Application to single low-dose pharmacokinetic studies // J. Pharm. Sci. 1983. V. 72. № 8. P. 941.
7. Степанова Т.Н. Газохроматографическое определение лекарственной смеси, содержащей димедрол, бензидрол и бензофенон // Фармация. 1982. Т. 31. № 2. С. 36.
8. Tonn G.R., Mutlib A., Abbott F.S., Rurak D.W., Axelson J.E. Simultaneous analysis of diphenhydramine and a stable isotope analog (2H10) diphenhydramine using capillary gas chromatography with mass selective detection in biological fluids from chronically instrumented pregnant ewes // Biol. Mass Spectrom. 1993. V. 22. № 11. P. 633.
9. Baldacci A., Prost F., Thormann W. Identification of diphenhydramine metabolites in human urine by capillary electrophoresis-ion trap-mass spectrometry // Electrophoresis. 2004. Т. 25. № 10–11. P. 1607.
10. Kumar S., Rurak D.W., Riggs K.W. Simultaneous determination of diphenhydramine, its N-oxide metabolite and their deuterium-labeled analogues in ovine plasma and urine using liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry // J. Mass Spectrom. 1998. V. 33. № 12. P. 1171.
11. Gergov M., Robson J.N., Ojanpera I., Heinonen O.P., Vuori E. Simultaneous screening and quantitation of 18 antihistamine drugs in blood by liquid chromatography ionspray tandem mass spectrometry // Forensic Sci. Int. 2001. V. 121. № 1–2. P. 108.
12. Wasfi I.A., Abdel Hadi A.A., Elghazali M., Alkateeri N.A., Hussain M.M., Hamid A.M. Comparative pharmacokinetics of diphenhydramine in camels and horses after intravenous administration // Vet. Res. Commun. 2003. V. 27. № 6. P. 463.
13. Webb C.L., Eldon M.A. Sensitive high-performance liquid chromatographic (HPLC) determination of diphenhydramine in plasma using fluorescence detection // Pharm. Res. 1991. V. 8. P. 1448.
14. Григорьев А.М., Машкова И.В., Рудакова Л.В. Определение метаболитов димедрола методами ГХ-МС в моче // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 1. С. 134.
15. Barbas C., Garcia A., Saavedra L., Castro M. Optimization and validation of a method for the determination of caffeine, 8-chlorotheophylline and diphenhydramine by isocratic high-performance liquid chromatography: Stress test for stability evaluation // J. Chromatogr. 2000. V. 870. № 1–2. P. 97.
16. Кузнецова М.В., Рясенский С.С., Горелов И.П. Твердотельный ионоселективный электрод для определения димедрола // Хим.-фарм. журн. 2003. Т. 37. № 11. С. 34. (Kuznetsova M.V., Ryasenskii S.S., Gorelov I.P. Ion-selective solid electrodes for dimedrol determination // Pharm. Chem. J. 2003. V. 37. P. 599.)
17. Тыжигирова В.В., Лапшина М.П. Фотометрическое определение дифенгидрамина гидрохлорида в лекарственном препарате Антигриппин-АНВИ // Байкальский медицинский журнал. 2011. № 7. С. 73.
18. Мирзаева Х.А., Ахмедов С.А., Бабуев М.А., Кимпаева М.М. Исследование реакции взаимодействия молибдена (VI) с бромпирогаллововым красным и димедролом в мицеллярной среде неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-7 // Вестн. Дагестанского гос. ун-та. Серия 1: Естеств. науки. 2012. № 1. С. 228.
19. Огородник В.В. Фотометрический метод определения димедрола в мазях // Фармация. 1982. Т. 31. № 5. С. 57.
20. Мирзаева Х.А., Ахмедова М.С., Рамазанов А.Ш., Ахмедов С.А. Экстракционно-фотометрическое определение димедрола и папаверина в лекарственных формах // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 245. (Mirzaeva Kh. A., Akhmedova M.S., Ramazanov A.Sh., Akhmedov S.A. Extraction-photometric determination of dimedrol and papaverine in pharmaceutical dosage forms // J. Anal. Chem. 2004. V. 59. № 3. P. 215.)

21. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41. (Zolotov Yu. A., Tsysin G.I., Morosanova E.I., Dmitrienko S.G. Sorption preconcentration of micro-components for chemical analysis // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 1. P. 37.)
22. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982.
23. Braun T., Navratil J.D., Farag A.B. Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science. Boca Raton.: CRC Press, 2018.
24. Дмитриенко С.Г., Аяри В.В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: КРАСАНД, 2010. 264 с.

SORPTION-SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF DIMEDROL IN THE FORM OF IONIC ASSOCIATES WITH ANIONIC AZO DYES

M. M. Osmanova^a *, T. I. Tikhomirova^b, Kh. A. Mirzaeva^a

^aDagestan State University, Faculty of Chemistry
Makhachkala, Russia

^bLomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry
Moscow, Russia

*E-mail: mrs.osmanova@yandex.ru

Abstract. The sorption of ionic associates of acidic azo dyes – sulfonazo and Congo red with diphenhydramine on polyurethane foam is studied depending on pH, phase contact time, and component ratio. A method for determining diphenhydramine in medicinal products is developed based on its sorption in the form of ion associates with dyes and subsequent detection on the sorbent surface using diffuse reflectance spectroscopy.

Keywords: diffuse reflectance spectroscopy, ion associates, polyurethane foam, azo dyes, sorption, diphenhydramine.

УДК 543.07, 543.426, 543.42.062, 543.89

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОФАМИНА С ПОМОЩЬЮ ФОТОАППАРАТА

© 2025 г. С. А. Громова^a, М. В. Матяш^{a,*}, В. В. Апяри^a,
С. Г. Дмитриенко^a, Ю. А. Золотов^{a, b}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: masha13_1992@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2024 г.

После доработки 30.07.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

Показано, что взаимодействие дофамина с флуорескамином может быть положено в основу люминесцентного определения дофамина с использованием фотоаппарата, поскольку образующийся в результате этого взаимодействия продукт характеризуется максимумом люминесценции в видимой области (485 нм), и для возбуждения люминесценции достаточно светодиода, излучающего свет в ближней ультрафиолетовой области (395 нм). Реакцию следует проводить при pH 8–8.5 в фосфатном буферном растворе в течение 5 мин, флуорескамин в реакционную смесь стоит вводить в последнюю очередь. Оценены некоторые аналитические характеристики определения с помощью фотоаппарата и проведено их сравнение с характеристиками аналогичного определения дофамина с использованием профессионального спектрофлуориметра и спектрофотометра. Пределы обнаружения дофамина с помощью фотоаппарата, спектрофотометра и спектрофлуориметра составили 1.8, 1.6 и 0.5 мкМ, диапазон определяемых содержаний 5.4–50 мкМ, 4.8–100 мкМ, 1.5–100 мкМ соответственно. Определению не мешает присутствие распространенных неорганических ионов, содержание которых в 10 раз превышает содержание дофамина. Предложенный способ определения дофамина может быть использован для контроля качества лекарственных препаратов.

Ключевые слова: дофамин, люминесцентная спектроскопия, цветометрия, фотоаппарат.

DOI: 10.31857/S0044450225010054 EDN: aasvru

Представляет интерес использование в химическом анализе различных бытовых цветотретирирующих устройств в качестве альтернативы профессиональному оборудованию [1, 2]. Особенно перспективно применение таких широкодоступных устройств для анализа объектов, характеризующихся простотой матрицы и высоким содержанием анализаторов, поскольку использование дорогостоящего оборудования для этих целей в ряде случаев не оправдано. Хорошо зарекомендовали себя в анализе различных веществ фотоаппараты [3, 4], сканеры [5], смартфоны [6, 7], калибраторы мониторов [8–11]. С помощью таких устройств можно определять соединения, способные поглощать или излучать свет в видимой области спектра, а также их производные, обладающие указанными свойствами.

За счет использования фотометрической или люминесцентной реакции можно проводить цветометрическое определение биологически активных соединений, например катехоламинов (дофамин, норадреналин, адреналин) – химических посредников и “управляющих” молекул (медиаторов и нейрогормонов) в межклеточных взаимодействиях у человека и животных [12].

Известно, что для люминесцентного определения первичных аминов в качестве реагента хорошо зарекомендовал себя флуорескамин, не обладающий собственной люминесценцией [13]. Имеются сведения о хроматографическом определении дофамина и норадреналина по реакции с флуорескамином, причем последний использовали как дериватизирующий агент [14–17]; описано применение данной реакции

для определения норадреналина методом люминесцентной спектроскопии [18]. Известно, что для образующегося продукта характерно возбуждение люминесценции в ближней УФ-области (350–400 нм) и люминесценция в видимой области спектра, в связи с чем для регистрации сигнала перспективно применение бытовых цветорегистрирующих устройств.

Цель данной работы – изучение возможности люминесцентного определения дофамина по его реакции с флуорескамином с помощью цифрового фотоаппарата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворы. Использовали реагенты гидрохлорид дофамина ч. д. а. (Sigma-Andrich, США), флуорескамин ч. д. а. (Sigma-Aldrich, Израиль), соляную кислоту х. ч., уксусную кислоту х. ч., гидроксид натрия х. ч., фосфорную кислоту х. ч., борную кислоту х. ч., KH_2PO_4 х. ч., Na_2HPO_4 х. ч., K_2SO_4 х. ч., NaCl х. ч., NaNO_3 х. ч., MgSO_4 х. ч., адреналин ч. д. а. (Sigma-Andrich, США), ацетонитрил (для хроматографии), 1-октансульфонат натрия ч. д. а. (Sigma-Aldrich, Германия).

Стандартный 2.5 мМ раствор дофамина готовили растворением точной навески гидрохлорида дофамина в деионизованной воде и хранили при температуре -18°C . Рабочий раствор дофамина с концентрацией 100 мКМ готовили разбавлением исходного стандартного раствора деионизованной водой. 3.5 мМ раствор флуорескамина готовили растворением точной навески в ацетонитриле. Для приготовления универсальных буферных смесей с pH 2.2, 4.8, 6.9, 7.5, 8.4, 8.8, 9.6, 11.5 к 10 мл смеси 0.04 М фосфорной, уксусной и борной кислот с помощью автоматической пипетки переменного объема Discovery Comfort 100–1000 мкл (HTL, Польша) добавляли 1.00, 3.25, 5.00, 5.50, 6.25, 6.50, 7.50, 8.75 мл 0.2 М раствора NaOH . Для приготовления боратного буферного раствора с pH 8.5 к 6.7 мл 0.05 М раствора тетрабората натрия (12.367 г H_3BO_3 , 100 мл 1 М раствора NaOH в 1 л) добавляли 3.3 мл 0.1 М HCl . Для приготовления фосфатного буферного раствора с pH 8.5 к 19.4 мл 1/15 раствора Na_2HPO_4 прибавляли 0.6 мл 1/15 М раствора KH_2PO_4 .

Оборудование. Спектры люминесценции анализируемых растворов регистрировали на флуориметре Флюорат-02-Панорама (Люмэкс, Россия). Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-104 (Аквилон, Россия). Значения pH определяли на pH-метре-иномере Эксперт 001 (Эконикс-эксперт, Россия). Деионизованную воду получали с помощью системы очистки Millipore Simplicity (Millipore, Германия).

Фотографии растворов флуоресцирующего продукта взаимодействия дофамина и флуорескамина получали с помощью фотоаппарата Canon EOS 550D (Canon, Япония), укомплектованного объективом Canon EF-S 18–55 mm (Canon, Япония), выдержка 0.5 с, ISO 800, f 4.5. Для возбуждения люминесценции образцов использовали ультрафиолетовую лампу LUF-11, снабженную тремя светодиодами (LuazON, Россия). С помощью программы GIMP 2.10.36 (GIMP, США) из полученных фотографий для областей размером 200 × 200 пикселей извлекали усредненные цветовые координаты образцов в системе RGB.

При анализе реального объекта использовали жидкостной хроматограф ЦветЯзуа (НПО “Химавтоматика”, Россия) с амперометрическим детектором ($E = 1.2$ В), колонка Eclipse XDB-C18 (Adgilent, США), подвижная фаза – ацетонитрил (10 %), подкисленный 0.1 %-ной фосфорной кислотой для протонирования катехоламина с добавкой 0.3 мМ 1-октансульфоната натрия в качестве ион-парного реагента [19], ввод пробы осуществляли с помощью петли дозатора (20 мкл), скорость потока 0.4 мл/мин.

Методика эксперимента. Эксперимент включал проведение реакции дофамина с флуорескамином в присутствии определенного буферного раствора. Флуорескамин вводили в последнюю очередь. Через 5 мин после смешения реагентов анализируемый раствор помещали в кварцевую кювету ($l = 1$ см) и регистрировали спектр люминесценции с помощью спектрофлуориметра Флюорат-02-Панорама, спектр поглощения с помощью спектрофотометра СФ-104 или получали фотографии растворов с помощью фотоаппарата Canon. Фотографирование проводили в отсутствие посторонних источников света, кювету располагали на листе черной матовой бумаги, ультрафиолетовую лампу располагали сбоку от кюветы на расстоянии 5 см. Полученные данные экспортировали в Microsoft Excel.

Для анализа лекарственного препарата предварительно разбавляли исследуемый раствор деионизованной водой до концентрации 1000 мКМ, считая, что содержание действующего вещества в препарате соответствует заявленному (40 мг/мл в пересчете на дофамина гидрохлорид). При флуориметрическом определении аликвоту полученного раствора вводили в реакционную смесь, создавая концентрацию дофамина 25 мКМ. Для хроматографического анализа раствор разбавляли до предполагаемого содержания дофамина 5 мКМ и вводили в хроматограф. Для получения результатов анализа использовали градуировочную зависимость, построенную в диапазоне 1–10 мКМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение дофамина основано на его реакции с флуорескамином с образованием флуоресцирующего продукта, интенсивность люминесценции которого служит аналитическим сигналом (схема 1).

Для выбора условий определения дофамина предварительно получили 3D-спектр люминесценции продукта взаимодействия дофамина с флуорескамином, изучили влияние pH, порядка введения реагентов, времени реакции и концентрации флуорескамина на интенсивность люминесценции.

На рис. 1 приведен нормированный 3D-спектр люминесценции продукта реакции дофамина с флуорескамином, зарегистрированный на спектрофлуориметре. Максимум возбуждения люминесценции наблюдается при 395 нм, максимум люминесценции — при 485 нм, другие выраженные спектральные особенности в изученном диапазоне длин волн вплоть до 220 нм не обнаружены. В качестве аналитического сигнала при проведении измерений с помощью спектрофлуориметра использовали интенсивность люминесценции при 485 нм.

Влияние pH и порядка введения реагентов. Для изучения влияния pH на интенсивность люминесценции готовили растворы с постоянной концентрацией дофамина и флуорескамина со значениями pH в диапазоне от 2 до 11.5. Необходимые значения pH создавали с помощью универсальных буферных смесей. На рис. 2 представлены зависимости интенсивности люминесценции от pH для случаев, когда в последнюю очередь в реакционную смесь вводили флуорескамин (кривая 1) и дофамин (кривая 2). Видно, что в обоих случаях интенсивность люминесценции максимальна при проведении реакции при pH 8–8.5. Это связано с тем, что в сильнощелочной среде продукт реакции амина с флуорескамином находится

в гидроксилированной, а в сильнокислой — в лактонной форме, которые имеют неплоское строение и не люминесцируют [13]. Кроме того, уменьшение интенсивности люминесценции в кислой среде может быть связано с уменьшением концентрации люминесцирующего продукта из-за протонирования дофамина и снижения его нуклеофильной активности. При pH 8–8.5 дофамин присутствует преимущественно в незаряженной форме, а продукт его реакции с флуорескамином — в виде жесткого плоского катиона, обладающего люминесценцией.

При введении в реакционную смесь в последнюю очередь флуорескамина интенсивность люминесценции значительно выше, чем в случае, когда последним вводят дофамин. Вероятно, если сначала ввести флуорескамин,

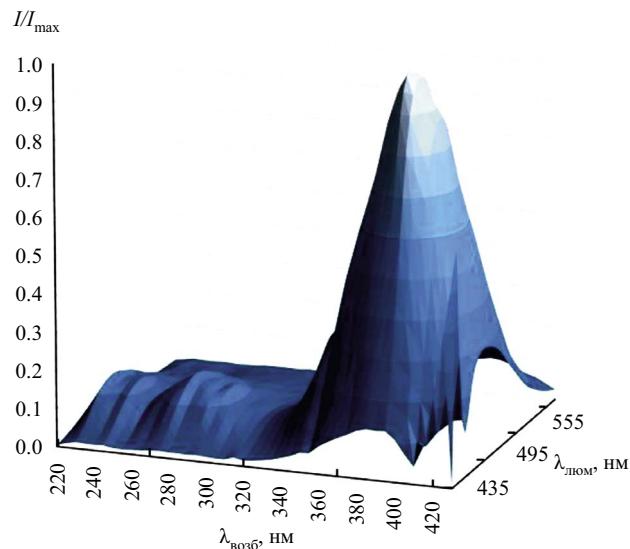


Рис. 1. Нормированный 3D спектр люминесценции продукта реакции дофамина с флуорескамином. $c_{\text{дофамина}} = 25 \text{ мкМ}$, $c_{\text{флуорескамина}} = 200 \text{ мкМ}$, pH 8.5, $V = 5.0 \text{ мл}$.

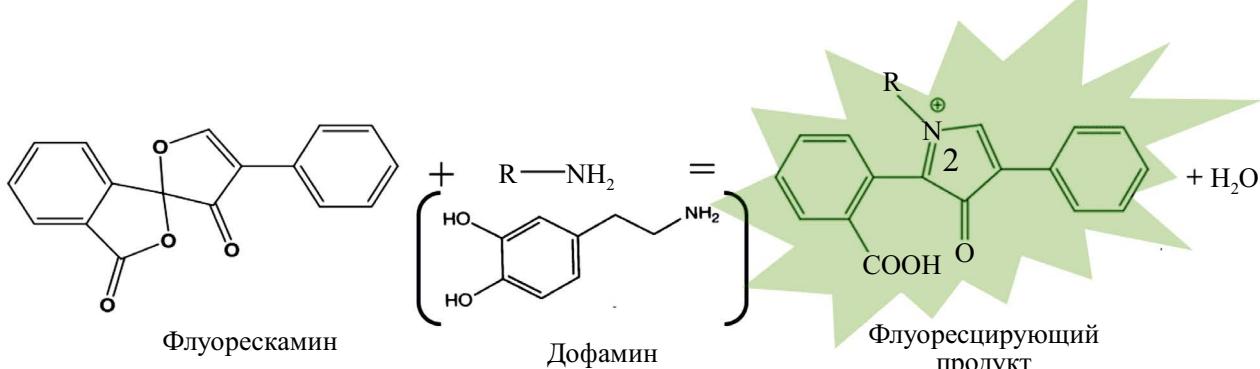


Схема 1. Взаимодействие дофамина и флуорескамина.

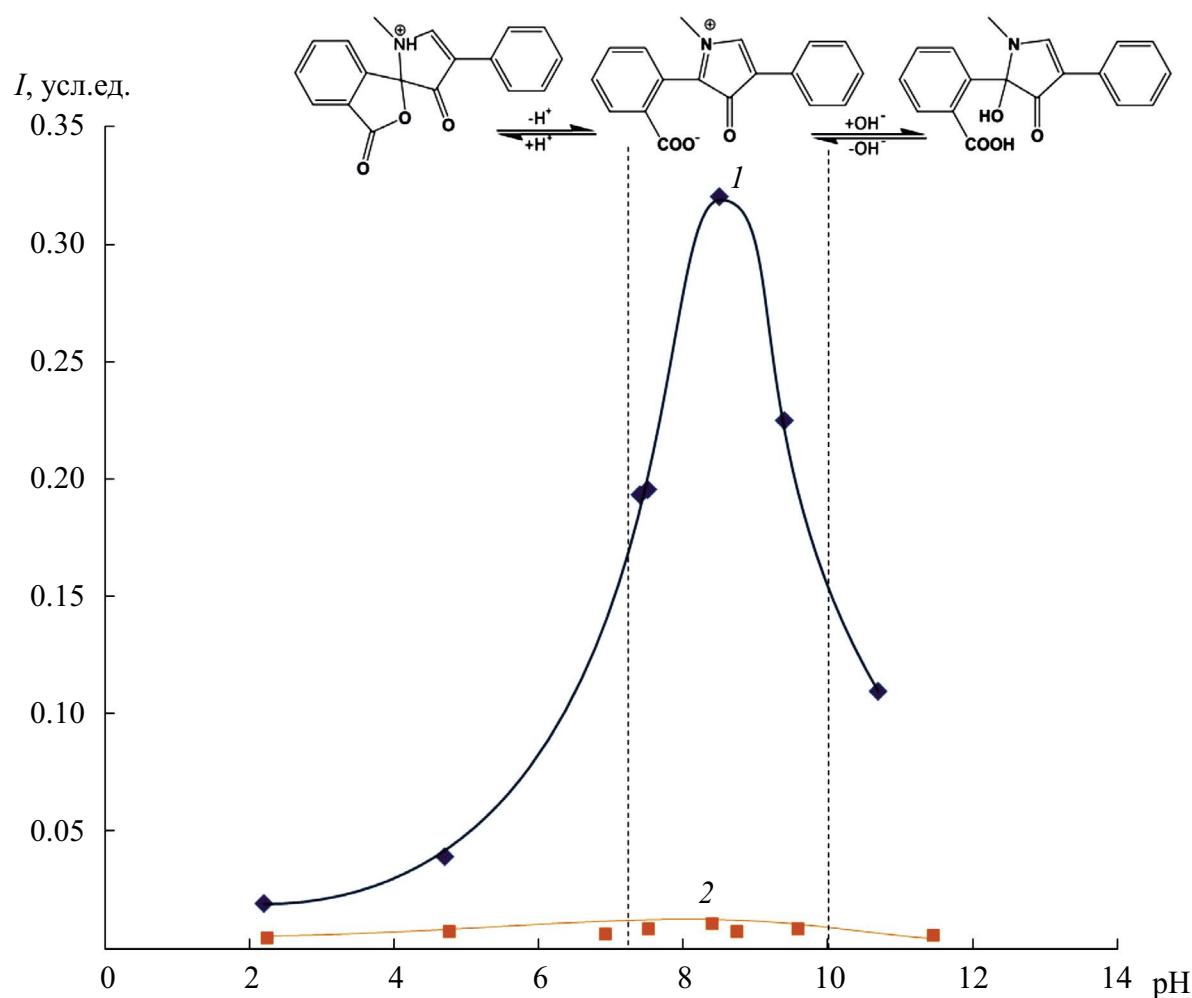


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции от pH раствора. $c_{\text{дофамина}} = 25 \text{ мкМ}$, $c_{\text{флуорескамина}} = 200 \text{ мкМ}$, 2.0 мл универсальной буферной смеси, $V = 5.0 \text{ мл}$, в последнюю очередь вводили (1) флуорескамин, (2) дофамин.

то еще до начала взаимодействия с дофамином он подвергается гидролизу или вступит в реакцию с компонентами буферного раствора, т.е. его концентрация уменьшится и, как следствие, уменьшится и количество целевого продукта. С дофамином за малый промежуток времени никаких изменений не происходит, поэтому его следует вводить раньше флуорескамина.

Изучили влияние состава буферного раствора на интенсивность люминесценции. Для этого готовили универсальную буферную смесь, боратный и фосфатный буферные растворы со значением pH 8.5. На рис. 3 в виде гистограммы представлены значения интенсивности люминесценции в соответствующих буферных растворах. Как видно, интенсивность люминесценции максимальна в фосфатном буферном растворе. Вероятно, это связано с тем, что матрица данного буферного раствора имеет наиболее простой состав, в котором в наименьшей степени проходят побочные реакции флуорескамина

с компонентами раствора, а также тушение люминесценции.

Варьирование объема буферной смеси от 0.5 до 2 мл заметно не влияет на интенсивность люминесценции. Для уменьшения влияния посторонних компонентов на определение целесообразно использовать как можно меньший объем буферной смеси, способный поддерживать заданное значение pH, поэтому в дальнейших экспериментах в реакционную смесь вводили 0.5 мл фосфатного буферного раствора.

Влияние времени, прошедшего после начала реакции, на интенсивность люминесценции иллюстрирует рис. 3б. Измерения проводили на спектрофлуориметре через определенные промежутки времени после начала реакции между дофамином и флуорескамином. Взаимодействие происходит меньше чем за 1 мин, в течение первых 5 мин после смешения реагентов наблюдается уменьшение люминесценции, связанное, вероятно, с образованием неустойчивых

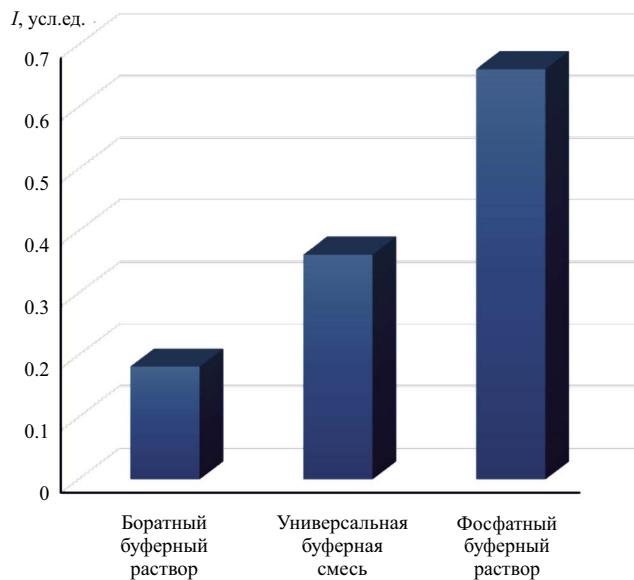
люминесцирующих продуктов флуорескамина с посторонними компонентами смеси, которые в течение 5 мин распадаются. Затем в течение 1 ч интенсивность люминесценции продукта практически не изменяется. В дальнейшем измерения проводили через 5 мин после смешения реагентов.

Изучили **влияние содержания флуорескамина** на полноту протекания реакции. На рис. 3в представлена зависимость интенсивности люминесценции от концентрации реагента. При повышении концентрации флуорескамина в реакционной смеси от 50 до 1000 мкМ интенсивность флуоресценции продукта растет, при дальнейшем увеличении содержания флуорескамина заметного роста флуоресценции не наблюдается. Для определения дофамина можно выбрать концентрацию флуорескамина 200 мкМ, а для увеличения интенсивности регистрируемого сигнала и, вероятно, повышения чувствительности определения можно использовать более высокие концентрации флуорескамина.

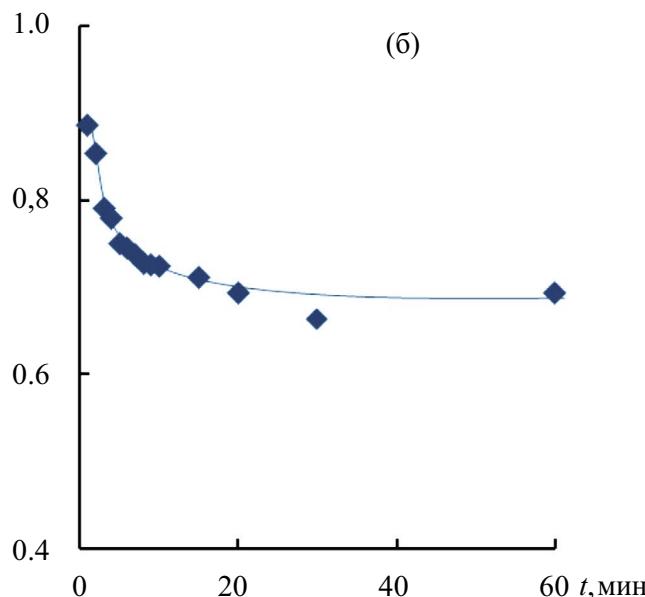
Определение дофамина по реакции с флуоресканином. В выбранных условиях определения дофамина получили спектры люминесценции с использованием спектрофлуориметра для растворов с концентрацией флуорескамина 200 и 1000 мкМ, а также спектры светопоглощения, измеренные на спектрофотометре (рис. 4а–в), для растворов с разной концентрацией дофамина (от 1 до 100 мкМ) и построили зависимости

аналитического сигнала от концентрации дофамина. В качестве аналитического сигнала в случае измерения люминесценции на спектрофлуориметре использовали интенсивность люминесценции при 485 нм; в случае спектрофотометрического анализа аналитическим сигналом являлась оптическая плотность при 395 нм (максимум поглощения продукта реакции). Градуировочные зависимости, полученные с помощью спектрофлуориметра и спектрофотометра, линейны в выбранном диапазоне концентраций дофамина, уравнения зависимостей и значения коэффициентов детерминации

(а)

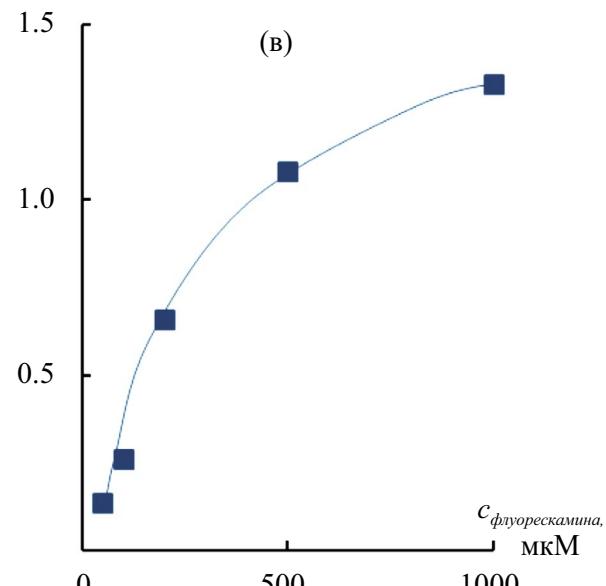


I, усл.ед.



(б)

I, усл.ед.



(в)

Рис. 3. Влияние (а) природы буферного раствора, (б) времени взаимодействия, (в) концентрации флуорескамина на интенсивность люминесценции продукта реакции дофамина с флуоресканином. $c_{\text{дофамина}} = 25 \text{ мкМ}$; $c_{\text{флуорескамина}} = 200 \text{ мкМ}$ (а), (б); 0.5 мл буферного раствора с pH 8.5; фосфатный буферный раствор (б), (в); $V = 5.0 \text{ мл}$; флуоресканин вводили в последнюю очередь.

приведены в табл. 1. Поскольку, как отмечено выше, введение большего количества флуорескамина в реакционную смесь позволяет достичь более высокой интенсивности люминесценции, целесообразно изучить влияние концентрации флуорескамина на чувствительность определения. Начальный участок градиуровочной зависимости при добавлении 1000 мкМ флуорескамина действительно характеризуется большим тангенсом угла наклона. В случае спектрофотометрического анализа, как видно из спектров, максимум поглощения продукта реакции попадает на плечо максимума поглощения флуорескамина, фоновый сигнал в данном случае высок и можно ожидать, что воспроизводимость анализа в данном случае будет низкой. По этой причине спектрофотометрия не рекомендуется для определения дофамина в данных условиях.

При взаимодействии дофамина с флуорескамином образуется продукт, обладающий люминесценцией в видимой области спектра, поэтому целесообразно оценить возможность использования цветометрии для определения дофамина. Одним из вариантов цветометрического анализа является изучение зависимости значений координат цвета, полученных из фотографий образцов, от концентрации аналита. Для проведения цветометрического анализа получили фотографии градиуровочных растворов при облучении их ультрафиолетовой лампой (рис. 5а), из полученных фотографий извлекли координаты цвета в системах RGB, CMYK и Lab. Установили, что значения координат цвета по зеленому каналу (G) в системе RGB, яркости L и координаты b в системе Lab монотонно увеличиваются при увеличении содержания дофамина, значения координаты M в системе CMYK и координаты a в системе Lab монотонно уменьшаются — использование

указанных координат в качестве аналитического сигнала может быть положено в основу определения дофамина с помощью фотоаппарата. Для остальных координат в данных цветовых пространствах корреляции с содержанием дофамина не наблюдается. С целью выбора наиболее подходящего сигнала для определения дофамина оценили величины отношения сигнала при содержании дофамина 10 мкМ (за вычетом контрольного опыта) к фоновому сигналу (стандартное отклонение контрольного опыта), вычисленные при использовании в качестве аналитического сигнала разных цветовых координат ($n = 5$):

Координата цвета	G	M	L	a	b
Сигнал/фон	12	9	8	8	9

Как видно, наибольшее соотношение достигается при использовании координаты G. Кроме того, система цветовых координат RGB является наиболее распространенной и, как правило, используется по умолчанию в различных цветорегистрирующих устройствах. В данном случае в качестве аналитического сигнала целесообразно использовать координату G. На рис. 5б приведена градиуровочная зависимость, полученная с помощью фотоаппарата, в качестве аналитического сигнала использовали координату цвета G за вычетом сигнала контрольного опыта. Полученная зависимость линейна в диапазоне концентраций 0–15 мкМ, при больших концентрациях наблюдается отклонение от линейности. В диапазоне концентраций 0–100 мкМ полученную зависимость можно аппроксимировать с помощью функции вида $y = a(1 - e^{-(bx)})$ где y — это координата цвета G, x — концентрация дофамина, мкМ, a , b — постоянные. Данная функция соответствует зависимости интенсивности люминесценции от концентрации

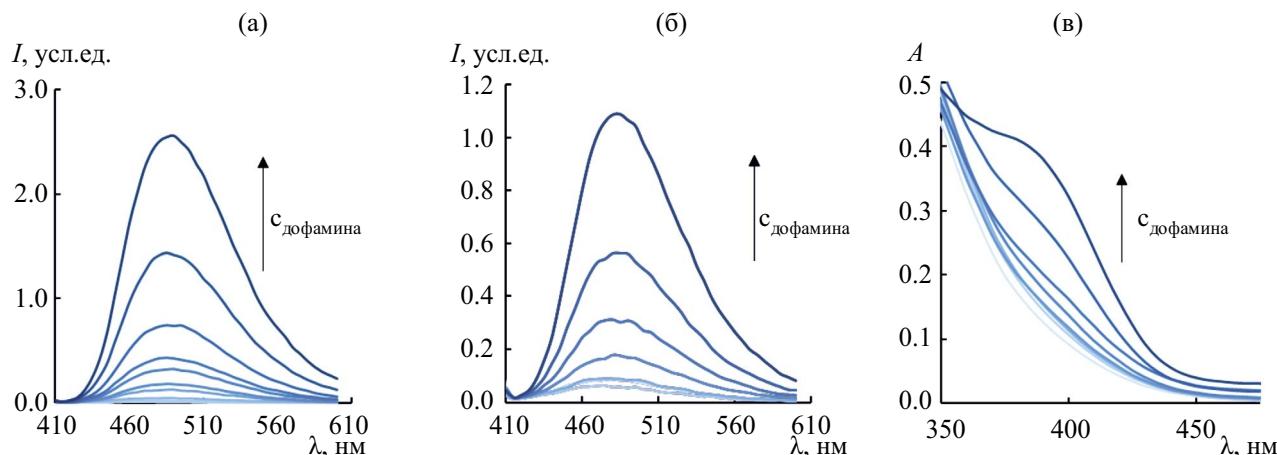


Рис. 4. Спектры (а), (б) люминесценции (в) и поглощения растворов дофамина после взаимодействия с флуорескамином. (а), (в) 0–100, (б) 0–10 мкМ дофамина; (а), (в) 200, (б) 1000 мкМ флуорескамина; 0.5 мл фосфатного буферного раствора с pH 8.5; $t = 5$ мин; $V = 5.0$ мл; флуорескамин вводили в последнюю очередь.

определенного вещества при высоких значениях оптической плотности анализируемых растворов: $I = I_0 \Phi_k (1 - 10^{-\varepsilon l c})$ при $\varepsilon l c > 0.05$, где I – интенсивность люминесценции анализируемого раствора, I_0 – интенсивность источника излучения, Φ_k – квантовый выход люминесценции, ε – молярный коэффициент поглощения, l – длина оптического пути, c – концентрация люминесцирующего вещества. Тот факт, что для одного и того же диапазона концентраций градуировочная зависимость, полученная с помощью флуориметра, аппроксимируется линейной функцией, а с помощью фотоаппарата – экспоненциальной, можно объяснить слишком большой для данных условий выдержкой (0.5 с) и, соответственно, долгим накоплением сигнала: значение координаты G приближается к ее максимальному значению (255). Для измерения растворов с высокими концентрациями реагентов рекомендуется уменьшать время выдержки (для 25–100 мкМ растворов 1/10–1/15 с), для разбавленных 0–10 мкМ растворов, наоборот, увеличивать (0.8 с).

Аналитические характеристики определения дофамина. В табл. 1 представлены некоторые аналитические характеристики предложенных способов определения дофамина. Наименьшим пределом обнаружения, как и ожидалось, характеризуется профессиональный спектрофлуориметр, при этом введение в реакционную смесь большего количества флуоресцина не приводит к снижению предела обнаружения из-за увеличения стандартного отклонения контрольного опыта, т.е. использование более высоких концентраций флуоресцина нецелесообразно. Сопоставимые пределы обнаружения достигаются при использовании спектрофотометра и фотоаппарата. Фотоаппарат – более

компактный, мобильный и недорогой инструмент, поэтому его, в отличие от профессиональных приборов, можно рекомендовать для измерений в полевых условиях.

Изучили влияние наиболее распространенных неорганических ионов на интенсивность люминесценции. Критерием мешающего влияния служило отклонение найденного содержания дофамина от введенного более чем на 5 %. Установили, что ионы Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} не мешают определению дофамина при соотношении дофамин : посторонний ион 1 : 10. Определению также не мешает присутствие сопоставимых количеств адреналина – катехоламина, содержащего в своей структуре вторичную аминогруппу.

Анализ реального объекта – медицинского препарата “Дофамин-Ферайн” (ПАО “Брыцалов-А”, Россия; действующее вещество – допамина гидрохлорид, 40 мг/мл) на содержание дофамина. Данные, полученные с помощью фотоаппарата, спектрофлуориметра и методом ВЭЖХ, приведены в табл. 2. Результаты, полученные разными способами, хорошо согласуются между собой, что говорит о правильности определения.

Таким образом, взаимодействие дофамина с флуоресцином положено в основу люминесцентного определения дофамина. При использовании спектрофлуориметра возбуждение люминесценции образцов проводили при 395 нм, измерение – при длине волны люминесценции 485 нм. Образующийся продукт обладает люминесценцией в видимой области спектра, поэтому возможно цветометрическое определение дофамина с использованием фотоаппарата

Таблица 1. Аналитические характеристики различных способов определения дофамина ($n = 5$, $P = 0.95$)

Регистрирующее устройство	Уравнение градуировочной зависимости	R^2	c_{\min} , мкМ	ДОС, мкМ
Спектрофлуориметр (200 мкМ флуоресцина)	$y = 0.0254x + 0.06$	0.9965	0.5	1.5–100
Спектрофлуориметр (1000 мкМ флуоресцина)	$y = 0.101x + 0.067$	0.9991	0.5	1.5–10
Спектрофотометр	$y = 0.0025x + 0.116$	0.9909	1.6	4.8–100
Фотоаппарат	$y = 186(1 - e^{-0.055x})$	0.9951	1.8	5.4–50

Примечание: ДОС – диапазон определяемых содержаний.

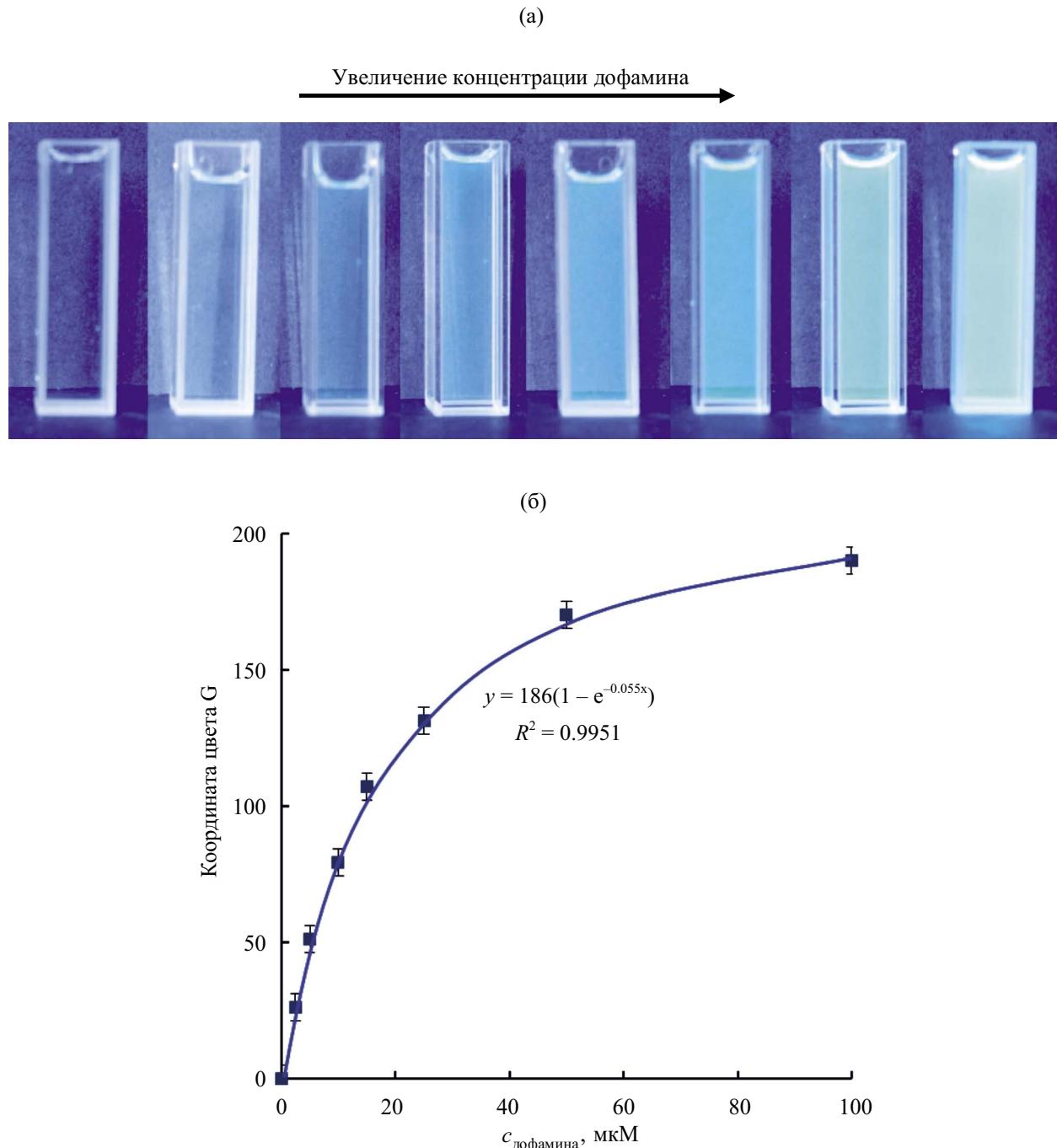


Рис. 5. Фотографии градуировочных (а) растворов продукта взаимодействия дофамина и флуорескамина и (б) градуировочная зависимость для определения дофамина, полученная с помощью фотоаппарата. 0, 2.5, 5, 10, 15, 25, 50, 100 мкМ дофамина; 200 мкМ флуорескамина; 0.5 мл фосфатного буферного раствора с pH 8.5; t = 5 мин; V = 5.0 мл; флуорескамин вводили в последнюю очередь.

при возбуждении люминесценции внешним УФ-источником, в качестве аналитического сигнала использовали значение координаты G в системе RGB. Возможно также спектрофотометрическое определение дофамина по реакции дофамина с флуорескамином. Пределы обнаружения дофамина с помощью спектрофлуориметра, спектрофотометра и фотоаппарата составляют 0.5, 1.6, 1.8 мкМ, диапазоны

определяемых содержаний – 1.5–100, 4.8–100, 5.4–50 мкМ соответственно. Определению не мешает присутствие наиболее распространенных неорганических ионов, содержание которых в 10 раз превышает содержание дофамина, и сопоставимых количеств адреналина. Предложенный способ определения дофамина можно применять для анализа лекарственных препаратов.

Таблица 2. Результаты определения дофамина в медицинском препарате “Дофамин-Ферейн” (ПАО “Брыцалов-А”, Россия) разными методами ($n = 3$, $P = 0.95$)

Метод	Содержание дофамина в препарате, мг/мл	s_r
Люминесцентная спектроскопия		
спектрофлуориметр	47 ± 3	0.02
фотоаппарат	45 ± 7	0.06
ВЭЖХ	47.8 ± 0.3	0.003

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-20004).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Апяри В.В., Горбунова М.В., Исаченко А.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Использование бытовых цветорегистрирующих устройств в количественном химическом анализе // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 11. С. 963. <https://doi.org/10.7868/S0044450217110019>
(Apyari V.V., Gorbunova M.V., Isachenko A.I., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu A. Use of household color-recording devices in quantitative chemical analysis // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. № 11. P. 1127. <https://doi.org/10.1134/S106193481711003X>)
2. Моногарова О.В., Осколок К.В., Апяри В.В. Цветометрия в химическом анализе // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 857. <https://doi.org/10.1134/S0044450218110063>
(Monogarova O.V., Oskolok K.V., Apyari V.V. Colorimetry in chemical analysis // J. Anal. Chem. 2018. V. 73. P. 1076. <https://doi.org/10.1134/S1061934818110060>)
3. Lapresta-Fernández A., Capitán-Vallvey L.F. Environmental monitoring using a conventional photographic digital camera for multianalyte disposable optical sensors // Anal. Chim. Acta. 2011. V. 706. № 2. P. 328. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.042>
4. Doeven E.H., Barbante G.J., Kerr E., Hogan C.F., Endler J.A., Francis P.S. Red–green–blue electrogenerated chemiluminescence utilizing a digital camera as detector // Anal. Chem. 2014. V. 86. № 5. P. 2727. <https://doi.org/10.1021/ac404135f>
5. Jayawardane B.M., McKelvie I.D., Kolev S.D. A paper-based device for measurement of reactive phosphate in water // Talanta. 2012. V. 100. P. 454. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.08.021>
6. García A., Erenas M.M., Marinetto E.D., Abad C.A., de Orbe-Payá I., Palma A.J., Capitán-Vallvey L.F. Mobile phone platform as portable chemical analyzer // Sens. Actuators B. 2011. V. 156. № 1. P. 350. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.04.045>
7. Shahvar A., Saraji M., Shamsaei D. Smartphone-based chemiluminescence sensing for TLC imaging // Sens. Actuators B: Chem. 2018. V. 255. P. 891. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.144>
8. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. Unusual application of common digital devices: Potentialities of Eye-One Pro mini-spectrophotometer – A monitor calibrator for registration of surface plasmon resonance bands of silver and gold nanoparticles in solid matrices // Sens. Actuators B: Chem. 2013. V. 188. P. 1109. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.097>
9. Marchenko D.Y., Petrov S.I., Sandzhieva D.A., Dedov A.G. Express method of the quantitative determination of nitrites by computer colorimetry using new reagent compositions // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. P. 648. <https://doi.org/10.1134/S0040579516040187>
10. Gorbunova M.V., Evstigneeva P.Yu., Apyari V.V., Dmitrienko S.G. A monitor calibrator as a portable tool for determination of luminescent compounds // IEEE Trans. Instrum. Meas. 2021. V. 70. Article 6002910. <https://doi.org/10.1109/TIM.2020.3041390>
11. Gorbunova M.V., Safronova A.S., Vasilyeva A.A., Spitsyna K.S., Apyari V.V., Dmitrienko S.G. Sulfonamide drugs: Low-cost spectrofluorometric determination using a computer monitor calibrator for detection // Talanta. 2023. V. 257. Article 124383 <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124383>
12. Кулинский В.И., Колесниченко Л.С. Катехоламины: биохимия, фармакология, физиология, клиника // Вопросы медицинской химии. 2002. Т. 48. № 1. С. 44.
13. Derayea S.M., Samir E. A review on the use of fluorescamine as versatile and convenient analytical

- probe // *Microchem. J.* 2020. V. 156. Article 104835
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104835>
14. *Imai K.* Fluorimetric assay of dopamine, norepinephrine and their 3-o-methyl metabolites by using fluorescamine // *J. Chromatogr. A.* 1975. V. 105. P. 135.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)81097-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)81097-9)
15. *Imai K., Tamura Z.* Liquid chromatographic determination of urinary dopamine and norepinephrine as fluorescamine derivatives // *Clin. Chim. Acta.* 1978. V. 85. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0009-8981\(78\)90093-1](https://doi.org/10.1016/0009-8981(78)90093-1)
16. *Nakamura H., Pisano J.J.* Specific detection of primary catecholamines and their 3-o-methyl derivatives on thin-layer plates using a fluorogenic reaction with fluorescamine // *J. Chromatogr. A.* 1978. V. 154. P. 39.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)88479-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)88479-4)
17. *Ingles D.L., Gallimore D.* High-performance liquid chromatography of fluorescamine-labelled amines in acid solvents // *J. Chromatogr. A.* 1985. V. 325. P. 346.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)96042-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)96042-4)
18. *Djozan Dj., Farajzadeh M.A.* The use of fluorescamine (Fluram) in fluorimetric trace analysis of primary amines of pharmaceutical and biological interest // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1992. V. 10. P. 1063.
[https://doi.org/10.1016/0731-7085\(91\)80120-X](https://doi.org/10.1016/0731-7085(91)80120-X)
19. *Толмачева В.В., Ярыкин Д.И., Горбунова М.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Концентрирование катехоламинов на сверхсшитом полистироле и их определение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 11. С. 803.
<https://doi.org/10.1134/S004445021909010X>
(Tolmacheva V.V., Yarykin D.I., Gorbunova M.V., Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu A. Preconcentration of catecholamins on hypercrosslinked polystyrene and their determination by high-performance liquid chromatography // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 11. P. 1057.
<https://doi.org/10.1134/S1061934819090107>

LUMINESCENT DETERMINATION OF DOPAMINE USING A CAMERA

S. A. Gromova^a, M. V. Matiash^{a, *}, V. V. Apyari^a, S. G. Dmitrienko^a, Yu. A. Zolotov^{a, b}

^a*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry
 Moscow, Russia*

^b*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry Russian Academy of Sciences
 Moscow, Russia*

**E-mail: masha13_1992@mail.ru*

Abstract. It is shown that the interaction of dopamine with fluorescamine can be used as a basis for the luminescent determination of dopamine using a camera, since the product formed as a result of this interaction is characterized by a luminescence maximum in the visible region (485 nm), and a light-emitting diode emitting light in the near ultraviolet region (395 nm) is sufficient to excite the luminescence. The reaction should be carried out at pH 8–8.5 in a phosphate buffer solution for 5 min; fluorescamine should be added to the reaction mixture last. Some analytical characteristics of the determination using a camera are assessed and compared with the characteristics of a similar determination of dopamine using a professional spectrofluorometer and spectrophotometer. The detection limits of dopamine using a camera, spectrophotometer and spectrofluorometer were 1.8, 1.6 and 0.5 μ M, the range of determined contents was 5.4–50 μ M, 4.8–100 μ M, 1.5–100 μ M, respectively. The presence of common inorganic ions, the content of which is 10 times higher than the content of dopamine, does not interfere with the determination. The proposed method for determining dopamine can be used for quality control of drugs.

Keywords: dopamine, luminescence spectroscopy, colorimetry, camera.

УДК 543.423

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИСПАРЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДУГОВОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ ГРАФИТОВОГО ПОРОШКА ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК

© 2025 г. Н. И. Золотарева^{a,*}, С. С. Гражулене^a

^aИнститут проблем проблем технологий микроэлектроники и особочистых материалов РАН

ул. Акад. Осипьяна, 6, Черноголовка, 142432 Россия

*E-mail: zol@ipmt.ru

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 27.08.2024 г.

Принята к публикации 02.09.2024 г.

Изучено влияние химически активных фторсодержащих добавок AlF_3 , ZnF_2 , и SrF_2 на характер испарения трудно- и среднелетучих элементов-примесей из кратера электрода дуги постоянного тока при анализе графитового порошка. Показано, что использование AlF_3 и ZnF_2 способствует значительному росту интенсивности спектральных линий определяемых элементов и уменьшению времени их полного испарения из кратера электрода. Установлено, что наиболее эффективной добавкой является фторид цинка в концентрации 5 мас. %. При этом максимальный рост интенсивности наблюдается в случае труднолетучих элементов, склонных к карбиообразованию. Использование ZnF_2 позволило снизить пределы определения трудно- и среднелетучих элементов в графитовом порошке прямым дуговым атомно-эмиссионным анализом на 2–3 порядка до $n \times 10^{-7}$ – $n \times 10^{-5}$ мас. % и улучшить в два раза сходимость результатов их определения по сравнению с анализом графитового порошка без использования добавок.

Ключевые слова: дуговой атомно-эмиссионный анализ, графитовый порошок, химически активные фторсодержащие добавки, пределы определения, сходимость результатов.

DOI: 10.31857/S0044450225010069 EDN: aavrga

Метод атомно-эмиссионного анализа (АЭА) с дуговым источником возбуждения спектров до сих пор находит широкое применение благодаря возможности одновременного определения большого количества элементов с достаточно низкими пределами определения (c_{lim}) – 10^{-5} – 10^{-3} мас. %, а также широкой доступности и экономичности. Этот метод незаменим при анализе нерастворимых объектов, в том числе графитового порошка. Хорошо известно, что при определении чрезвычайно низких содержаний элементов, например при анализе веществ особой чистоты, дуговым АЭА графитовый порошок особой чистоты широко используется в качестве коллектора примесных элементов после их предварительного концентрирования различными методами, так как этот материал имеет очень простой эмиссионный спектр и обеспечивает высокую температуру

плазмы дуги. Требуемое содержание примесей в графите в этом случае должно быть на уровне 1×10^{-6} – 5×10^{-5} мас. % [1] для достижения необходимых пределов определения примесей в анализируемой матрице, даже с учетом их высоких коэффициентов концентрирования. Высокие требования предъявляются также к чистоте графита, используемого в качестве замедлителя в ядерных реакторах. Содержание в нем таких примесных элементов, как В, Hf, Ti, V, а также некоторых редкоземельных элементов, имеющих большое сечение захвата нейтронов, должно находиться на уровне 5×10^{-5} мас. % и ниже [2], что требует высокочувствительного контроля чистоты графита.

Особую трудность представляет определение в графите труднолетучих элементов, металлы и оксиды которых имеют высокие, около 4000 °С, температуры кипения, а также

элементов, которые образуют в кратере электрода дуги в присутствии графита труднолетучие карбиды. Высокие температуры кипения металлов, оксидов и карбидов, в виде которых определяемые элементы-примеси могут находиться в анализируемом графитовом порошке, затрудняют их испарение из кратера электрода, в результате чего труднолетучие элементы можно определять в графитовом порошке прямым дуговым методом лишь на уровне $n \times 10^{-3}$ – $n \times 10^{-2}$ мас. % [3]. Известно, что наиболее эффективным способом снижения нижней границы определяемых содержаний труднолетучих элементов является использование химически активных добавок, введение которых в анализируемый объект приводит к образованию в кратере электрода дуги легколетучих соединений определяемых элементов [4, 5]. Это способствует как уменьшению времени полного испарения труднолетучих элементов из кратера электрода, так и значительному росту интенсивности их спектральных линий. Известно, что чувствительность метода определяется соотношением $I_{\text{л}}/I_{\phi}$ ($I_{\text{л}}$ – интенсивность линии, а I_{ϕ} – интенсивность фона рядом с ней). По этой причине одновременный рост интенсивности спектральных линий определяемых в графите элементов и уменьшение интенсивности фона спектра (благодаря уменьшению времени экспозиции) в присутствии химически активных добавок должно способствовать значительному росту соотношения $I_{\text{л}}/I_{\phi}$ этих элементов и, следовательно, снижению пределов их определения в графите.

В качестве химически активных добавок используют, как правило, хлор- или фторсодержащие соединения, так как наиболее летучими соединениями труднолетучих элементов являются именно их хлориды и фториды. Использование CuCl_2 , AgCl и хлоридов щелочноземельных элементов [6, 7] позволило существенно снизить пределы определения лишь Ti и Mo , однако на определение таких элементов, как Hf , W и Zr , эти добавки практически не оказали положительного влияния. Добавка хлорида натрия, которая традиционно рекомендуется в качестве добавки для снижения пределов определения элементов в графите [8], практически неэффективна при определении труднолетучих элементов, образующих карбиды (B , Hf , Nb , Ta , Ti , V , W и Zr). В то же время в ряде работ показано, что наиболее эффективными химическими добавками при определении труднолетучих элементов в различных матрицах являются фторсодержащие соединения. Так, в работе [9] использовали добавку AlF_3 , которая позволила понизить c_{lim} Ti , Zr , Mo и V в высокочистом оксиде алюминия α -модификации. При определении гафния в циркониевых

материалах использовали фторсодержащие добавки BiF_3 и BaF_2 , которые также оказались эффективными [10, 11]. Авторами работ [12, 13] показано, что при определении труднолетучих элементов в графитовом порошке целесообразно использовать фторид висмута BiF_3 , который способствует как ускорению испарения труднолетучих элементов из кратера электрода дуги, так и значительному росту интенсивности их спектральных линий. Авторами сделан вывод об образовании легколетучих фторидов определяемых элементов в кратере графитового электрода в присутствии этой добавки. Использование BiF_3 позволило снизить c_{lim} труднолетучих элементов в графитовом порошке до 1×10^{-5} мас. %, однако при этом проводили их предварительное 10-кратное концентрирование путем озоления графита на воздухе при 700 °C. Эффективность действия фторсодержащих добавок AgF , AlF_3 , BaF_2 , SrF_2 и ZnF_2 на определение труднолетучих элементов в тугоплавких матрицах доказана также нами [14–16]. Очевидно, это можно объяснить тем, что образующиеся в кратере электрода фториды труднолетучих элементов являются не только легколетучими, но и достаточно устойчивыми соединениями [17], что позволяет им испаряться из кратера электрода без разложения. При этом наиболее перспективными нам представляются фториды алюминия, стронция и цинка, так как эти соединения имеют простой спектр, устойчивы и имеют достаточно высокие температуры кипения (1280, 2460 и 1505 °C соответственно), что не позволяет им испаряться из кратера электрода прежде, чем завершится фторирование определяемых элементов-примесей. Использование указанных фторидов может оказаться весьма перспективным для дальнейшего снижения c_{lim} труднолетучих элементов в графитовом порошке прямым дуговым АЭА.

Таким образом, описанные в литературе химически активные добавки, используемые при анализе графитового порошка особой чистоты, либо неэффективны при определении склонных к карбиообразованию труднолетучих элементов, обеспечивая c_{lim} лишь на уровне $n \times 10^{-4}$ мас. %, либо требуют дополнительного концентрирования примесей. Очевидно, что поиск оптимальных химически активных добавок при анализе графитового порошка прямым дуговым АЭА не теряет своей актуальности.

Цель настоящей работы – изучение механизма испарения трудно- и среднелетучих элементов из кратера электрода дуги постоянного тока в присутствии фторсодержащих химически активных добавок AlF_3 , SrF_2 и ZnF_2 для улучшения метрологических характеристик их определения в графитовом порошке особой чистоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали спектрограф PGS-2 с решеткой 651 штр/мм, обеспечивающий обратную линейную дисперсию 0.74 нм/мм. Источником возбуждения спектров служила дуга постоянного тока 12 А. Для регистрации эмиссионных спектров применяли разработанную в нашей лаборатории фотоэлектрическую систему регистрации с использованием линеек приборов с зарядовой связью [18]. Кривые испарения элементов строили по результатам регистрации спектров с экспозициями по 5 или 10 с до полного их испарения из канала электрода. Пробу набивали в кратер нижнего электрода (анода) типа “рюмка”. Кратер “рюмки” имел глубину и диаметр 4 мм, толщину стенок 1 мм и шейку диаметром 2 и высотой 4 мм. Конец верхнего электрода был заточен на конус. Расстояние между электродами составляло 4 мм. Такие условия сжигания пробы выбраны нами как оптимальные экспериментально при работе с фторирующими добавками и опубликованы ранее [14–16]. Использовали трехлинзовую и двухлинзовую системы освещения щели.

В качестве образцов сравнения использовали стандартные образцы состава графита (комплект СОГ-21), изготовленные в ГОУ ВПО “Уральский государственный технический университет – УПИ им. Б.Н. Ельцина”. В качестве добавок исследовали AlF_3 , SrF_2 и ZnF_2 ос. ч. в найденных оптимальных концентрациях: 10.0, 10.0 и 5.0 мас. % соответственно. Оптимальное количество добавки находили путем изучения зависимости интенсивности спектральных линий элементов-примесей от содержания добавки в графитовом порошке. Добавку вводили, тщательно перемешивая ее с графитовым порошком.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определяемые элементы, а также температуры кипения их металлов и оксидов, в виде которых они могут присутствовать в анализируемом графитовом порошке, приведены в табл. 1. К труднолетучим отнесены элементы, для которых температуры кипения металлов и их оксидов аномально высоки ($4000\text{--}5000^\circ\text{C}$), а у элементов средней летучести находятся на уровне 3000°C .

На рис. 1 представлены кривые испарения W и Zr в присутствии исследуемых добавок и без добавки. Из рисунка видно, что без добавки интенсивность спектральных линий элементов очень мала, так как их испарение из кратера электрода затруднено из-за высоких температур кипения металлов и оксидов, в виде которых они находятся в графитовом порошке. Кроме того,

присутствие графита способствует образованию еще более труднолетучих карбидов. Незначительный рост интенсивности спектральных линий труднолетучих элементов наблюдается только после 30 с горения дуги, когда электрод достаточно сильно разогрет. Стенки кратера обгорают и создаются условия для испарения элементов из нижней его части. Использование AlF_3 и ZnF_2 способствует не только значительному росту интенсивности спектральных линий W и Zr , но и значительному уменьшению времени их полного испарения из электрода. Эти результаты свидетельствуют о том, что в присутствии AlF_3 и ZnF_2 в кратере электрода происходит образование легколетучих фторидов вольфрама и циркония. Использование фторида стронция практически не изменяет характер испарения и интенсивность спектральных линий W и Zr , т.е. SrF_2 оказывается малоэффективной добавкой при определении в графитовом порошке труднолетучих элементов, склонных к карбидобразованию. Аналогичные кривые испарения в присутствии добавки и без нее получены и для остальных труднолетучих элементов – B , Be , Cr , Hf , Mo , Nb , Ta , Ti , W и Zr . На рис. 2 на примере Co и Si показано влияние исследуемых добавок на характер испарения элементов средней летучести. Видно, что в случае труднолетучих W и Zr введение AlF_3 и ZnF_2 способствует как росту интенсивности спектральных линий этих элементов, так и их быстрому полному испарению из кратера электрода, что свидетельствует об образовании в кратере электрода их легколетучих фторидов. Использование же добавки SrF_2 практически не влияет на интенсивность и время полного испарения Co и Si . Из рис. 1, 2 видно также, что максимальный рост интенсивности спектральных линий трудно- и среднелетучих элементов наблюдается в присутствии фторсодержащей добавки ZnF_2 (кривые 2). Этот факт можно объяснить, очевидно, благоприятным сочетанием значений потенциала ионизации цинка и температуры кипения его фторида. Потенциал ионизации исследуемых трудно- и среднелетучих элементов (табл. 1) составляет 7–8 эВ. Оптимальная температура плазмы для возбуждения их атомных линий, рассчитанная нами по предложенной в работе [19] формуле, составляет $5800\text{--}5900^\circ\text{C}$. Эффективная температура плазмы чистой угольной дуги равна 6000°C [20]. Известно [21], что введение в плазму элементов с высокими V_i (около 10 эВ) практически не влияет на эффективную температуру столба дуги. Следовательно, введение добавки ZnF_2 (V_i цинка 9.393 эВ) в угольную дугу не приводит к изменению ее эффективной температуры, она остается близкой к величинам $T_{\text{опт}}$ для возбуждения атомных спектральных линий определяемых в графите трудно- и среднелетучих элементов. В то же

время введение в плазму дуги элементов с низким V_i (5–6 эВ) вызывает снижение эффективной температуры плазмы дуги, причем снижение температуры плазмы тем больше, чем ниже V_i вводимого элемента и больше его концентрация в столбе дуги. Следовательно, введение в анализируемый графитовый порошок фторидов алюминия и стронция, потенциалы ионизации металлов в которых составляют всего 5.985 и 5.694 эВ соответственно, вызывает снижение температуры плазмы до 5600 ± 100 °C [20], что

является причиной меньшей эффективности этих добавок по сравнению с фторидом цинка. Из рис. 1, 2 также видно, что фторид цинка особенно эффективен при определении труднолетучих W и Zr, склонных к образованию карбидов в кратере электрода. Опыт показал, что это справедливо и для остальных исследуемых труднолетучих элементов (B, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti), также склонных к образованию в кратере электрода высококипящих карбидов. Из рис. 1, 2 видно, что в присутствии ZnF_2 полное испарение

Таблица 1. Температуры кипения металлов и оксидов, а также потенциалы ионизации (V_i) исследуемых элементов-примесей и длины волн спектральных линий, используемые для их определения

Элемент	λ , нм	$T_{\text{кип Me}}$, °C	$T_{\text{кип MexOy}}$, °C	V_i , эВ
B	249.772	3865	1860	8.29
Be	313.042	2970	4120	9.32
Co	306.182	2870	3143	7.88
Cr	302.156	2672	3800	6.76
Fe	302.064	2862	3414	8.23
Hf	277.335	4600	5400	6.82
Mo	315.820	4639	1200	7.10
Nb	309.417	4742	4744	6.77
Si	288.160	2350	2950	8.15
Ta	293.355	5458	>5000	7.89
Ti	307.865	3287	2972	6.84
V	310.229	3377	1750	6.74
W	294.698	5828	1800	7.86
Zr	268.945	4409	4300	6.95

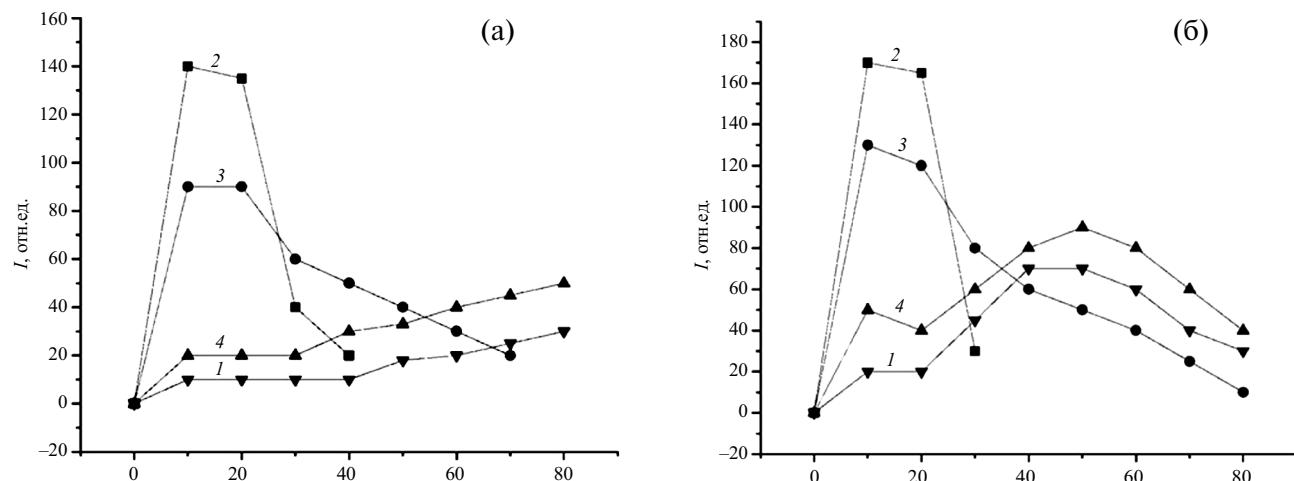


Рис. 1. Кривые испарения труднолетучих (а) W и (б) Zr из графитового порошка без добавок (1) и в присутствии добавок: 2 – 5 мас. % ZnF_2 , 3 – 10 мас. % AlF_3 , 4 – 10 мас. % SrF_2 .

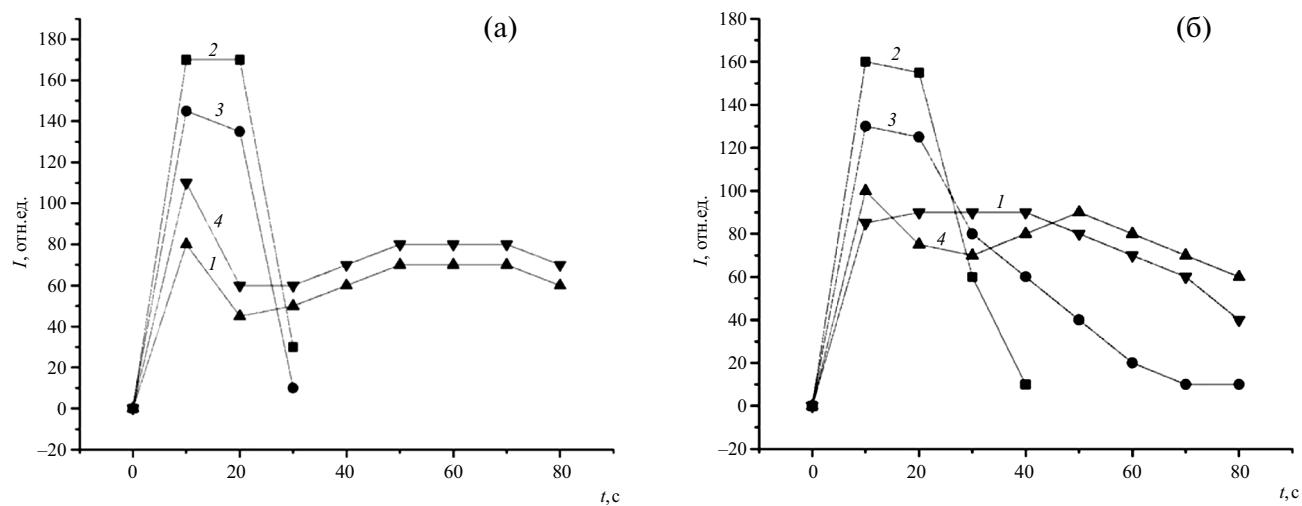


Рис. 2. Кривые испарения среднелетучих (а) Co и (б) Si из графитового порошка без добавок (1) и в присутствии добавок: 2 – 5 мас. % ZnF₂, 3 – 10 мас. % AlF₃, 4 – 10 мас. % SrF₂.

определеняемых элементов из кратера электрода происходит в течение первых 30 с горения дуги, поэтому после 30–40 с они в плазме дуги отсутствуют (кривые испарения 2).

Для сравнения эффективности действия различных добавок исследовали также влияние на характер испарения элементов добавки 4 мас. % NaCl, которая традиционно рекомендуется для снижения пределов определения различных элементов в графите [8]. На рис. 3 приведены кривые испарения труднолетучего циркония и среднелетучего железа из графита в присутствии NaCl, ZnF₂ и без добавок. Видно, что в присутствии NaCl наблюдается лишь незначительный рост интенсивности спектральных линий этих элементов, и он значительно

меньше, чем в присутствии фторида цинка. Очевидно, такой незначительный эффект действия NaCl объясняется лишь совместным улетучиванием определяемых элементов из кратера электрода с этой добавкой, а не образованием их легколетучих соединений. Это еще раз подтверждает вывод [12], что добавка NaCl действует скорее как спектроскопический буфер, а не как химически активная добавка. По этой причине ее использование при определении труднолетучих элементов в графите нецелесообразно. Аналогичные зависимости получены и для всех остальных исследуемых в данной работе элементов-примесей.

В табл. 2 приведены c_{lim} труднолетучих и среднелетучих элементов в графите в присутствии

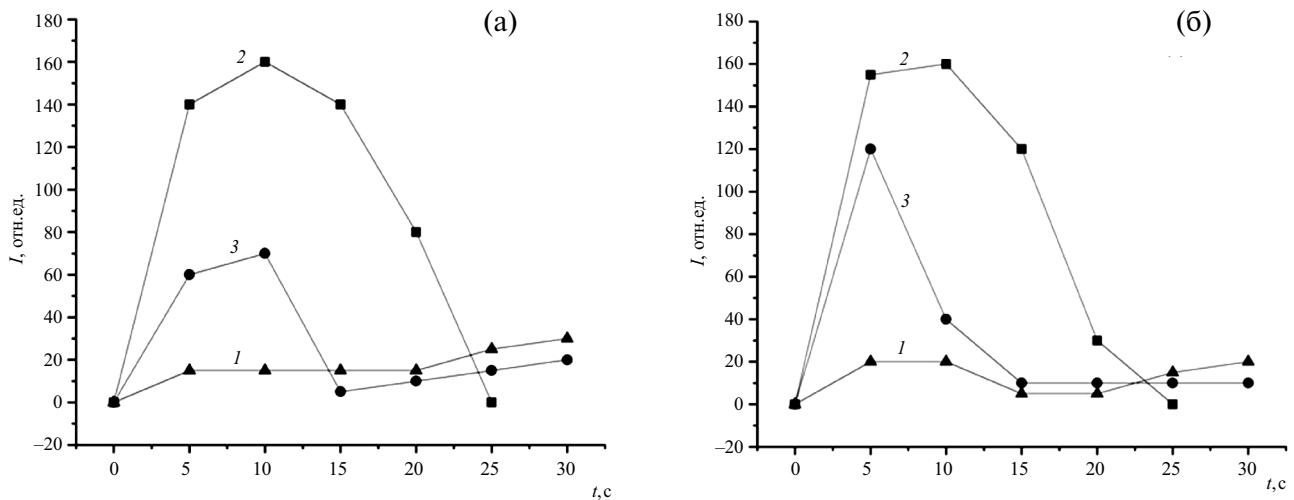


Рис. 3. Кривые испарения (а) Zr и (б) Fe из графитового порошка без добавок (1) и в присутствии добавок: 2 – 5 мас. % ZnF₂, 3 – 4 мас. % NaCl.

и в отсутствие добавки ZnF_2 , которые оценивали по концентрации в нижней точке градиуровочного графика, найденной с приемлемой точностью [22]. Из табл. 2 видно, что использование фторида цинка способствует снижению c_{lim} среднелетучих элементов на два, а труднолетучих элементов-примесей на три порядка.

Важным метрологическим параметром наряду с c_{lim} определяемых элементов является точность результатов анализа. Известно, что при отсутствии систематической погрешности точность анализа определяется случайной погрешностью, которая выражается относительным стандартным отклонением результатов определения элементов (s_r). Причинами появления случайной погрешности анализа могут быть (среди прочего) нестабильность условий возбуждения спектров и регистрации интенсивности спектральных линий, а также неравномерность поступления определяемых элементов в плазму дуги из кратера электрода. Из-за высоких температур кипения соединений труднолетучих элементов, в виде которых они могут находиться в графитовом порошке (табл. 1), их испарение происходит не из всего объема кратера электрода, а только из тех мест, на которые опирается бегающее пятно дуги, имеющей температуру около $6000^{\circ}C$. В результате сходимость определения таких элементов невысока. Образование в кратере электрода легколетучих фторидов способствует быстрому, полному и равномерному

испарению труднолетучих элементов в плазму дуги, что должно способствовать улучшению сходимости результатов анализа. Приведенные в табл. 2 результаты показывают, что использование фторида цинка способствует улучшению сходимости результатов определения элементов-примесей в два раза.

Помимо пределов определения и сходимости результатов определений важной метрологической характеристикой анализа является правильность полученных результатов. Правильность результатов определения в дуговом АЭА в значительной степени зависит от идентичности соединений, в виде которых определяемый элемент находится в анализируемом объекте и образце сравнения. Выполнить это требования при определении некоторых труднолетучих элементов в графите особенно трудно, так как в анализируемом образце они могут содержаться как в виде металлов или оксидов, так и в виде карбидов. Температуры кипения этих соединений некоторых труднолетучих элементов значительно отличаются, а значит, различен и характер испарения этих элементов из кратера электрода. Например, температуры кипения оксидов B, V и W лежат около $1800^{\circ}C$, а Mo – около $1200^{\circ}C$, в то время как температуры кипения этих металлов и бора и их карбидов составляют 4000 – $5000^{\circ}C$. На рис. 4а показаны кривые испарения молибдена из кратера электрода дуги в виде

Таблица 2. Пределы определения (c_{lim}) и сходимость результатов определения (s_r) среднелетучих и труднолетучих элементов в графите в присутствии добавки 5 мас. % ZnF_2 и без добавки ($n = 10$, $P = 0.95$)

Элемент	c_{lim} , мас. %		s_r	
	без добавки	с ZnF_2	без добавки	с ZnF_2
B	1×10^{-3}	5×10^{-6}	0.21	0.10
Be	5×10^{-4}	5×10^{-7}	0,18	0.09
Co	1×10^{-3}	1×10^{-5}	0.20	0.10
Cr	1×10^{-3}	1×10^{-5}	0.16.	0.08
Fe	1×10^{-3}	5×10^{-6}	0.22	0.12
Hf	5×10^{-2}	3×10^{-5}	0.19	0.11
Mo	5×10^{-3}	2×10^{-6}	0.18	0.10
Nb	5×10^{-3}	5×10^{-6}	0,16	0.09
Si	1×10^{-3}	5×10^{-6}	0.20	0.10
Ta	5×10^{-2}	5×10^{-5}	0.19.	0.08
Ti	1×10^{-3}	4×10^{-6}	0.20	0.12
V	5×10^{-4}	2×10^{-6}	0.17	0.08
W	5×10^{-3}	5×10^{-5}	0.21	0.08
Zr	5×10^{-3}	2×10^{-5}	0.20	0.11

оксида и карбида. Видно, что испарение молибдена в виде оксида, имеющего более низкую температуру кипения, происходит активно в течение первых 20 с горения дуги. Одновременно в кратере электрода происходит восстановление оксида до металла, а также образование карбида молибдена. Интенсивность испарения молибдена падает, и поступление этих соединений в плазму дуги начинается только после 40 с. Испарение молибдена из электрода в виде карбида из-за его высокой температуры кипения затруднено, поэтому интенсивность его спектральной линии невысока. Рост интенсивности начинается только после 40 с горения дуги, когда электрод уже достаточно разогрет. Такое несовпадение в интенсивностях кривых испарения может приводить к систематической погрешности в результатах определения таких элементов, если состав их соединений в анализируемом образце и в образцах сравнения неидентичен. Поскольку информация о том, в виде какого соединения находится определяемый элемент в анализируемом графитовом порошке, отсутствует, идентичность составов образцов сравнения и анализируемых образцов гарантировать невозможно и результат анализа может содержать систематическую погрешность. Устранению различия в характере испарения различных соединений элемента из электрода может способствовать применение химически активной добавки, приводящее к образованию в кратере электрода легколетучих соединений определяемых элементов. В связи с этим изучили характер испарения оксидов и карбидов B, Mo, V и W из графитового порошка в дуге постоянного в присутствии оптимальной в данном случае фторирующей добавки ZnF_2 . На рис. 4б приведены кривые испарения молибдена из электрода в виде оксида и карбида в присутствии ZnF_2 . Видно, что

характер испарения оксида и карбида молибдена из электрода дуги постоянного тока в присутствии добавки ZnF_2 становится практически идентичным. Иными словами, образование легколетучих фторидов при использовании фторида цинка в качестве добавки позволяет обеспечить идентичность характера испарения труднолетучих элементов из электрода, независимо от того, в виде какого соединения они первоначально находились в анализируемом образце, что должно способствовать устранению систематических погрешностей в результатах анализа. В табл. 3 приведены данные проверки правильности результатов анализа графита на содержание B, Mo, V и W методом введенено—найдено в присутствии добавки ZnF_2 и без добавки для случая отсутствия идентичности составов соединений этих элементов в анализируемом образце (в виде карбидов) и образце сравнения (в виде оксидов). Из таблицы видно, что без добавки найденные значения не укладываются в доверительный интервал, что свидетельствует о присутствии систематической погрешности в результатах анализа. При использовании добавки ZnF_2 полученные данные укладываются в доверительный интервал, т.е. систематическая погрешность при определении B, Mo, V и W в графите отсутствует, невзирая на различие форм присутствия этих элементов в анализируемых образцах и образцах сравнения.

В табл. 4 приведены результаты проверки правильности определения всех исследуемых в статье элементов-примесей в графитовом порошке в присутствии добавки ZnF_2 для соответствующего уровня концентраций методом введенено—найдено. Полученные результаты (табл. 4) свидетельствуют об отсутствии значимых различий между введенными и найденными содержаниями для всех определяемых элементов.

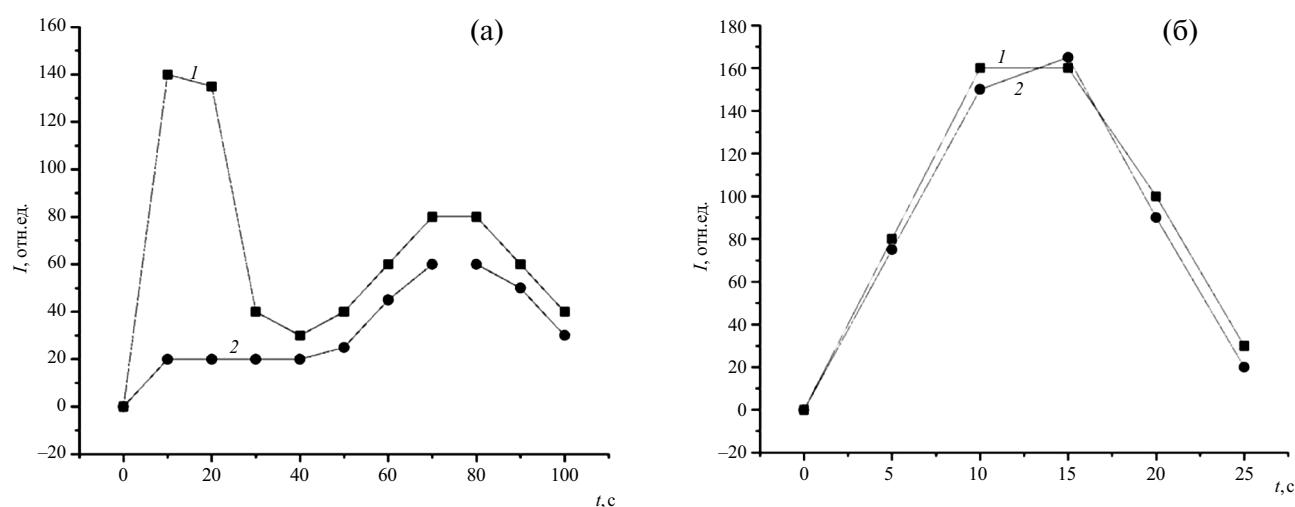


Рис. 4. Сравнительные кривые испарения молибдена из кратера электрода дуги в виде (1) оксида и (2) карбида (а) без добавки и (б) с добавкой 5 мас. % ZnF_2 .

Таблица 3. Сравнение результатов определения труднолетучих элементов в графите в присутствии добавки 5 мас. % ZnF_2 и без добавки при отсутствии идентичности состава соединений в анализируемом образце (в виде карбидов) и образце сравнения (в виде оксидов) ($n = 4$, $P = 0.95$)

Элемент	Введено, $c \times 10^3$, мас. %	Найдено, $c \times 10^3$, мас. %		s_r	
		без ZnF_2	с ZnF_2	без ZnF_2	с ZnF_2
B	5.0	3.6 ± 1.2	4.7 ± 0.8	0.21	0.10
Mo	5.0	3.4 ± 1.0	5.0 ± 0.8	0.18	0.10
V	5.0	3.8 ± 1.0	4.6 ± 0.7	0.17	0.09
W	5.0	3.3 ± 1.1	4.5 ± 0.9	0.21	0.12

Таблица 4. Проверка правильности результатов определения средне- и труднолетучих элементов в графитовом порошке в присутствии добавки 5 мас. % ZnF_2 дуговым атомно-эмиссионным методом ($n = 4$, $P = 0.95$)

Элемент	Введено, мас. %	Найдено, мас. %	s_r
B	5.0×10^{-5}	$(4.6 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	0.10
Be	5.0×10^{-5}	$(4.8 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	0.09
Co	5.0×10^{-5}	$(4.7 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	0.10
Cr	5.0×10^{-5}	$(4.9 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	0.08
Fe	5.0×10^{-5}	$(4.5 \pm 0.9) \times 10^{-5}$	0.12
Hf	1.0×10^{-4}	$(0.9 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	0.11
Mo	5.0×10^{-5}	$(4.7 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	0.10
Nb	5.0×10^{-5}	$(4.8 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	0.09
Si	5.0×10^{-5}	$(4.8 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	0.10
Ta	1.0×10^{-4}	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	0.08
Ti	5.0×10^{-5}	$(4.5 \pm 0.9) \times 10^{-5}$	0.12
V	5.0×10^{-5}	$(4.9 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	0.08
W	1.0×10^{-4}	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	0.08
Zr	5.0×10^{-5}	$(4.5 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	0.11

* * *

Таким образом, установлено, что из используемых фторсодержащих добавок лишь AlF_3 и ZnF_2 способствуют образованию в кратере электрода дуги легколетучих фторидов трудно- и среднелетучих элементов при определении их в графитовом порошке. Об этом свидетельствует как значительный рост интенсивности спектральных линий определяемых элементов, так и их быстрое испарение из кратера электрода в плазму дуги. При этом наиболее эффективной добавкой является ZnF_2 , который позволяет снизить c_{lim} определяемых труднолетучих элементов в графите на два-три порядка до $n \times 10^{-7}$ - $n \times 10^{-5}$ мас. % и улучшить сходимость результатов их определений в два раза по сравнению с анализом графитового порошка без использования добавок. Кроме того, использование фторида цинка позволяет устранить систематическую погрешность в результатах определений, возникающую из-за разницы в составе соединений определяемых элементов в анализируемом образце и образцах сравнения, и улучшить тем самым правильность результатов анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было. Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00296-24-01.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 23463-79 Графит порошковый особой чистоты. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1991. 9 с.
- Виргильев Ю.С. Примеси в реакторном графите и его работоспособность // Атомная энергия. 1998. Т. 84. № 1. С. 7.
- Русанов А.К. Основы количественного анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. С. 158.
- Фришберг А.А. Повышение чувствительности определения при помощи химически активных носителей // Журн. прикл. спектроскопии. 1965. Т. 3. № 2. С. 187.
- Терек Т., Мика Й., Гегущ Э. Эмиссионный спектральный анализ. М.: Мир, 1982. С. 233.
- Семенова А.А., Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Гаврилова Н.К. Влияние добавок хлоридов щелочноземельных элементов на спектральное определение титана циркония и гафния // Журн. химии. 1979. Т. 34. № 11. С. 2145.
- Карякин А.В., Штепна Е.В. Влияние катиона добавки на интенсивность спектральных линий микроэлементов в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 1. С. 18. (Karyakin A.V., Shtepna L.P. Influence of carrier cations on the intensity of spectral lines of microelements in atomic-emission spectral analysis. // J. Appl. Spectrosc. 1991. V. 54. № 1. P. 10.)
- Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р. Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 298.
- Лейкин С.В., Орлова В.А. Определение титана, циркония, молибдена и ванадия в высокочистом оксиде алюминия α -модификации // Высокочистые вещества. 1990. № 3. С. 189.
- Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Шафар О.Ю. Определение гафния в циркониевых материалах // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 56.
- Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука, 1965. 240 с.
- Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Гильмуллина Ч.Г., Кубрина Е.Д. Совершенствование атомно-эмиссионной методики анализа графитового коллектора // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 51.
- Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д. Синтез и испытания стандартного образца состава графитового коллектора микропримесей // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 45.
- Золотарева Н.И., Гражулене С.С. Использование химически активных добавок для повышения чувствительности определения редкоземельных элементов и тория дуговым атомно-эмиссионным методом. // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 9. С. 11.
- Золотарева Н.И., Гражулене С.С. Влияние химически активных добавок на характер испарения труднолетучих примесей при их дуговом атомно-эмиссионном определении в алюминии и его оксиде // Журн. аналит. химии. 2024. Т. 79. № 2. С. 1. (Zolotareva N. I., Grazhulene S. S. Influence of chemically active additives on the nature of the evaporation of highly volatile impurities during their determination in aluminum and its oxide by Arc atomic emission spectrometry // J. Anal. Chem. 2024. V. 79. №. 2. P. 161.)
- Золотарева Н.И., Гражулене С.С. Поведение и фракционирование труднолетучих примесей

- в дуге постоянного тока при анализе циркония атомно-эмиссионным методом // Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 2. С. 1. (Zolotareva N.I., Grazhulene S.S. Behavior and fractionation of low-volatile impurities in a DC Arc in the analysis of zirconium by atomic emission spectrometry // J. Anal. Chem. 2023. V. 78. №. 2. P. 187.)
17. Верятин У.Д., Маширев В.П. Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965. С. 54.
18. Бурмий Ж.П., Золотарева Н.И., Хвостиков В.А., Гражулене С.С. Фотоэлектрическая регистрация эмиссионных спектров на основе приборов с зарядовой связью // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 6. С. 26.
19. Гольдфарб В.М., Ильина Е.В. О зависимости интенсивности спектральных линий от состава плазмы дуги постоянного тока / Прикладная спектроскопия. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 172.
20. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ. Л.: Химия, 1971. С. 105.
21. Зайдель А.Н., Калитевский Н.И., Липис Л.В., Чайка М.П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М.: Физматгиз, 1960. 686 с.
22. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 229. (Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A. Once again about determination and detection limits // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 3. P. 223.)

STUDY OF THE MECHANISM OF EVAPORATION OF IMPURITY ELEMENTS IN ARC ATOMIC EMISSION ANALYSIS OF HIGH-PURITY GRAPHITE POWDER IN THE PRESENCE OF FLUORINE-CONTAINING ADDITIVES

N. I. Zolotareva^a, *, S. S. Grazhulene^a

^aInstitute of Problems of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of the Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Russia
*E-mail: zol@iptm.ru

Abstract. The effect of chemically active fluorine-containing additives AlF_3 , ZnF_2 , and SrF_2 on the nature of evaporation of low- and medium-volatile impurity elements from the crater of a DC arc electrode during graphite powder analysis is studied. It is shown that the use of AlF_3 and ZnF_2 contributes to a significant increase in the intensity of the spectral lines of the elements being determined and a decrease in the time of their complete evaporation from the electrode crater. It is found that the most effective additive is zinc fluoride at a concentration of 5 wt. %. In this case, the maximum increase in intensity is observed in the case of low-volatile elements prone to carbide formation. The use of ZnF_2 made it possible to reduce the limits of determination of low- and medium-volatile elements in graphite powder by direct arc atomic emission analysis by 2–3 orders of magnitude to $n \times 10^{-7}$ – $n \times 10^{-5}$ wt. % and to improve the convergence of their determination results by two times compared to the analysis of graphite powder without the use of additives.

Keywords: arc atomic emission analysis, graphite powder, chemically active fluorine-containing additives, limits of determination, repeatability of results.

УДК 543.423.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ОТ МАТРИЦЫ

© 2025 г. А. А. Белозерова^{a, b, *}, А. В. Майорова^a, Н. Ю. Калинина^b, М. Н. Бардина^a

^aИнститут металлургии Уральского отделения РАН

ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*E-mail: aa_belozerova@mail.ru

Поступила в редакцию 01.07.2024 г.

После доработки 28.07.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

Предложена процедура по разделению микрокомпонента галлия и макрокомпонентов Cr, Mo, W, Ni и Co для определения галлия методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой в сплавах на основе никеля и железа (прецессионные никелевые сплавы, легированная и высоколегированная сталь). В качестве осадителя использовали фторид натрия. Определены оптимальные условия соосаждения галлия на осадке при отделении от рассматриваемых макрокомпонентов. Предел обнаружения галлия при отделении от макроколичеств Cr, Mo, W, Ni, Co составил 5×10^{-4} мас. %.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанный плазмой, соосаждение, галлий.

DOI: 10.31857/S0044450225010075 EDN: abbinu

Галлий является редким элементом и относится к числу рассеянных, поскольку практически не образует собственных минеральных фаз, за исключением некоторых очень редких минералов, и находится в природе в основном в виде примесей в породах и минералах [1]. Галлий востребован в высокотехнологичных отраслях промышленности, таких как электронная промышленность, энергетические, лазерные и медицинские технологии [2, 3].

Сплавы на основе никеля и железа (прецессионные никелевые сплавы, легированная и высоколегированная сталь) благодаря своим превосходным высокотемпературным свойствам в сочетании с коррозионной стойкостью широко используются в реактивных и газотурбинных двигателях, где требуется высокая прочность при высоких температурах [4]. Качество этих сплавов зависит в значительной степени от количества присутствующих микроэлементов, поскольку они могут серьезно влиять на механические и физические свойства материала.

Так, присутствие галлия и его соединений может привести к преждевременному разрушению сплавов на основе железа и никеля [5].

В большинстве случаев галлий содержится в сплавах в виде микропримеси с содержанием от тысячных до сотых долей процента (по мас-се), но существуют сплавы с содержанием галлия на уровне десятитысячных долей процента.

В настоящее время определение содержания галлия в сплавах и концентратах регламентируются государственными стандартами (ГОСТами) [6, 7], в которых для анализа используют методы спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии. Предложенные спектрофотометрические методики определения содержания галлия трудоемки, предполагают использование органических растворителей, таких как бутилакетат и бензол.

Для определения галлия в природных водах, углях, горных породах, сплавах используют спектральные методы анализа, такие как атомно-абсорбционная спектрометрия [8, 9],

масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой (МС-ИСП) [10–12], атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанный плазмой (АЭС-ИСП) [13, 14].

Одним из чувствительных методов определения галлия является МС-ИСП. В работе [10] определяли содержание Ga, Ge, As и Se в сертифицированных стандартных образцах никелевых сплавов, микролегированных редкоземельными металлами, методом МС-ИСП. Предел обнаружения галлия составил 2×10^{-6} мас. %. Однако авторы отмечают, что на результаты определения микропримесей могут влиять спектральные интерференции, которые в данной работе предложено устранять с помощью уравнений математической коррекции. Стоит отметить, что использование МС-ИСП не всегда представляется возможным, в том числе вследствие высокой стоимости оборудования.

Ранее нами установлено, что аналитические спектральные линии галлия Ga I 294.364, Ga I 403.298, Ga I 417.206 подвержены наименьшему спектральному матричному влиянию от макрокомпонентов (Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co) при АЭС-ИСП-определении галлия в металлургических материалах [15]. В табл. 1 сопоставлены длины волн аналитических спектральных линий галлия и рассматриваемых макрокомпонентов [16–18].

Для устранения матричных влияний и снижения пределов обнаружения галлия в различных объектах, как правило, используют методы разделения и концентрирования – жидкостно-жидкостную экстракцию [8, 19], экстракцию точек помутнения [20], твердофазную экстракцию [21], соосаждение [22].

Таким образом, несмотря на прогресс в оснащении аналитических лабораторий приборами (АЭС-ИСП-, МС-ИСП-, ААС-спектрометры), существует необходимость разработки универсальной, простой, экспрессной и экономичной процедуры предварительного отделения галлия от основных компонентов металлургических материалов (прецизионные никелевые сплавы, легированная и высоколегированная сталь).

Ранее нами предложены методики АЭС-ИСП-определения микрокомпонентов As, Sb, Se, Te в металлургических материалах с предварительным осаждением матрицы различными осадителями [23–26]. Данный подход может быть использован при подготовке металлургических материалов к АЭС-ИСП-определению галлия.

Цель настоящей работы – разработка процедуры осаждения и отделения макрокомпонентов, позволяющей проводить АЭС-ИСП-определение содержания галлия в прецизионных никелевых сплавах, легированных и высоколегированных стальах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и объекты исследования. Для приготовления растворов использовали соли $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. Растворы для градуировки АЭС-ИСП-спектрометра готовили разбавлением стандартных образцов состава растворов ионов Ga(III) (1000 мкг/мл), фон – 7 %-ная HNO_3 , Fe(III) ГСО 7766-2000, Cr(III) ГСО 7257, Mo(VI) ГСО 8086-94, W(VI) МСО 0542:2003, Ni(II) ГСО 7265 и Co(II) ГСО 7268, Na(I) ГСО 7474, F(I) ГСО 7261. Использовали государственные стандартные образцы (СО) сплавов на никелевой основе типов ХН62МВКЮ (Н13г), ХН65МВ (Н12в), высоколегированную сталь типа ПХН28МДТ (ИСО С66).

Приготовление растворов. Растворы для разработки методики осаждения и отделения макрокомпонентов готовили по *процедуре 1*: в термостойкие фторопластовые стаканы добавляли 15 мл раствора ионов Fe(III), Cr(III), Mo(VI), W(VI), Ni(II), Co(II) с концентрацией 10 000 мг/л и 5 мл раствора ионов Ga(III) с концентрацией 50 мг/л. Добавляли 20 мл конц. HCl (5 мл, 37 мас. %), HNO_3 (15 мл, 95 мас. %) и HF (от 1 до 15 мл, 37.5 мас. %). Полученные растворы нагревали до начала кипения ($T = 75^\circ\text{C}$). Для отделения матрицы при $\text{pH} 0–1.8$ по индикаторной бумаге сначала доводили pH до значения в диапазоне 0–2.0, приливая порциями при постоянном перемешивании 2 М раствор NaOH , затем к полученному раствору порциями при постоянном перемешивании добавляли от 0 до 15 г NaF , выдерживали 10 мин. Выпавший осадок отфильтровывали через фильтр “белая лента”. Фильтрат переносили в мерную колбу из полипропилена емк. 250 мл. Осадок растворяли на фильтре с помощью хлороводородной (8 мл, 37 мас. %), азотной (17 мл, 95 мас. %) и фтороводородной кислот (8 мл, 37.5 мас. %) при нагревании ($T = 75^\circ\text{C}$). Все эксперименты проводили в пяти параллелях. Полученные растворы анализировали на содержание компонентов методом АЭС-ИСП.

Растворы СО готовили по *процедуре 2*: в термостойкие фторопластовые стаканы помещали навеску материала массой 0.5 г и растворяли при нагревании (в пяти параллелях) в смеси конц. HCl (5 мл, 37 мас. %), HNO_3 (15 мл, 95 мас. %) и HF (1 мл, 37.5 мас. %), предварительно вводили добавки раствора Ga(III) известной концентрации. Растворы охлаждали. В стандартные образцы никелевых сплавов дополнительно добавляли аликвоту 11 мл раствора железа Fe(III) (12 г/л), доводили значение pH до 0–0.3, приливая порциями при постоянном перемешивании 2 М раствор NaOH . Затем к полученному раствору порциями

Таблица 1. Сопоставление длин волн аналитических линий галлия и линий макрокомпонентов

Аналитическая спектральная линия галлия, нм	Относительная интенсивность	Коррекция фона (слева), нм	Аналитическая спектральная линия мешающего элемента (слева), нм	Коррекция фона (справа), нм	Аналитическая спектральная линия мешающего элемента (справа), нм
Ga I 287.424 [16]	50 [16]	287.390	Cr II 287.406 [17]	287.449	Fe I 287.430 [18]
			Fe I 287.417 [17]		
			Co I 287.388 [17]		
Ga I 294.364 [16]	50 [16]	294.324	W I 294.333 [17]	294.404	Ni I 294.391 [16]
			Mo II 294.338 [17]		W I 294.396 [17]
			Co I 294.348 [17]		Mo II 294.399 [18]
			Cr II 294.364 [18]		
Ga I 294.418 [16]	50 [16]	294.321	W I 294.333 [18]	294.351	Mo I 294.421 [17]
			Mo II 294.481 [16]		W I 294.439 [17]
			Co I 294.348 [16]		Fe II 294.440 [17]
			Cr II 294.364 [18]		Mo II 294.482 [17]
			Ni I 294.391 [16]		Fe I 294.505 [17]
			W I 294.396 [17]		Cr I 294.511 [17]
			Mo II 294.399 [18]		Fe II 294.526 [17]
Ga I 403.298 [16]	100 [16]	403.199	W I 403.238 [17]	403.349	Cr I 403.326 [17]
			Fe I 403.246 [17]		
			Mo I 403.250 [18]		
			Fe I 403.263 [17]		
Ga I 417.206 [16]	100 [16]	417.025	W I 417.054 [16]	417.303	Fe I 417.212 [17]
			Co I 417.090 [18]		Fe I 417.264 [17]
			Fe I 417.091 [17]		Fe I 417.274 [17]
			Mo I 417.107 [18]		Cr I 417.277 [17]
			W I 417.052 [17]		
			Cr I 417.168 [17]		
			Fe I 417.104 [17]		

при постоянном перемешивании добавляли 10 г NaF, выдерживали 10 мин. Далее выпавший осадок отфильтровывали через фильтр “белая лента”. Осадки растворяли на фильтре с помощью азотной (16 мл, 95 мас. %), хлороводородной (8 мл, 37 мас. %), и фтороводородной кислот (8 мл, 37.5 мас. %) и получали раствор объемом 250 мл. Полученные растворы анализировали на содержание галлия методом АЭС-ИСП. Для определения элементов в фильтрате и в растворе из осадка использовали выражение для относительного содержания c_p/c_0 , где c_p – концентрация элемента после соосаждения на осадке из раствора; c_0 – исходная концентрация элемента в растворе.

Погрешность анализа рассчитывали по уравнению:

$$t_{(0.95;4)} = \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (1)$$

где t – коэффициент Стьюдента (для двустороннего распределения), равный 2.78 при $n = 5$ и $P = 0.95$, s – стандартное отклонение.

Одновременно с исследуемыми растворами готовили холостые растворы, содержащие все компоненты в тех же концентрациях, кроме ионов Ga(III).

Влияние натрия и фтора на аналитические спектральные линии галлия изучали на модельных растворах. Растворы готовили по *процедуре 3*: в колбу емк. 50 мл помещали 5, 10, 15, 20, 25 мл растворов ионов Na^+ или F^- с концентрацией 1000 мг/л и 1 мл раствора Ga(III) с концентрацией 50 мг/л. Доводили объем до метки дистilledированной водой.

Проявление матричного влияния со стороны натрия и фтора на интенсивность спектральных линий галлия рассчитывали по уравнению:

$$\gamma = \frac{(I_i - I_0)}{I_0} \cdot 100\%,$$

где I_0 – интенсивность спектральной линии галлия в водном растворе, I_i – интенсивность спектральной линии галлия в присутствии натрия или фтора.

Условия измерения атомной эмиссии Fe, Cr, Mo, W, Ni, Co, Ga. Использовали АЭС-ИСП-спектрометр Optima 2100 DV (Perkin Elmer) с кварцевой горелкой. Операционные параметры спектрометра: высокочастотная мощность – 1500 Вт, пробоподающий поток аргона – 0.75 л/мин, вспомогательный поток аргона – 0.2 л/мин, плазмообразующий поток аргона – 15.0 л/мин, способ наблюдения плазмы – радиальный, высота наблюдения – 15 мм, скорость подачи раствора – 0.9 мл/мин, время распыления образца – 40 с, число измерений прибором одной пробы – 3. Применили распылительную систему, устойчивую к агрессивному воздействию фтороводородной кислоты. Аналитические спектральные

линии: Ga I 294.364, Fe I 302.107, Cr II 206.158, W II 207.912, Mo II 202.031, Ni II 231.604, Co II 228.616 и Cu I 327.393 нм, Fe II 238.204 нм, Cr II 267.716 нм, Mo II 202.031 нм, W II 207.912 нм, Ni II 231.604 нм, Co II 228.616 нм.

Градуировка спектрометра. Растворы для градуировки спектрометра готовили разбавлением государственных стандартных образцов состава растворов ионов Ga(III), Fe(III), Cr(III), Mo(VI), W(VI), Ni(II), Co(II). Добавляли в них аликовты холостого раствора так, чтобы солевой состав соответствовал составу анализируемых растворов.

Рентгенофазовый анализ. Полученные осадки исследовали методом рентгеновского дифракционного анализа (РДА). РДА выполняли с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Япония) в излучении $\text{CuK}\alpha$ с использованием графитового монохроматора. Мощность на рентгеновской трубке 2 кВт, напряжение $U = 40.0$ кВ, ток $I = 30.0$ мА, размеры фокуса 1.0×10 мм, внешний стандарт – порошок кремния. Дифракционный спектр регистрировали в угловом диапазоне $2\theta = 2\text{--}80^\circ$ в пошаговом режиме с шагом сканирования $\Delta\theta = 0.03^\circ$ и длительностью накопления импульсов 2 с.

Для качественного и количественного анализа использовали международную картотеку ICDD (The International Centre for Diffraction Data), версия PDF-2, которая включает программный пакет для первичной обработки дифрактограмм, автоматического поиска фаз и выполнения количественного анализа. Встроенная программа полуколичественного анализа использует метод корундовых чисел.

Микроскопические исследования. Микроскопические исследования – растровую электронную микроскопию (РЭМ) и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) осадков проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 с энергодисперсионным спектрометром INCA X-Act (Oxford Instruments, Великобритания). Для проведения количественного элементного анализа готовили таблетки из исходных осадков в пресс-форме диаметром 1 см и давлении 40 кН/см². Исследуемую поверхность таблеток перед измерениями шлифовали мелкой наждачной бумагой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процедура осаждения и отделения макрокомпонентов Cr, Mo, W, Ni, Co от Ga. В исследованиях в качестве осадителя использовали фторид натрия (NaF), осаждающий железо в определенных условиях [23–26]:



По процедуре 1 при pH 0.3 с использованием 10 г NaF и HF (1 мл, 37.5 мас. %) (см. "Экспериментальную часть") получили осадки, которые исследовали методами РДА и микроскопии.

В табл. 2 представлены данные количественного фазового анализа осадка, полученного с использованием процедуры 1. По результатам РДА установили, что основные фазы осадков — NaHF₂, Na₃FeF₆, NaF.

Результаты РЭМ показали, что исследуемые осадки состоят из агломератов размером 5–200 мкм (рис. 1). Наблюдается накопление заряда на поверхности агломератов в виде белых точек и полос из-за плохой электропроводности исследуемых соединений.

Методом РСМА в точке при фокусировке электронного пучка на поверхности различных агломератов удалось на качественном уровне установить элементный состав. На энергетических спектрах наблюдаются интенсивные рефлексы, относящиеся к Na, F, Fe, а также обнаружены W, Mo, Cr и Ga.

Результаты количественного анализа показали, что образцы представляют собой смесь не менее чем трех фаз. Методом РСМА установлен элементный состав этих фаз (табл. 3). Состав осадка по данным РСМА согласуется с результатами РДА.

Оптимальные условия соосаждения галлия на осадке. Исследовали влияние pH на соосаждение галлия. На рис. 2 приведены относительные содержания галлия в фильтратах и в растворах осадка в зависимости от pH после процедуры его растворения (здесь и далее перед АЭС-ИСП-анализом все осадки предварительно переводили в раствор растворением в смеси азотной, хлороводородной и фтороводородной кислот (3 : 1 : 1), см. "Экспериментальную часть").

В фильтрате после процедуры соосаждения железо не обнаружено, следовательно, все железо расходуется на образование осадка Na₃FeF₆. Верхнюю границу диапазона pH выбирали с учетом pH осаждения гидроксидов железа(III) и галлия(III) (2.0 и 1.6 соответственно). С ростом

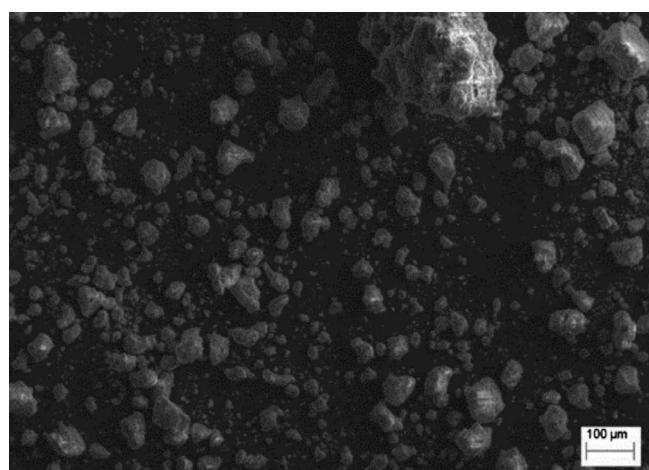


Рис. 1. Изображения осадка, полученного на растровом сканирующем микроскопе при помощи детектора Эверхарта–Торнли. Условия осаждения: pH 0.3, 10 г NaF, 1 мл HF (37.5 мас. %).

pH в диапазоне от 0.6 до 2.0 степень соосаждения галлия на осадке уменьшается. При этом все рассматриваемые макрокомпоненты (Mo, W, Ni, Co), кроме хрома, в диапазоне pH от 0 до 2 переходят в фильтрат. Хром при низких значениях pH от 0 до 0.6 практически весь находится в фильтрате (содержание 95 мас. % от исходного), а с увеличением значения pH до 2 частично переходит в осадок (содержание 60 мас. % от исходного). Таким образом, для процедуры соосаждения галлия рекомендуемый оптимальный диапазон pH составляет 0–0.3 (содержание галлия в фильтрате менее 1 мас. % от исходного).

Исследовали влияние количеств фторида натрия и фтороводородной кислоты на процесс соосаждения галлия на осадке при отделении Cr, Mo, W, Ni и Co. Результаты АЭС-ИСП-анализа растворов осадка, полученных после процедуры отделения макрокомпонентов, представлены на рис. 3.

Установили, что при содержаниях n_{NaF} от 0.1 до 0.25 моль и n_{HF} от 0.05 до 0.45 ммоль (здесь n — количество вещества) соосаждение галлия

Таблица 2. Фазовый состав осадка по данным рентгенодифракционного анализа (условия осаждения: pH 0.3, 10 г NaF, 1 мл HF (37.5 мас. %))

Фаза и соответствующий эталон	Содержание, мас. %
NaHF ₂ , PDF – 00-006-0479	56.46
Na ₃ FeF ₆ , PDF – 01-072-1916	5.83
NaF, PDF – 00-071-4667-1455	36.95
Na ₂ Fe ₂ F ₇ , PDF – 00-024-1098	0.76

Таблица 3. Элементный состав (мас. %) фаз осадка (условия осаждения: pH 0.3, 10 г NaF, 1 мл HF (37.5 мас. %))

Осадок (процедура 1)	F	Na	Cr	Fe	Mo	W	Ga
Фаза 1	54.20	25.00	1.10	19.30	0.10	0.20	0.10
Фаза 2	54.20	45.80	—	—	—	—	—
Фаза 3	66.00	33.60	—	0.40	—	—	—

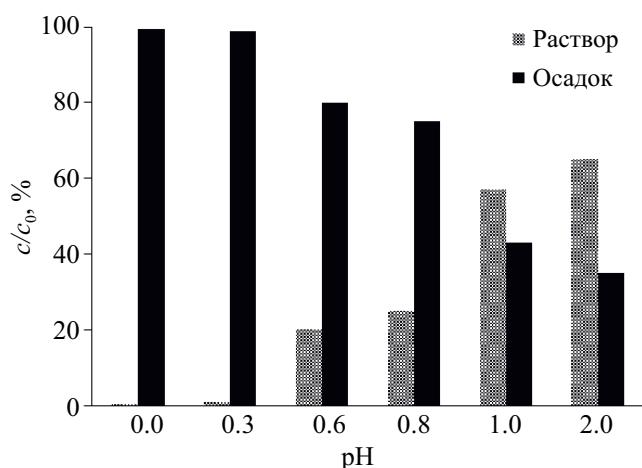


Рис. 2. Относительное содержание галлия в фильтрате и растворе осадка при варьировании pH. Условия: $c_{\text{Fe(III)}} = 500 \text{ мг/л}$, $c_{\text{Ga(III)}} = 1.0 \text{ мг/л}$, $n_{\text{NaF}} = 0.25 \text{ моль}$, $n_{\text{HF}} = 0.45 \text{ ммоль}$, 25°C , $V_{\text{p-pa}} = 250 \text{ мл}$.

неполное из-за недостатка компонентов осадителей (см. уравнение (2)). Вероятно, коллектором для соосаждения галлия является Na_3FeF_6 , что связано с близостью ионных радиусов галлия и железа (0.076 и 0.075 нм соответственно) [27]. Таким образом, при выбранных условиях осаждения ($n_{\text{NaF}} = 0.25 \text{ моль}$, $n_{\text{HF}} = 0.45 \text{ ммоль}$) галлий соосаждается на осадке состава Na_3FeF_6 (содержание в растворе после растворения осадка более 95 мас. %).

Изучено влияние концентрации железа(III) на процесс соосаждения галлия. Из рис. 4 видно, что с ростом содержания железа от 100 до 500 мг/л наблюдается полное соосаждение галлия из исходного раствора.

Поскольку в анализируемом растворе содержатся натрий и фтор, которые входят в состав осадка при разделении макрокомпонентов и галлия, изучили влияние данных матричных элементов на аналитический сигнал галлия.

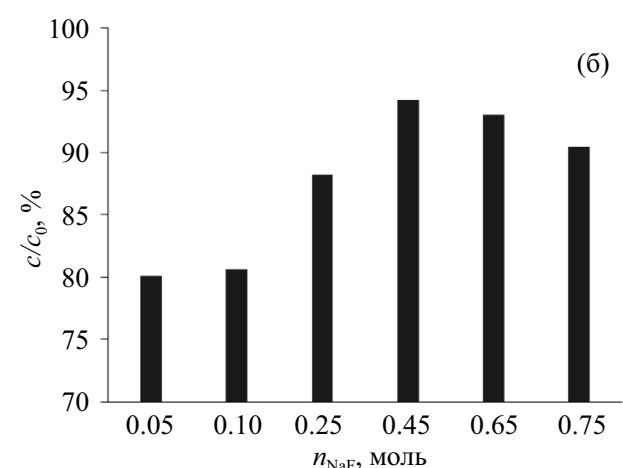
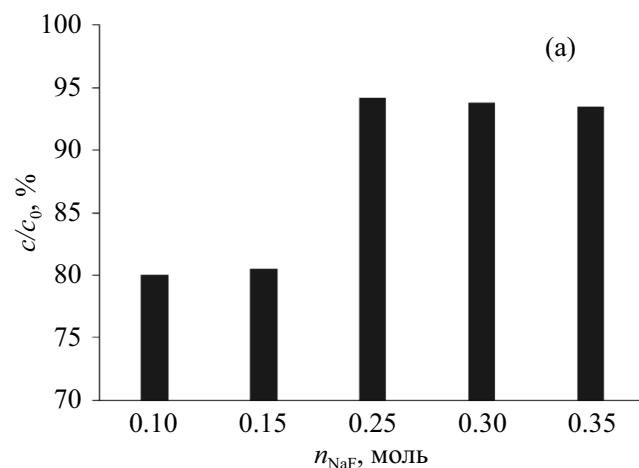


Рис. 3. Относительное содержание (%) от исходного) галлия в растворе осадка в зависимости от количества осадителя NaF (а) и количества HF (б). Прочие условия: $c_{\text{Fe(III)}} = 500 \text{ мг/л}$, pH 0, 25°C , $V_{\text{p-pa}} = 250 \text{ мл}$.

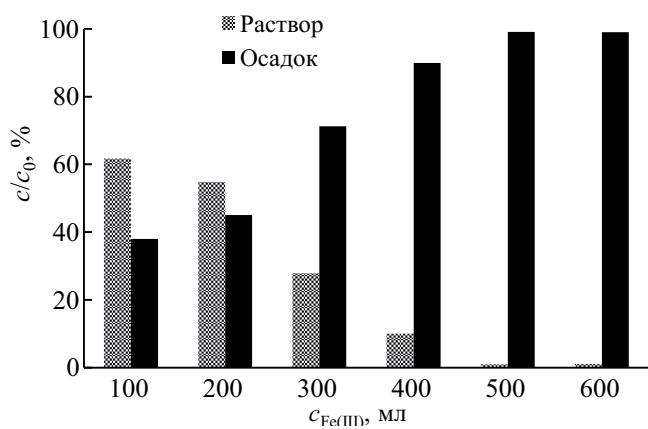


Рис. 4. Относительное содержание (%) от исходного) галлия в фильтрате и в осадке (после растворения) от концентрации соосадителя Fe(III). $c_{\text{Ga(III)}} = 1.0 \text{ мг/л}$, $n_{\text{NaF}} = 0.25 \text{ моль}$, $n_{\text{HF}} = 0.45$, pH 0, 25°C , $V_{\text{p-pa}} = 250 \text{ мл}$.

Растворы готовили по методике, описанной в “Экспериментальной части” (см. процедуру 3). Установили, что при различных содержаниях натрия и фтора γ составляет не более 5 %, т.е. изменение интенсивности спектральных линий галлия незначительно. Для учета фонового влияния в растворы для построения градуировочных графиков необходимо добавлять натрий и фтор в количестве, которое содержиться в анализируемых растворах (см. градуировку спектрометра).

Таким образом, для разделения макрокомпонентов Mo, W, Ni, Co, Cr и галлия рекомендуется применять следующие оптимальные условия: pH 0–0.3, $n_{\text{NaF}} = 0.25$ моль, $n_{\text{HF}} = 0.45$ ммоль, $c_{\text{Fe(III)}} = 500$ мг/л. Для растворения осадка необходимо использовать смесь азотной, хлороводородной и фтороводородной кислот (3 : 1 : 1).

АЭС-ИСП-определение галлия в металлургических материалах. Для экспериментальной проверки эффективности применения найденных

оптимальных условий соосаждения галлия на осадке при отделении от макрокомпонентов использовали государственные стандартные образцы состава прецизионных никелевых сплавов и высоколегированная сталь (табл. 4). Пробоподготовка стандартных образцов к АЭС-ИСП-определению галлия описана в “Экспериментальной части” (см. процедуру 2). Отметим, что для подтверждения эффективности разработанной процедуры использовали аттестованные смеси и процедуру введено—найдено.

Правильность полученных результатов оценивали по критерию Стьюдента при $P = 0.95$ и $n = 5$ и установили, что между результатами анализа, полученными методом АЭС-ИСП, и введенными количествами галлия отсутствуют значимые расхождения. Можно заключить, что предложенная процедура разделения галлия и макрокомпонентов эффективна и может быть рекомендована для его АЭС-ИСП-определения. Преимуществом разработанной процедуры является простота,

Таблица 4. Результаты (c_{Ga} , мас. %) АЭС-ИСП-определения галлия в никелевых сплавах и высоколегированной стали с предварительным отделением с применением аттестованных смесей и процедуры введено—найдено ($n = 5$, $P = 0.95$)

Стандартный образец	Введено, $c_{\text{Ga}} \times 10^3$	Найдено, $c_{\text{Ga}} \times 10^3$
ГСО 1479-91П Н13г	2.5	2.60 ± 0.06
	5.0	5.5 ± 0.1
	10.0	11.0 ± 0.3
	15.0	16.0 ± 0.40
	25.0	22.0 ± 0.7
ГСО 1519-90П Н12в	2.5	2.40 ± 0.05
	5.0	4.70 ± 0.1
	10.0	12.00 ± 0.2
	15.0	17.00 ± 0.4
	25.0	26.00 ± 0.6
ГСО 10214-2013 ИСО С66	2.5	2.70 ± 0.05
	5.0	5.7 ± 0.1
	10.0	11.0 ± 0.3
	15.0	16.0 ± 0.5
	25.0	29.0 ± 0.7

а также возможность использовать ее для анализа широкого круга металлургических материалов (преционные никелевые сплавы, легированная и высоколегированная сталь) с большим содержанием Cr, Mo, W, Ni и Co.

Предел обнаружения (c_{\min}) оценивали по 3s-критерию; c_{\min} галлия при отделении от макропримесей Cr, Mo, W, Ni, Co составил 5×10^{-4} мас. %.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00138) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Урал-М”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прокофьева В.Ю., Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Акинфиева Н.Н. Концентрация германия и галлия в природных расплавах и флюидах по данным изучения включений в минералах // Геохимия. 2021. Т. 66. № 3. С. 231. (Prokofiev V.Y., Akinfiev N.N., Naumov V.B., Doroфеева V.A. Germanium and gallium concentrations in natural melts and fluids: evidence from fluid inclusions // Geochim. Int. 2021. V. 59. № 3. P. 243. <https://doi.org/10.31857/S0016752521030079>)
2. Mochalov L., Logunov A., Vorontzov V. Preparation of gallium of the special purity for semiconductors and optoelectronics // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 258. Article 118001. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118001>
3. Huang T., Huang S., Liu D., Zhu W., Wu Q., Chen L. et al. Recent advances and progress on the design, fabrication and biomedical applications of gallium liquid metals-based functional materials // Colloids Surf. B. 2024. V. 238. Article 113888. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2024.113888>
4. Gialanella, S., Malandruccolo A. Aerospace Alloys. Switzerland: Springer Nature, 2020. P. 267. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-24440-8>
5. Kolman, D. G., Taylor T.N., Park Y.S., Stan M., Butt D.P., Maggiore C.J. et al. Gallium-suboxide attack of stainless steel and nickel alloys at 800–1200 °C // Oxid. Met. 2001. V. 55. P. 437. <https://doi.org/10.1023/A:1010303730571>
6. ГОСТ 11739.26-90. Сплавы алюминиевые литьевые и деформируемые. Методы определения галлия. 1990. М.: Издательство стандартов, 9 с.
7. ГОСТ 14048.16-80. Концентраты цинковые. Метод определения галлия. 1999. М.: Издательство стандартов, 4 с.
8. Cui T., Zhu X., Wu L., Tan X. Ultrasonic assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace gallium in vanadium titanium magnetite // Microchem. J. 2020. V. 157. Article 104993. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104993>
9. Krawczyk-Coda M. Sequential determination of gallium, indium, and thallium in environmental samples after preconcentration on halloysite nanotubes using ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 15444. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03555E>
10. Якимович П.В., Алексеев А.В. Определение галлия, германия, мышьяка и селена в жаропрочных никелевых сплавах, микролегированных РЗМ, методом ИСП-МС // Труды ВИА М. 2015. № 3. С. 9. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-3-9-9>
11. Liu Z.B., Zhang J., Jiang S., Su H. Comparison between three preconcentration resins to determine dissolved gallium in natural waters using isotope dilution and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry // Talanta. 2023. V. 265. Article 124792. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124792>
12. Блохин М.Г., Зарубина Н.В., Михайлик П.Е. Определение галлия методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на примере анализа железомарганцевых корок японского моря // Масс-спектрометрия. 2013. Т. 10. № 3. С. 191.
13. Yeganeh H.S., Heravi E., Samadi S. Optimized ultrasound-assisted emulsification microextraction for simultaneous trace multielement determination of heavy metals in real water samples by ICP-OES // Talanta. 2012. V. 97. P. 235. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.04.024>
14. Thangavel S., Dash K., Dhavale S.M., Sahayam A.C. Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) // Talanta. 2015. V. 131. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.08.026>
15. Белозерова А.А., Майорова А.В., Бардина М.Н. Экспериментальное и теоретическое изучение спектрального поведения галлия в плазме разряда при ИСП-АЭС определении // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. № 1. С. 36. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246701.6834>
16. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. 4-е изд. М.: Наука, 1977. 800 с.
17. NIST Atomic Spectra Database Lines Form. https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (дата обращения 07.06.2024). <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
18. George R. Harrison. Wavelength Tables. London: Massachusetts Institute of Technology, 1939. С. 474.

19. *Gavazov K.B., Stojnova K.T. Stefanova T.S., Toncheva G.K., Lekova V.D., Dimitrov A.N.* Liquid-liquid extraction and spectrophotometric characterization of some new ternary ion-association complexes of gallium (III) and indium (III) // *Chemija*. 2012. V. 23. P. 278.
20. *Mortada W.I., Kenawy I.M., Hassanien M.M.* A cloud point extraction procedure for gallium, indium and thallium determination in liquid crystal display and sediment samples // *Anal. Methods*. 2015. V. 7. P. 2114.
<https://doi.org/10.1039/c4ay02926g>
21. *Gong Q., Wei X., Wu J., Min F., Liu Y., Guan Y.* A solid phase extraction method for determination of trace gallium in aluminum–iron samples by atomic spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. V. 27. P. 1920.
22. *Gong Q., Li X.X., Wei X.L., Li X.Y., Lu J.J., Ouyang K.* Precipitation trapping with phenylfluorone and determination of trace gallium, germanium, molybdenum and indium by GFAAS // *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi*. 2006. V. 26 № 6. P. 1162.
<https://doi.org/10.1039/C2JA30208J>
23. *Майорова А.В., Белозерова А.А., Мельчаков С.Ю., Машковцев М.А., Суворкина А.С., Шуняев К.Ю.* Определение содержания мышьяка и сурьмы в ферровольфраме методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой // *Журн. аналит. химии*. 2019. Т. 74. № 7S. С. S24. (*Maiorova A.V., Belozerova A.A., Mel'chakov S.Y., Shunyaev K.Y., Mashkovtsev M.A., Suvorkina A.S.* Determination of arsenic and antimony in ferrotungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. № 2. P. 18.
<https://doi.org/10.1134/S004445021907017X>)
24. *Майорова А.В., Белозерова А.А., Окунева Т.Г., Шуняев К.Ю.* Процедура осаждения железа, хрома, молибдена, вольфрама при определении мышьяка и сурьмы в легированной стали // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 5. С. 413. (*Maiorova A.V., Belozerova A.A., Okuneva T.G., Shunyaev K.Y.* Procedure for the precipitation of iron, chromium, molybdenum, and tungsten in the determination of arsenic and antimony in alloy steels // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 5. P. 587.
<https://doi.org/10.31857/S0044450220050138>)
25. *Майорова А.В., Белозерова А.А., Бардина М.Н.* Процедура осаждения макрокомпонентов при определении селена и теллура в metallurgических материалах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой // *Журн. аналит. химии*. 2021. Т. 76. № 8. С. 691. (*Maiorova A.V., Belozerova A.A., Bardina M.N.* A procedure for the deposition of macro-components in determining selenium and tellurium in metallurgical materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. № 8. P. 930.
<https://doi.org/10.31857/S0044450221080107>)
26. *Белозерова А.А., Майорова А.В., Бардина М.Н.* Осаждение железа, вольфрама, молибдена, хрома при определении селена и теллура в легированных сталях методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанный плазмой // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2024. Т. 90. № 5. С. 5.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-5-11>
27. *Li Cui, Lijuan Feng, Hefeng Yuan, Huaiyang Cheng, Fangjin Cheng*, Efficient recovery of aluminum, lithium, iron and gallium from coal fly ash leachate via coextraction and stepwise stripping // *Resour. Conserv. Recycl.* 2024. V. 202. Article 107380.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107380>

DETERMINATION OF GALLIUM BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY IN NICKEL- AND IRON-BASED ALLOYS WITH PRELIMINARY SEPARATION FROM THE MATRIX

A. A. Belozerova^{a, b, *}, A. V. Mayorova^a, N. Yu. Kalinina^b, M. N. Bardina^a

^a*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
Yekaterinburg, Russia*

^b*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin
Yekaterinburg, Russia*

**E-mail: aa_belozerova@mail.ru*

Abstract. A procedure for separating the microcomponent of gallium from the macrocomponents of Cr, Mo, W, Ni and Co is proposed for determining gallium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in nickel- and iron-based alloys (precision nickel alloys, alloyed and high-alloy steel). Sodium fluoride was used as a precipitant. Optimum conditions for gallium coprecipitation on the sediment during separation from the considered macrocomponents were determined. The detection limit of gallium during separation from macroquantities of Cr, Mo, W, Ni, Co was 5×10^{-4} wt. %.

Keywords: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, coprecipitation, gallium.

УДК 543.545

ФИЗИЧЕСКИ АДСОРБИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2025 г. Е. А. Колобова^{а,*}, Э. Р. Зиангирова^а, Е. В. Соловьева^а, Л. А. Карцова^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, Петергоф, 198504 Россия

*E-mail: ekatderyabina@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.2024 г.

После доработки 27.09.2024 г.

Принята к публикации 27.09.2024 г.

Сформированы покрытия внутренних стенок кварцевого капилляра на основе катионного высокомолекулярного хитозана со степенью деацетилирования 95%. Изучена зависимость скорости электроосмотического потока от pH фонового электролита, и проведена оценка стабильности покрытия при воздействии различных растворителей. Результаты сопоставлены с другим катионным покрытием на основе поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) (ПДАДМАХ). Показано, что при разделении аминокислот, катехоламинов и органических кислот сформированные покрытия на основе хитозана незначительно уступают в эффективности покрытиям из ПДАДМАХ, но обеспечивают более высокое разрешение исследуемых биологически активных анализаторов. Установлено, что хитозан на внутренних стенках кварцевого капилляра способствует повышению энантиоселективности при разделении энантиомеров β -блокаторов (карведилола, пропранолола, сotalола) при наличии в фоновом электролите (2-гидроксипропил)- β -циклодекстрин, а также нестероидных противовоспалительных веществ (кетопрофена и кеторалака) с использованием в качестве второго хиального селектора ванкомицина.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, физически адсорбированные покрытия стенок кварцевого капилляра, хитозан, хиальное разделение.

DOI: 10.31857/S0044450225010086 EDN: abdcfk

Эволюция метода капиллярного электрофореза (КЭ) в значительной степени обусловлена поиском и применением эффективных модификаторов электрофоретических систем, обеспечивающих реализацию различных режимов КЭ и позволяющих регулировать эффективность и селективность разделения анализаторов различной природы [1–3].

Основное ограничение метода КЭ, связанное с сорбцией на стенках кварцевого капилляра основных анализаторов (катехоламинов, аминокислот, аминоспиртов, белков), устраняется формированием различных типов покрытий кварцевого капилляра: ковалентных [4, 5], динамических и физически (статически) адсорбированных [6]. Последние представляют особый интерес [7], поскольку их формирование отличается простотой и осуществляется непосредственно перед проведением электрофоретических анализов, при этом в ряде случаев не требуется присутствие

модификатора в составе фонового электролита (ФЭ) для обеспечения стабильности покрытия. Востребованными материалами для формирования подобных покрытий в настоящее время являются катионные полимеры [8–13], способствующие формированию стабильных покрытий, обращению электроосмотического потока (ЭОП) и значительному сокращению времени миграции анионных анализаторов. Такие покрытия совместимы с масс-спектрометрическим детектированием [14–16].

Хитозан представляет собой деацетилированную форму хитина (схема 1), одного из наиболее распространенных природных биополимеров, обладает высокой адсорбционной способностью и адгезией к стенкам кварцевого капилляра [17, 18]. Его физико-химические свойства существенно зависят от степени деацетилирования [19], от распределения ацильных групп и молекулярной массы. Хитозан

применили в качестве покрытия капилляров при анализе белков [20], однако отмечен узкий рабочий диапазон рН, в котором данные капилляры можно эффективно использовать. Немодифицированный хитозан растворим только в кислых водных растворах за счет протонирования аминогрупп ($pK_b \sim 6.3$) [21], поэтому для разделения биологически активных соединений, в первую очередь в качестве модификаторов поверхности капилляров, используют производные хитозана [22–24], в том числе и в составе полислойных покрытий [25, 26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Измерения проводили на приборе для капиллярного электрофореза КАПЕЛЬ®-105М (Люмэкс®, Россия) со спектрофотометрическим детектированием (действи- териевая лампа; спектральный диапазон от 190 до 380 нм) с возможностью гидродинамического и электрокинетического ввода пробы. Использовали кварцевые капилляры общей длиной 60 см и эффективной длиной 50 см, внутренним диаметром 50 мкм, с внешним по-

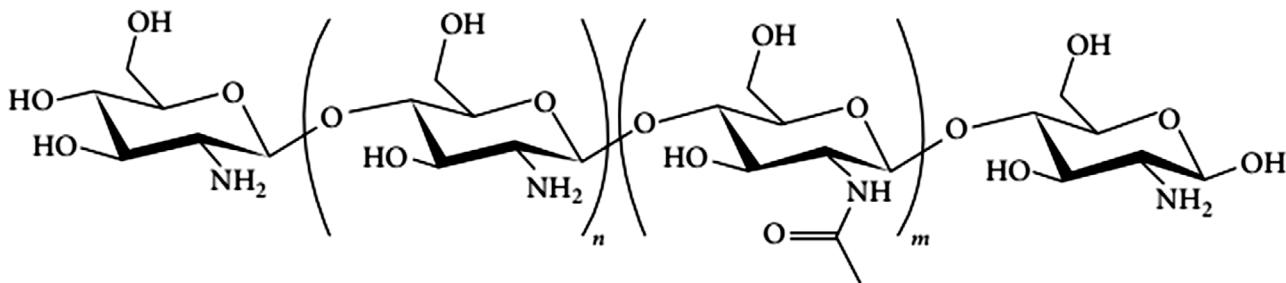


Схема 1. Структура хитина/хитозана. n – количество повторяющихся единиц глюкозамина, m – количество повторяющихся единиц ацетилглюкозамина, $n + m$ – степень полимеризации, $n/(n + m)$ – степень деацетилирования. Когда n превышает 50% от общего количества звеньев, полимер называется хитозаном [17].

Несмотря на некоторые обнаруженные ограничения применения хитозана в КЭ при создании покрытий, его аналитические возможности изучены недостаточно, учитывая, что наличие многочисленных хиральных центров может обеспечить ему функции хирального селектора аналогично другим углеводам [27, 28] при разделении энантиомеров биологически активных соединений. Так, низкомолекулярный водорастворимый хитозан использован в составе ФЭ совместно с (2-гидроксипропил)- β -циклоглекстрином [29] и эремомицином [30] для электрофоретического энантиоразделения ряда ароматических кислот и профенов.

Цель настоящего исследования – получение физически адсорбированного покрытия на основе высокомолекулярного хитозана со степенью деацетилирования 95 %, выявление его аналитических возможностей при определении аналитов различной природы, а также сопоставление полученных электрофоретических параметров разделения с покрытием на основе широко используемого катионного полизелектролита поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) (ПДАДМАХ) [31–34], активно применяемого при создании многослойных покрытий в КЭ [34–41].

лимидным покрытием. Результаты электрофоретических экспериментов обрабатывали с использованием программного обеспечения Эльфоран (Люмэкс, Россия).

Снимки внутренней поверхности кварцевых капилляров получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью системы Zeiss Merlin (Германия).

Средства измерения и дополнительное оборудование: аналитические весы Shimadzu AUW (Shimadzu, Япония), деионизатор АКВИЛОН Д 301 (Аквилон, Россия), рН-метр HI 2210-2216 (Hanna, Италия), ультразвуковая ванна Сапфир ТТЦ (РМД) (Россия), центрифуга Eppendorf 5430 (Германия), мульти-вортекс V32 (Biosan, Латвия), механические микродозаторы переменного объема емк. 1–20, 20–100 и 100–1000, 500–5000 мкл (Sartorius, Германия)

Реагенты. Гидроксид натрия ч. д. а. (Реахим, Россия), соляная кислота ос. ч. (Реахим, Россия), борная кислота ос. ч. (Реахим, Россия), цетилtrimетиламмоний бромид (ЦТАБ) (Sigma-Aldrich, США), метанол для градиентной ВЭЖХ (Химмед, Россия), ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ (Химмед, Россия), диметилсульфоксид (Sigma-Aldrich, США), бензойная кислота (БК) ч. д. а. (Sigma-Aldrich, Германия), динатриевая соль этилендиаминететрауксусной

кислоты ($\text{Na}_2\text{ЭДТА}$) (Sigma-Aldrich, США), дигидрофосфат натрия двуводный х. ч. (Реахим, Россия), диэтаноламин (ДЭА) (Biochem, Франция), хлорид натрия (Sigma-Aldrich, США), три(гидроксиметил)аминометан (ТРИС) (Sigma-Aldrich, США), фосфорная кислота х. ч. (Реахим, Россия), уксусная кислота х. ч. (Реахим, Россия), (2-гидроксипропил)- β -циклогексстрин ($\text{ГП-}\beta\text{-ЦД}$) с $M_r = 1396$ (TCI, Япония), β -циклогексстрин ($\beta\text{-ЦД}$) (Sigma-Aldrich, США), ванкомицина гидрохлорид (Sigma-Aldrich, США).

Модификацию внутренней поверхности кварцевых капилляров осуществляли с использованием ПДАДМАХ с $M_w = 200\,000$ – $350\,000$, 20 мас. % в воде (Sigma, США); высокомолекулярного хитозана со степенью деацетилирования 95% (кат. № BD120608) (BLD pharm, Германия).

Стандарты, использованные для приготовления модельных смесей. Карбоновые кислоты: щавелевая, муравьиная, винная, яблочная, лимонная, янтарная, молочная, уксусная, пропионовая, масляная х. ч. (Реахим, Россия).

Аминокислоты (Sigma-Aldrich, США): L-фенилаланин (**Phe**), >98% ВЭЖХ; D,L-тирозин (**Tyr**), >98% ВЭЖХ; D,L-триптофан (**Trp**), >98% ВЭЖХ; 3,4-дигидроксифенилаланин (**DOPA**), >98% ТСХ.

Катехоламины (Sigma-Aldrich, США): дофамина гидрохлорид (**DA**), >97% ВЭЖХ; эpineфрина гидрохлорид (**E**), >98%; норэpineфрина гидрохлорид (**NE**), >97% ВЭЖХ; норметанефрина гидрохлорид (**NMN**), >98%; 3-метокситирамин (**3-MT**), >97%.

Лекарственные вещества (Sigma-Aldrich, США): (\pm)-пропранолола гидрохлорид, >99%; (\pm)-сotalола гидрохлорид, >98%; (\pm)-карведилол, >98% ВЭЖХ; (\pm)-ибупрофен, >99%; (\pm)-кетопрофен, >98%; S-кетопрофен, >98%; (\pm)-кеторолак, >98%.

Приготовление растворов. Концентрированные растворы карбоновых кислот (10 мг/мл щавелевой, муравьиной, винной, яблочной, лимонной, янтарной, молочной, уксусной, пропионовой, масляной) готовили путем растворения точных навесок в дейонизованной воде в пластиковых пробирках типа Эплендорф емк. 1.5 мл, затем тщательно перемешивали до полного растворения.

Концентрированные растворы аминокислот (10 мг/мл Phe, Tyr, Trp, DOPA), катехоламинов (2 мг/мл DA, E, NE, NMN, 3-MT) и β -блокаторов (2 мг/мл карведилола, пропранолола, сotalола) готовили следующим образом: точные навески вносили в пластиковые пробирки типа Эплендорф емк. 1.5 мл, растворяли в 0.1 М соляной кислоте, перемешивали до полного растворения.

Концентрированные растворы нестериоидных противовоспалительных средств (2 мг/мл ибuproфена, кетопрофена, кеторолака) готовили путем растворения точных навесок в метаноле.

Подготовленные растворы хранили в морозильной камере при -20°C .

Рабочие растворы смесей анализов заданной концентрации готовили путем разбавления концентрированных растворов в требуемое количество раз дейонизованной водой. Их хранили в холодильнике при $+4^\circ\text{C}$ в течение недели.

Приготовление растворов модификаторов.

Рабочий раствор хитозана с концентрацией 0.1 мас. % готовили в пластиковой пробирке типа Эплендорф емк. 1.5 мл путем растворения точной навески хитозана в требуемом объеме 1 %-ной уксусной кислоты. Выдерживали в УЗ-бане в течение 5 мин и перемешивали с помощью системы вортекс 3 мин до полного растворения полимера. Приготовленный раствор хитозана оказался достаточно вязким, поэтому его разбавляли в два раза 1 %-ной уксусной кислотой и использовали далее для модификации внутренних стенок кварцевого капилляра.

Рабочий раствор ПДАДМАХ с массовой долей 0.2 мас. % готовили в мерной колбе емк. 5 мл путем разбавления точных навесок следующих компонентов: 0.0500 г 20 %-ного (по массе) раствора ПДАДМАХ, 0.0121 г ТРИС, 0.0434 г NaCl в 0.5 мл 0.1 М HCl. Полученный раствор доводили до метки дейонизованной водой.

Приготовление растворов фоновых электролитов. Для исследования зависимости скорости ЭОП на хитозановом покрытии в диапазоне pH 2.0–7.0 ФЭ готовили фосфатные растворы следующим образом: в мерных колбах емк. 50 мл растворяли точные навески дигидрофосфата натрия в 35 мл дейонизованной воды и доводили pH до требуемого значения 1 М H_3PO_4 или 1 М раствором NaOH. Таким образом готовили концентрированные фосфатные растворы следующих концентраций: 0.2 М с pH 2.0; 0.6 М с pH 4.1; 0.5 М с pH 5.6; 0.1 М с pH 7.0. Фоновые электролиты получали путем разбавления концентрированных растворов с заданным значением pH дейонизованной водой в требуемое количество раз так, чтобы значение тока было сопоставимо (32–34 мА). Маркер ЭОП – 0.05% (по объему) диметилсульфоксида (ДМСО).

Электрофоретические подвижности ЭОП ($\mu_{\text{ЭОП}}$) рассчитывали по формуле:

$$\mu = \frac{l_{\text{ЭФФ}} \cdot l_{\text{общ}}}{t_{\text{ЭОП}} \cdot U}, \quad (1)$$

где $l_{\text{ЭФФ}}$ – длина капилляра до ячейки детектирования, см; $l_{\text{общ}}$ – общая длина капилляра, см; $t_{\text{ЭОП}}$ – время миграции ЭОП, с; U – напряжение, В.

Для разделения карбоновых кислот на непокрытом капилляре использовали ФЭ следующего состава: 10 мМ БК, 1 мМ ЭДТА, 10 мМ ДЭА, 0.5 мМ ЦТАБ и 0.2 об. % метанола. На модифицированных капиллярах разделение проводили в ФЭ, содержащем 10 мМ БК, 1 мМ ЭДТА, 10 мМ ДЭА и 0.2 об. % метанола [39].

Для разделения аминокислот и катехоламинов использовали 10 мМ фосфатный буферный раствор с pH 2 (доведенный 1 М H_3PO_4).

Для разделения энантиомеров лекарственных веществ применяли фосфатные буферные растворы с концентрациями 10–50 мМ с pH 2.0, 4.2, 6.4, 7.0, 7.4. или ацетатно-аммиачный буферный раствор с pH 4.3. В состав ФЭ вводили хитозан в концентрации 0.01 мас. %, а также второй хиральный селектор (ГП-β-ЦД, β-ЦД, ванкомицин) в диапазоне концентраций 0.25–5 мМ. Для изменения гидрофобно-гидрофильного баланса в состав ФЭ вводили метанол и ацетонитрил в концентрации 5–20 об. %.

Условия формирования физически адсорбированных покрытий стенок кварцевого капилляра. Подготовка капилляра к работе. Новый кварцевый капилляр последовательно промывали ацетонитрилом (10 мин, 1000 мбар), деионизованной водой (10 мин, 1000 мбар), 0.1 М HCl (10 мин, 1000 мбар), деионизованной водой (5 мин, 1000 мбар), 0.5 М раствором NaOH (30 мин, 2000 мбар) и снова деионизованной водой (10 мин, 1000 мбар). Контролировали скорость ЭОП с использованием в качестве ФЭ 10 мМ боратный буферный раствор с pH 9.3 и промывали капилляр в течение 10 мин деионизованной водой.

Покрытие на основе хитозана. Капилляр модифицировали по схеме, описанной в работах [20, 22], с некоторыми изменениями: капилляр промывали раствором хитозана в течение 15 мин и оставляли в контакте с ним на 10 мин. Затем промывали деионизованной водой в течение 10 мин. Покрытие стабилизировали в 10 мМ фосфатном растворе (pH 2.0) при напряжении +10 кВ в течение 10 мин. Затем измеряли $\mu_{\text{ЭОП}}$ в фоновом электролите того же состава при –20 кВ.

Покрытие на основе ПДАДМАХ. Капилляр модифицировали согласно разработанной ранее схеме [38]: перед модификацией раствор ПДАДМАХ выдерживали в УЗ-бане в течение 5 мин и перемешивали с помощью системы вортекс 5 мин. Далее подготовленным раствором промывали капилляр в течение 60 мин, затем промывали 10 мин деионизованной водой для удаления излишков полимера. Стабилизацию покрытия и измерение ЭОП проводили в условиях, аналогичных приведенным для хитозана.

Оценка стабильности покрытий при воздействии различных растворов и органических

растворителей. Модифицированные капилляры последовательно промывали в течение 15 мин различными растворителями в следующей последовательности: ацетонитрил – метанол – ДМСО – 0.1 М раствор NaOH – 0.1 М HCl. Фиксировали время миграции ЭОП до промывки растворителями и после.

Степень изменения ЭОП (%) рассчитывали по формуле:

$$\%_{\text{изменения}} = \frac{t_{\text{ЭОП после}} - t_{\text{ЭОП до}}}{t_{\text{ЭОП до}}} \times 100 \%, \quad (2)$$

где $t_{\text{ЭОП до}}$ – время миграции ЭОП до обработки, мин; а $t_{\text{ЭОП после}}$ – время миграции ЭОП после обработки соответствующим растворителем, мин.

Условия проведения электрофоретических экспериментов. Модельные смеси аминокислот, катехоламинов и лекарственных веществ на непокрытом капилляре разделяли при напряжении +20 кВ; на модифицированных капиллярах – при напряжении –20 кВ; разделение смеси карбоновых кислот также при напряжении –20 кВ. Температура терmostатирования – 20°C; длина волны детектирования для всех анализаторов – 230 нм; время гидродинамического ввода пробы варьировали в диапазоне 2–50 с; давление ввода пробы – 30–100 мбар.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из структуры хитозана, модификация поверхности капилляра при разделении анализаторов в условиях КЭ могла бы обеспечить следующие эффекты:

– за счет протонирования аминогрупп в кислой среде и высокой молекулярной массы молекулы хитозана сформированное покрытие на поверхности капилляра должно генерировать обращенный (анодный) ЭОП, что, в свою очередь, предотвращает сорбцию основных анализаторов и способствует росту эффективности разделения;

– наличие множества функциональных групп (амино- и гидрокси-) в составе хитозана может способствовать увеличению селективности разделения определяемых соединений посредством различных взаимодействий с анализаторами;

– хитозан, в составе молекулы которого имеется много хиральных центров, может выступить в качестве хирального селектора при разделении энантиомеров лекарственных веществ.

На основании перечисленных выше ожидаемых эффектов исследование аналитических характеристик монослойного хитозанового покрытия и сопоставление с покрытием на основе ПДАДМАХ включало несколько этапов:

– построение зависимости ЭОП от pH фонового электролита и контроль стабильности

сформированных покрытий при обработке различными растворами и органическими растворителями;

— сопоставление эффективности и селективности разделения основных и кислотных анализов на сформированных покрытиях;

— выявление возможностей хитозана в качестве хирального селектора, в том числе и в составе двойных хиральных систем (расширение хирального окна) при разделении энантиомеров лекарственных веществ.

Зависимости ЭОП от pH на сформированных покрытиях на основе хитозана и контроль их стабильности. Формирование покрытия на основе катионного полиэлектролита должно сопровождаться изменением поверхностного заряда кварцевого капилляра и, следовательно, величины и направления электроосмотического потока (на немодифицированном капилляре регистрируется катодный ЭОП). На величину ЭОП влияют плотность покрытия и pH фонового электролита, а воспроизводимость ЭОП от анализа к анализу в ФЭ, не содержащим модификатор, является показателем стабильности покрытия. На капиллярах, модифицированных хитозаном, выявили зависимость скорости ЭОП от pH фонового электролита (рис. 1): при увеличении pH скорость ЭОП уменьшается. Поскольку хитозан при pH > 6 ($pK_b \sim 6.3$) не может обеспечить отрицательный заряд, то наличие нормального (катодного) ЭОП при pH 7 достигается благодаря диссоциации остаточных сианольных групп на поверхности капилляра.

А на покрытии на основе ПДАДМАХ изменение заряда поверхности капилляра в диапазоне pH от 2 до 10 не наблюдается вовсе, что указывает на формирование плотного слоя модификатора, максимально экранирующего сианольные группы поверхности капилляра [39].

Наличие слоя хитозана после модификации независимо подтвердили методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Установили, что толщина покрытия составляет 45–70 нм (рис. 2б), а покрытия на основе ПДАДМАХ – 15–20 нм (рис. 2в).

Оценили стабильность покрытий в течение дня ($n = 10$), при длительном использовании и при воздействии различных органических растворителей. В качестве критерия использовали относительное стандартное отклонение (s_r) времени миграции и степень изменения ЭОП. Ниже приведены значения s_r (%) времен миграций ЭОП на покрытиях на основе хитозана и ПДАДМАХ ($P = 0.95$):

Хитозан	$n = 10; 1.9\%$	$n = 47; 7.6\%$	$n = 8; 4.3\%*$
ПДАДМАХ	$n = 10; 0.29\%$	$n = 53; 1.5\%$ [39]	$n = 6; 3.8\%$ [39]*

* s_r от капилляра к капилляру.

В табл. 1 приведены значения степени изменения ЭОП на покрытиях на основе хитозана и ПДАДМАХ. Изменение скорости ЭОП

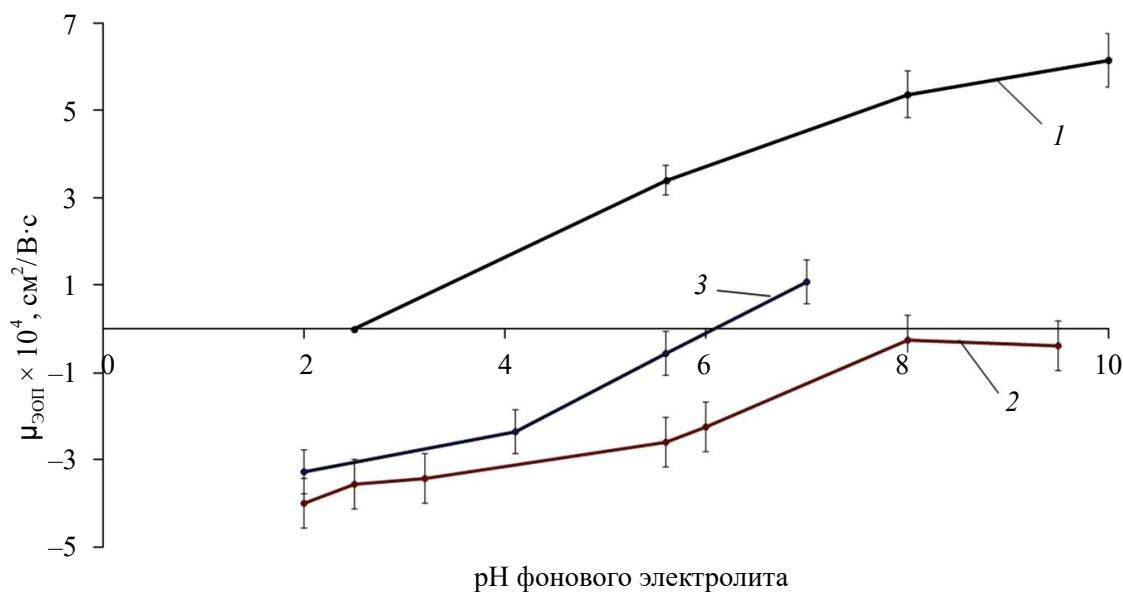


Рис. 1. Зависимости электрофоретической подвижности ЭОП ($\mu_{\text{ЭОП}}$) от pH фонового электролита: 1 – непокрытый капилляр; 2 – капилляр, модифицированный ПДАДМАХ [39]; 3 – капилляр с покрытием на основе хитозана.

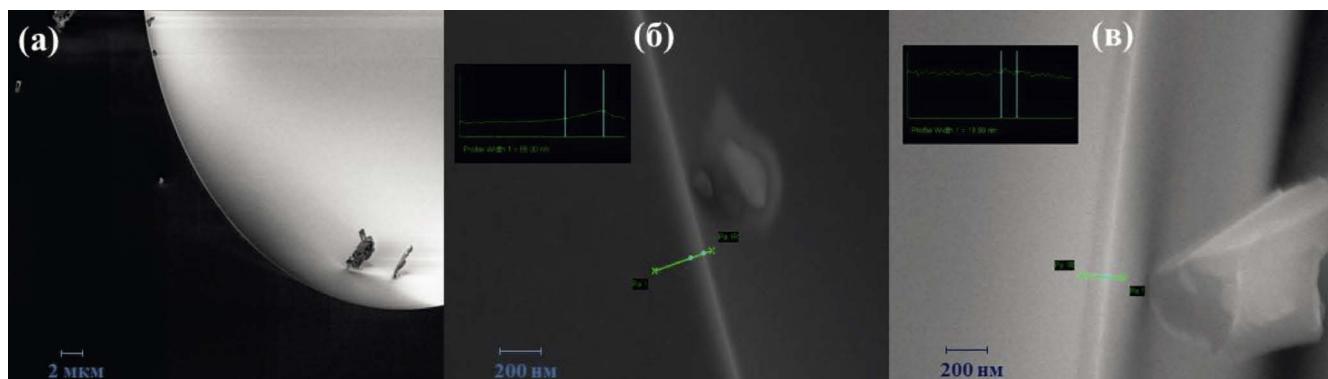


Рис. 2. СЭМ-снимки поперечного среза капилляра с покрытием (а), (б) на основе хитозана и (в) ПДАДМАХ, полученные при различном увеличении с масштабной риской: (а) 2 мкм; (б), (в) 200 нм. Прибор: Zeiss Merlin, изображение во вторичных электронах.

Таблица 1. Значения степени изменения электроосмотического потока на покрытиях на основе хитозана и ПДАДМАХ

Растворитель	Хитозан			ПДАДМАХ		
	$t_{\text{ЭОП до}}$, мин	$t_{\text{ЭОП после}}$, мин	изменение, %	$t_{\text{ЭОП до}}$, мин	$t_{\text{ЭОП после}}$, мин	изменение, %
Ацетонитрил	6.78	6.77	-0.2	7.00	7.05	0.7
Метанол	6.77	6.80	0.4	7.05	6.99	-0.9
ДМСО	6.80	6.86	0.9	6.99	6.39	-8.6
1 М раствор NaOH	6.86	6.89	0.5	6.39	6.65	4.1
0.1 М HCl	6.89	7.03	2.1	6.65	6.63	-0.4

может свидетельствовать как о разрушении покрытия, так и в случае полимерных модификаторов об изменении конформации или толщины слоя полимера на стенках капилляра. Следует отметить, что оба покрытия являются достаточно стабильными, поскольку времена миграции ЭОП практически не меняются при длительном использовании (табл. 1). Установили, что покрытие на основе хитозана является более устойчивым по отношению к действию различных растворителей и позволяет проводить анализы в фоновых электролитах с их высоким содержанием, что важно при контроле гидрофильно-гидрофобного баланса в системе.

Применение сформированных монослойных покрытий для разделения органических кислот, аминокислот и катехоламинов. Ранее [39] испытаны физически адсорбированные покрытия на основе ПДАДМАХ при разделении органических кислот, поэтому на примере этих анализаторов в первую очередь исследовали аналитические возможности покрытия на основе хитозана.

При разделении органических кислот эффективность на двух разных покрытиях сопоставима (рис. 3, табл. 2), в то время как разрешение R_s анализаторов на хитозановом покрытии примерно в два раза выше, чем на ПДАДМАХ. Такой эффект может наблюдаться из-за того, что при одинаковом значении pH генерируемый хитозаном ЭОП слабее: времена миграции органических кислот увеличиваются и селективность разделения растет. По значениям пределов обнаружения (ПО) кислот покрытие на основе хитозана незначительно уступает ПДАДМАХ (табл. 2).

Определение яблочной (малат) и лимонной (цитрат) кислот на сформированных покрытиях затруднено наложением системного пика.

Эффективность экранирования остаточных силианольных групп на поверхности капилляра можно оценить при разделении основных анализаторов в кислой среде. Так, при pH 2 фонового электролита на немодифицированном капилляре для катехоламинов и аминокислот значения эффективности и селективности разделения существенно ниже, чем полученные на обоих сформированных покрытиях (рис. 4, табл. 3).

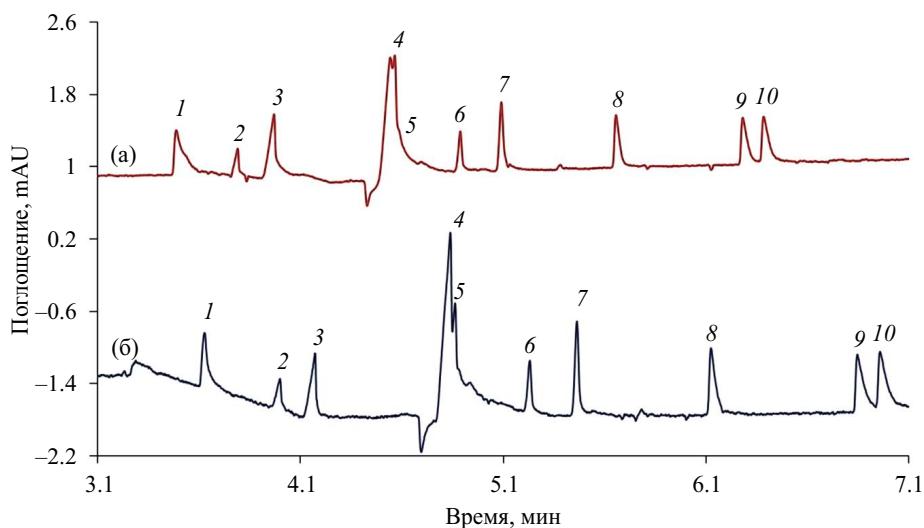


Рис. 3. Электрофорограммы модельной смеси органических кислот: (а) капилляр, модифицированный ПДАДМАХ; (б) капилляр, модифицированный хитозаном. Фоновый электролит: 10 мМ бензойная кислота, 1 мМ ЭДТА, 10 мМ ДЭА. Модельная смесь карбоновых кислот 25 мкг/мл: 1 – щавелевая, 2 – муравьиная, 3 – винная, 4 – лимонная, 5 – яблочная, 6 – молочная, 7 – янтарная, 8 – уксусная, 9 – пропионовая, 10 – масляная.

Таблица 2. Значения эффективности (N), разрешения (R_s) и пределов обнаружения карбоновых кислот, достигнутых на исследуемых покрытиях

Аналит	N , тыс. т. т.		R_s		ПО, мкг/мл	
	ПДАДМАХ	хитозан	ПДАДМАХ	хитозан	ПДАДМАХ	хитозан
Щавелевая	117	42	2.5	6.1	0.74	0.96
Муравьиная	163	236	1.9	4.4	1.27	1.50
Винная	205	97	–	–	0.82	0.63
Молочная	450	477	2.6	6.8	0.79	1.02
Янтарная	492	427	7.8	16.0	0.43	0.60
Уксусная	231	325	7.2	13.4	0.61	0.77
Пропионовая	193	218	0.9	1.9	0.72	0.88
Масляная	182	225	–	–	0.74	0.91

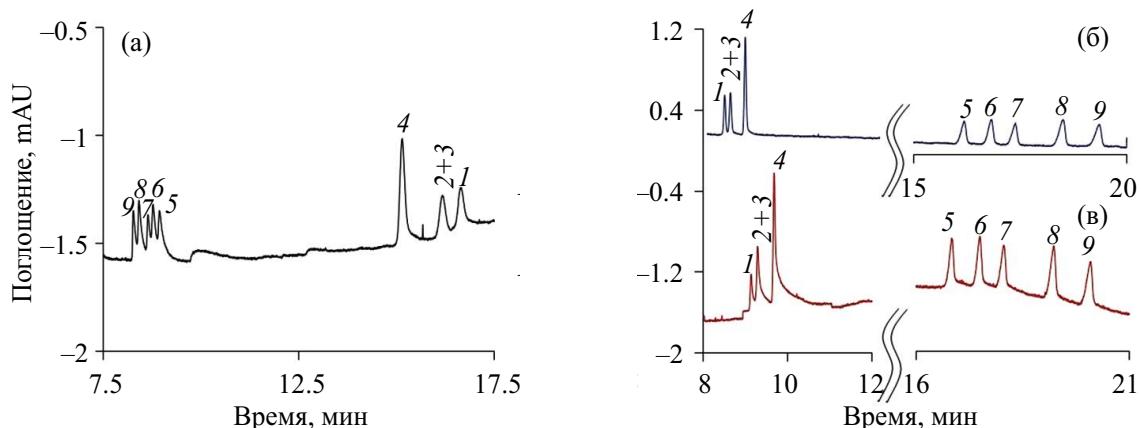


Рис. 4. Электрофорограммы модельной смеси аминокислот и катехоламинов (50 мкг/мл): (а) немодифицированный капилляр; (б) капилляр, модифицированный хитозаном; (в) капилляр, модифицированный ПДАДМАХ. Фоновый электролит: 10 мМ фосфатный буферный раствор с pH 2.0. Аналиты: 1 – DOPA, 2 – Туг, 3 – Phe, 4 – Trp, 5 – E, 6 – NMN, 7 – NE, 8 – 3-MT, 9 – DA.

Таблица 3. Значения эффективности (N) и разрешения (R_s) аминокислот и катехоламинов, достигнутые на различных капиллярах

Аналит	N , тыс. т. т.			R_s		
	немодифицированный	ПДАДМАХ	хитозан	немодифицированный	ПДАДМАХ	хитозан
DOPA	63	228	193	1.7	0.8	0.9
Tyr + Phe	53	140	162	4.0	1.3	2.1
Trp	68	183	187	33.2	22.4	30.2
E	64	138	95	1.4	2.1	2.0
NMN	96	126	98	1.2	2.1	1.8
NE	115	134	113	2.1	3.9	3.5
3-MT	80	148	84	1.2	2.7	2.5
DA	85	114	85	—	—	—

Как и следовало ожидать, покрытие на основе ПДАДМАХ (рис. 4в), содержащее в структуре аммонийные катионы, обеспечило эффективность примерно в 1.5 раза выше, чем хитозановое покрытие с протонированными аминогруппами (рис. 4б).

Таким образом, покрытие на основе хитозана при разделении аминокислот, катехоламинов и органических кислот незначительно уступает в эффективности, при этом разрешение, как правило, выше по сравнению с покрытием на основе ПДАДМАХ. Это указывает на дополнительные взаимодействия между анализаторами и поверхностью модифицированного хитозаном капилляра, которые приводят к увеличению селективности разделения.

Возможности хитозана в качестве хирально-го селектора. В отличие от ПДАДМАХ, хитозан обладает множеством хиральных центров и может выступать в качестве хирального селектора. Серия экспериментов включала выявление возможностей энантиомерного разделения:

- на модифицированных хитозаном капиллярах;
- с использованием хитозана в составе ФЭ;
- применение физически адсорбированных покрытий на основе хитозана в сочетании с другим хиральным селектором в фоновом электролите (двойные хиральные системы).

В качестве анализаторов выбрали рацематы лекарственных веществ: β -блокаторы (пропранолол, сotalол и карведилол) и нестериоидные противовоспалительные средства (кетопрофен и кеторолак, ибупрофен).

Выбор рН ФЭ является важнейшей задачей при разделении энантиомеров биологически

активных веществ. При $\text{pH} < 6$ покрытие на основе хитозана заряжено положительно, β -блокаторы также находятся в катионной форме, следовательно, взаимодействие с хиральными центрами ограничено электростатическим отталкиванием. В случае кислотных анализаторов — профенов, наоборот, может наблюдаться сильная сорбция на поверхности модифицированного капилляра. По этой причине поиск условий хирального разделения проводили в ФЭ со значением pH , близким к нейтральному. В этом случае, как показано выше, наблюдается слабый катодный ЭОП и анализаторы мигрируют практически за счет собственных электрофоретических подвижностей.

На капиллярах, модифицированных хитозаном, в указанных условиях не достигнуто разделение энантиомеров β -блокаторов и профенов, поэтому для увеличения количества активных центров хитозан независимо вводили в состав фонового электролита с различным pH (0.01 мас. %). При этом селективность разделения кеторолака и ибупрофена ($\text{pH} 6.4$) возросла, однако наличие хитозана в ФЭ не привело к разделению энантиомеров этих соединений (рис. 5б, 6б).

Последний этап исследования включал изучение покрытий на основе хитозана в двойных хиральных системах с участием ГП- β -ЦД, β -ЦД и ванкомицина в составе ФЭ. При разделении β -блокаторов в качестве второго хирального селектора использовали ГП- β -ЦД [42–44], который вводили в состав ФЭ. На немодифицированном капилляре с ГП- β -ЦД в ФЭ наблюдается частичное разделение энантиомеров пропранолола и карведилола, и полностью отсутствует

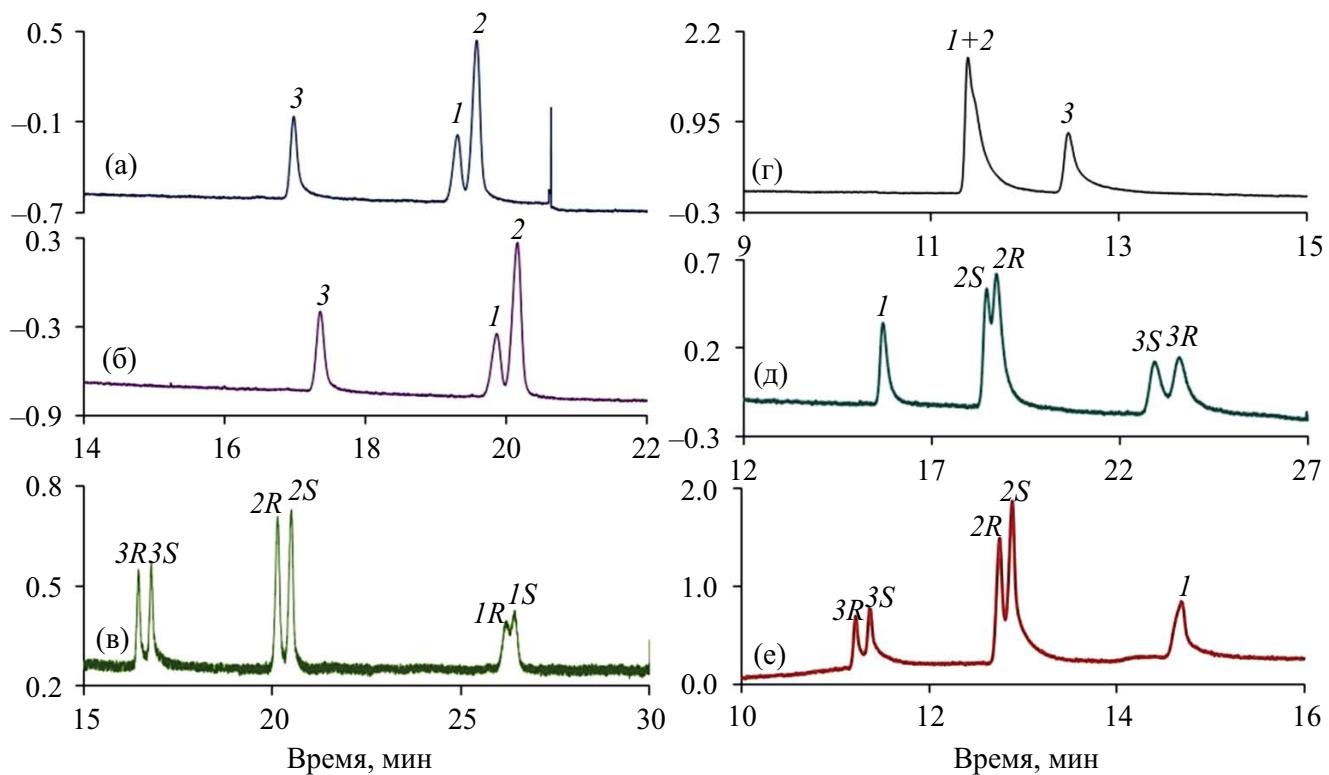


Рис. 5. Электрофорограммы модельной смеси β -блокаторов на различных капиллярах: (а)–(в) капилляр, модифицированный хитозаном; (г), (д) немодифицированный капилляр; (е) капилляр с покрытием на основе ПДАД-MAX. Фоновый электролит: (а), (г) 25 мМ фосфатный буферный раствор (ФБР) с pH 2.0; (б) 25 мМ ФБР с pH 2.0, 0.01 мас. % хитозана; (в), (д), (е) 25 мМ ФБР с pH 2.0, 5 мМ ГП- β -ЦД. Аналиты: 1 – сotalол, 2 – пропранолол, 3 – карведилол.

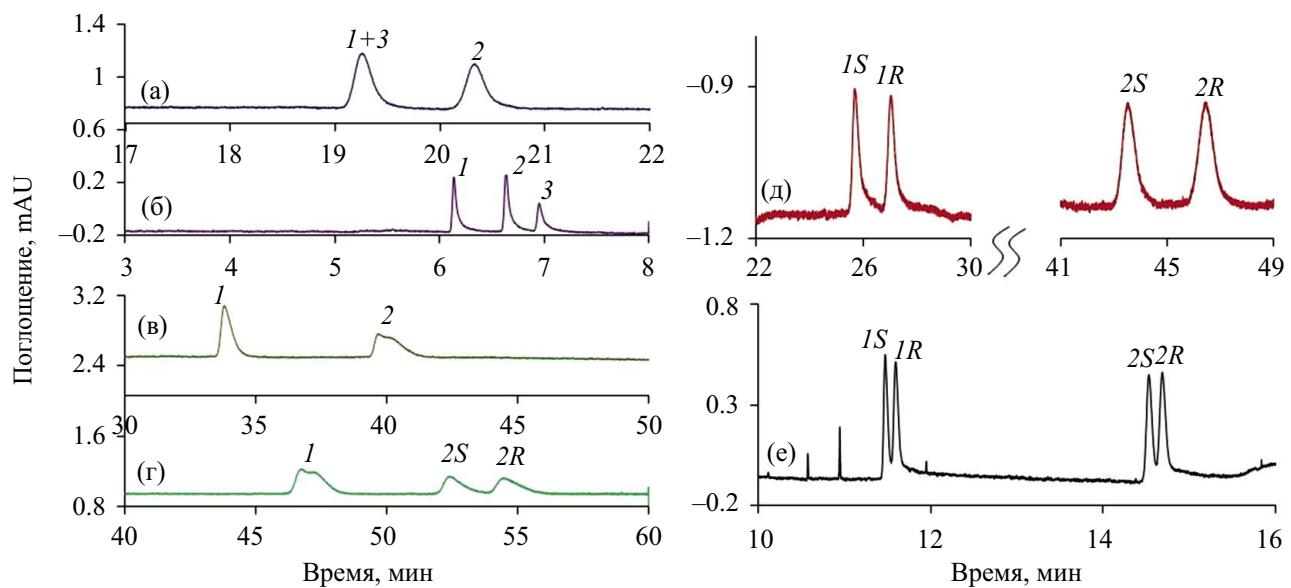


Рис. 6. Электрофорограммы модельной смеси нестероидных противовоспалительных средств (25 мкг/мл). Капель-105М; капилляр, модифицированный хитозаном. Фоновый электролит: (а) 25 мМ фосфатный буферный раствор (ФБР) с pH 6.4; (б) 25 мМ ФБР с pH 6.4, 0.01 мас. % хитозана; (в) 25 мМ ФБР с pH 6.4, 0.5 мМ ГП- β -ЦД; (г) 25 мМ ФБР с pH 6.4, 0.5 мМ β -ЦД; (д) 25 мМ ФБР с pH 4.2, 2.5 мМ ванкомицин, 10 об. % метанола; (е) немодифицированный капилляр, 25 мМ ФБР с pH 4.2, 2.5 мМ ванкомицин, 10 об. % метанола. Аналиты: 1 – кеторолак, 2 – кетопрофен, 3 – ибупрофен.

разделение энантиомеров сotalола (рис. 5д). Поскольку ПДАДМАХ и хитозан генерируют обращенный ЭОП, происходит изменение порядка миграции энантиомеров, что является большим преимуществом при определении примесей менее активных R-изомеров на фоне высоких концентраций S-изомера. Установили, что хитозан в составе двойной хиральной системы обеспечивает наибольшие значения селективности разделения энантиомеров пропранолола ($\alpha = 1.04$) и карведилола ($\alpha = 1.05$). При этом наблюдалось также частичное разделение энантиомеров сotalола ($\alpha = 1.02$), которое не достигалось в других вариантах: на немодифицированном капилляре и на капилляре, покрытом ПДАДМАХ (рис. 5). Энантиомеры идентифицировали методом стандартной добавки.

При разделении энантиомеров нестериоидных противовоспалительных средств в качестве второго хирального селектора ранее [45] выявлены возможности β -ЦД, ГП- β -ЦД и ванкомицина, наиболее часто используемых для данной цели. Нами установлено, что при pH 6.4 фонового электролита наблюдается разделение энантиомеров кетопрофена в присутствии β -ЦД (рис. 6). β -ЦД из выбранных хиральных селекторов наиболее гидрофобен, поэтому с его участием образуются более прочные

комpleксы – аналит-хиральный селектор, что приводит к разделению энантиомеров кетопрофена.

Ванкомицин благодаря наличию в его структуре как амино-, так и карбоксильных групп может использоваться в виде незаряженного или заряженного хирального селектора в зависимости от значения pH фонового электролита. По этой причине разделение энантиомеров профенов независимо проводили также при pH ~ 4. Когда покрытие на основе хитозана заряжено положительно, ванкомицин также имеет положительный заряд, в результате возможны конкурентные взаимодействия с отрицательно заряженными аналитами ($pK_a \sim 3.5$ –3.8). В эксперименте варьировали природу ФЭ (ацетатно-аммиачный буферный раствор с pH 4.3; фосфатный буферный раствор с pH 4.2), его концентрацию (10–50 мМ), а также добавку в ФЭ органических растворителей (ацетонитрил, метанол; 5–20 об. %).

Проведенные электрофоретические эксперименты показали, что в фосфатном буферном растворе происходит частичное разделение энантиомеров кеторолака, в то время как в ацетатно-аммиачном буферном растворе они мигрируют совместно. Построили графические зависимости разрешения энантиомеров профенов от состава фонового электролита (рис. 7).

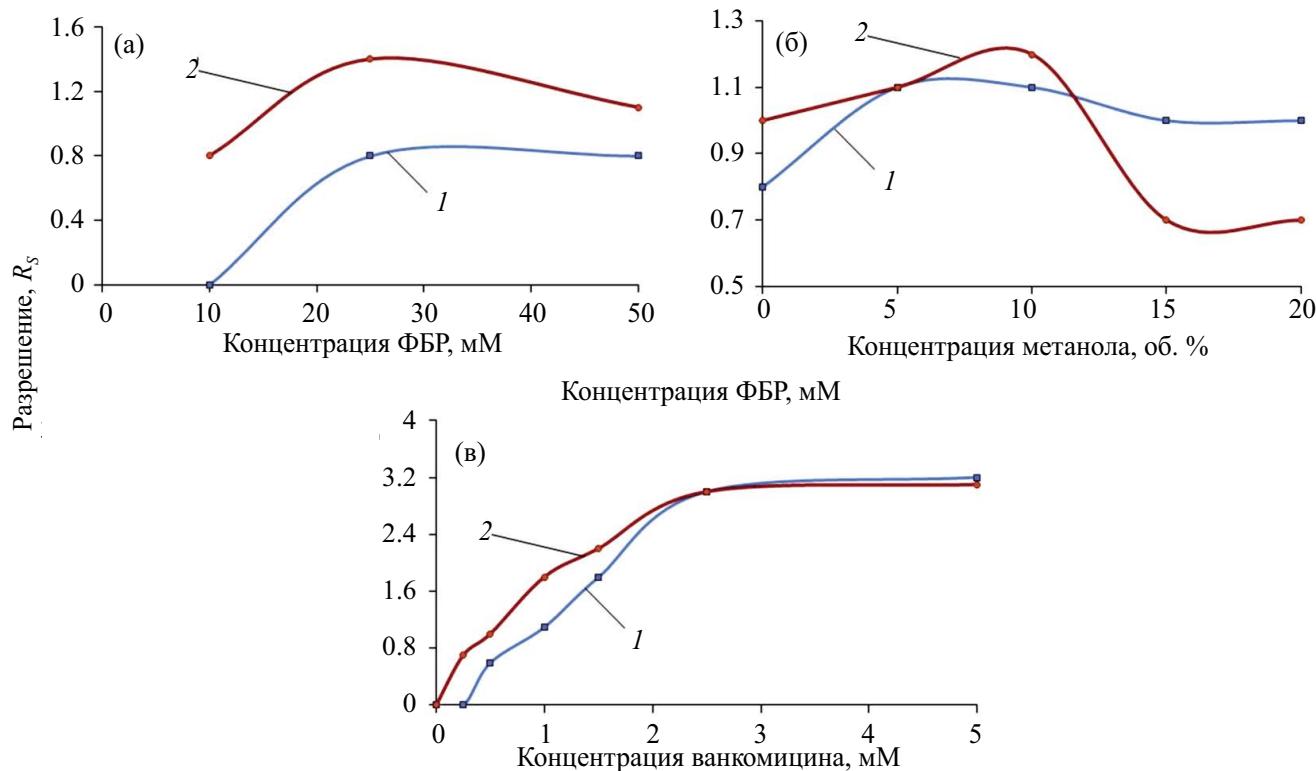


Рис. 7. Зависимости разрешения (R_s) энантиомеров (1) кеторолака и (2) кетопрофена от состава фонового электролита. Условия: капилляр, модифицированный хитозаном; фоновый электролит: (а) 10–25 мМ ФБР с pH 4.2, 1 мМ ванкомицин; (б) 25 мМ ФБР с pH 4.2, 1 мМ ванкомицин, 0–20 об. % метанола; (в) 25 мМ ФБР с pH 4.2, 0–5 мМ ванкомицин, 10 об. % метанола. Аналиты: 1 – кеторолак, 2 – кетопрофен.

Селективность разделения энантиомеров анализов увеличивается при повышении концентрации буферного раствора и содержания ванкомицина в ФЭ. Такая зависимость обусловлена снижением скорости ЭОПа в первом случае и увеличением количества хиральных центров для дискриминации энантиомеров – во втором. Среди испытанных органических растворителей в составе ФЭ метанол в большей степени влияет на электрофоретические параметры миграции энантиомеров, а максимальные значения эффективности и селективности разделения достигнуты при его концентрации в ФЭ 10 об. %. Наибольшее разрешение энантиомеров кетопрофена ($R_s = 3.0$) и кеторолака ($R_s = 3.0$) наблюдалось в следующих условиях: 25 мМ фосфатный буферный раствор с pH 4.2, 2.5 мМ ванкомицина, 10 об. % метанола (рис. 6д).

Для выявления роли покрытия на основе хитозана при хиральном разделении энантиомеров нестериоидных противовоспалительных средств сопоставили миграционные характеристики анализов, полученные на покрытом хитозаном капилляре и немодифицированном капилляре, с использованием ванкомицина в составе ФЭ. Установили, что ванкомицин в последнем случае обеспечивает в аналогичных условиях разделение энантиомеров кеторолака и кетопрофена с разрешением 1.3 и 1.4 соответственно (рис. 6д).

Таким образом, хитозан образует равномерное стабильное покрытие на поверхности кварцевого капилляра. При разделении аминокислот, катехоламинов и органических кислот сформированные покрытия на основе хитозана незначительно уступают в эффективности покрытиям из ПДАДМАХ, но обеспечивают более высокое разрешение исследуемых биологически активных анализов. Хитозан вносит значительный вклад в разделение энантиомеров лекарственных веществ (профенов и β -блокаторов) в присутствии в составе фонового электролита второго хирального селектора (ванкомицина и ГП- β -ЦД соответственно).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-13-00378 (электрофоретические эксперименты), и Санкт-Петербургского государственного университета, НИР № 122040800256-8 (формирование и характеристизация физически адсорбированных покрытий внутренних стенок кварцевого капилляра). Эксперименты проведены с использованием инфраструктуры Санкт-Петербургского государственного

университета (кафедра органической химии, лаборатория плазмонно-усиленной спектроскопии и биоимиджинга, ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карцова Л.А., Макеева Д.В., Бессонова Е.А. Современное состояние метода капиллярного электрофореза // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 12. № 75. С. 1059.
<https://doi.org/10.31857/S0044450220120087>
(Kartsova L.A., Makeeva D.V., Bessonova E.A. Current status of capillary electrophoresis // J. Anal. Chem. 2020. V. 12. № 75. P. 1497.
[https://doi.org/10.1134/S1061934820120084\)](https://doi.org/10.1134/S1061934820120084)
2. Voeten R.L. C., Venturi I.K., Haselberg R., Sommen G.W. Capillary Electrophoresis: Trends and Recent Advances // Anal. Chem. 2018. V. 90. № 3. P. 1464.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00015>
3. Gao Z., Zhong W. Recent (2018–2020) development in capillary electrophoresis // Anal. Bioanal. Chem. 2022. V. 414. № 1. P. 115.
<https://doi.org/10.1007/s00216-021-03290-y>
4. Hajba L., Guttman A. Recent advances in column coatings for capillary electrophoresis of proteins // TrAC, Trends Anal. Chem. 2017. V. 90. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.02.013>
5. Карцова Л.А., Кравченко А.В., Колобова Е.А. Ко-валентные покрытия кварцевых капилляров для электрофоретического определения биологически активных анализов // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 563.
<https://doi.org/10.31857/S0044450221090061>
(Kartsova L.A., Kravchenko A.V., Kolobova E.A. Co-valent coatings of quartz capillaries for the electro- phoretic determination of biologically active analytes // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 8. P. 729.
[https://doi.org/10.1134/S1061934819080100\)](https://doi.org/10.1134/S1061934819080100)
6. Znaleziona J., Petr J., Knob R. Dynamic coating agents in CE // Chromatographia. 2008. V. 67. P. 5.
<https://doi.org/10.1365/s10337-007-0509-y>
7. Robb C.S. Applications of physically adsorbed polymer coatings in capillary electrophoresis // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2007. V. 30. № 5–7. P. 729.
<https://doi.org/10.1080/10826070701191029>
8. Guo X.F., Guo X.M., Wang H., Zhang H.S. One step physically adsorbed coating of silica capillary with excellent stability for the separation of basic proteins

- by capillary zone electrophoresis // *Talanta*. 2015. V. 144. P. 110. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.080>
9. *McGettrick J.R., Palmer C.P.* Evaluation of poly([2-(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride) cationic polymer capillary coating for capillary electrophoresis and electrokinetic chromatography separations // *J. Sep. Sci.* 2017. V. 40. № 20. P. 4060. <https://doi.org/10.1002/jssc.201700461>
10. *Duša F., Witos J., Karjalainen E., Viitala T., Tenhunen H., Wiedmer S.K.* Novel cationic polyelectrolyte coatings for capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. 2016. V. 37. № 2. P. 363. <https://doi.org/10.1002/elps.201500275>
11. *Sola L., Chiari M.* Tuning capillary surface properties by charged polymeric coatings // *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1414. P. 173. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.08.032>
12. *Zandkarimi M., Shafaati A., Foroutan S.M., Lucy C.A.* Improvement of electrophoretic enantioseparation of amlodipine by polybrene // *Iran. J. Pharm. Res.* 2012. V. 11. № 1. P. 129.
13. *Pei L., Lucy C.A.* Insight into the stability of poly(diallydimethylammoniumchloride) and polybrene poly cationic coatings in capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A*. 2014. V. 1365. P. 226. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.09.013>
14. *Ullsten S., Zuberovic A., Bergquist J.* Adsorbed cationic polymer coatings for enhanced capillary electrophoresis/mass spectrometry of proteins // *Methods Mol. Biol.* 2008. V. 384. P. 631. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-376-9_25
15. *Huhn C., Ramautar R., Wuhrer M., Somsen G.W.* Relevance and use of capillary coatings in capillary electrophoresis-mass spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. V. 396. № 1. P. 297. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3193-y>
16. *Pattky M., Barkovits K., Marcus K., Weiergräber O.H., Huhn C.* Statically adsorbed coatings for high separation efficiency and resolution in CE-MS peptide analysis: Strategies and implementation // *Methods Mol. Biol.* 2016. V. 1483. P. 53. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6403-1_4
17. *Ribeiro J.C. V., Vieira R.S., Melo I.M., Araújo V.M. A., Lima V.* Versatility of chitosan-based biomaterials and their use as scaffolds for tissue regeneration // *Sci. World J.* 2017. V. 2017. Article 8639898. <https://doi.org/10.1155/2017/8639898>
18. *Sahariah P., Måsson M.* Antimicrobial chitosan and chitosan derivatives: A review of the structure-activity relationship // *Biomacromolecules*. 2017. V. 18. № 11. P. 3846. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b01058>
19. *Thevarajah J.J., Van Leeuwen M. P., Cottet H., Castignolles P., Gaborieau M.* Determination of the distributions of degrees of acetylation of chitosan // *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 95. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.10.056>
20. *Yao Y.J., Li S.F. Y.* Capillary zone electrophoresis of basic proteins with chitosan as a capillary modifier // *J. Chromatogr. A*. 1994. V. 663. № 1. P. 97. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)80500-8](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)80500-8)
21. *Kumar M.N., Muzzarelli R.A., Muzzarelli C., Sashaw H., Domb A.J.* Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 12. P. 6017. <https://doi.org/10.1021/cr030441b>
22. *Huang X., Wang Q., Huang B.* Preparation and evaluation of stable coating for capillary electrophoresis using coupled chitosan as coated modifier // *Talanta*. 2006. V. 69. P. 463. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.10.015>
23. *Jia Y., Cao J., Zhou J., Zhou P.* Methyl chitosan coating for glycoform analysis of glycoproteins by capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. 2020. V. 41. № 9. P. 729. <https://doi.org/10.1002/elps.201900333>
24. *Porpiglia N.M., Tagliaro I., Pellegrini B., Alessi A., Tagliaro F., Russo L. et al.* Chitosan derivatives as dynamic coatings for transferrin glycoform separation in capillary electrophoresis // *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. V. 254. Article 127888. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127888>
25. *Vitali L., Della Betta F., Costa A.C., Vaz F.A., Oliveira M.A., Vistuba J.P. et al.* New multilayer coating using quaternary ammonium chitosan and α -carrageenan in capillary electrophoresis: Application in fast analysis of betaine and methionine // *Talanta*. 2014. V. 123. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.047>
26. *Zhou L.P., Chen Y., Hu H., Yu B., Wang G.W., Cong H.L.* Novel diazo resin/carboxymethyl chitosan capillary coating for the analysis of proteins by capillary electrophoresis // *Ferroelectrics*. 2018. V. 529. № 1. P. 24. <https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1448184>
27. *Nishi H., Kuwahara Y.* Enantiomer separation by capillary electrophoresis utilizing noncyclic mono-, oligo- and polysaccharides as chiral selectors // *J. Biochem. Biophys. Methods*. 2001. V. 48. № 2. P. 89. [https://doi.org/10.1016/s0165-022x\(01\)00142-7](https://doi.org/10.1016/s0165-022x(01)00142-7)
28. *Yu R.B., Quirino J.P.* Chiral selectors in capillary electrophoresis: Trends during 2017–2018 // *Molecules*. 2019. V. 24. № 6. Article 1135. <https://doi.org/10.3390/molecules24061135>
29. *Буданова Н.Ю., Шаповалова Е.Н., Шпигун О.А.* Изучение возможности использования хитозана в капиллярном электрофорезе // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2006. Т. 47. № 3. С. 177–181. (Budanova N., Shapovalova E., Shpigin O. Study of possible application of chitosan in capillary electrophoresis // *Mosc. Univ. Chem. Bull.* 2006. V. 61. P. 20.)
30. *Prokhorova A.F., Kuznetsov M.A., Shapovalova A.N., Staroverov S.M., Shpigin O.A.* Enantioseparations of aromatic carboxylic acid by capillary

- electrophoresis using eremomycin as a chiral selector in a chitosan-modified capillary // Procedia Chem. 2010. V. 2. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2009.12.004>
31. Liu Q., Lin F., Hartwick R.A. Poly(diallyldimethylammonium chloride) as a cationic coating for capillary electrophoresis // J. Chromatogr. Sci. 1997. V. 35. № 3. P. 126.
<https://doi.org/10.1093/chromsci/35.3.126>
32. Tseng W.L., Chen S.M., Hsu C.Y., Hsieh M.M. Online concentration and separation of indolamines, catecholamines, and metanephrines in capillary electrophoresis using high concentration of poly(diallyldimethylammonium chloride) // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 613. № 1. P. 108.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.049>
33. Szabó Z.I., Benkő B.M., Bartalis-Fábián Á., Iványi R., Varga E., Szőcs L., Tóth G. Chiral separation of Apremilast by capillary electrophoresis using succinyl- β -cyclodextrin—reversal of enantiomer elution order by cationic capillary coating // Molecules. 2023. T. 28. № 8. Article 3310.
<https://doi.org/10.3390/molecules28083310>
34. Nehmé R., Perrin C., Cottet H., Blanchin M.D., Fabre H. Stability of capillaries coated with highly charged polyelectrolyte monolayers and multilayers under various analytical conditions – Application to protein analysis // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. № 22. P. 3537.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.03.040>
35. Kamande M.W., Kapnissi C.P., Zhu X., Akbay C., Warner I.M. Open-tubular capillary electrochromatography using a polymeric surfactant coating // Electrophoresis. 2003. V. 24. № 6. P. 945.
<https://doi.org/10.1002/elps.200390137>
36. Qu Q., Liu D., Mangelings D., Yang C., Hu X. Permanent gold nanoparticle coatings on polyelectrolyte multilayer modified capillaries for open-tubular capillary electrochromatography // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. № 42. P. 6588.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.08.057>
37. Neiman B., Grushka E., Lev O. Use of gold nanoparticles to enhance capillary electrophoresis // Anal. Chem. 2001. V. 73. № 21. P. 5220.
<https://doi.org/10.1021/ac0104375>
38. Dhellelmes L., Leclercq L., Höchsmann A., Neusüß C., Biron J.P., Roca S., Cottet H. Critical parameters for highly efficient and reproducible polyelectrolyte multilayer coatings for protein separation by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. 2023. V. 1695. Article 463912.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463912>
39. Макеева Д.В., Антипова К.С., Соловьева Е.В., Моргачева В.П., Колобова Е.А., Кацова Л.А. Полислойные покрытия на основе стабилизированных цитратом наночастиц золота и полидiallyldimethylammonium хлоридом для электрофоретического разделения карбоновых кислот // Журн. анализ. химии. 2023. Т. 78. № 3. С. 241.
<https://doi.org/10.31857/S0044450223030088>
(Makeeva D.V., Antipova K.S., Solovyeva E.V., Morgacheva V.P., Kolobova E.A., Kartsova L.A. Multilayer coatings based on citrate-stabilized gold nanoparticles and polydiallyldimethylammonium chloride for the electrophoretic separation of carboxylic acids // J. Anal. Chem. 2023. V. 78. № 3. P. 241.
[https://doi.org/1010.1134/S1061934823030085\)](https://doi.org/1010.1134/S1061934823030085)
40. Моргачева В.П., Макеева Д.В., Соловьева Е.В., Колобова Е.А., Кацова Л.А. Новые подходы к формированию покрытий на основе альбумина и наночастиц золота для хирального разделения методом капиллярного электрофореза // Аналитика и контроль. 2023. Т. 27. № 1. С. 21.
<https://doi.org/1010.15826/analitika.2023.27.1.002>
41. Makeeva D., Morgacheva V., Kolobova E., Solovyeva E., Kartsova L. Multilayer coatings based on gold nanoparticles and polymers with bovine serum albumin as a functional layer for the chiral separation in capillary electrochromatography // J. Sep. Sci. 2024. V. 47. № 2. Article e2300864.
<https://doi.org/10.1002/jssc.202300864>
42. Pak C., Marriott P.J., Carpenter P.D., Amiet R.G. Enantiomeric separation of propranolol and selected metabolites by using capillary electrophoresis with hydroxypropyl-beta-cyclodextrin as chiral selector // J. Chromatogr. 1998. V. 793. P. 357.
[https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(97\)00919-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(97)00919-9)
43. Hancu G., Cărje A., Iuga I., Fülop I., Szabó Z.I. Cyclodextrine screening for the chiral separation of carvedilol by capillary electrophoresis // Iran. J. Pharm. Res. 2015. V. 14. P. 425.
44. Колобова Е.А., Кацова Л.А., Аlopина Е.В., Смирнова Н.А. Разделение энантиомеров тирозина, триптофана и β -блокаторов методом капиллярного электрофореза с участием аминокислотной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий L-пролинат [C₄MIM][L-PRO] в качестве хирального селектора // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. № 1. С. 51.
<https://doi.org/1010.15826/analitika.2018.22.1.004>
45. Podar A., Oprean R., Suciu S. Review – Recent enantiomer separation strategies of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) by capillary electrophoresis // Farmacia. 2016. V. 64. № 2. P. 159.

PHYSICALLY ADSORBED COATINGS BASED ON CHITOSAN FOR ELECTROPHORETIC SEPARATION OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

E. A. Kolobova^a, *, E. R. Ziangirova^a, E. V. Solovyova^a, L. A. Kartsova^a

^aSt. Petersburg State University, Institute of Chemistry

St. Petersburg, Russia

*E-mail: ekatderyabina@mail.ru

Abstract. Coatings of the inner walls of a quartz capillary based on cationic high-molecular chitosan with a deacetylation degree of 95% were formed. The dependence of the electroosmotic flow rate on the pH of the background electrolyte was studied, and the stability of the coating under the influence of various solvents was assessed. The results were compared with another cationic coating based on poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC). It was shown that when separating amino acids, catecholamines, and organic acids, the formed coatings based on chitosan are slightly inferior in efficiency to coatings made of PDADMAC, but provide a higher resolution of the studied biologically active analytes. It was found that chitosan on the inner walls of a quartz capillary promotes an increase in enantioselectivity in the separation of β -blocker enantiomers (carvedilol, propranolol, sotalol) in the presence of (2-hydroxypropyl)- β -cyclodextrin in the background electrolyte, as well as non-steroidal anti-inflammatory drugs (ketoprofen and ketorolac) using vancomycin as the second chiral selector.

Keywords: capillary electrophoresis, physically adsorbed coatings of quartz capillary walls, chitosan, chiral separation.

ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ СШИВКИ ДЛЯ ИОНОЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2025 г. А. Ю. Лаптев^а, Н. Б. Рожманова^а, А. В. Севко^а, П. Н. Нестеренко^{а,*}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*E-mail: p.nesterenko@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 27.07.2024 г.,

После доработки 28.09.2024 г.

Принята к публикации 28.09.2024 г.

В варианте ионоэксклюзационной хроматографии изучено хроматографическое удерживание нейтральных полярных (спирты, кетоны, карбоновые кислоты, углеводы и вещества-подсластители) и в ионизированной форме (одно- и двухосновные органические кислоты) соединений на катионообменных колонках, заполненных сульфированным поли(стирол-дивинилбензолом) со степенью сшивки 8 % (Наутилус ИЭ) и 10 % (Севко АА). При использовании 5 мМ серной кислоты определены параметры удерживания соединений и получены новые закономерности, уточняющие механизм удерживания органических кислот в варианте ионоэксклюзационной хроматографии. Найдено, что удерживание всех изученных соединений ($\log k'$) прямо пропорционально значениям гидрофобности ($\log P_{\text{exp}}$). При этом электростатическое отталкивание органических кислот от сульфогрупп катионообменника смещает зависимости $\log k' - \log P_{\text{exp}}$ на фиксированную величину, пропорциональную числу карбоксильных групп. Показана возможность применения колонки Sevko AA не только для аминокислотного анализа, но и для ионоэксклюзационного хроматографического определения органических кислот и спиртов в образцах сложного состава с одновременным спектрофотометрическим и рефрактометрическим детектированием.

Ключевые слова: ионоэксклюзационная хроматография, сульфокатионообменники, спирты, карбоновые кислоты, кетоны, углеводы.

DOI: 10.31857/S0044450225010095 EDN: abdfki

Ионоэксклюзационная хроматография (ИЭХ) является удобным методом одновременного определения и разделения полярных водорасстворимых соединений, таких как низкомолекулярные органические кислоты, спирты, кетоны, альдегиды, углеводы и некоторые другие классы соединений, при анализе пищевых продуктов и напитков [1, 2]. Как правило, для разделения используют сильнокислотные катионообменники, такие как сульфированный поли(стирол-дивинилбензол) (ПС-ДВБ) с низкой степенью сшивки (4–8 %), диаметром частиц от 5 до 10 мкм и ионообменной емкостью около 3–5 мэкв/г. В качестве элюентов в ИЭХ используют воду или разбавленные растворы сильных кислот (обычно серной) [3] или слабых кислот [4] с добавками органических растворителей (ацетонитрил, ацетон, метанол, этанол) [5]. Также известно применение в ИЭХ карбоксилированного ПС-ДВБ

[6, 7], сульфированного сверхсшитого полистирола [8, 9], модифицированного силикагеля [10] и некоторых других сорбентов.

Высокая селективность разделения, низкая токсичность элюентов, невысокая стоимость анализа являются важными преимуществами ИЭХ в сравнении с хроматографией гидрофильных взаимодействий (ХГВ), которая также широко используется для разделения и определения полярных соединений. Следует отметить, что в случае ХГВ обычно используют элюенты, содержащие до 85–95 об. % токсичных растворителей ацетонитрила и метанола [11, 12] или сложные смеси органических растворителей и воды [13, 14].

С другой стороны, к недостаткам ИЭХ можно отнести значительное удерживание длинноцепочечных и ароматических кислот за счет их взаимодействия с ПС-ДВБ-матрицей

ионобменников [12, 15]. С ИЭХ совместимы различные способы детектирования: кондуктометрическое, спектрофотометрическое, рефрактометрическое, масс-спектрометрическое и детектор заряженных аэрозолей.

Следует отметить, что сульфированный ПС-ДВБ с несколько более высокой степенью сшивки (10 %) широко используется в классическом аминокислотном анализе [10], что делает возможным его применение в ИЭХ.

Цель данной работы – изучение и сравнение закономерностей удерживания различных классов полярных соединений (спирты, кетоны, карбоновые кислоты и углеводы) методом ИЭХ на двух сульфокатионообменниках на основе ПС-ДВБ в H^+ -форме с одинаковой ионообменной емкостью, но с разной степенью сшивки и оценка возможности их применения для определения карбоновых кислот и спиртов в сложных по составу объектах, таких как пиво и яблочный сидр. Особое внимание уделено изучению механизма удерживания нейтральных и ионогенных полярных органических соединений в условиях ИЭХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В качестве модельных веществ использовали полярные соединения нескольких классов, включая спирты: *n*-пропанол, *n*-бутанол, *втор*-бутанол, *трет*-бутанол, изобутанол, изопентанол, *n*-пентанол, пропандиол-1,2, пропандиол-1,3, бутандиол-1,3, бутандиол-1,4 х. ч. (Реахим, Россия), метанол (Merck, Германия, > 99.97 %), этанол (Ферейн, Россия, > 95 %), изопропанол (Merck, Германия, > 99.9 %), этиленгликоль (Fluka, Швейцария, > 99 %), диэтilenгликоль (Компонент-Реактив, Россия, 99.5 %), триэтilenгликоль (Компонент-Реактив, Россия, 98.5 %), тетраэтilenгликоль (TCI, Япония, > 95 %); альдиты: глицерин х. ч. (Реахим, Россия), эритрит (DopDrops, Россия); кетоны: ацетон, метилэтилкетон, метилбутилкетон, метилизобутилкетон х. ч. (Реахим, Россия), диэтилкетон (Sigma-Aldrich, США, > 99 %), органические кислоты: щавелевую, винную, лимонную, яблочную, фумаровую, янтарную, адипиновую, муравьиную, уксусную, масляную, валериановую х. ч. (Реахим, Россия), аскорбиновую (TCI, Япония, > 99 %), глиоксиловую (Sigma-Aldrich, США, > 99 %), гликоловую (Sigma-Aldrich, США, > 99 %), молочную (Союз Реактив, Россия, > 95 %) и пропионовую (Кемикал Лайн, Россия, > 99.5 %); сахара: L-(+)-арабинозу, D-(+)-фруктозу, D-(+)-глюкозу, D-(+)-мальтозу моногидрат х. ч. (Реахим, Россия); D-(+)-ксилозу (Merck, Германия, > 99.97 %), мальтотриозу ч. д. а. (ICN Biomedicals, США), инулин (Molecularmeal, Китай) и вещества-подсластители: сукралозу

(Spirulina Food, Россия), ребаудиозид А (Стевия Групп, Россия, 98 %).

Для приготовления растворов анализов и элюентов использовали дедионизованную воду (Портлаб, Россия) и серную кислоту (Уралхим-инвест, Россия).

Аппаратура. Использовали хроматограф Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014 (Россия), включающий дегазатор подвижной фазы, насос высокого давления, термостат колонок, спектрофотометрический и рефрактометрический детекторы. Результаты обрабатывали с использованием программного обеспечения “Хроматэк Аналитик 3.1”.

Изучали хроматографические колонки, заполненные сульфированным ПС-ДВБ в H^+ -форме:

- Севко АА (Севко и Ко, Россия), размер 200×4.6 мм, диаметр частиц 7 мкм, степень сшивки 10 %, обменная емкость 4.6–5.0 мэкв/г;
- Наутилус ИЭ (БиоХиммак СТ, Россия), размер 150×4.6 мм и 200×4.6 мм, диаметр частиц 10 мкм, степень сшивки 8 %, обменная емкость 4.6–5.0 мэкв/г.

Все разделения проводили с использованием 5 мМ серной кислоты в качестве подвижной фазы при объемной скорости 0.45 мл/мин. Перед использованием подвижную фазу фильтровали через мембранный фильтр из нейлона с диаметром пор 0.45 мкм. Объем пробы составлял 20 мкл. Разделения проводили при температуре хроматографической колонки 80 °С, а кювету рефрактометра термостатировали при 55 °С.

Приготовление образцов для анализа. Жидкие образцы (квас, пиво, сидр, рассол) предварительно фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм, дегазировали до исчезновения пены и разбавляли в элюенте в 10 раз.

Исследование поверхности сорбента. Морфологию поверхности сорбента Наутилус-ИЭ изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi Tabletop Microscope TM3030Plus (Hitachi, Japan) с напряжением 15 кВ на ускоряющем электроде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм удерживания полярных сорбатов в ионоэкслюзионной хроматографии. Удерживание полярных сорбатов на полимерных сульфокатионообменниках в протонированной форме определяется комбинацией нескольких факторов, включающих эксклюзию Доннана, гидрофобное взаимодействие с ПС-ДВБ-матрицей сорбента, эксклюзию по размеру и электростатическое взаимодействие с сульфогруппой

[15–17]. Вклад каждого из этих процессов в удерживание зависит от природы разделяемых соединений.

Согласно теории, доннановская эксклюзия ионов является основным механизмом удерживания ионов в ИЭХ. Гидратированная катионообменная смола за счет отрицательно заряженных функциональных групп образует гипотетическую полупроницаемую мембрану (мембрана Доннана), условно разделяющую жидкую фазу на две части. Первая часть – это жидкость между частицами катионообменника, а вторая – жидкость внутри частиц слабосгущенной смолы. Это приводит к тому, что нейтральные молекулы проникают сквозь мембрану и распределяются между двумя жидкими фазами и, следовательно, удерживаются в слое сорбента. В то же время отрицательно заряженные ионы электростатически отталкиваются от одновременно заряженных групп катионообменника и слабо удерживаются на колонке. Частично ионизированные соединения слабо отталкиваются мембраной и могут быть полностью протонированы в кислой фазе катионообменника. Времена их удерживания имеют промежуточные

значения между временами удерживания полностью ионизированных и нейтральных анализаторов. Таким образом, удерживание соединения зависит от его эффективного заряда, которое определяется соотношением концентраций его ионизированной и нейтральной форм. Например, в случае органических кислот их удерживание снижается с уменьшением pK_a , тогда как полностью диссоциированные неорганические кислоты элюируются неразделенными в мертвом объеме колонки [15–17].

Согласно теории ИЭХ гидрофобное взаимодействие полярных сорбатов с ПС-ДВБ-матрицей сорбента преобладает для молекул, содержащих длинную углеродную цепь или ароматическую систему. Для таких молекул наблюдается более сильное удерживание по сравнению с предполагаемым механизмом ионной эксклюзии ионов. Так, например, длинноцепочечные ($n_c > 3$) алифатические кислоты обладают близкими по значению константами диссоциации (табл. 1), но они значительно различаются по удерживанию в ИЭХ [17]. В этом случае вклад электростатических взаимодействий остается постоянным, а удерживание

Таблица 1. Свойства органических кислот, их удерживание и селективность разделения на колонках Севко АА и Наутилус ИЭ

Кислота	$\log P_{\text{exp}}^{\text{a}}$	$pK_{\text{a1}}^{\text{b}}$ (25 °C, $I = 0$)	$pK_{\text{a2}}^{\text{b}}$ (25 °C, $I = 0$)	Севко АА		Наутилус ИЭ	
				k'	α	k'	α
Одноосновные кислоты							
Глиоксиловая	–	3.46	–	0.43	–	0.61	–
Гликоловая	–1.11	3.83	–	0.78	1.81	1.03	1.69
Молочная	–0.72	3.86	–	0.85	1.09	1.13	1.10
Муравьиная	–0.54	3.75	–	1.05	1.24	1.29	1.14
Уксусная	–0.17	4.76	–	1.21	1.15	1.50	1.16
Пропионовая	0.33	4.86	–	1.59	1.31	1.95	1.30
Масляная	0.79	4.83	–	2.18	1.37	2.62	1.34
Валериановая	1.39	4.84	–	–	–	3.30	1.26
Многоосновные кислоты							
Щавелевая	–	1.25	4.27	0.07	–	0.11	–
Лимонная	–	3.13	4.76	0.26	3.71	0.37	3.36
Винная	–	3.04	4.37	0.30	1.15	0.44	1.19
Яблочная	–1.26	3.46	5.10	–	–	0.63	1.43
Янтарная	–0.59	4.21	5.64	–	–	0.99	1.57
Фумаровая	0.46	3.02	4.48	–	–	1.32	1.33
Адипиновая	0.08	4.42	5.42	–	–	1.63	1.23

^aЗначения $\log P_{\text{exp}}$ взяты из базы данных EPA KOWWIN [18]; ^bзначения pK_a кислот взяты из базы данных NIST [19].

Таблица 2. Удерживание и селективность разделения нейтральных полярных органических соединений на колонках Севко АА и Наутилус ИЭ

Соединение	$\log P_{\text{exp}}^{\text{a}}$	Севко АА			Наутилус ИЭ		
		t_R , мин	k'	α	t_R , мин	k'	α
Одноатомные спирты							
Метанол	-0.77	6.58	1.67	—	7.05	2.06	—
Этанол	-0.31	7.46	2.03	1.21	8.08	2.50	1.22
Изопропанол	0.05	8.20	2.33	1.15	8.99	2.91	1.16
<i>Трет</i> -бутанол	0.35	8.77	2.56	1.10	9.75	3.24	1.11
<i>н</i> -Пропанол	0.25	9.39	2.82	1.10	10.15	3.42	1.05
<i>Втор</i> -бутанол	0.61	10.81	3.39	1.20	11.85	4.15	1.22
Изобутанол	0.76	11.28	3.58	1.06	12.27	4.36	1.05
<i>н</i> -Бутанол	0.88	12.88	4.24	1.18	13.88	5.06	1.16
Изопентанол	1.16	16.01	5.51	1.30	17.31	6.57	1.30
<i>н</i> -Пентанол	1.51	19.76	7.03	1.28	21.07	8.23	1.25
Многоатомные спирты							
Эритрит	-2.29	4.07	0.65	—	4.43	0.92	—
Глицерин	-1.76	4.59	0.87	1.33	5.02	1.17	1.28
Этиленгликоль	-1.36	5.47	1.22	1.40	5.95	1.58	1.35
Диэтиленгликоль	—	5.48	1.23	1.01	6.14	1.66	1.05
Триэтиленгликоль	-1.75	5.51	1.24	1.01	6.30	1.73	1.04
Тетраэтиленгликоль	—	5.54	1.25	1.01	6.35	1.75	1.01
Пропандиол-1,2	-0.92	5.74	1.33	1.06	6.38	1.77	1.01
Пропандиол-1,3	-1.04	5.89	1.40	1.05	6.56	1.84	1.04
Бутандиол-1,3	—	6.28	1.55	1.11	7.13	2.09	1.14
Бутандиол-1,4	—	7.03	1.86	1.20	7.98	2.46	1.18
Кетоны							
Ацетон	-0.24	7.75	2.15	—	8.27	2.58	—
Метилэтилкетон	0.29	9.82	2.99	1.39	10.43	3.52	1.36
Диэтилкетон	0.99	12.74	4.18	1.4	13.44	4.82	1.37
Метилизобутилкетон	1.31	15.25	5.2	1.24	16.09	5.97	1.24
Метилбутилкетон	1.38	18.74	6.62	1.27	19.41	7.41	1.24
Сахара и подсластители							
Инулин	—	2.48	0.01	—	2.40	0.04	—
Мальтотриоза	—	2.73	0.11	11.52	2.67	0.16	3.90
Мальтоза	—	2.88	0.17	1.60	2.93	0.27	1.72
Глюкоза	-3.24	3.36	0.37	2.12	3.46	0.50	1.86
Ксилоза	—	3.54	0.44	1.20	3.70	0.60	1.21
Фруктоза	—	3.56	0.45	1.02	3.72	0.61	1.01
Арабиноза	—	3.78	0.54	1.20	4.01	0.74	1.21
Сукралоза	-0.51	4.17	0.69	1.29	4.68	1.03	1.40
Ребаудиозид А	—	4.32	0.76	1.09	5.28	1.29	1.25

^aЗначения $\log P_{\text{exp}}$ взяты из базы данных EPA KOWWIN [18] и работы [20].

$(\log k')$ пропорционально n_c или гидрофобности $(\log P)$ (табл. 1 и 2).

Эксклюзия по размеру основана на том, что молекулы с большим размером хуже проникают в смолу, которая представляет собой пористую трехмерную сеть. Удерживание определяемого вещества определяется радиусом Стокса и проницаемостью сорбента, которая зависит от степени сшивки и набухания полимерной матрицы. Чем меньше степень сшивки, тем больше набухаемость и выше проницаемость ионообменника. Считается, что разделение сахаров происходит согласно эксклюзии по размеру [5, 15].

Дополнительное взаимодействие нейтральных соединений с сульфогруппой возможно с образованием водородных связей или за счет диполь-дипольных взаимодействий. Также возможна реализация распределительного механизма между водой, связанной с сульфогруппами внутри частиц смолы, и подвижной фазой вне частиц сорбента, что в определенной степени соответствует механизму гидрофильной хроматографии. В этом случае аналиты, в частности углеводы, удерживаются на сульфирированном ПС-ДВБ согласно их гидрофильности [17].

Характеристика сорбентов и колонок. Рассматривали закономерности удерживания различных полярных соединений на колонках Севко АА и Наутилус ИЭ, заполненных сульфокатионообменниками на основе ПС-ДВБ, имеющих одинаковую ионообменную емкость 4.6–5.0 мэкв/г (в H^+ -форме), но разные диаметр частиц (7 и 10 мкм) и степень сшивки (10 и 8 %). Мертвое время определяли по времени удерживания серной кислоты, оно составило 2.46 и 2.31 мин соответственно для колонок Севко АА и Наутилус ИЭ длиной 200 мм. Согласно рекомендациям производителей, колонка Наутилус ИЭ предназначена для разделения полярных соединений методом ИЭХ, а колонка

Севко АА – для аминокислотного анализа. Для заполнения хроматографических колонок использовали микросферические катионообменники с однородным распределением частиц по размеру. На рис. 1 приведена фотография сорбента Наутилус ИЭ с диаметром частиц 10 мкм, иллюстрирующая однородность частиц по размеру. Эффективность по спиртам на колонке Севко АА достигает 28 000 тт/м, а в случае Наутилус ИЭ – 24 000 тт/м (табл. 3). Соответственно приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке (ПВЭТТ), характеризующая качество набивки колонок, составляет 5.1 и 4.1.

Изучали хроматографическое удерживание шести групп полярных водорастворимых органических соединений, включая одноатомные спирты (метанол, этанол, *n*-пропанол, изопропанол, *трет*-бутанол, *втор*-бутанол, изобутанол, *n*-бутанол, изопентанол, *n*-пентанол); многоатомные спирты (этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, пропандиол-1,2, пропандиол-1,3, бутандиол-1,3, бутандиол-1,4, глицерин, эритрит); кетоны (ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон, метилизобутилкетон, метилбутилкетон); алифатические карбоновые кислоты (щавелевую, лимонную, винную, яблочную, фумаровую, янтарную, адициновую, глиоксиловую, гликолевую, молочную, муравьиную, уксусную, пропионовую, маслянную, валериановую); углеводы (инулин, мальтотриозу, мальтозу, глюкозу, ксилозу, фруктозу, арабинозу) и вещества-подсластители (сукралозу, ребаудиозид А).

Для каждого соединения получали значения времени удерживания (t_R), фактора удерживания (k'), селективности разделения по отношению к предыдущему пику (α), эффективности (N), разрешения (R_s) и асимметрии хроматографических пиков (As), которые приведены в табл. 1–3.

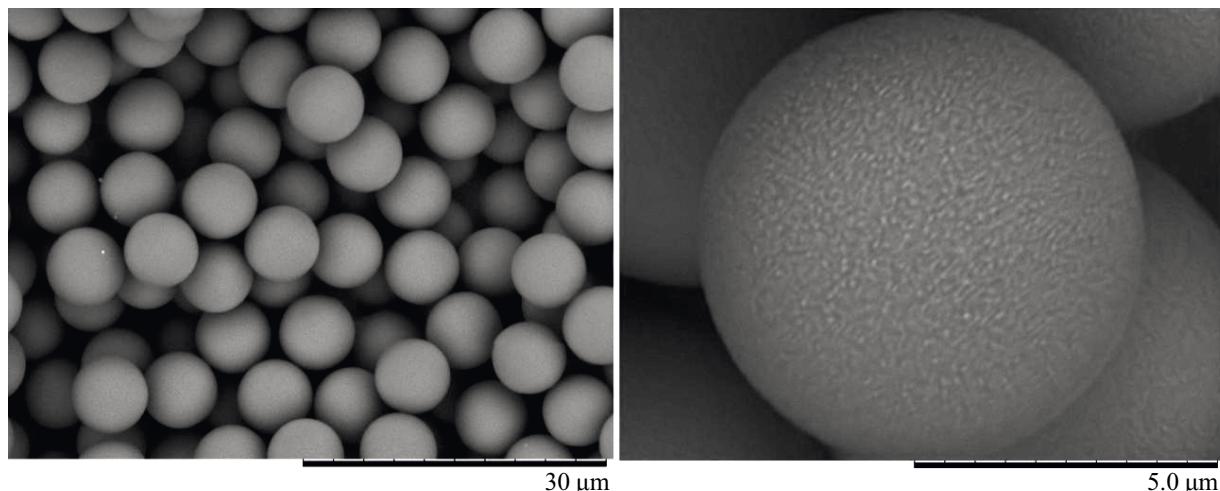


Рис. 1. Микрофотографии частиц катионообменника Наутилус ИЭ.

Таблица 3. Эффективность, разрешение и коэффициенты асимметрии полярных органических соединений на колонках Севко АА и Наутилус ИЭ

Соединение	Севко АА			Наутилус ИЭ		
	<i>N</i> , тт/м	<i>R_s</i>	<i>As</i>	<i>N</i> , тт/м	<i>R_s</i>	<i>As</i>
Одноатомные спирты						
Метанол	23 600	—	0.66	18 200	—	0.43
Этанол	28 300	2.27	0.59	20 100	2.1	0.42
Изопропанол	24 600	1.72	0.6	19 200	1.68	0.49
<i>Трет</i> -бутанол	20 200	1.11	1.12	13 000	1.13	0.5
<i>н</i> -Пропанол	28 700	1.19	0.92	—	0.6	—
<i>Втор</i> -бутанол	22 000	2.47	0.39	15 600	2.38	—
Изобутанол	—	0.69	—	—	0.56	—
<i>н</i> -Бутанол	25 500	2.27	0.55	24 500	2.23	0.38
Изопентанол	17 200	3.45	0.94	17 400	3.49	0.62
<i>н</i> -Пентанол	19 700	3.19	0.74	23 400	3.12	0.4
Многоатомные спирты						
Глицерин	17 400	—	0.67	17 400	—	0.51
Этандиол-1,2	19 200	2.68	0.57	18 200	2.53	0.57
Пропандиол-1,3	20 500	1.13	1.04	16 800	1.37	0.76
Бутандиол-1,3	22 000	1.18	1.22	18 800	1.32	0.9
Бутандиол-1,4	21 000	1.87	0.58	22 000	1.74	0.47
Кетоны						
Ацетон	24 900	—	0.74	21 800	—	0.46
Метилэтилкетон	26 600	4.23	0.48	23 300	3.98	0.36
Диэтилкетон	28 100	4.8	0.48	24 000	4.46	0.43
Метилизобутилкетон	24 100	3.22	0.51	22 800	3.18	0.44
Метилбутилкетон	24 900	3.6	0.51	24 300	3.35	0.46
Сахара						
Мальтотриоза	7700	—	1.2	5800	—	1
Мальтоза	7800	0.52	0.9	5500	0.66	0.8
Глюкоза	10 400	1.52	0.89	10 000	1.68	0.6
Органические кислоты						
Щавелевая	9700	—	1.5	9200	—	1.1
Лимонная	8400	1.57	—	9200	2.35	—
Винная	9200	0.47	—	10 300	0.65	—
Глиоксиловая	13 700	1.12	0.87	15 800	1.36	0.67
Гликоловая	12 000	2.75	0.22	16 800	3.3	0.3
Молочная	—	0.53	—	—	0.7	—
Муравьиная	22 000	1.57	0.84	21 300	1.12	0.72
Уксусная	26 000	1.41	0.6	25 400	1.5	0.53
Пропионовая	29 700	3.03	0.43	29 700	3.07	0.36
Масляная	27 000	4.02	0.91	25 800	4.03	0.92

Сорбенты, полученные сульфированием микросферических ПС-ДВБ-частиц, обладают различной степенью гидрофобности. Для оценки гидрофобности удобно использовать величины $\alpha(\text{CH}_2)$, которые рассчитывают из разности удерживания гомологов с числом атомов углерода $n_C > 3$ [21].

Удерживание гомологов в хроматографии описывается линейной зависимостью:

$$\log k' = \alpha(\text{CH}_2)n_C + \text{const}, \quad (1)$$

из тангенса угла наклона которой можно оценить вклад метиленовой группы в удерживание или метиленовую селективность $\alpha(\text{CH}_2)$ [18]. В настоящей работе изучали удерживание гомологов *n*-алканолов, α, ω -диолов и *n*-алкановых кислот, для которых строили зависимости $\log k'$ – n_C (рис. 2).

Значения $\alpha(\text{CH}_2)$, рассчитанные по разнице значений $\log k'$ *n*-бутанола и *n*-пропанола, составили 0.170 и 0.177 для сорбентов Наутилус ИЭ и Севко АА соответственно. Поскольку величины $\alpha(\text{CH}_2)$ характеризуют гидрофобность сорбентов, то можно сделать вывод о том, что колонка Севко АА чуть более гидрофобна. Полученные данные соответствуют значениям $\alpha(\text{CH}_2)$ для ионообменников на основе ПС-ДВБ-матрицы [18]. Гидрофобность сорбентов можно также оценить по тангенсу угла наклона линейной зависимости $\log k'$ от $\log P_{\text{exp}}$ нейтральных полярных органических соединений. Полученные значения тангенса угла наклона составили 0.26 ± 0.01 и 0.24 ± 0.01 ($n = 21$) для сорбентов Севко АА и Наутилус ИЭ соответственно. Данные значения подтверждают более

высокую гидрофобность колонки Севко АА по сравнению с Наутилус ИЭ.

Закономерности удерживания нейтральных полярных органических соединений. Одноатомные спирты. Согласно данным табл. 1 удерживание нормальных одноатомных спиртов возрастает с увеличением длины цепи. По всей видимости, это объясняется возрастающим вкладом гидрофобных взаимодействий между алкильными радикалами, оцениваемых величиной $\log P_{\text{exp}}$ спиртов, и полимерной матрицей сорбентов (рис. 3). В целом спирты с разветвленным алкильным радикалом удерживаются слабее, чем соответствующие изомеры с линейной цепью. Такой порядок элюирования соединений связан с относительно более высокой полярностью гидроксильной группы и спирта в целом и меньшими значениями $\log P$. При этом следует учитывать, что вследствие экранирования алкильными группами центральный атом углерода менее доступен для гетерогенного взаимодействия с поверхностью жесткой полимерной матрицы сорбента по сравнению с гомогенным взаимодействием с октанолом-2, используемым для определения значений $\log P_{\text{exp}}$. Данный эффект обусловливает следующий порядок элюирования изомеров бутанола: *трет*-бутанол < *втор*-бутанол < изобутанол < *n*-бутанол.

Зависимость порядка элюирования от гидрофобности линейна для всех изученных нейтральных полярных соединений (рис. 3), включая одноатомные спирты, за исключением *трет*-бутанола. Полученные закономерности удерживания спиртов справедливы для обеих изученных хроматографических колонок, при этом наблюдается линейная корреляция между факторами

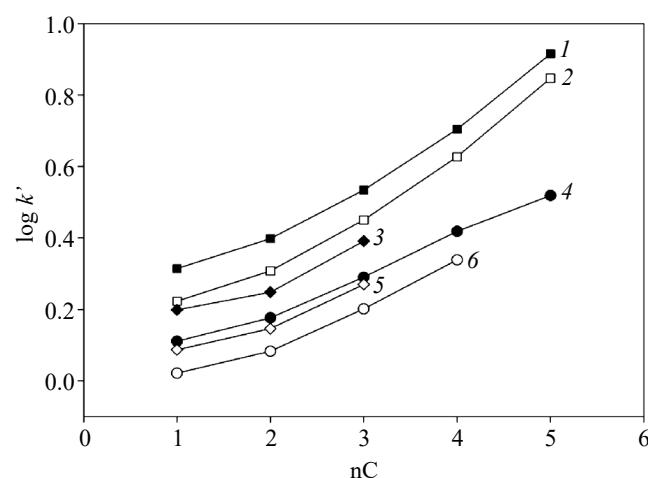


Рис. 2. Зависимость удерживания гомологов *n*-алканолов (1, 2), диолов (3, 5) и *n*-алкановых кислот (4, 6) от числа атомов углерода на колонках Наутилус ИЭ (1, 3, 4) и Севко АА (2, 5, 6).

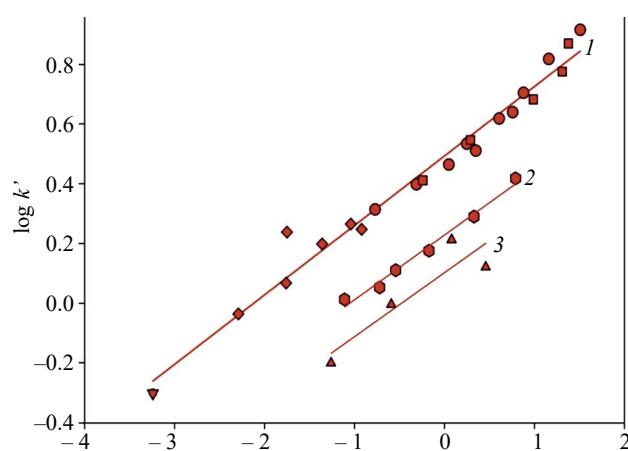


Рис. 3. Зависимость удерживания ($\log k'$) полярных органических соединений на колонке Наутилус ИЭ от гидрофобности ($\log P_{\text{exp}}$). 1 – нейтральные соединения (●) – одноатомные спирты, (■) – кетоны, (◆) – многоатомные спирты, (▽) – глюкоза), 2 – одноосновные кислоты (●) и 3 – многоосновные кислоты (△).

удерживания одноатомных спиртов на изученных колонках:

$$k'_{\text{Наутилус ИЭ}} = 1.15 \cdot k'_{\text{Севко АА}} + 0.21$$

$$(n = 10, r^2 = 0.999), \quad (2)$$

что подтверждает одинаковый механизм удерживания с относительно более слабым удерживанием спиртов на сорбенте Севко АА. Это может быть связано с тем, что катионообменник Севко АА характеризуется большей степенью сшивки и меньшим размером пор. Из-за этого молекулам пробы труднее проникать в смолу, что приводит к снижению их удерживания. По этой причине катионообменники с низкой степенью сшивки (обычно 4 %) используют для разделения веществ с более высокой молекулярной массой, например олигосахаридов, а для разделения моно- и дисахаридов обычно используют сорбенты с 6–8 % сшивки [17]. Кроме того, обе колонки характеризуются схожей селективностью для большинства спиртов, кроме пары *трет*-бутанол/*н*-пропанол, где наибольшее значение коэффициента селективности наблюдается на сорбенте Севко АА.

На колонках Севко АА и Наутилус ИЭ изучена возможность одновременного разделения смеси десяти одноатомных спиртов. Соответствующие хроматограммы представлены на рис. 4. Как видно (рис. 4, табл. 3), колонка Севко АА показала более высокую эффективность разделения, разрешение и симметрию пиков спиртов. Заметное улучшение разрешения наблюдалось для пар *трет*-бутанол/*н*-пропанол и *втор*-бутанол/изобутанол, тогда как на Наутилус ИЭ пики слабо разрешены. Для удерживания одноатомных спиртов на колонке Наутилус ИЭ найдена следующая корреляция:

$$\log k' = 0.268 \cdot \log P_{\text{exp}} + 0.471$$

$$(n = 10, r^2 = 0.967). \quad (3)$$

Многоатомные спирты. Увеличение времени удерживания с увеличением длины углеродной цепи между гидроксильными группами наблюдали для многоатомных спиртов (рис. 2, табл. 2). Так, удерживание на колонке Наутилус ИЭ увеличивается от этиленгликоля ($n_C = 2, k' = 1.58$) к пропиленгликолю (3, 1.77) и бутиленгликолю (4, 2.46). Увеличение числа гидроксильных групп в молекулах снижает гидрофобность ($\log P_{\text{exp}}$) и тем самым приводит к снижению удерживания спиртов. Это проявляется в следующем порядке элюирования спиртов, содержащих три атома углерода, но разное количество гидроксильных групп: глицерин < изомеры пропандиола < изомеры пропанола. Соответственно удерживание многоатомных спиртов также пропорционально их гидрофобности, как показано на рис. 3.

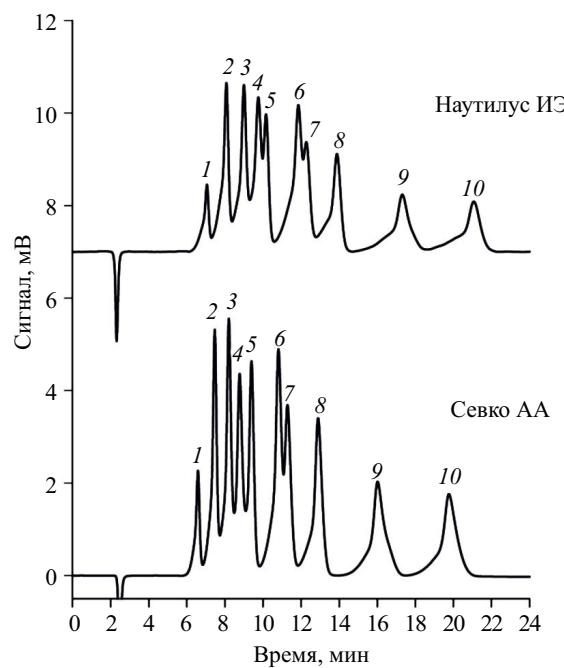


Рис. 4. Хроматограмма разделения модельной смеси одноатомных спиртов с концентрацией 0.5 мг/мл: 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – изопропанол, 4 – *трет*-бутанол, 5 – *н*-пропанол, 6 – *втор*-бутанол, 7 – изобутанол, 8 – *н*-бутанол, 9 – изопентанол, 10 – *н*-пентанол. Рефрактометрический детектор. Колонки: 200 × 4.6 мм.

Сравнение колонок показало, что более сильное удерживание как многоатомных, так и одноатомных спиртов наблюдается на колонке Наутилус ИЭ по сравнению с Севко АА (табл. 2). Что касается селективности, видно, что значения коэффициентов селективности различаются для сорбентов Севко АА и Наутилус ИЭ: сорбент Севко АА продемонстрировал лучшую селективность разделения пар эритрит/глицерин, глицерин/этиленгликоль, тетраэтиленгликоль/пропандиол-1,2 и бутандиол-1,3/бутандиол-1,4. В то же время на Наутилус ИЭ наблюдали увеличение селективности разделения пропандиола-1,3 и бутандиола-1,3. Продемонстрирована возможность одновременного разделения смеси пяти многоатомных спиртов на колонках Севко АА и Наутилус ИЭ (рис. 5).

Согласно полученным данным (рис. 5, табл. 3) сорбент Севко АА показал более высокую эффективность и симметрию пиков. Несмотря на это, на колонке Наутилус ИЭ наблюдали существенно лучшее разрешение для пар этиленгликоль/пропандиол-1,3 и пропандиол-1,3/бутандиол-1,3 по сравнению с сорбентом Севко АА. Обратная ситуация наблюдается для пар глицерин/этиленгликоль и бутандиол-1,3/бутандиол-1,4, где значение R_s больше на колонке Севко АА.

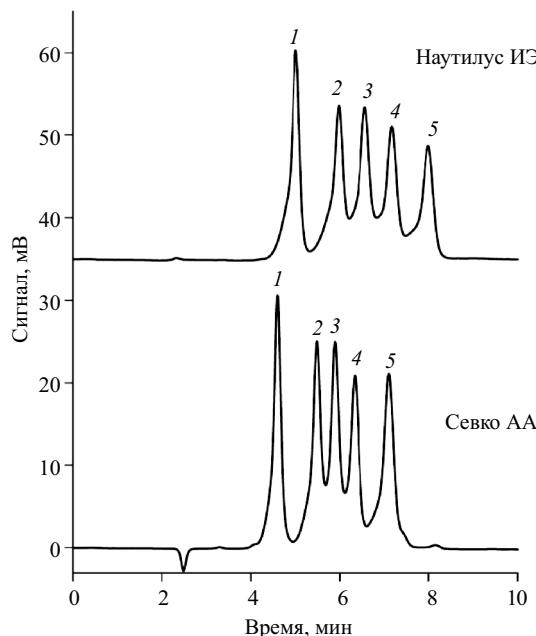


Рис. 5. Хроматограмма разделения модельной смеси многоатомных спиртов с концентрацией 1.2 мг/мл. 1 – глицерин, 2 – этиленгликоль, 3 – пропандиол-1,3, 4 – бутандиол-1,3, 5 – бутандиол-1,4. Рефрактометрический детектор. Колонки: 200 × 4.6 мм.

Кетоны. Закономерности удерживания кетонов и спиртов (табл. 2, рис. 3) схожи, при этом $\log k'$ линейно возрастает с увеличением $\log P_{\text{exp}}$:

$$\log k' = 0.255 \cdot \log P_{\text{exp}} + 0.467 \quad (n = 5, r^2 = 0.965). \quad (4)$$

Следует отметить, что коэффициенты корреляционных уравнений (3) и (4) практически совпадают, что указывает на определяющий вклад гидрофобности в удерживание этих соединений. На рис. 6 представлены хроматограммы модельной смеси кетонов на колонках Севко АА и Наутилус ИЭ. Из данных рис. 6 и табл. 3 видно, что обе колонки показывают высокую эффективность и разрешение кетонов, кроме того, сорбент Севко АА демонстрирует более высокую эффективность разделения и симметрию пиков.

Углеводы и подсластители. Удерживание сахаров и структурно похожих подсластителей (табл. 2) уменьшается с увеличением степени полимеризации (молекулярной массы), поэтому можно предположить, что порядок элюирования сахаров обусловлен эксклюзией по размеру. Так, трисахариды удерживаются слабее, чем дисахариды, а дисахариды, в свою очередь, меньше, чем моносахариды. Эта закономерность верна, например, для ряда инулин < мальтотриоза < мальтоза < глюкоза.

Другие закономерности удерживания углеводов установить сложно, однако полученный порядок элюирования совпадает с результатами других работ. Считается, что порядок элюирования моносахаридов и альдитов обусловлен распределительным механизмом между водой, связанной с сульфогруппой внутри частиц ионообменной смолы, и подвижной фазой вне частиц сорбента.

Сукралоза – дисахарид, является производным сахарозы, отличающийся наличием трех атомов хлора. Замещение трех гидроксильных групп на атомы хлора в сахарозе приводит к снижению гидрофильности молекулы ($\log P_{\text{exp}} = -0.51$ [20]) и увеличению удерживания за счет возрастания гидрофобных взаимодействий с полимерной матрицей сорбента.

Ребаудиозид А является стевиоловым гликозидом и состоит из стевиола и четырех молекул глюкозы, присоединенных к стевиолу. Наличие стевиола в молекуле ребаудиозида А приводит к увеличению гидрофобности молекулы, что обуславливает увеличение удерживания по сравнению с полисахаридами, содержащими аналогичное количество моносахаридов.

Как отмечено выше, для колонки Наутилус ИЭ характерно более сильное удерживание спиртов и кетонов по сравнению с колонкой Севко АА. Аналогичная ситуация наблюдается с углеводами и подсластителями.

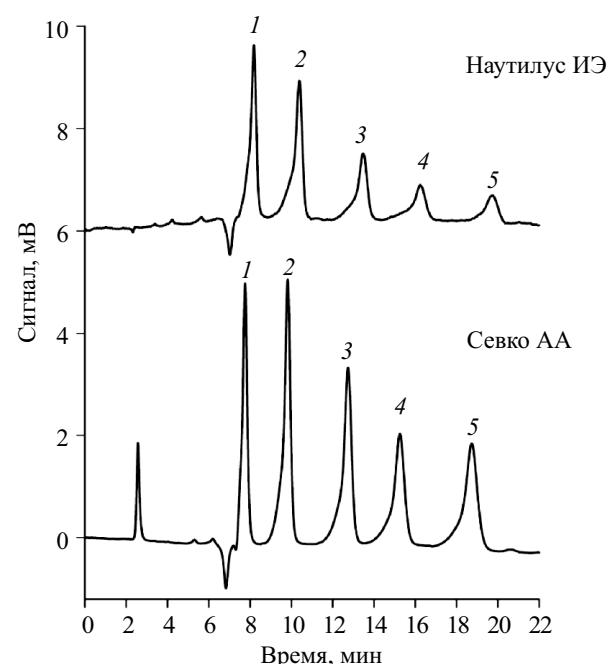


Рис. 6. Хроматограмма разделения модельной смеси кетонов с концентрацией 0,5 мг/мл. 1 – ацетон, 2 – метилэтилкетон, 3 – диэтилкетон, 4 – метилизобутилкетон, 5 – метилбутилкетон. Рефрактометрический детектор. Колонки: 200 × 4.6 мм.

При оценке селективности на колонке Наутилус ИЭ наблюдали увеличение коэффициентов селективности для пар мальтотриоза/мальтоза ($\alpha = 1.72$), арабиноза/сукралоза ($\alpha = 1.40$) и сукралоза/ребаудиозид А ($\alpha = 1.25$) по сравнению с Севко АА, где коэффициенты селективности составили 1.60, 1.29 и 1.09 соответственно. Однако сорбент Севко АА продемонстрировал лучшую селективность разделения мальтозы и глюкозы ($\alpha = 2.12$), тогда как на сорбенте Наутилус ИЭ коэффициент селективности составил 1.86. По-видимому, это связано с тем, что катионообменники обладают различной степенью сшивки, что позволяет более крупным молекулам углеводов легче диффундировать в смолу с меньшим числом поперечных сшивок полимерных цепей и приводит к более сильному удерживанию. Что касается селективности разделения моносахаридов, то она схожа для обоих колонок. Сорбент Наутилус ИЭ продемонстрировал более высокое разрешение для пар мальтотриоза/мальтоза и мальтоза/глюкозы по сравнению с Севко АА (табл. 3).

Карбоновые кислоты. Одноосновные кислоты. Удерживание одноосновных карбоновых кислот пропорционально их гидрофобности (табл. 1), но электростатическое отталкивание отрицательно заряженных сорбатов от одноименно заряженных сульфогрупп приводит к более слабому взаимодействию, поэтому результирующая прямая зависимости $\log k' - \log P_{\text{exp}}$ расположена параллельно зависимости, полученной для нейтральных соединений, но ниже (рис. 3). Соотношение концентраций ионизированной и нейтральной форм кислоты определяется константой диссоциации и эквивалентно эффективному заряду растворенного вещества. Таким образом, удерживание органических кислот на сульфокатионообменниках определяется суммой электростатических и гидрофобных взаимодействий, аналогично данным работы [21] для ионообменной хроматографии кислот. Для колонки Севко АА (табл. 1) отмечено некоторое увеличение коэффициентов селективности для пар кислот глиоксиловая/гликолевая ($\alpha = 1.81$) и муравьиная/молочная ($\alpha = 1.24$), тогда как на Наутилус ИЭ коэффициенты селективности составляют 1.68 и 1.14 соответственно. Возможность одновременного разделения смеси десяти карбоновых кислот продемонстрирована на колонках Севко АА и Наутилус ИЭ (рис. 7).

Многоосновные кислоты. Согласно данным табл. 1 и рис. 3 закономерности удерживания многоосновных и одноосновных кислот схожи, удерживание возрастает с увеличением гидрофобности. Исключением является щавелевая кислота, которая удерживается значительно слабее, чем остальные кислоты. По-видимому, это связано с низким значением $pK_{\text{a1}} = 1.25$, что приводит к уменьшению времени удерживания за счет наличия диссоциированной карбоксильной группы

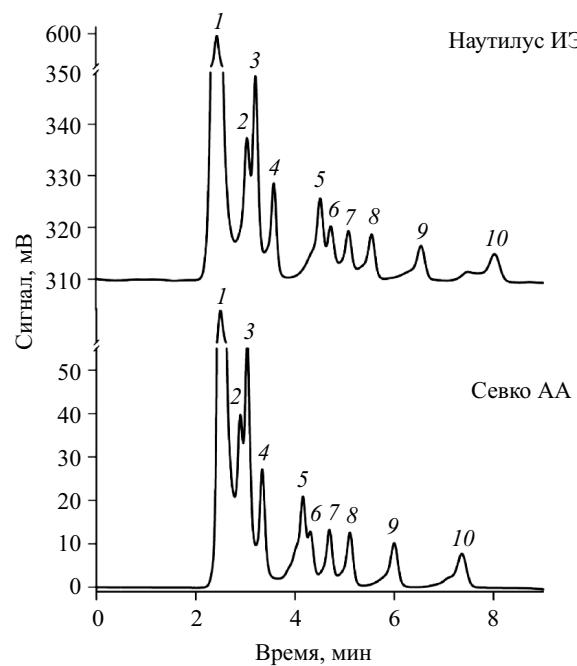


Рис. 7. Хроматограмма разделения модельной смеси кислот с концентрацией 0.1 мг/мл: 1 – щавелевая, 2 – лимонная, 3 – винная, 4 – глиоксиловая, 5 – гликолевая, 6 – молочная, 7 – муравьиная, 8 – уксусная, 9 – пропионовая, 10 – масляная кислота. Спектрофотометрический детектор, 210 нм.

и дополнительного отталкивания аналита от заряженных сульфогрупп катионообменника в элюенте с $\text{pH} \sim 2.0$.

При рассмотрении ортогональности зависимости фактора удерживания карбоновых кислот на колонке Наутилус ИЭ от фактора удерживания карбоновых кислот на колонке Севко АА видна схожая зависимость, как и в случае спиртов. Уравнение зависимости для кислот:

$$k'_{\text{Наутилус ИЭ}} = 1.18 \cdot k'_{\text{Севко АА}} + 0.08 \quad (n = 10, r^2 = 0.998). \quad (5)$$

Это может свидетельствовать об идентичном механизме удерживания и относительно более слабом удерживании карбоновых кислот на сорбенте Севко АА по сравнению с Наутилус ИЭ. Как упоминалось выше, степень сшивки катионообменника существенно влияет на удерживание органических соединений, в том числе и карбоновых кислот. Так, сорбент с низкой степенью сшивки позволяет молекулам легче проникать в смолу, что приводит к увеличению коэффициентов удерживания [3, 22]. Из данных рис. 7 и табл. 3 видно, что катионообменники Наутилус ИЭ и Севко АА обладают схожей эффективностью разделения и разрешающей способностью в случае одноосновных карбоновых кислот (муравьиная,

уксусная, пропионовая и масляная). Для остальных кислот наблюдали увеличение эффективности разделения и разрешения на сорбенте Наутилус ИЭ. Действительно, разрешение заметно улучшается для пар кислот щавелевая/лимонная, лимонная/винная и гликолевая/молочная, тогда как на Севко АА оно заметно хуже. Интересно отметить, что, несмотря на увеличение разрешающей способности в случае перечисленных пар кислот, на сорбенте Севко АА разрешение для пары молочная/муравьиная кислоты существенно больше по сравнению с Наутилус ИЭ. Однако на обеих колонках наблюдаются низкие значения R_s для пар кислот лимонная/винная и гликолевая/молочная. Лимонная кислота, в отличие от винной, является трехосновной, поэтому для улучшения разделения можно изменить концентрацию серной кислоты в подвижной фазе, тем самым изменив количество диссоциированных групп в кислотах. Молочная и гликолевая кислоты обладают близкими значениями pK_a , однако наличие метильной группы в молекуле молочной кислоты увеличивает ее гидрофобность. Тем не менее для данной пары кислот наблюдаются низкие значения разрешения. Для повышения селективности разделения можно уменьшить температуру колонки и изменить концентрацию серной кислоты в подвижной фазе.

Что касается симметрии пиков кислот, то коэффициенты асимметрии для обоих катионообменников близки и имеют значения ниже

единицы для всех кислот, кроме щавелевой кислоты, для которой $As > 1$.

Таким образом, можно сделать вывод, что изученные сорбенты могут быть успешно использованы для разделения и определения различных органических соединений в режиме ИЭХ. Полученные закономерности удерживания спиртов, кетонов, органических кислот и углеводов верны как для сорбента Севко АА, так и для Наутилус ИЭ и совпадают с порядком элюирования, полученным на других сульфокатионобменниках [5, 23, 24]. Важно отметить, что сорбент Севко АА показал более высокую эффективность и разрешение при разделении одноатомных спиртов и кетонов. Сорбент Наутилус ИЭ обеспечивает хорошее разрешение и эффективность разделения многоатомных спиртов, органических кислот и углеводов.

Для определения содержания сахаров, органических кислот и спиртов в реальных объектах выбрали сорбент Наутилус ИЭ. Как правило, в ИЭХ используют более объемные колонки размером 300×7.8 мм. По этой причине для улучшения эффективности и разрешения использовали последовательное соединение двух колонок Наутилус ИЭ длиной 150 и 200 мм. За счет увеличения эффективности колонки в изократических условиях за 38 мин удалось разделить 19 органических соединений различных классов, включая 7 органических кислот, 3 углевода, 9 спиртов (рис. 8).

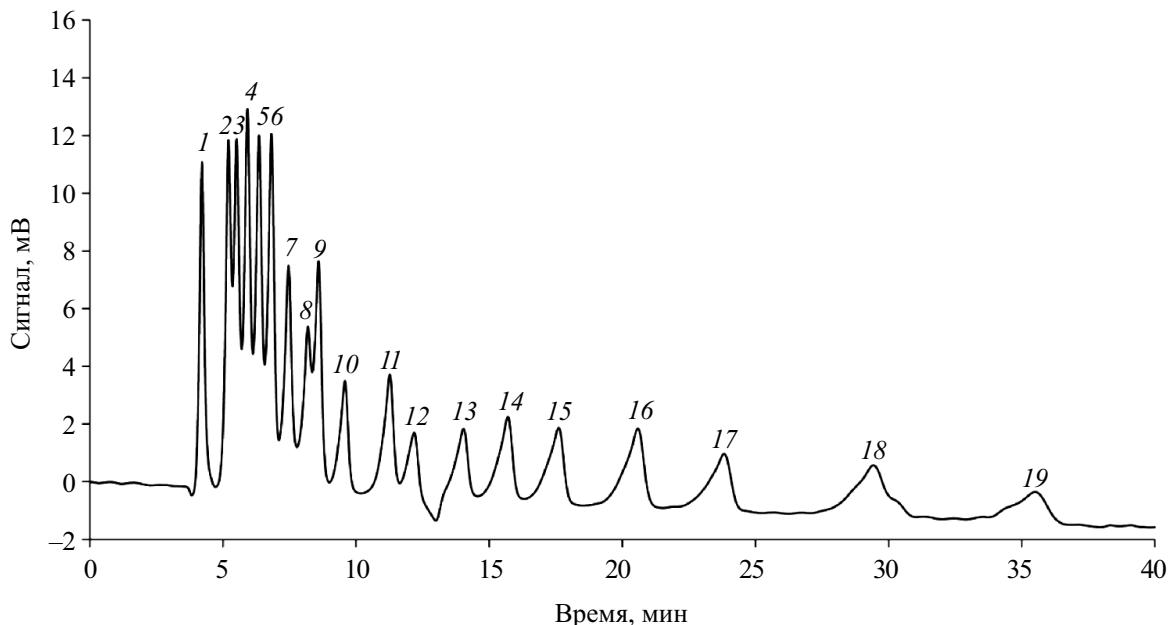


Рис. 8. Хроматограмма разделения модельной смеси органических кислот, углеводов и спиртов с концентрацией 0.46 мг/мл. 1 – щавелевая к-та, 2 – лимонная к-та, 3 – винная к-та, 4 – глюкоза, 5 – фруктоза, 6 – арабиноза, 7 – янтарная к-та, 8 – молочная к-та, 9 – глицерин, 10 – уксусная к-та, 11 – пропионовая к-та, 12 – метанол, 13 – этанол, 14 – изопропанол, 15 – н-пропанол, 16 – втор-бутанол, 17 – н-бутанол, 18 – изопентанол, 19 – н-пентанол. Рефрактометрический детектор. Последовательно соединенные колонки Наутилус ИЭ размером 150×4.6 и 200×4.6 мм.

Практическое применение. Применимость сорбента Наутилус ИЭ к анализу реальных объектов сложного состава показана на примере определения органических кислот и спиртов в напитках, таких как пиво и яблочный сидр. Соответствующие хроматограммы, полученные с двумя детекторами, приведены на рис. 9. Применение рефрактометрического детектора вместе со спектрофотометрическим детектором позволило выявить хроматографические пики этанола и глицерина в сложных по составу объектах. Как видно из хроматограмм,

в составе сидра обнаружены следующие компоненты: лимонная, яблочная, янтарная, молочная, фумаровая, уксусная, пропионовая кислоты, глицерин и этанол. В пиве зафиксированы пики, соответствующие щавелевой, лимонной, молочной, фумаровой, уксусной, пропионовой кислотам, глицерину и этанолу. Важно отметить использование двухдетекторной системы при анализе объектов. Использование рефрактометрического детектора позволяет отчетливо идентифицировать пики глицерина и этанола.

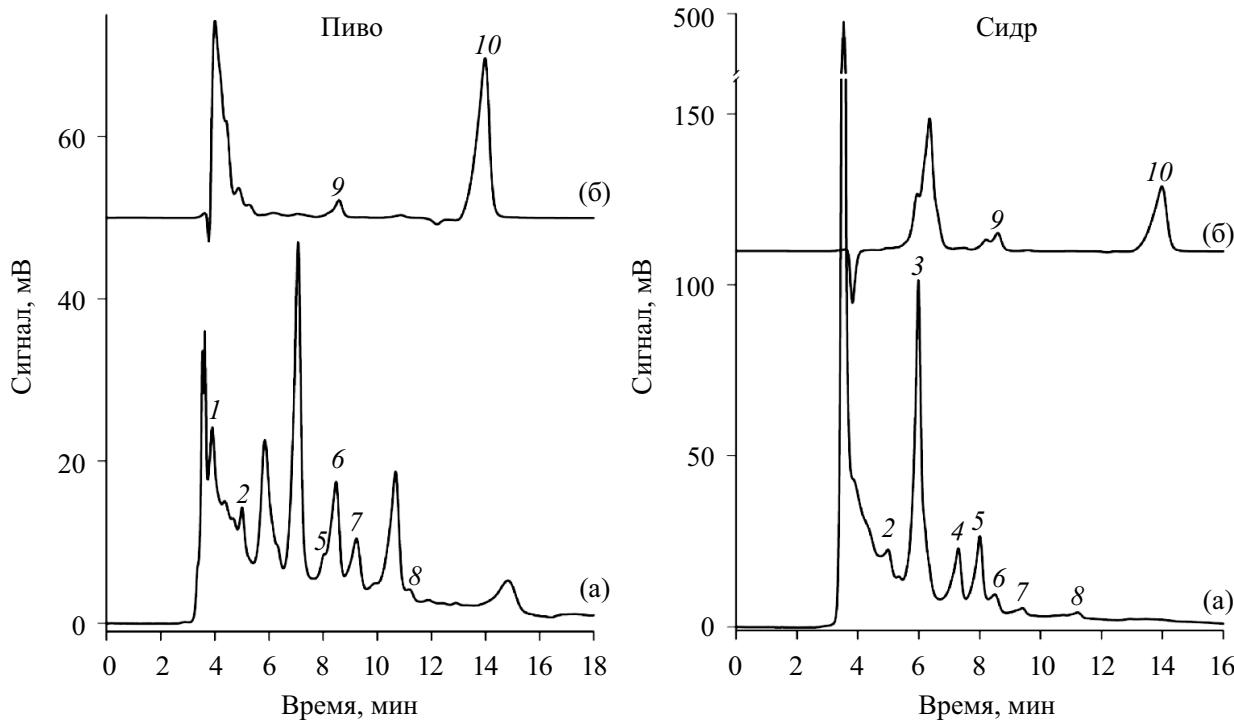


Рис. 9. Хроматограммы слабоалкогольных напитков. а – УФ-детектирование (210 нм), б – рефрактометрическое детектирование. Идентифицированные компоненты: 1 – щавелевая, 2 – лимонная, 3 – яблочная, 4 – янтарная, 5 – молочная, 6 – фумаровая, 7 – уксусная, 8 – пропионовая кислоты, 9 – глицерин, 10 – этанол. Последовательно соединенные колонки Наутилус ИЭ размером 150 × 4.6 и 200 × 4.6 мм.

Сравнение двух типов сульфокатионообменников показало идентичность механизма удерживания и их взаимозаменяемость для практической работы в варианте ионоэксклюзионной хроматографии. Найдено, что удерживание всех изученных соединений ($\log k'$) линейно коррелирует со значениями гидрофобности ($\log P_{\text{exp}}$). При этом электростатическое отталкивание органических кислот от сульфогрупп катионообменника смещает зависимости $\log k'$ – $\log P_{\text{exp}}$ на фиксированную величину, пропорциональную числу карбоксильных групп. Показано, что

другие взаимодействия не вносят существенного вклада в удерживание соединений. Найденные закономерности удерживания существенно упрощают выбор возможных объектов анализа и идентификацию определяемых соединений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: АААА-А21-1211011990019-4. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haddad P.R.* Ion chromatography : Principles and applications // *J. Chromatogr. Libr.* 1990. V. 46. P. 195.
2. *Mori M.*, Ch. 8. Ion-exclusion chromatography / Ion-Exchange Chromatography and Related Techniques / Eds. P. N. Nesterenko, C. F. Poole, Y. Sun. Elsevier, 2024. P. 163.
3. *Ng K.L.*, *Dicinoski G.W.*, *Haddad P.R.* Effects of stationary phase cross-linking and ion-exchange capacity on the retention of carboxylic acids in ion-exclusion chromatography using sulfonated resins // *Anal. Sci.* 2001. V. 17. P. 1117.
4. *Медведев А.Л.*, *Иванов А.А.*, *Шпигун О.А.* Ионоэклюзационная хроматография алифатических карбоновых кислот // *Журн. анал. химии.* 1997. Т. 52. № 1. С. 47. (*Medvedev A.L.*, *Ivanov A.A.*, *Shpigin O.A.* Ion-exclusion chromatography of aliphatic carboxylic acids // *J. Anal. Chem.* 1997. V. 52. P. 39.)
5. *Papp E.*, *Keresztes P.* Retention behaviour of mono- and dicarboxylic acids, carbohydrates and alcohols in ion-exclusion chromatography. // *J. Chromatogr.* 1990. V. 506. P. 157.
6. *Tanaka K.*, *Chikara H.*, *Hu W.*, *Hasebe K.* Separation of carboxylic acids on a weakly acidic cation-exchange resin by ion-exclusion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1999. V. 850. P. 187.
7. *Mori M.*, *Hironaga T.*, *Kajiwara H.*, *Nakatani N.*, *Kozaki D.*, *Itabashi H.*, *Tanaka K.* Use of a polystyrene-divinylbenzene-based weakly acidic cation-exchange resin column and propionic acid as an eluent in ion-exclusion/adsorption chromatography of aliphatic carboxylic acids and ethanol in food samples // *Anal. Sci.* 2011. V. 27. P. 505.
8. *Нестеренко П.Н.*, *Кебец П.А.*, *Волгин Ю.В.* Применение сульфокатионообменника на основе сверхсшитого полистирола для разделения органических кислот // *Журн. анал. химии.* 2001. Т. 56. С. 801. (*Nesterenko P.N.*, *Kebets P.A.*, *Volgin Y.V.* Use of sulfonated cation-exchange resin based on hypercrosslinked polystyrene for the separation of organic acids // *J. Anal. Chem.* 2001. V. 56. P. 715.)
9. *Нестеренко П.Н.*, *Кебец П.А.* Определение молочной кислоты методом ионоэксклюзационной хроматографии на сульфированном сверхсшитом полистироле // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2002. Т. 43. № 1. С. 34.
10. *Nesterenko P.N.* Ch. 3. Stationary phases for ion separations / Ion-Exchange Chromatography and Related Techniques / Eds. P.N. Nesterenko, C.F. Poole, Y. Sun. Elsevier, 2024. P. 49.
11. *Hemstrom P.*, *Irgum K.* Hydrophilic interaction chromatography // *J. Sep. Sci.* 2006. V. 29. P. 1784.
12. *Tanaka K.*, *Haddad P.R.* Ion exclusion chromatography: Liquid chromatography / Encyclopedia of Separation Science / Ed. I.D. Wilson. Oxford: Academic Press, 2000. P. 3193.
13. *Нестеренко П.Н.*, *Савельев В.И.* Высокоэффективная жидкостная хроматография смеси моно-, ди- и трисахаридов с использованием в качестве подвижной фазы смеси ацетон-этилацетат-вода // *Журн. анал. химии.* 1990. Т. 45. С. 1134. (*Nesterenko P.N.*, *Savel'ev V.I.* High-performance liquid-chromatography of a mixture of monosaccharides, disaccharides, and trisaccharides using an acetone-ethyl-acetate-water mixture as the mobile phase // *J. Anal. Chem. USSR.* 1990. V. 45. P. 819.)
14. *Hutchinson J.P.*, *Remenyi T.*, *Nesterenko P.*, *Farrell W.*, *Groeber E.*, *Szucs R.* et al. Investigation of polar organic solvents compatible with Corona Charged Aerosol Detection and their use for the determination of sugars by hydrophilic interaction liquid chromatography // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 750. P. 199.
15. *Tanaka K.*, *Mori M.* Milestone studies on ion-exclusion chromatography of ionic and nonionic substances utilizing multifunctional separation mechanism of ion-exchange resins // *Anal. Sci.* 2021. V. 37. P. 93.
16. *Mansour F.R.*, *Kirkpatrick C.L.*, *Danielson N.D.* Ion exclusion chromatography of aromatic acids // *J. Chromatogr. Sci.* 2013. V. 51. P. 655.
17. *Rainer M.*, *Huck C.W.*, *Huber C.G.*, *Bonn G.K.*, Ch. 3. HPLC of carbohydrates with cation-exchange silica and resin-based stationary phases / Carbohydrate Analysis by Modern Liquid Phase Separation Techniques / Ed. El Rassi Z. Amsterdam: Elsevier, 2021. P. 125.
18. Программное обеспечение и база данных US EPA, KOWWIN доступна по ссылке <http://www.Epa.Gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm> (дата обращения: 30.09.2024).
19. NIST critically selected stability constants of metal complexes database. Version 5.0. 1998.
20. *Jenner M.R.*, *Smithson A.* Physicochemical properties of the sweetener sucralose // *J. Food Sci.* 1989. V. 54. P. 1646.
21. *Nesterenko P.N.*, *Nesterenko E.P.* Hydrophobicity of polymer based anion-exchange columns for ion chromatography // *Heliyon.* 2021. V. 7. P. Article e07290.
22. *Harlow G.A.*, *Morman D.H.* Automatic ion exclusion-partition chromatography of acids // *Anal. Chem.* 1964. V. 36. P. 2438.
23. *Doyon G.*, *Gaudreau G.*, *St-Gelais D.*, *Beaulieu Y.*, *Randall C.J.* Simultaneous HPLC determination of organic acids, sugars and alcohols // *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 1991. V. 24. P. 87.
24. *Pecina R.*, *Bonn G.*, *Burtscher E.*, *Bobleter O.* High-performance liquid chromatographic elution behaviour of alcohols, aldehydes, ketones, organic acids and carbohydrates on a strong cation-exchange stationary phase // *J. Chromatogr. A.* 1984. V. 287. P. 245.

APPLICATION OF SULPHONATED STYRENE AND DIVINYLBENZENE COPOLYMERS WITH VARIOUS DEGREE OF CROSSLINKING FOR ION EXCLUSION CHROMATOGRAPHY

A. Yu. Laptev^a, N. B. Rozhmanova^a, A. V. Sevko^a, P. N. Nesterenko^{a, *}

^a*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry*

Moscow, Russia

**E-mail: p.nesterenko@phys.chem.msu.ru*

Abstract. The chromatographic retention of neutral polar compounds (alcohols, ketones, carboxylic acids, carbohydrates, and sweeteners) and compounds in ionized form (mono- and dibasic organic acids) on cation exchange columns filled with sulfonated poly(styrene-divinylbenzene) with a crosslinking degree of 8 % (Nautilus-IE) and 10 % (Sevko AA) is studied in a variant of ion exclusion chromatography. Using 5 mM sulfuric acid, the retention parameters of the compounds are determined and new patterns are obtained that clarify the mechanism of retention of organic acids in the ion-exclusion chromatography variant. It is found that the retention of all the studied compounds ($\log k'$) is directly proportional to the hydrophobicity values $\log P_{\text{exp}}$). In this case, the electrostatic repulsion of organic acids from the sulfo groups of the cation exchanger shifts the $\log k' - \log P_{\text{exp}}$ dependences by a fixed value proportional to the number of carboxyl groups. The possibility of using the Sevko AA column not only for amino acid analysis, but also for ion exclusion chromatographic determination of organic acids and alcohols in complex samples with simultaneous spectrophotometric and refractometric detection is shown.

Keywords: ion exclusion chromatography, sulfonic cation exchangers, alcohols, carboxylic acids, ketones, carbohydrates.

ГЕННАДИЙ АРТУРОВИЧ ЕВТЮГИН

(29.07.1962 – 21.10.2024)



21 октября 2024 г. ушел из жизни Геннадий Артурович Евтюгин – выдающийся ученый в области электроаналитической химии, доктор химических наук, профессор, почетный работник сферы образования Российской Федерации, заведующий кафедрой аналитической химии Казанского федерального университета.

В 1984 г. Геннадий Артурович окончил химический факультет Казанского государственного университета и поступил в аспирантуру. Весь его жизненный путь неразрывно связан с Казанским университетом. В 1987 г. он защитил кандидатскую, а в 2000 г. – докторскую диссертации. С 1988 г. работал научным сотрудником, а затем старшим научным сотрудником НИХИ им. А.М. Бутлерова. В 1991 г. перешел на экологический факультет, где с 1994 г. работал на кафедре прикладной экологии в должности доцента, а затем профессора и в течение семи лет занимал должность заместителя декана по учебной работе, а также был ученым секретарем диссертационного совета по экологии.

С 2004 г. Геннадий Артурович работал в должности профессора кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, которую возглавил в 2007 г. Все это время он успешно совмещал преподавательскую, научную и административную деятельности. Им созданы и реализованы первые в Российской Федерации авторские спецкурсы в области биосенсорики для бакалавров, специалистов и магистров химических специальностей. Геннадий Артурович являлся научным руководителем магистратуры “Методы аналитической химии”, активно участвовал в руководстве выпускными квалификационными работами в области электрохимического анализа, занимался со школьниками. Он был замечательным педагогом, умевшим заинтересовать студентов и объяснить сложный материал так, чтобы было понятно слушателям с самым разным уровнем подготовки. Под его руководством успешно защищено 18 кандидатских диссертаций по экологии (химические науки) и аналитической химии. За выдающиеся результаты в научно-педагогической деятельности в Казанском федеральном университете он был награжден государственным письмом ректора Казанского федерального университета и почетной грамотой (2020), а также государственным письмом Министерства образования и науки Республики Татарстан за внесение огромного вклада в развитие экологического образования и воспитание школьников (2019).

Геннадий Артурович являлся одним из ведущих российских специалистов в области электроаналитической химии и биосенсорики. Начиная с 1987 г. он активно участвовал в развитии теоретических и прикладных основ применения ферментов и нуклеиновых кислот в составе специализированных аналитических устройств для определения экотоксикантов и токсинов, лекарственных веществ и биомаркеров заболеваний. В частности, его научные исследования были связаны с созданием химически модифицированных электродов, ферментативных и ДНК-сенсоров для решения задач медицины, пищевого и экологического контроля. Им были разработаны оригинальные подходы к регистрации реакций молекулярного распознавания с участием синтетических и природных рецепторов и соединений биологического значения, а также создано

большое число вольтамперометрических, потенциометрических и импедиметрических сенсоров на основе углеродных наноматериалов, электро-полимеризованных материалов и полиэлектролитных комплексов. Кроме того, разработаны твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе макроциклических соединений для определения органических кислот, ионов металлов, а также классификации и оценки качества объектов сложного состава. Эти направления отражают основные современные тренды развития методов электроанализа. Исследования были поддержаны многочисленными международными фондами и грантами РФФИ и РНФ. За выдающиеся успехи в области электрохимических биосенсоров Геннадий Артурович был награжден премией Научного совета РАН по аналитической химии (2023). Основные результаты его научной деятельности представлены в многочисленных монографиях и научных статьях. Он вошел в список самых цитируемых ученых мира на основании базы данных Scopus (2022, 2023).

Г.А. Евтюгин являлся председателем комиссии по электрохимическому анализу, членом бюро и комиссий по биохимическим методам анализа, по фарманиализу и по преподаванию аналитической химии Научного совета РАН по аналитической химии, членом редколлегий ведущих научных изданий (“Журнал аналитической химии”, “Электрохимия”, *Microchimica Acta, Bioelectrochemistry*), а также экспертом и рецензентом научных статей и проектов по различным областям аналитической химии и другим направлениям. Он являлся представителем Российской Федерации в Европейской ассоциации химических и молекулярных наук от Научного совета РАН по аналитической химии. Постоянно принимал участие во всероссийских

и международных профильных научных мероприятиях в качестве председателя и члена организационного комитета, а также докладчика. Его научные исследования получили высокую оценку научного сообщества в России и за рубежом. В 2018 и 2019 гг. Геннадий Артурович был лауреатом международного конкурса рецензентов Top peer Reviewers (Publons, Web of Science) как вошедший в топ-1% рецензентов рукописей научных статей для международных рецензируемых журналов. Он был бессменным членом диссертационного совета по аналитической химии (с 2014 г. – заместитель председателя), членом Ученого совета Казанского федерального университета, а также ученым секретарем Аттестационной комиссии Казанского федерального университета.

Геннадий Артурович был талантливым ученым и педагогом, порядочным, доброжелательным, отзывчивым и тактичным человеком. Его высочайший профессионализм, принципиальность и преданность науке служили примером для его учеников и коллег. Общение с ним дарило положительные эмоции, давало пищу для размышлений и помогало увидеть возможности дальнейшего развития не только в науке, но и в жизни. Его уход – невосполнимая утрата для близких, учеников, коллег и всего научного сообщества. Светлая память о Геннадии Артуровиче Евтюгине навсегда сохранится в сердцах всех, кто его знал и общался с ним.

Коллектив кафедры аналитической химии Казанского федерального университета, редколлегия, Научный совет РАН по аналитической химии и “Журнал аналитической химии” выражают глубокие соболезнования родным и близким Геннадия Артуровича Евтюгина.