

Том 79, Номер 4

ISSN 0044-4502
Апрель 2024



ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 79, номер 4, 2024

ОБЗОРЫ

Микроэкстракционное выделение и концентрирование микотоксинов
для их определения в пищевых продуктах
А. С. Почивалов, К. В. Павлова, А. В. Булатов 291

Зарубежный опыт определения группового углеводородного состава нефтяного сырья
и нефтепродуктов
Д. И. Панюкова, Е. Ю. Савонина, К. Осипов, Т. А. Марютина 315

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Химическая пробоподготовка растительных материалов в системах микроволнового разложения
туннельного типа для элементного анализа
Е. В. Шабанова, А. А. Зак, И. Е. Васильева 332

Газоэкстракционное генерирование газовых смесей полярных органических соединений
на уровне следовых концентраций
*О. В. Родинков, М. Е. Грега, В. А. Спиваковский, Е. А. Знаменская,
А. А. Желудовская* 352

Ложноположительные сигналы при обнаружении взрывчатых веществ методом спектрометрии
ионной подвижности: органические кислоты
Т. И. Буряков, И. А. Буряков 361

Многофункциональные полимерные неподвижные фазы повышенной гидрофильности
с привитым полиэтиленимином и полиглицидолом
А. В. Горбовская, Е. К. Попкова, А. С. Ужель, О. А. Шпигун 373

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

Новые книги издательства Tailor & Frances — CRC Press 387

ХРОНИКА

IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии 388

CONTENTS

V. 79, № 4, 2024

REVIEWS

Microextraction isolation and concentration of mycotoxins for their determination in food products
A. S. Pochivalov, K. V. Pavlova, A. V. Bulatov 291

Foreign experience in determining the group hydrocarbon composition of petroleum feedstock and petroleum products
D. I. Panyukova, E. Yu. Savonina, K. Ossipov, T. A. Maryutina 315

ORIGINAL ARTICLES

Chemical sample preparation of plant materials in tunnel-type microwave decomposition systems for elemental analysis
E. V. Shabanova, A. A. Zak, I. E. Vasilyeva 332

Gas extraction generation of gas mixtures of polar organic compounds at the level of trace concentrations
O. V. Rodinkov, M. E. Grega, V. A. Spivakovsky, E. A. Znamenskaya, A. A. Zheludovskaya 352

False positive signals in the detection of explosives using ion mobility spectrometry: organic acids
T. I. Buryakov, I. A. Buryakov 361

Multifunctional polymeric stationary phases with enhanced hydrophilicity grafted with polyethyleneimine and polyglycidol
A. V. Gorbovskaya, E. K. Popkova, A. S. Uzhel, O. A. Shpigun 373

CRITIQUE AND BIBLIOGRAPHY

New books from Taylor & Frances — CRC Press publishing house
N. B. Zorov 387

CHRONICLE

IV All-Russian Conference on Analytical Spectroscopy
M. A. Bolshov 388

УДК 543.054, 543.5

Статья посвящается 300-летию основания Санкт-Петербургского государственного университета

МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКОТОКСИНОВ ДЛЯ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

© 2024 г. А. С. Почивалов^{а, *}, К. В. Павлова^а, А. В. Булатов^а

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

* E-mail: alexpochival@bk.ru, a.pochivalov@spbu.ru

Поступила в редакцию 03.06.2023 г.

После доработки 21.07.2023 г.

Принята к публикации 25.07.2023 г.

Микотоксины являются одними из наиболее опасных природных контаминантов пищевых продуктов. В обзоре рассматриваются принципы микроэкстракционных методов (жидкостно-жидкостная и твердофазная микроэкстракция), применяемых для выделения и концентрирования микотоксинов из пищевых продуктов для их последующего определения различными физико-химическими методами анализа. Описаны возможности и ограничения рассмотренных методов, а также примеры их практического применения.

Ключевые слова: микроэкстракция, микотоксины, пищевые продукты.

DOI: 10.31857/S0044450224040019, **EDN:** vbjapg

Микотоксины (от греч. *mukes* — гриб и *toxicon* — яд) — это вторичные метаболиты микроскопических плесневых грибов, обладающие выраженными токсическими свойствами. В настоящее время известно множество родов плесневых грибов (*Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Claviceps*, *Neotyphodium*, *Myrothecium*, *Stachybotrys*, *Trichoderma*, *Trichothecium*), продуцирующих более 400 различных видов токсинов, имеющих разнообразную химическую структуру [1]. Микотоксины распространены практически повсеместно, могут встречаться в регионах как с умеренным, так и с тропическим климатом в зависимости от вида выделяющих их грибов. Мишенями для роста грибов и образования на них токсинов чаще всего являются злаки, сухофрукты, орехи, бобы, фрукты, специи и другая продовольственная продукция.

Микотоксины представляют серьезный риск для здоровья человека и животных [1]. В организм человека микотоксины поступают в результате употребления в пищу загрязненных ими пищевых продуктов растительного или животного происхождения, а в организм животных — при использовании

для их кормления контаминированных микотоксинами кормов. Поступая в организм, такие токсины вызывают изменение состава микрофлоры в кишечнике, а всасываясь в желудочно-кишечном тракте, оказывают негативное действие на клетки, органы, ткани, физиологическое состояние человека и животных, провоцируют онкологические заболевания и иммунодефицит.

В связи с негативным влиянием микотоксинов на здоровье животных и человека в настоящее время ведется контроль качества пищевого сырья, пищевых продуктов и кормов для выявления данных токсикантов. В Российской Федерации и других странах установлены предельно допустимые концентрации микотоксинов в различных пищевых продуктах, которые варьируют от 0.025 до 1000 мкг/кг [2–5].

В настоящее время для определения микотоксинов в пищевых продуктах наиболее широко используются хроматографические [6, 7] и иммунохимические методы анализа [8], реже — электрофоретические [9, 10] и флуориметрические [11] (рис. 1). Среди хроматографических методов наиболее

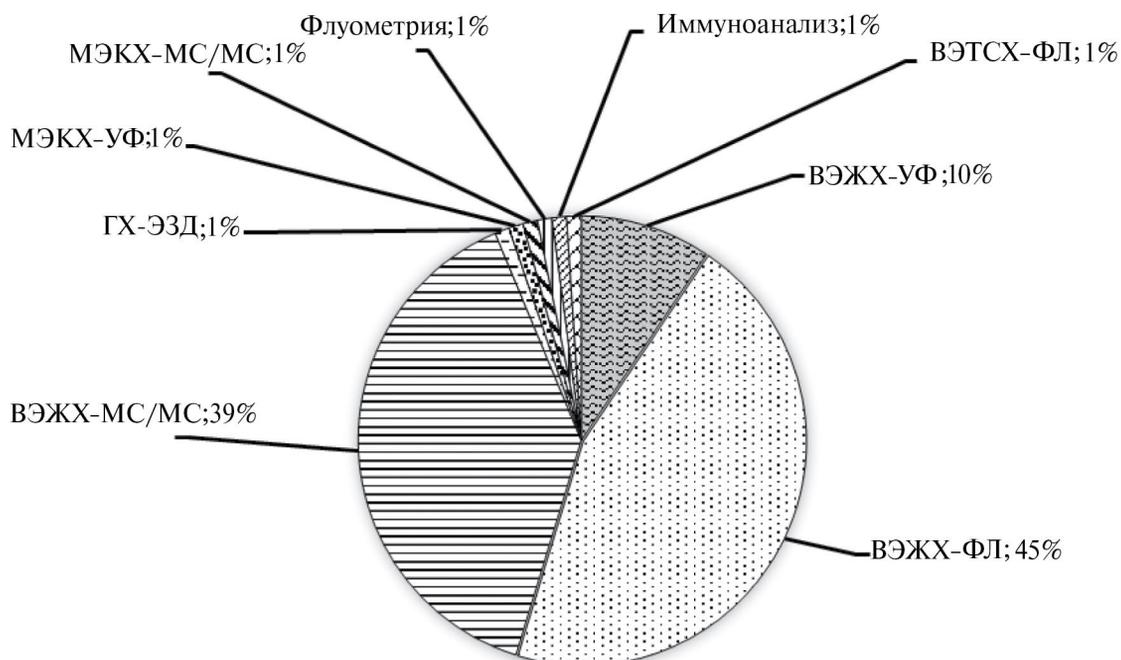


Рис. 1. Распределение количества публикаций, вышедших в свет в 2000—2023 гг., по применяемым методам анализа (ГХ-ЭЗД — газовая хроматография с электронно-захватным детектором; МЭКХ — мицеллярная электрокинетическая хроматография).

распространена высокоэффективная жидкостная хроматография в обращенно-фазовом варианте с фотометрическим детектированием в ультрафиолетовой и видимой области (**ВЭЖХ-УФ**) [12—15], флуориметрическим (**ВЭЖХ-ФЛ**) [16—19] или тандемным масс-спектрометрическим детектированием (**ВЭЖХ-МС/МС**) [20—23]. Последние два метода обеспечивают высокую чувствительность и селективность по отношению к определяемым микотоксинам. В случае если аналиты не поглощают свет в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в достаточной степени для достижения необходимых пределов обнаружения либо не обладают собственной флуоресценцией, для проведения **ВЭЖХ-УФ**- и **ВЭЖХ-ФЛ**-анализа осуществляют их пред- [24] или постколоночную [25] дериватизацию.

Пищевые продукты относятся к объектам со сложной матрицей, поэтому при определении в них микотоксинов пробоподготовка, как правило, включает процедуры устранения мешающего влияния матричных компонентов и концентрирования аналитов. Для выделения следовых количеств микотоксинов из пищевых продуктов наиболее востребованы методы жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракции [6, 26]. В последнее время быстрыми темпами развиваются методы жидкостно-жидкостной (**ЖЖМЭ**) и твердофазной (**ТФМЭ**) микроэкстракции (**МЭ**), которые

позволяют миниатюризировать стадию пробоподготовки, отличаются от традиционных способов малыми объемами экстрагента и небольшими количествами сорбента, а также в ряде случаев более высокой скоростью установления межфазного равновесия [26—30]. Микроэкстракция находит широкое применение для определения следовых концентраций микотоксинов в пищевых продуктах с помощью современных методов анализа. Подтверждением этого является рост количества публикаций (рис. 2) о применении методов **МЭ** для определения микотоксинов в пищевых продуктах. Среди методов **ЖЖМЭ**, популярными являются дисперсионная (**ДЖЖМЭ**), мембранная микроэкстракция (**МЖЖМЭ**) и **МЭ** в супрамолекулярных растворителях (**СМР**), при этом **ДЖЖМЭ** посвящено подавляющее число работ (рис. 3). Капельная **МЭ** (**КМЭ**) применяется значительно реже. Среди методов **ТФМЭ** чаще всего используются дисперсионная, проточная и волоконная **ТФМЭ**.

В данной обзорной статье рассмотрены способы **ЖЖМЭ** и **ТФМЭ** микотоксинов из пищевых продуктов для их определения различными физико-химическими методами анализа. Обзор подготовлен на основании публикаций, вышедших в свет с 2000 г. по 2023 г. в периодических изданиях и представленных в базах данных Российской научной электронной библиотеки [Elibrary.ru](http://elibrary.ru) и [Scopus](http://scopus.com).

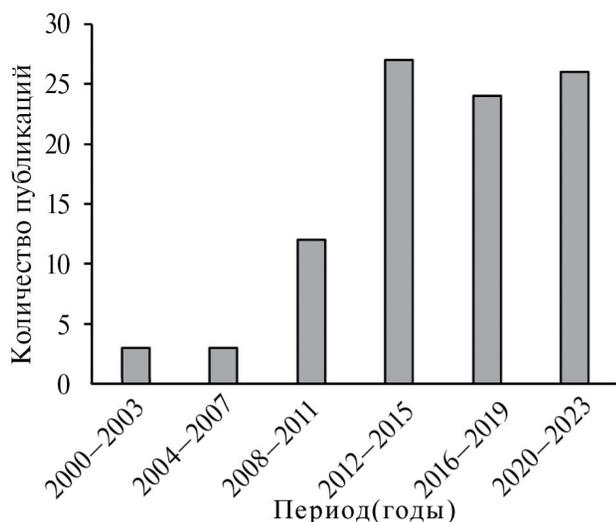


Рис. 2. Количество публикаций, посвященных микроэкстракционному выделению микотоксинов из пищевых продуктов, вышедших в свет, начиная с 2000 г. (на основании поиска литературных источников в Российской научной электронной библиотеке Elibrary и базе данных Scopus).

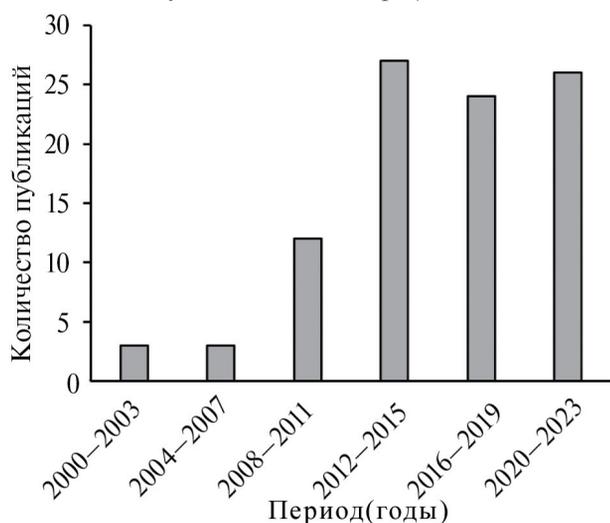


Рис. 3. Распределение количества публикаций, вышедших в свет в 2000—2023 гг., о применяемых методах жидкостной и твердофазной микроэкстракции.

ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ

Для выделения и концентрирования микотоксинов из проб пищевых продуктов широко применяют метод ДЖЖМЭ. При ДЖЖМЭ смесь неполярного экстрагента и полярного растворителя (диспергатора) вводят в анализируемый водный раствор, в результате чего фаза экстрагента равномерно распределяется в водной фазе в виде тонкодисперсной эмульсии [27]. Образование гидрофильной эмульсии приводит к существенному ускорению массопереноса и быстрому (не более 1 мин) установлению межфазного равновесия за

счет большой площади контакта фаз. После центрифугирования экстракт отбирают и анализируют. Как правило, применяют методы жидкостной хроматографии. Иногда для упрощения отбора экстракта применяют экстрагент с низкой температурой плавления (например, *n*-додеканол с температурой плавления 24 °С) и проводят его кристаллизацию при охлаждении экстракционной системы [12]. Кроме того, показана возможность применения магнитных наночастиц (МНЧ) магнетита, покрытых высшей карбоновой кислотой, для отделения фазы экстракта без центрифугирования при определении афлатоксина М₁ в пробах молока флуориметрическим методом в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Triton X-110 [11]. Метод ДЖЖМЭ нашел применение для концентрирования наиболее распространенных и опасных микотоксинов (охратоксина А [20, 31—34], патулина [9, 13, 14], дезоксиваленола [21], стеригматоцистина [20, 21], афлатоксинов [16, 17, 20, 24, 35, 36], трихотеценов [37], фумонизинов [20, 21], зеараленона [20, 38—40], цитринина [20], ниваленола [37]) из жидких пищевых продуктов и экстрактов из твердых матриц. В качестве экстрагентов микотоксинов чаще всего используют ароматические (толуол [41]) и хлорсодержащие органические растворители (хлороформ [17, 24, 42], дихлорметан [37], трихлорметан [16]), жирные спирты (*n*-гептанол [11], *n*-додеканол [12]) и этилацетат [38, 43], а в качестве диспергаторов — метанол [21], ацетонитрил [38], ацетон [44], изопропанол [9]. Если экстракт несовместим с аналитическим оборудованием, применяемым для определения аналитов, проводят реэкстракцию в несмешивающийся с ним растворитель (например, в водную фазу) [45] или упаривают экстракт с дальнейшим растворением сухого остатка (замену растворителя) для последующего анализа [31]. Например, в работе [21] определяли 13 микотоксинов в рисовых отрубях методом ВЭЖХ—МС/МС после экстрагирования аналитов из пробы в водно-органическую смесь и их концентрирования методом ДЖЖМЭ в хлороформ. Экстракт упаривали в токе азота и растворяли сухой остаток в водной составляющей подвижной фазы для последующего хроматографического анализа.

Стоит отметить, что метод ДЖЖМЭ позволяет достичь высоких коэффициентов концентрирования за счет использования малого объема экстрагента, что делает его наиболее эффективным для концентрирования следовых количеств микотоксинов из пищевых продуктов. Однако существует проблема снижения коэффициентов

распределения аналитов между фазами водного раствора пробы и экстрагента в присутствии диспергатора, что связано с более высокой растворимостью микотоксинов в смеси полярного растворителя и водного раствора по сравнению с исходным водным раствором. В настоящее время предложены другие способы диспергирования экстрагентов, позволившие частично или полностью отказаться от использования диспергаторов, но требующие наличия дополнительного оборудования. Среди них — диспергирование под действием ультразвукового поля [12], при попеременном перекачивании из одного шприца в другой [15] или на вихревой мешалке [44]. Для выделения микотоксинов, отличающихся по полярности, предложена двукратная ДЖЖМЭ. Микотоксины из пробы извлекают в первый экстрагент (например, этилацетат) в присутствии первого диспергатора (например, ацетонитрила), а затем к фазе пробы добавляют смесь второго экстрагента (например, хлороформа) и второго диспергатора (например, метанола) [38]. Недостатком способа является эффект разбавления при смешении двух экстрактов.

При определении микотоксинов в жидких объектах, преимущественно состоящих из воды и содержащих небольшие количества гидрофобных компонентов (напитки на основе чая [38], алкогольные напитки [31, 34, 44, 46, 47], соки [9,

13]), подготовка проб может быть минимальной: например, дегазация в ультразвуковом поле для солодовых алкогольных газированных напитков [31] либо фильтрация для вина [34] при определении охратоксина А методами ВЭЖХ-ФЛ и высокоэффективной тонкослойной хроматографии с флуориметрическим детектированием (ВЭТСХ-ФЛ), центрифугирование, фильтрование и разбавление фильтрата деионизованной водой для анализа яблочного сока на содержание патулина с помощью ВЭЖХ-УФ [13] либо мицеллярной электрокинетической хроматографии с фотометрическим детектированием (МЭКХ-УФ) [9], добавление высаливающего агента (хлорида натрия) к водной вытяжке из листьев черного, красного или зеленого чая при ВЭЖХ-МС/МС-определении ряда микотоксинов [38]. Для проведения ДЖЖМЭ и извлечения аналитов в подготовленные водные растворы пробы вводят смесь экстрагента и диспергатора (рис. 4а).

Анализ молока [11, 16, 35] и жидких молочных продуктов [35, 43] часто затруднен из-за мешающего влияния матричных компонентов (жиров и белков), поэтому к пробе добавляют полярный растворитель (например, ацетонитрил), содержащий уксусную кислоту [48] или хлорид натрия [35], для осаждения белков и *n*-гексан для удаления жиров [48]. Фазу полярного растворителя, служащего



Рис. 4. Схема дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции при концентрировании микотоксинов из водного раствора пробы (а) или экстракта из твердофазной пробы (б).

диспергатором, отбирают, добавляют в нее экстрагент и вводят смесь в воду для концентрирования аналитов. Более сложный подход использовали при выделении зеараленона из проб молока и йогурта перед его определением методом мицеллярной электрокинетической хроматографии с tandemным масс-спектрометрическим детектированием (МЭКХ—МС/МС). Он состоит в удалении полярного растворителя упариванием и растворении аналитов в водном растворе хлорида натрия для дальнейшей ДЖЖМЭ [48]. В случае пищевых масел [17] проводят жидкостно-жидкостную экстракцию аналитов (афлатоксинов В₁, В₂, G₁ и G₂) в водно-органическую среду (смесь метанола, воды и хлорида натрия), сорбируют аналиты на иммуноафинной колонке, элюируют их полярным растворителем, а затем элюат выступает в роли диспергатора в ДЖЖМЭ перед ВЭЖХ-ФЛ-определением аналитов.

Метод ДЖЖМЭ активно применяется и для концентрирования аналитов из экстрактов, полученных после экстрагирования из твердых матриц (зерна пшеницы, риса, кукурузы и ячменя [24, 36], бобовых [42], рисовых отрубей [21], кунжута, косточек абрикоса и личи [12], семян амаранта [45], сухофруктов [33], сыра [16]) в полярный растворитель или его смесь с водой. К полученному экстракту добавляют гидрофобный экстрагент и вводят полученную смесь в водную среду для образования тонкодисперсной эмульсии (рис. 46). ДЖЖМЭ также может быть совмещена с методом QuEChERS (сокращение от Quick (быстро), Easy (просто), Cheap (дешево), Effective (эффективно), Rugged (надежно), and Safe (безопасно)). Выполняют экстрагирование из пробы пищевого продукта в смесь полярного растворителя и воды, экстракцию с высаливанием экстрагента и выделение матричных компонентов из экстракта с помощью сорбента (например, силикагеля с анионообменными и октадецильными группами) [16, 37]. Так, предложено выделять афлатоксины В₁, В₂, G₁ и G₂ из проб зерна и корма методом QuEChERS, концентрировать их из экстракта с помощью ДЖЖМЭ в хлороформ с последующим упариванием экстрагента в токе азота, далее получать иодопроизводные аналитов (люминофоры) в среде метанольного раствора иода для ВЭЖХ-ФЛ-анализа с пределами обнаружения в диапазоне 0.08—0.1 мкг/кг [24]. Комбинирование методов QuEChERS и ДЖЖМЭ использовано также при определении трихотеценовых микотоксинов (Т-2 и НТ-2 токсинов, дезоксиниваленола и ниваленола) в зерне и комбикормах методом газовой хроматографии с электронно-захватным

детектором [37]. Летучие трифторацетильные производные целевых аналитов получали с применением трифторуксусного ангидрида. Пределы определения варьировались от 10 до 50 мкг/кг. Описан способ ДЖЖМЭ дезоксиниваленола и его дезэпоксиметаболита из экстрактов кукурузных зерен и свинины [49]. Аналиты извлекали из твердой пробы в этилацетат (диспергатор), после чего смешивали с *n*-гексаном и вводили водную фазу. Гидрофильные аналиты переходили в водную фазу, которую использовали для ВЭЖХ—МС/МС-анализа. Пределы обнаружения варьировались от 4 до 6 мкг/кг.

Одним из направлений развития ЖЖМЭ является поиск селективных и экологически безопасных экстрагентов [50]. В качестве “дизайнерских” экстрагентов, состав которых можно варьировать в зависимости от поставленной задачи, предложены ионные жидкости (ИЖ), глубокие эвтектические растворители (ГЭР) и СМР.

Ионные жидкости состоят из органических катиона и аниона, находятся в жидком состоянии при комнатной температуре, обладают химической и термической стабильностью, низкой летучестью [51—53]. Опубликованы единичные работы, касающиеся применения ИЖ для ДЖЖМЭ зеараленона, охратоксина А и афлатоксинов из пива [39], зерен пшеницы и кукурузы [39, 54], вина [32, 55] и чайных листьев [56] для последующего определения аналитов методом ВЭЖХ-ФЛ. Во всех представленных работах экстрагентами являются гидрофобные имидазолиевые ИЖ: гексафторфосфат 1-гексил-3-метилимидазолия [32, 54, 55], бис(трифторметилсульфонил)имидазы 1-бутил-3-метил- и 1-метил-3-октилимидазолия [39], а также соль катиона 1-бутил-3-метилимидазолия и комплексного аниона [FeCl₂Br₂]⁻ [56]. В последнем случае ИЖ обладает магнитными свойствами, поэтому для разделения фаз не требуется центрифугирование. В качестве диспергаторов применяют полярные растворители (метанол, этанол, смесь ацетонитрила и метанола).

На сегодняшний день большое внимание исследователей привлекают ГЭР в связи с их доступностью, простотой получения, малой токсичностью и биоразлагаемостью [57—59]. Прекурсоры ГЭР во многих случаях имеют природное происхождение, что делает их экологически безопасными. Процесс получения ГЭР в лаборатории сводится, как правило, к простому смешению донора и акцептора водородной связи при нагревании. Комбинации исходных прекурсоров могут быть различными, поэтому их и относят к “дизайнерским” экстрагентам.

Температура плавления ГЭР является более низкой, чем у его прекурсоров, в связи с чем он обычно находится в жидком агрегатном состоянии при комнатной температуре. Экстракционные свойства ГЭР зависят от природы прекурсоров, что открывает широкие возможности для получения растворителей с требуемыми характеристиками. По растворимости в водной среде ГЭР классифицируют на гидрофильные, квазигидрофобные и гидрофобные [60]. В настоящее время существуют отдельные примеры применения квазигидрофобных (смесь холина хлорида, 4-хлорфенола и α -терпинеола [61], смесь этилметиламмония хлорида [62] или диэтанолламмония хлорида [63] и терпеноида карвакрола) и гидрофобных (смесь ментола и *n*-гексанола [40] или декановой кислоты [64]) ГЭР для извлечения и концентрирования афлатоксинов, зеараленона и охратоксина А из твердофазных (зерно [40], сыр [63], рис [62]), и жидких (соевое молоко [61]) пищевых продуктов с последующим определением аналитов методом ВЭЖХ-ФЛ. Квазигидрофобные ГЭР состоят из существенно различающихся по полярности прекурсоров, что обуславливает разрушение растворителя при контакте с водной фазой. По существу, экстракция в данном случае протекает в фазу, содержащую преимущественно один из компонентов ГЭР. Наиболее удобными для выделения целевых аналитов из водных проб являются гидрофобные ГЭР. Такие ГЭР являются стабильными в присутствии воды. Тем не менее в водно-органических средах стабильность гидрофобных ГЭР снижается, и выделяющаяся в ходе ДЖЖМЭ фаза может не соответствовать по составу исходному экстрагенту, что отмечено в работе [40]. Описано применение гидрофильного ГЭР (смесь хлорида холина и этиленгликоля) в качестве диспергатора для ДЖЖМЭ [62]. В экстракт из риса, полученный после экстрагирования афлатоксинов В₁, В₂, G₁ и G₂ в гидрофильный ГЭР, добавляли квазигидрофобный ГЭР на основе этилметиламмония хлорида и карвакрола и вводили смесь в водную среду для ДЖЖМЭ с последующим ВЭЖХ-ФЛ-анализом экстракта. Пределы обнаружения составили от 0.02 до 0.07 мкг/кг.

Активно применяются и супрамолекулярные растворители (термин предложен профессором Рубио [18]), образующиеся из изотропных (мицеллярных) растворов амфифилов (ПАВ) в результате последовательных процессов самоорганизации и коацервации при введении в систему инициаторов фазового разделения или изменении температуры системы в виде отдельной фазы, обогащенной

амфифилом, а процессы в таких системах имеют супрамолекулярный характер [65, 66]. Супрамолекулярные растворители применяются в мицеллярной экстракции и МЭ для выделения аналитов путем их солюбилизации внутри супрамолекулярных агрегатов (мицелл или везикул), сформированных амфифилами в растворе пробы, с последующим образованием двухфазной системы [67]. Для выделения микотоксинов из проб пищевых продуктов в качестве амфифилов изучены лишь оксиэтилированный октилфенол (коммерческое название — Triton X-114) [68, 69], являющийся неионогенным ПАВ, и высшие карбоновые кислоты (декановая [18, 70, 71], тетрадекановая [72] и олеиновая [73]), которые проявляют свойства как неионогенных, так и анионных ПАВ. В первом случае фазовое разделение происходит при нагревании изотропного раствора с “прямыми” мицеллами, полученного смешением пробы и раствора ПАВ с добавлением солей (нитрат калия, хлорид натрия), до температуры от 50 до 55 °С. При этом экстракт обладает слишком высокой вязкостью для прямого ввода в жидкостный хроматограф, требуется разбавление полярными растворителями (метанол, ацетонитрил). Предварительно проводили экстрагирование [69], применяли жидкостно-жидкостную [68] или твердофазную экстракцию на иммуноаффинной колонке [69] афлатоксинов В₁ и В₂, тенауазоновой и циклопиазоновой кислот из анализируемой пробы (томатный сок [68], арахис и арахисовое масло [69]). Во втором случае коацервация протекает по двум механизмам: первый состоит в формировании “обратных” мицелл карбоновых кислот в смеси водной среды (рН 2.7—3.5) и тетрагидрофурана с выделением СМР [70, 71], второй — в образовании СМР при переводе карбоновой кислоты в анионную форму при добавлении гидроксида тетрабутиламмония [74]. Для мицеллярной МЭ из образцов белого, красного и розового вина пробы подкисляли и вводили раствор карбоновой кислоты в тетрагидрофуране, при этом наблюдали выделение охратоксина А и афлатоксина В₁ в СМР. Аналиты в экстрактах определяли методами хроматографического [71] или иммунохимического [72] анализа. Прямой анализ экстракта в последнем случае невозможен из-за мешающего влияния компонентов экстракта, поэтому удаляли тетрагидрофуран (агент коацервации) и извлекали аналиты в фосфатный буферный раствор. Охратоксин А, афлатоксин В₁, декоксиваленон, зеараленон и фумонизины В₁ и В₂ экстрагировали из твердых матриц (зерен пшеницы, кукурузы и хлеба [70, 72, 73], изюма [74],

специй (имбирь, куркума, паприка, черный перец, мускатный орех) [72, 75]) при встряхивании проб с предварительно полученными СМР [72, 73] либо с мицеллярным раствором с последующим *in situ* выделением фазы СМР [70].

Капельную МЭ осуществляют путем погружения в жидкую пробу капли экстрагента на кончике микрошприца. После извлечения каплю отбирают обратно для дальнейшего, как правило, хроматографического анализа [28, 76]. Для выделения патулина из яблочного сока нашел применение трехфазный вариант капельной микроэкстракции, суть которого состоит в предварительном извлечении аналита в несмешивающийся с пробой экстрагент с последующей его реэкстракцией в каплю водной фазы [22]. В плоскодонную колбу с длинным горлом помещали пробу сока и экстрагент (этилацетат), смесь встряхивали. В верхний органический слой с помощью микрошприца вводили каплю воды (5 мкл) для реэкстракции аналита и последующего ВЭЖХ—МС/МС-анализа. Предел обнаружения составил 0.5 мкг/л. В КМЭ объем пробы заметно превосходит объем экстрагента, что обычно позволяет добиться высоких коэффициентов концентрирования, а возможность прямого ввода экстракта в аналитический прибор сокращает общее время пробоподготовки и количество операций. К недостаткам метода КМЭ относят низкую стабильность капли экстрагента под воздействием перемешивания, возможность частичного растворения фазы экстрагента и замедленный массоперенос определяемых веществ.

Для извлечения микотоксинов (афлатоксинов, охратоксина А и Т-2 токсина) из проб пищевых продуктов (пива и вина [77], риса, пшеницы, семян кунжута [19], смеси соевого молока и яблочного сока [41], яблочного, апельсинового, виноградного и гранатового соков [23], молока [78]) также используют МЖЖМЭ, которая предполагает извлечение целевых аналитов в фазу экстрагента, находящуюся в порах полимерной мембраны (рис. 5), чаще всего имеющей форму полого капилляра из полипропилена [28, 79]. Данный подход решает проблему стабильности фазы экстрагента по отношению к внешним воздействиям, присущую КМЭ, например, позволяет экстрагировать афлатоксины В₁, В₂, G₁, G₂ из смеси соевого молока и яблочного сока, которая представляет собой эмульсию [41]. Мембрану смачивают подходящим экстрагентом (*n*-октанолом [19, 23, 41, 77]), закрепляют на игле или металлическом стержне и погружают в пробу. При перемешивании происходит массоперенос аналитов в фазу экстрагента, которую далее

смывают ацетонитрилом, метанолом или смесью ацетонитрила и воды для последующего анализа. Стоит отметить, что при использовании МЖЖМЭ для извлечения микотоксинов из образцов требуется значительное время (до 4 ч в случае выделения охратоксина А и Т-2 токсина из проб вина и пива в *n*-октанол [77]). Для достижения более высоких степеней извлечения и ускорения процесса массопереноса микотоксинов из проб предложено диспергировать наноматериалы (композитные частицы оксида графена и поливинилпирролидона) в экстрагенте [19] либо комбинировать МЖЖМЭ с ДЖЖМЭ [23, 41]. Первый подход позволяет одновременно извлекать аналиты по механизмам ЖЖМЭ и ТФМЭ. Второй предполагает введение смеси экстрагента (толуола) и диспергатора (ацетона) в водную фазу пробы, погружение мембраны, пропитанной *n*-октанолом, в образовавшуюся эмульсию. При этом происходит перенос микрокапель толуола, содержащих аналит, через мембрану. Возможна автоматизация МЖЖМЭ [78]. Для определения аналитов после МЖЖМЭ используют ВЭЖХ-ФЛ и ВЭЖХ—МС/МС.

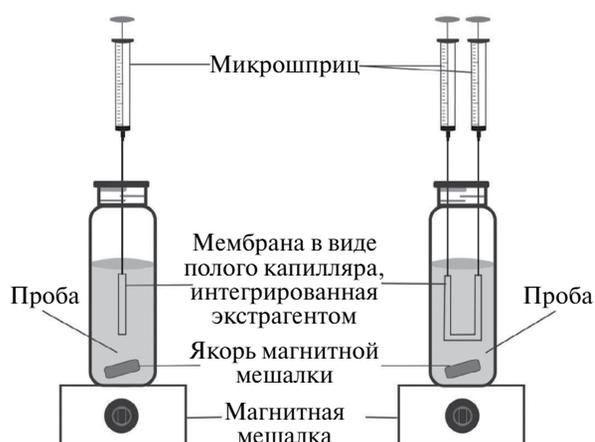


Рис. 5. Схема мембранной жидкостно-жидкостной микроэкстракции.

ТВЕРДОФАЗНАЯ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ

В основе ТФМЭ лежит сорбция аналитов на поверхности миллиграммовых количеств наноразмерных сорбентов или тонких пленок, имеющих толщину от десятков до сотен мкм [26, 30]. Эффективность сорбции определяется сродством аналита к материалу сорбента или пленки. Для массопереноса создают подходящие условия, регулируя кислотность, ионную силу, интенсивность перемешивания. Затем осуществляют элюирование аналитов и, как правило, элюат вводят в хроматографическую систему напрямую без замены

растворителя. Для выделения микотоксинов из пищевых продуктов предложены различные способы ТФМЭ.

Волоконная ТФМЭ заключается в сорбции целевых аналитов на полимерной фазе, иммобилизованной на поверхности стального, кварцевого или стеклянного стержня [80, 81]. В качестве сорбционной фазы (волокна) для извлечения охратоксина А из проб сыра использовали полимерную пленку с углеродным покрытием, иммобилизованную на стальном стержне и предварительно выдержанную в водном растворе соляной кислоты [82]. Стержень напрямую вводили в образец сыра так, чтобы обеспечить полное соприкосновение слоя сорбента с пробой, после чего его оставляли в таком положении на 20 мин для выделения охратоксина А. Наличие кислоты в сорбционном слое обеспечивало массоперенос аналита в молекулярной форме. После сорбции остатки пробы удаляли с пленки и элюировали аналит метанолом для последующего ВЭЖХ—МС/МС-анализа. Предложенный способ является простым и не требует больших объемов растворителей. Волоконную ТФМЭ также применяют для извлечения микотоксинов (охратоксин А, циклопиазоновая, микофеноловая, тенуазонозная кислоты) из жидких проб (пиво [83], вино [84]) или из экстрактов из твердых проб (сыр [85, 86], кукурузные хлопья [87]) с помощью сорбентов на основе полидиметилсилоксана и дивинилбензола (толщина 60 мкм) либо полиэтиленгликоля Carbowax и смолы TPR-100 (толщина 50 мкм). Аналиты определяют методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ-ФЛ.

Более эффективным способом является МЭ на вкладыше магнитной мешалки, возможности которой продемонстрированы при ВЭЖХ—МС/МС-определении афлатоксинов в сухом молоке для детского питания [88]. После экстрагирования аналитов в водный раствор муравьиной кислоты в ультразвуковом поле и жидкостно-жидкостной экстракции в хлороформе экстрагент упаривали в токе азота. Растворяли сухой остаток в воде и помещали в полученный раствор вкладыш магнитной мешалки, изготовленный из полимерного материала с молекулярными отпечатками, в матрицу которого во время синтеза вводили МНЧ магнетита. Сорбция протекала при вращении вкладыша в магнитном поле. Микотоксины десорбировали с полимера смесью метанола и уксусной кислоты. Элюат упаривали в токе азота, растворяли остаток в подвижной фазе и определяли афлатоксины методом жидкостной хроматографии. Достигнуты пределы обнаружения в интервале от 0.3 до 2 нг/кг.

Существенное ускорение массопереноса по сравнению с двумя рассмотренными выше методами наблюдается в методе дисперсионной ТФМЭ при использовании миллиграммовых количеств наноразмерных сорбентов на основе углеродных материалов, металлов, оксидов металлов/неметаллов [89, 90], которые равномерно распределяются по объему пробы и имеют большую площадь поверхности за счет малого размера. Так, для концентрирования афлатоксинов В₁, В₂, G₁, G₂ из полярных сред применили [91] наностержни оксида циркония, модифицированные ИЖ—1-гексил-3-метилимидазолия гексафторфосфатом. После экстрагирования аналитов из проб красного остроного перца и арахиса в смесь ацетонитрила и воды полученный экстракт встряхивали с сорбентом (1 мин) на вихревой мешалке, элюировали аналиты ацетонитрилом и анализировали элюат методом ВЭЖХ-ФЛ. Пределы обнаружения составили 0.01 мкг/кг и выше. Для дополнительного концентрирования аналитов после их элюирования с сорбента (допированная азотом и серой сажа [92], железосодержащие металлоорганические каркасные структуры [64]) применяют ДЖЖМЭ с квазигидрофобными и гидрофобными ГЭР в качестве экстрагентов. При этом элюирование во втором случае проводят с помощью гидрофильного ГЭР на основе холина хлорида и этиленгликоля, который в дальнейшем служит диспергатором гидрофобного ГЭР на основе ментола и декановой кислоты. Таким образом, удается обойтись без применения классических более токсичных полярных и неполярных органических растворителей.

Для упрощения процедуры дисперсионной ТФМЭ предложено применять МНЧ на основе оксидов железа (чаще всего магнетита [93]). Достоинством таких сорбентов является возможность их отделения от жидкой фазы при помощи внешнего магнита, что позволяет исключить стадии центрифугирования после этапов сорбции, промывки сорбента и элюирования аналитов (рис. 6). Для преодоления склонности МНЧ магнетита к агрегации, улучшения их сорбционных свойств и увеличения селективности сорбента при выделении микотоксинов различных классов из экстрактов из проб пшеницы [94], овощей, фруктов и ягод [95], пряностей [96] получали композитный материал на основе МНЧ и полимера с молекулярными отпечатками [94] либо модифицировали МНЧ полипирролом [96] или ковалентными органическими каркасами [95]. Аналиты определяли методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ—МС/МС.

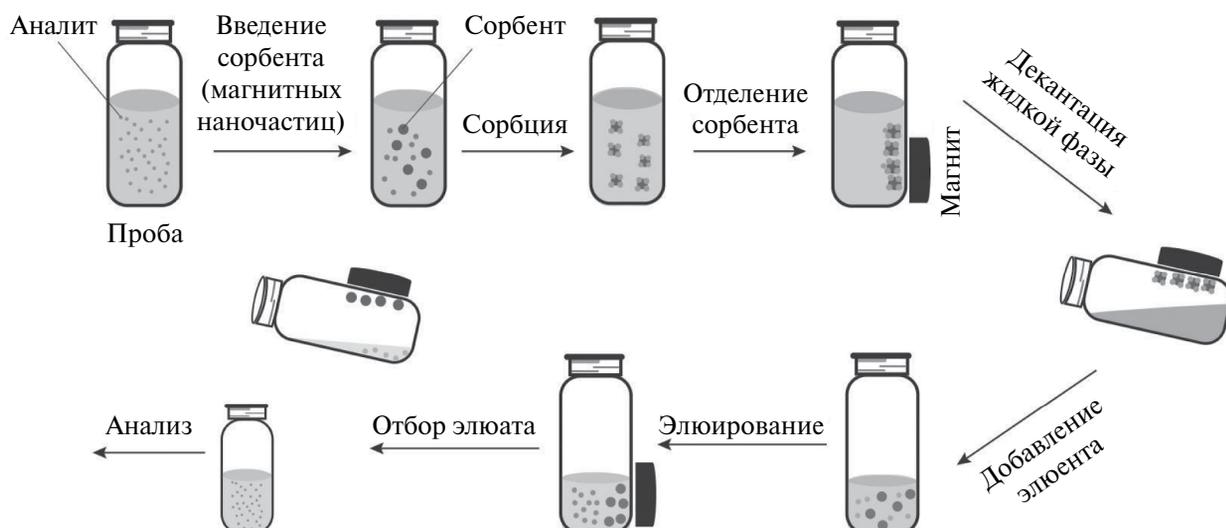


Рис. 6. Схема дисперсионной твердофазной микроэкстракции с применением магнитных наночастиц.

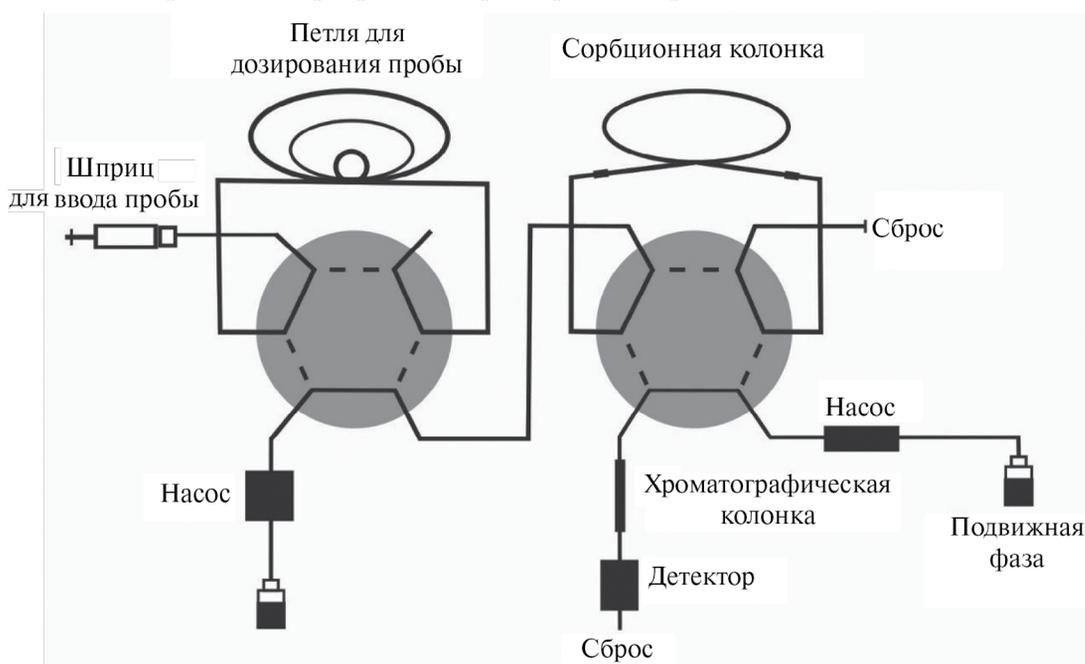


Рис. 7. Схема проточной твердофазной микроэкстракции.

Для автоматизации процесса сорбции аналитов из проб и осуществления его в режиме онлайн предложена проточная ТФМЭ в капилляре, последовательно соединенном с системой для хроматографического анализа (рис. 7) [30]. Как правило, сорбент помещают в капилляр в дисперсном состоянии [97], наносят на стенки капилляра [98, 99] или получают в капилляре *in situ* в виде монолита [100]. Элюат из капилляра напрямую подают в хроматографическую колонку. Данный подход продемонстрирован в работе [100]. На первом этапе через систему пропускали раствор-носитель (водный раствор, содержащий ацетонитрил и трифторуксусную кислоту) для кондиционирования

сорбционной колонки. Затем в дозирующую петлю отбирали водно-органический экстракт пробы риса, содержащий зеараленон, афлатоксин В₁ и стеригматоцистин. В капилляре с сорбентом происходила сорбция аналитов. С помощью второго насоса в капилляр подавали подвижную фазу (ацетонитрил и раствор трифторуксусной кислоты) для элюирования аналитов; элюат направляли в систему для ВЭЖХ—МС/МС-анализа. Способ позволил достичь высоких значений коэффициентов концентрирования (72—99). В работе [97] для выделения зеараленона, цитринина и охратоксина А из молочных продуктов после депротеинизации в режиме онлайн использовали

Таблица 1. Характеристики методик определения микотоксинов в пищевых продуктах, включающих жидкостно-жидкостную и твердофазную микроэкстракцию аналитов

Аналиты	Объекты анализа	Метод анализа	Пробопод-готовка	Экстрагент для ЖЖМЭ (объем экстрагента, мкл) либо сорбент/материал покрытия (масса сорбента/толщина покрытия) для ТФМЭ	Объем (масса) пробы	Предел обнаружения	Степень извлечения, %	Коэффициент концентрации	Литература
Афлатоксины, оксиратоксин А, зеараленон, дезоксивалленол, патулин	Бобы, семена кунжута, семена лотоса, косточки абрикоса	ВЭЖХ-УФ/ФЛ	Извлечение анализов в водно-органическую среду, ДЖЖМЭ, кристаллизация экстракта	1-Додеканол (600) для ТФМЭ	1 г	0.02–0.5 мкг/л	—	12–21	[12]
Афлатоксины, фумонизины, трихотены, ократоксин А, цитринин, стерigmatоцистин и зеараленон	Семена расторопши	ВЭЖХ—МС/МС	Извлечение анализов в водную среду, экстракция по методу QuEChERS, ДЖЖМЭ, замена растворителя	Хлороформ (620)	2 г	0.5–459 мкг/кг	62–99	—	[20]
Охратоксин А	Солодовое пиво	ВЭЖХ-ФЛ	ДЖЖМЭ, замена растворителя	Хлороформ (150)	5 мл	0.1 мкг/л	—	—	[31]
Охратоксин А	Изюм	ВЭЖХ-ФЛ	Извлечение в водно-органическую среду, ТФЭ, замена растворителя, ДЖЖМЭ, замена растворителя	Хлороформ (200)	20 г	0.7 мкг/кг	—	—	[33]
Охратоксин А	Вино	ВЭТСХ-ФЛ	ДЖЖМЭ	Хлороформ (100)	5 мл	0.009 мкг/л	64	34.5	[34]
Патулин	Яблочный сок	ВЭЖХ-УФ	ДЖЖМЭ, замена растворителя	Смесь этилацетата и хлороформа (250)	5 мл	2 мкг/л	—	—	[13]
Патулин	Яблочный сок	МЭКХ-УФ	ДЖЖМЭ, замена растворителя	Хлороформ (1000)	5 мл	0.6 мкг/л	75	—	[9]
Патулин	Яблочный сок	ВЭЖХ-УФ	ДЖЖМЭ, замена растворителя	Хлороформ (50)	7 мл	4 мкг/л	97	—	[14]

Таблица 1. Продолжение

Аналиты	Объекты анализа	Метод анализа	Пробопод-готовка	Экстрагент для ЖЖМЭ (объем экстрагента, мкл) либо сорбент/материал покрытия (масса сорбента/толщина покрытия) для ТФМЭ	Объем (масса) пробы	Предел обнаружения	Степень извлечения, %	Коэффициент концентрирования	Литература
Афлатоксины, окрахтоксин А, дезоксиваленол, фумонизины, стерigmatоцистин, Т-2 и НТ-2 токсин, диacetоксиципреленон, зеараленон	Рисовые отруби	ВЭЖХ—МС/МС	Извлечение анализов в водно-органическую среду, ДЖЖМЭ, замена растворителя	Хлороформ (200)	20 г	0.5—50 мкг/кг	70—99	—	[21]
Афлатоксины	Молоко, кефир, сыр	ВЭЖХ-ФЛ	Экстракция по методу QuEChERS, ДЖЖМЭ, замена растворителя	Трихлорметан (500)	5 г	0.01—0.1 мкг/кг	—	—	[16]
Афлатоксины	Зерно пшеницы, курузы, ячменя, комбикорм	ВЭЖХ-ФЛ	Экстракция по методу QuEChERS, ДЖЖМЭ, замена растворителя, дериватизация	Хлороформ (300)	2 г	0.08—0.1 мкг/кг	—	—	[24]
Афлатоксины	Жидкие растительные масла	ВЭЖХ-ФЛ	ЖЭ, ТФЭ, ДЖЖМЭ, замена растворителя	Хлороформ (120)	5 г	0.0001—0.003 мкг/л	75—95	—	[17]
Афлатоксины	Растительное молоко и продукты на его основе	ВЭЖХ-ФЛ	ЖЭ, ДЖЖМЭ, замена растворителя	Хлороформ (1500)	5 мл	0.2 мкг/л	—	—	[35]
Афлатоксины	Кукурузная мука, рис, макаронны	ВЭЖХ-ФЛ	Извлечение в водно-органическую среду, ДЖЖМЭ, замена растворителя	Хлороформ (220)	25 г	0.01—0.17 мкг/кг	67—92	—	[36]
Т-2, НТ-2, дезоксиваленол, ниваленол	Кукуруза, ячмень, овес, пшеница	ГХ-ЭЗД	Экстракция по методу QuEChERS, ДЖЖМЭ, дериватизация, замена растворителя	Дихлорметан (200)	2 г	3—15 мкг/кг	90—95	—	[37]

Таблица 1. Продолжение

Аналиты	Объекты анализа	Метод анализа	Пробопод-готовка	Экстрагент для ЖЖМЭ (объем экстрагента, мкл) либо сорбент/материал покрытия (масса сорбента/толщина покрытия) для ТФМЭ	Объем (масса) пробы	Предел обнаружения	Степень извлечения, %	Коэффициент концентрирования	Литература
Афлатоксины, ниваленол, НТ-2 и Т-2 токсины, зеараленон, охратоксин А, дезоксиваленол	Напиток на основе черного, красного, зеленого чая	ВЭЖХ—МС/МС	ДЖЖМЭ, замена растворителя	Этилацетат (620)	5 мл	0.05—10 мкг/л	—	—	[38]
Афлатоксины, охратоксин А, зеараленон	Рис, кукуруза, пшеница, фасоль, зерновые продукты	ВЭЖХ-ФЛ	Экстракция по методу QuEChERS, ДЖЖМЭ, замена растворителя	Хлороформ (498)	2.5 г	0.03—11 мкг/кг	76—84	—	[42]
Афлатоксины, охратоксин А, стериigmatоцистин, веррукулоген	Рисовое вино	ВЭЖХ—МС/МС	ДЖЖМЭ, замена растворителя	Дихлорметан (800)	5 мл	0.05—0.5 мкг/л	—	—	[44]
Дезоксиваленол	Рис	ВЭЖХ-УФ	Извлечение в водно-органическую среду, ДЖЖМЭ	Хлороформ (230)	25 г	24 мкг/л	89	78	[15]
Зеараленон	Пиво	ВЭЖХ-ФЛ	ДЖЖМЭ	Хлороформ (75)	5 мл	120 мкг/л	83	43	[46]
Зеараленон	Пиво	ВЭЖХ—МС/МС	ДЖЖМЭ	Толуол (550)	1 мл	0.4 мкг/кг	86—95	—	[47]
Афлатоксин M ₁	Молоко	Флуориметрия	ДЖЖМЭ, ТФМЭ, замена растворителя	1-Гептанол (320)	10 мл	13 нг/л	—	—	[11]
Охратоксин А	Напиток на основе апельсинового сока и молока	ВЭЖХ—МС/МС	ДЖЖМЭ, замена растворителя	Этилацетат (620)	5 мл	—	—	—	[43]

Таблица 1. Продолжение

Аналиты	Объекты анализа	Метод анализа	Пробоподготовка	Экстракт для ЖЖМЭ (объем экстрагента, мкл) либо сорбент/материал покрытия (масса сорбента/толщина покрытия) для ТФМЭ	Объем (масса) пробы	Предел обнаружения	Степень извлечения, %	Коэффициент концентрирования	Литература
Зеараленон	Молоко, йогурт	МЭКХ–МС/МС	Извлечение в органический растворитель, осаждение белков, удаление жиров, замена растворителя, ДЖЖМЭ, замена растворителя	Хлороформ (110)	2 мл	12 мкг/л	—	—	[48]
Дезоксиваленон, его дезоксин-метаболит	Кукурузные зерна, свинина	ВЭЖХ–МС/МС	Извлечение в органический растворитель, ДЖЖМЭ	Вода (100)	1 г	4–6 мкг/кг	—	—	[49]
Дезоксиваленон, зеараленон	Семена амаранта	ВЭЖХ–МС/МС	Извлечение в водно-органическую среду, удаление жиров, ДЖЖМЭ, рекстракция	1-Додеканол (100)	2 г	0.07–0.7 мкг/кг	80–100	16–20	[45]
Зеараленон	Пиво, пшеница, кукуруза	ВЭЖХ-ФЛ	Извлечение в органический растворитель (для проб пшеницы и кукурузы), ДЖЖМЭ	ИЖ (1-бутил-3-метилимидазолия бис(трифторметан-сульфонил)имид) (200)	5 мл	0.25 мкг/л	93	—	[39]
Охратоксин А	Рисовое вино	ВЭЖХ-ФЛ	ДЖЖМЭ	ИЖ 1-гексил-3-метилимидазолия гексафторфосфат (100)	5 мл	0.04 мкг/л	—	28	[32]
Зеараленон	Зерно кукурузы	ВЭЖХ-ФЛ	Извлечение в водно-органическую среду, ДЖЖМЭ, замена растворителя	ИЖ 1-гексил-3-метилимидазолия гексафторфосфат (100)	10 г	0.3 мкг/кг	—	—	[54]
Охратоксин А	Вино	ВЭЖХ-ФЛ	ДЖЖМЭ	ИЖ 1-гексил-3-метилимидазолия гексафторфосфат (100 мг)	5 мл	5 нг/л	—	—	[55]

Таблица 1. Продолжение

Аналиты	Объекты анализа	Метод анализа	Пробопод-готовка	Экстракт для ЖЖМЭ (объем экстрагента, мкл) либо сорбент/материал покрытия (масса сорбента/толщина покрытия) для ТФМЭ	Объем (масса) пробы	Предел обнаружения	Степень извлечения, %	Коэффициент концентрирования	Литература
Зеараленон	Хлеб, кукурузные хлопья, зерно пшеницы	ВЭЖХ-ФЛ	Извлечение в смесь органического растворителя и экстрагента, ДЖЖМЭ	ГЭР (ментол- <i>n</i> -гексанол (2:1))	0.5 г	2 мкг/кг	93	16	[40]
Афлатоксины	Рис	ВЭЖХ-ФЛ	Извлечение в ГЭР, ДЖЖМЭ	ГЭР (этилметиламмоний хлорид-карвакрол (1:2)) (90)	2 г	0.02–0.07 мкг/кг	69–82	55–62	[62]
Афлатоксин М ₁	Сыр	ВЭЖХ-ФЛ	Извлечение в водно-органическую среду, удаление жиров, ДЖЖМЭ	ГЭР (диэтаноламмоний хлорид-карвакрол (1:2)) (64)	1 г	0.7 нг/кг	94	94	[63]
Циклопизоновая кислота, гетуазоновая кислота	Томатный сок	ВЭЖХ-УФ	ЖЭ, замена растворителя, мицеллярная МЭ	СМР на основе оксигетилированного октилфенола (1400)	5 г	0.6–0.7 мкг/л	40–95	—	[68]
Афлатоксины	Арахис, арахисовое масло	ВЭЖХ-ФЛ	Извлечение в водно-органическую среду, ТФЭ, мицеллярная МЭ	СМР на основе оксигетилированного октилфенола (300)	10 мл 10 г	0.4 нг/мл 0.2 нг/мл	52–58	—	[69]
Охратоксин А	Сусло, уксус, вино, пиво	ВЭЖХ-ФЛ	Мицеллярная МЭ	СМР на основе декановой кислоты (125)	15 мл	4–9 нг/л	—	—	[18]
Охратоксин А	Пшеница	ВЭЖХ-ФЛ	Извлечение в мицеллярный раствор, мицеллярная МЭ	СМР на основе декановой кислоты (220)	0.3 г	0.5 мкг/кг	—	—	[70]
Охратоксин А	Вино	ВЭЖХ-ФЛ	Мицеллярная МЭ	СМР на основе декановой кислоты (125)	15 мл	5 нг/л	—	105	[71]
Охратоксин А, афлатоксин В ₁	Вино, слесии	Имуноанализ	Мицеллярная МЭ, замена растворителя	СМР на основе тетрадекановой кислоты (340)	8 мл, 25 г	100–3100 мкг/л	81–93	—	[72]
Дезоксиваленон, зеараленон, фумонизины	Зерновые продукты	ВЭЖХ-МС/МС	Мицеллярная МЭ	СМР на основе олеиновой кислоты (600)	0.3 г	8–15 мкг/кг	—	—	[73]
Охратоксин А	Изюм	ВЭЖХ-ФЛ	Получение суспензии пробы, мицеллярная МЭ	СМР на основе декановой кислоты (500)	0.3 г	0.7 мкг/л	100	—	[74]
Охратоксин А	Слесии	ВЭЖХ-ФЛ	Мицеллярная МЭ	СМР на основе декановой кислоты (400)	0.2 г	0.5 мкг/л	88–100	—	[75]

Таблица 1. Продолжение

Аналиты	Объекты анализа	Метод анализа	Пробопод-готовка	Экстракт для ЖЖМЭ (объем экстрагента, мкл) либо сорбент/материал покрытия (масса сорбента/толщина покрытия) для ТФМЭ	Объем (масса) пробы	Предел обнаружения	Степень извлечения, %	Коэффициент концентрирования	Литература
Патулин	Яблочный сок	ВЭЖХ–МС/МС	ЖЭ, КМЭ	Вода (5)	10 мл	0.5 мкг/л	—	3	[22]
Охратоксин А, Т-2 токсин	Пиво, вино	ВЭЖХ–МС/МС	МЖЖМЭ	n-Октанол	12 мл	0.02–0.09 мкг/л	—	4–8	[77]
Афлатоксины	Смесь соевого молока и яблочного сока	ВЭЖХ-ФЛ	ДЖЖМЭ, МЖЖМЭ, дериватизация	n-Октанол	4 мл	0.01–0.03 мкг/л	—	27	[41]
Афлатоксины	Кунжут, пшеница, рис	ВЭЖХ-ФЛ	Извлечение в водно-органическую среду, удаление жиров, замена на растворителя, МЖЖМЭ	n-Октанол, содержащий комpositные частицы оксида графена и поливинилпирролидона	25 г	0.1–0.4 мкг/кг	—	—	[19]
Афлатоксины, охратоксин А	Фруктовые и ягодные соки	ВЭЖХ–МС/МС	МЖЖМЭ, замена растворителя	n-Октанол	—	0.04–0.06 мкг/л	—	723–765	[23]
Афлатоксин М ₁	Молоко	ВЭЖХ–МС/МС	МЖЖМЭ	n-Октанол	10 мл	0.06 мкг/кг	—	48	[78]
Охратоксин А	Сыр	ВЭЖХ–МС/МС	Волоконная ТФМЭ	Полимерная пленка с углеродным покрытием (600 мкм)	-	2 мкг/л	93	—	[82]
Охратоксин А	Пиво	ВЭЖХ-ФЛ	Волоконная ТФМЭ	Сополимер полидиметилсилоксана и дивинилбензола (60 мкм)	1.5 мл	20 мкг/л	—	—	[83]
Охратоксин А	Вино	ВЭЖХ-ФЛ	Волоконная ТФМЭ	Сополимер полидиметилсилоксана и дивинилбензола (60 мкм)	1.5 мл	0.07 мкг/л	—	—	[84]
Циклопизоновая кислота	Сыр	ВЭЖХ-УФ	Извлечение в органический растворитель, замена растворителя, волоконная ТФМЭ	Полимер на основе полиэтиленгликоля Carbowax и смолы TPR-100 (50 мкм)	0.5 г	7 мкг/кг	—	—	[85]
Микофеноловая кислота	Сыр	ВЭЖХ-УФ	Извлечение в водную среду, волоконная ТФМЭ		0.5 г	50 мкг/кг	—	—	[86]

Таблица 1. Продолжение

Аналиты	Объекты анализа	Метод анализа	Пробопод-готовка	Экстрагент для ЖЖМЭ (объем экстрагента, мкл) либо сорбент/материал покрытия (масса сорбента/толщина покрытия) для ТФМЭ	Объем (масса) пробы	Предел обнаружения	Степень извлечения, %	Коэффициент концентрирования	Литература
Охратоксин А, циклопизоновая, микрофеноловая, тенуазоновая кислоты	Кукурузные хлопья	ВЭЖХ-УФ	Извлечение в водно-органическую среду, замена растворителя, вольноконная ТФМЭ	Сополимер полидиметилсилоксана и дивинилбензола (60 мкм)	0.5 г	—	62—100	—	[87]
Афлатоксины	Сухое молоко для детского питания	ВЭЖХ—МС/МС	Удаление жиров, ЖЭ, ТФМЭ на вкладыше магнитной мешалки, замена растворителя	Полимер с молекулярными отпечатками (введены МНЧ магнетита)	—	0.3—2 нг/кг	39—60	—	[88]
Афлатоксины	Красный перец, арахис	ВЭЖХ-ФЛ	Извлечение в водно-органическую среду, дисперсионная ТФМЭ	Наностержни оксида циркония, модифицированные ИЖ — 1-гексил-3-метилимидазолия гексафторфосфатом (10 мг)	5 г	0.01—0.07 мкг/кг	95—100	—	[91]
Афлатоксины, охратоксин А	Соевое молоко	ВЭЖХ-ФЛ	Осаждение белков, дисперсионная ТФМЭ, ДЖЖМЭ	Допированная азотом и серой сажа (150 мг)	10 мл	0.1—0.8 нг/л	70—87	350—435	[92]
Охратоксин А, афлатоксин М ₁	Молоко	ВЭЖХ-ФЛ	Осаждение белков, дисперсионная ТФМЭ, ДЖЖМЭ	Железосодержащие металл-органические каркасные структуры (50 мг)	7 мл	0.3—0.8 нг/л	75—87	305, 263	[64]
Зеараленон	Пшеница	ВЭЖХ-УФ	Извлечение в водно-органическую среду, дисперсионная ТФМЭ, замена растворителя	Композитный материал на основе МНЧ и полимера с молекулярными отпечатками (25 мг)	40 г	0.6 мкг/кг	92	—	[94]

Таблица 1. Окончание

Аналиты	Объекты анализа	Метод анализа	Пробопод-готовка	Экстрактент для ЖЖМЭ (объем экстрагента, мкл) либо сорбент/материал покрытия (масса сорбента/толщина покрытия) для ТФМЭ	Объем (масса) пробы	Предел обнаружения	Степень извлечения, %	Коэффициент концентрирования	Литература
Афлатоксины В ₁ , оксарафлатоксин А, зеараленон, тентоксин, альгенуен, тенаузонная кислота	Томаты, арбуз, дыня, клубника, боярышник	ВЭЖХ—МС/МС	Извлечение в водно-органическую среду, дисперсионная ТФМЭ, замена растворителя	МНЧ, модифицированные ковалентными органическими карксами (20 мг)	2 г	0.01—0.5 мкг/кг	—	—	[95]
Афлатоксины	Паприка	ВЭЖХ—МС/МС	Получение суспензии пробы, дисперсионная ТФМЭ, замена растворителя	МНЧ, модифицированные полипирролом (250 мг)	0.2 г	1 мкг/кг	90—98	—	[96]
Зеараленон, афлатоксин В ₁ , стеригматоцистин	Рис	ВЭЖХ—МС/МС	Извлечение в водно-органическую среду, замена растворителя, проточная ТФМЭ	Монолитный полимерный сорбент на основе метакриловой кислоты и дивинилбензола	2 г	0.7—2 мкг/кг	—	72—99	[100]
Зеараленон, шитринин, ократоксин А	Продукты на основе растительного молока	ВЭЖХ-ФЛ	Осаждение белков, проточная ТФМЭ	Допированные графеном полимерные нановолокна (25 мг)	40 мл	0.09—2 мкг/л	—	—	[97]
Паулин	Фруктовый сок, сухофрукты	ВЭЖХ—МС/МС	Извлечение в органический растворитель (для сухофруктов), проточная ТФМЭ	Частицы углеродного гидрофобного материала (Carboxen), нанесенные на стенки капилляра	0.1 мл, 1 г	24 нг/л	—	83	[98]
Охратоксины	Орехи, кукурузные зерна, рис, пшеничная мука	ВЭЖХ—МС/МС	Извлечение в водно-органическую среду, удаление жиров, проточная ТФМЭ		0.5 г	0.18 мкг/кг	—	15—19	[99]

Обозначения: ТФЭ — твердофазная экстракция.

капилляр, в который помещали допированные графеном полимерные нановолокна. Возможности применения капилляров с частицами углеродного гидрофобного материала (Carboxen) показаны при ВЭЖХ—МС/МС-определении патулина во фруктовом соке и сухофруктах [98], а также охратоксинов А и В в пробах орехов, кукурузных зерен, риса и пшеничной муки [99].

Характеристики методик определения микотоксинов в пищевых продуктах, включающих микроэкстракционное выделение аналитов, приведены в табл. 1.

* * *

Микотоксины — одни из наиболее опасных загрязнителей пищевых продуктов и кормов для животных, содержание которых контролируется с целью обеспечения потребителей безопасной продукцией. В аналитической практике для определения следовых концентраций микотоксинов предложено использовать микроэкстракционные методы, которые позволяют эффективно устранять мешающее влияние матричных компонентов проб и концентрировать аналиты. Анализ литературы показал, что микроэкстракционные методы относительно легко сочетаются с хроматографическими, электрофоретическими и спектральными методами при определении микотоксинов в пищевых продуктах. В последнее время особое внимание уделяют применению ИЖ, ГЭР и СМР как эффективным экстрагентам для выделения и концентрирования микотоксинов из разных матриц. Основные преимущества таких методов — низкий расход экстрагентов и небольшое количество образующихся отходов, а “дизайнерские” экстрагенты являются экологически безопасными и во многих случаях избирательными по отношению к определяемым веществам.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду № 21-13-00020 (<https://rscf.ru/project/21-13-00020/>).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахмадышин Р.А., Канарский А.В., Канарская З.А. Микотоксины — контаминанты кормов // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2007. № 2. С. 88.
2. Регламент комиссии (ЕС) № 1881/2006 от 19 декабря 2006 года, устанавливающий максимальные уровни некоторых контаминантов в пищевых продуктах.
3. СанПиН 2.3.2.560-96 “Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов”.
4. FDA Regulatory Guidance for Mycotoxins. A Guide for Grain Elevators, Feed Manufacturers, Grain Processors and Exporters by National Grain and Feed Association. 2011.
5. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 015/2011 “О безопасности зерна”.
6. Амелин В.Г., Карасева Н.М., Третьяков А.В. Хроматографические методы определения микотоксинов в пищевых продуктах // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 3. С. 212. (Amelin V.G., Karaseva N.M., Tret'yakov A.V. Chromatographic methods for the determination of mycotoxins in food products // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 3. P. 195.) <https://doi.org/10.7868/S004445021303002X>
7. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Хроматография в контроле контаминантов в пищевой продукции // Переработка молока. 2017. Т. 9. № 215. С. 44.
8. Урусов А.Е., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Иммунохимические методы анализа микотоксинов (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2010. Т. 46. № 3. С. 276. (Urusov A.E., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. Immunochemical methods of mycotoxin analysis (review) // Appl. Biochem. Microbiol. 2010. V. 46. № 3. P. 253.) <https://doi.org/10.1134/S0003683810030038>
9. Víctor-Ortega M.D., Lara F.J., García-Campaña A.M., del Olmo-Iruela M. Evaluation of dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of patulin in apple juices using micellar electrokinetic capillary chromatography // Food Control. 2013. V. 31. № 2. P. 353. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.11.003>
10. Зинаев Д.В., Тулина А.А., Кожухов А.Н. Использование метода капиллярного электрофореза в оценке пищевых продуктов и напитков // Вестн. Воронежского гос. ун-та инженерных технологий. 2020. Т. 82. №1(83). С. 82.
11. Amoli-Diva M., Taherimaslak Z., Allahyari M., Pourghazi K., Manafi M.H. Application of dispersive liquid-liquid microextraction coupled with vortex-assisted hydrophobic magnetic nanoparticles based solid-phase extraction for determination of aflatoxin M₁ in milk samples by sensitive micelle enhanced spectrofluorimetry // Talanta. 2015. V. 134. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.007>
12. Pi I J., Jin P., Zhou I S., Wang L., Wang H., Huang J., Gan L., Yuan T., Fan H. Combination of ultrasonic-assisted aqueous two-phase extraction with solidifying organic drop-dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous determination of nine mycotoxins in medicinal and edible foods by HPLC with in-series DAD and FLD // Food Anal. Methods. 2022. V. 15. P. 428. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02134-w>
13. Maham M., Karami-Osboo R., Kiarostami V., Waqif-Husain S. Novel binary solvents-dispersive

- liquid — liquid microextraction (BS-DLLME) method for determination of patulin in apple juice using high-performance liquid chromatography // *Food Anal. Methods*. 2012. V. 6. № 3. P. 761.
<https://doi.org/10.1007/s12161-012-9483-6>
14. *Farhadi K., Maleki R.* Dispersive liquid-liquid microextraction followed by HPLC-DAD as an efficient and sensitive technique for the determination of patulin from apple juice and concentrate samples // *J. Chin. Chem. Soc.* 2011. V. 58. № 3. P. 340.
<https://doi.org/10.1002/jccs.201190035>
15. *Rahmani M., Ghasemi E., Sasani M.* Application of response surface methodology for air assisted-dispersive liquid-liquid microextraction of deoxynivalenol in rice samples prior to HPLC-DAD analysis and comparison with solid phase extraction cleanup // *Talanta*. 2017. V. 165. P. 27.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.031>
16. *Амелин В.Г., Карасева Н.М., Третьяков А.В.* Сочетание QuEChERS и дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции при определении афлатоксинов В₁ и М₁ в молоке и молочных продуктах методом ВЭЖХ // *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 5. С. 510. (*Karaseva N.M., Amelin V.G., Tret'yakov A.V.* QUECHERS coupled to dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of aflatoxins В₁ and М₁ in dairy foods by HPLC // *J. Anal. Chem.* 2014. V. 69. № 5. С. 461.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934814030071>
17. *Afzali D., Ghanbarian M., Mostafavi A., Shamspur T., Ghaseminezhad S.* A novel method for high pre-concentration of ultra trace amounts of В₁, В₂, G₁ and G₂ aflatoxins in edible oils by dispersive liquid-liquid microextraction after immunoaffinity column clean-up // *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1247. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.051>
18. *Ballesteros-Gómez A., Rubio S., Pérez-Bendito D.* Potential of supramolecular solvents for the extraction of contaminants in liquid foods // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. № 3. P. 530.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.06.029>
19. *Feizy J., Es'haghi Z., Lakshmipathy R.* Aflatoxins' clean-up in food samples by graphene oxide-polyvinyl poly pyrrolidone — hollow fiber solid-phase microextraction // *Chromatographia*. 2020. V. 83. P. 385.
<https://doi.org/10.1007/s10337-019-03851-5>
20. *Gracia L.* Multiclass mycotoxin analysis in *Silybum marianum* by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using a procedure based on QuEChERS and dispersive liquid-liquid microextraction // *J. Chromatogr. A*. 2013. V. 1282. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.01.072>
21. *Salim S.A., Sukor R., Ismail M.N., Selamat J.* Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and LC-MS/MS analysis for multi-mycotoxin in rice bran: Method development, optimization and validation // *Toxins*. 2021. V. 13. № 4. P. 280.
<https://doi.org/10.3390/toxins13040280>
22. *Li X., Li H., Ma W., Guo Z., Li X., Li X., Zhang Q.* Determination of patulin in apple juice by single-drop liquid-liquid-liquid microextraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry // *Food Chem.* 2018. V. 257. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.077>
23. *Alsharif A.M.A., Choo Y.-M., Tan G.H., Abdulra'uf L.B.* Determination of mycotoxins using hollow fiber dispersive liquid-liquid-microextraction (HF-DLLME) prior to high-performance liquid chromatography — tandem mass spectrometry (HPLC — MS/MS) // *Anal. Lett.* 2019. V. 52. № 12. P. 1976.
<https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1587766>
24. *Амелин В.Г., Никешина Т.Б., Карасева Н.М.* Экспрессный способ определения афлатоксинов В₁, В₂, G₁, G₂ в зерне и кормах // *Российский ветеринарный журнал. Сельскохозяйственные животные*. 2013. № 3. С. 12.
25. *Quinto M., Spadaccino G., Palermo C., Centonze D.* Determination of aflatoxins in cereal flours by solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography and post-column photochemical derivatization-fluorescence detection // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. № 49. P. 8636.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.031>
26. *Федотов П.С., Малофеева Г.И., Савонина Е.Ю., Свищев Б.Я.* Твердофазная экстракция органических веществ: нетрадиционные методы и подходы // *Журн. аналит. химии*. 2019. Т. 74. № 3. С. 163. (*Fedotov P.S., Malofeeva 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. 163.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934819030043>
27. *Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В.* Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция органических соединений. Обзор обзоров // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 10. С. 867. (*Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V.* Dispersive liquid-liquid microextraction of organic compounds: An overview of reviews // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 10. P. 867.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934820100056>
28. *Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В.* Жидкостная экстракция органических соединений в каплю экстрагента. Обзор обзоров // *Журн. аналит. химии*. 2021. Т. 76. № 8. С. 675. (*Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V.* Liquid-liquid extraction of organic compounds into a single drop of the extractant: Overview of reviews // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. № 8. P. 907.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934821080049>
29. *Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Горбунова М.В., Толмачева В.В., Золотов Ю.А.* Гомогенная жидкостная микроэкстракция органических соединений // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 11. С. 963. (*Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Gorbunova M.V., Tolmacheva V.V., Zolotov Y.A.* Homogeneous

- liquid-liquid microextraction of organic compounds // *J. Anal. Chem.* 2020. Т. 75. № 11. С. 1371.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934820110052>
30. *Зайцев В.Н., Зуй М.* Твердофазное микроэкстракционное концентрирование // *Журн. аналит. химии.* 2014. Т. 69. № 8. С. 1.
<https://doi.org/10.7868/S0044450214080131>
 31. *Maham M., Kiarostami V., Waqif-Husain S., Karami-Osboo R., Mirabolfathy M.* Analysis of ochratoxin A in malt beverage samples using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with liquid chromatography-fluorescence detection // *Czech. J. Food Sci.* 2013. V. 31. № 5. P. 520.
<https://doi.org/10.17221/543/2012-CJFS>
 32. *Lai X., Ruan C., Liu R., Liu C.* Application of ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction for the analysis of ochratoxin A in rice wines // *Food Chem.* 2014. V. 161. P. 317. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.04.033>
 33. *Karami-Osboo R., Miri R., Javidnia K., Kobarfard F., AliAbadi M.H.S., Maham M.* A validated dispersive liquid-liquid microextraction method for extraction of ochratoxin A from raisin samples // *J. Food Sci. Technol.* 2013. V. 52. № 4. P. 2440.
<https://doi.org/10.1007/s13197-013-1215-4>
 34. *Antep H.M., Merdivan M.* Determination of ochratoxin A in grape wines after dispersive liquid-liquid microextraction using high performance thin layer and liquid chromatography-fluorescence detection // *Hacet-tepe J. Biol. Chem.* 2012. V. 40. № 2. P. 155.
 35. *Hamed A.M., Abdel-Hamid M., Gámiz-Gracia L., García-Campaña A.M., Arroyo-Manzanares N.* Determination of aflatoxins in plant-based milk and dairy products by dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection // *Anal. Lett.* 2018. V. 52. № 2. P. 363.
<https://doi.org/10.1080/00032719.2018.1467434>
 36. *Campone L., Piccinelli A.L., Celano R., Rastrelli L.* Application of dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of aflatoxins B₁, B₂, G₁ and G₂ in cereal products // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. № 42. P. 7648.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.028>
 37. *Амелин В.Г., Карасева Н.М., Третьяков А.В.* Сочетание метода QUECHERS с дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией и получением производных при определении микотоксинов в зерне и комбикормах газожидкостной хроматографией с детектором по захвату электронов // *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68. № 6. С. 612. (*Amelin V.G., Karaseva N.M., Tret'yakov A.V.* Combination of the QUECHERS method with dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization in the determination of mycotoxins in grain and mixed feed by gas-liquid chromatography with an electron-capture detector // *J. Anal. Chem.* 2013. V. 68. № 6. P. 552–557.)
<https://doi.org/10.7868/S0044450213060029>
 38. *Pallarés N., Font G., Mañes J., Ferrer E.* Multimycotoxin LC-MS/MS analysis in tea beverages after dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) // *J. Agric. Food Chem.* 2017. V. 65. № 47. P. 10282.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b03507>
 39. *Bozkurt S.S., Işık G.* Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration of zearalenone and its determination in beer and cereal samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2015. V. 38. № 17. P. 1601.
<https://doi.org/10.1080/10826076.2015.1079721>
 40. *Pochivalov A., Pavlova K., Garmonov S., Bulatov A.* Behaviour of deep eutectic solvent based on terpenoid and long-chain alcohol during dispersive liquid-liquid microextraction: Determination of zearalenone in cereal samples // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 366. Article 120231.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120231>
 41. *Simão V., Merib J., Dias A.N., Carasek E.* Novel analytical procedure using a combination of hollow fiber supported liquid membrane and dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of aflatoxins in soybean juice by high performance liquid chromatography – Fluorescence detector // *Food Chem.* 2016. V. 196. P. 292.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.018>
 42. *Zhou J., Xu J.-J., Huang B.-F., Cai Z.-X., Ren Y.-P.* High-performance liquid chromatographic determination of multi-mycotoxin in cereals and bean foodstuffs using interference-removal solid-phase extraction combined with optimized dispersive liquid-liquid microextraction // *J. Sep. Sci.* 2017. V. 40. № 10. P. 2141.
<https://doi.org/10.1002/jssc.201601326>
 43. *Sebastià A., Calleja-Gómez M., Pallarés N., Barba F.J., Berrada H., Ferrer E.* Impact of combined processes involving ultrasound and pulsed electric fields on ENNs, and OTA mitigation of an orange juice-milk based beverage // *Foods.* 2023. V. 12. № 8. P. 1582.
<https://doi.org/10.3390/foods12081582>
 44. *Zhao Z., Yang X., Zhao X., Bai B., Yao C., Liu N., Zhou C.* Vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the analysis of major *Aspergillus* and *Penicillium* mycotoxins in rice wine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Food Control.* 2017. V. 73. P. 862.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.09.035>
 45. *Bochetto A., Merino N., Kaplan M., Guiñez M., Cerutti S.* Design of a combined microextraction and back-extraction technique for the analysis of mycotoxins in amaranth seeds // *J. Food Compos. Anal.* 2021. V. 98. Article 103818.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.103818>
 46. *Antep H.M., Merdivan M.* Development of new dispersive liquid-liquid microextraction technique for the identification of zearalenone in beer // *Anal. Methods.* 2012. V. 4. № 12. P. 4129.
<https://doi.org/10.1039/C2AY25665G>

47. *Rempelaki I.E., Sakkas V.A., Albanis T.A.* The development of a sensitive and rapid liquid-phase microextraction method followed by liquid chromatography mass spectrometry for the determination of zearalenone residues in beer samples // *Anal. Methods*. 2015. V. 7. № 4. P. 1446. <https://doi.org/10.1039/C4AY01754D>
48. *D’Orazio G., Asensio-Ramos M., Hernández-Borges J., Rodríguez-Delgado M.Á., Fanali S.* Evaluation of the combination of a dispersive liquid-liquid microextraction method with micellar electrokinetic chromatography coupled to mass spectrometry for the determination of estrogenic compounds in milk and yogurt // *Electrophoresis*. 2015. V. 36. № 4. P. 615. <https://doi.org/10.1002/elps.201400452>
49. *Li S., Li Y., Wang Y., Zhou W., Gao H., Zhang, S.* Water-based slow injection ultrasound-assisted emulsification microextraction for the determination of deoxynivalenol and de-epoxy-deoxynivalenol in maize and pork samples // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. V. 405. № 12. P. 4307. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-6792-6>
50. *Плетнев И.В., Смирнова С.В., Шаров А.В., Золотов Ю.А.* Экстракционные растворители нового поколения: от ионных жидкостей и двухфазных водных систем // *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 9. С. 1109. (*Pletnev I.V., Smirnova S.V., Sharov A.V., Zolotov Yu.A.* New generation extraction solvents: From ionic liquids and aqueous biphasic systems to deep eutectic solvents // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 9. P. 1109.) <https://doi.org/10.1070/RCR5007>
51. *Плетнев И.В., Смирнова С.В., Шведене Н.В.* Новые направления применения ионных жидкостей в аналитической химии. 1. Жидкостная экстракция // *Журн. аналит. химии*. 2019. Т. 74. № 7. С. 483. (*Pletnev I.V., Smirnova S.V., Shvedene N.V.* New directions in using ionic liquids in analytical chemistry. 1: Liquid-liquid extraction // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. № 7. P. 625.) <https://doi.org/10.1134/S1061934819070062>
52. *Смирнова С.В., Плетнев И.В.* Новые ионные жидкости для экстракционного концентрирования // *Журн.налит. химии*. 2019. Т. 74. № 1. С. 3. (*Smirnova S.V., Pletnev I.V.* New ionic liquids for extraction preconcentration // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. № 1.) <https://doi.org/10.1134/S106193481901009X>
53. *Бессонова Е.А., Деев В.А., Карцова Л.А.* Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция пестицидов с применением в качестве экстрагентов ионных жидкостей // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 8. С. 692. (*Bessonova E.A., Deev V.A., Kartsova L.A.* Dispersive liquid-liquid microextraction of pesticides using ionic liquids as extractants // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 8. P. 991.) <https://doi.org/10.1134/S1061934820080043>
54. *Wang L., Luan C., Chen F., Wang R., Shao L.* Determination of zearalenone in maize products by vortex-assisted ionic-liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction with high-performance liquid chromatography // *J. Sep. Sci.* 2015. V. 38. № 12. P. 2126. <https://doi.org/10.1002/jssc.201500184>
55. *Arroyo-Manzanares N., García-Campaña A.M., Gámiz-Gracia L.* Comparison of different sample treatments for the analysis of ochratoxin A in wine by capillary HPLC with laser-induced fluorescence detection // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 401. № 9. P. 2987. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5387-3>
56. *Gholizadeh S., Mirzaei H., Khandaghi J., Reza Afshar Mogaddam M., Javadi A.* Ultrasound-assisted solvent extraction combined with magnetic ionic liquid based-dispersive liquid-liquid microextraction for the extraction of mycotoxins from tea samples // *J. Food Compos. Anal.* 2022. V. 114. Article 104831. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104831>
57. *Джавахян М.А., Прожогина Ю.Э.* Глубокие эвтектические растворители: история, свойства и перспективы // *Хим.-фарм. журн.* 2023. Т. 57. № 2. С. 41. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2023-57-2-41-45>
58. *Милевский Н.А., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.* Экстракционное разделение пары Co/Ni глубоким эвтектическим растворителем Aliquat 336/тимол // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. Т. 56. № 1. С. 48. (*Milevsky N.A., Zinovieva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A.* Extractive separation of Co/Ni pair with the deep eutectic solvent Aliquat 336/timol // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 1. С. 45.) <https://doi.org/10.1134/S0040579522010080>
59. *Shishov A. Yu., Markova U.O., Nizov E.R., Melesova M.A., Meshcheva D.A., Krekhova F.M., Bulatov A.V.* Ultrasound assistant deep-eutectic-solvent-based liquid-liquid microextraction for the determination of transesterification catalyst in biodiesel samples // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. V. 57. P. 104. <https://doi.org/10.1134/S004057952301013X>
60. *Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., Bulatov A.* Deep eutectic solvents are not only effective extractants // *Trends Anal. Chem.* 2020. Article 115956. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115956>
61. *Rezaeefar A., Nemati M., Farajzadeh M.A., Reza Afshar Mogaddam M., Lotfipour F.* Application of new N- and S- doped amorphous carbon in D- μ SPE and its combination with deep eutectic solvent-based DLLME for the extraction of some mycotoxins from soymilk // *Microchem. J.* 2022. V. 173. Article 107039. <https://doi.org/10.1039/D1AY01057C>
62. *Lesan S., Mirzaei H., Khandaghi J., Reza Afshar Mogaddam M., Javadi A.* Development of deep eutectic solvent based pressurized liquid extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction; application in extraction of aflatoxins from rice samples before HPLC-FLD // *Microchem. J.* 2023. V. 190. Article 108554. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108554>
63. *Mobin M., Mohammad R.A.M., Mir A.F., Mahboob N., Farzaneh L.* Combination of solvent extraction with

- deep eutectic solvent based dispersive liquid–liquid microextraction for the analysis of aflatoxin M₁ in cheese samples using response surface methodology optimization // *J. Sep. Sci.* 2021. V. 44. № 7. P. 1501. <https://doi.org/10.1002/jssc.202001183>
64. *Badali A., Javadi A., Reza Afshar Mogaddam M., Moshak Z.* Dispersive solid phase extraction–dispersive liquid–liquid microextraction of mycotoxins from milk samples and investigating their decontamination using microwave irradiations // *Microchem. J.* 2023. V. 190. Article 108645. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108645>
 65. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* Анионные поверхностно-активные вещества в экстракции // *Вестник Пермского университета. Серия: Химия.* 2015. Т. 1. № 17. С. 30.
 66. *Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Штыкова Л.С.* Мицеллы и микроэмульсии в разделении и концентрировании // *Журн. аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 7. С. 732.
 67. *Доронин С.Ю., Чернова Р.К.* Мицеллярная экстракция поверхностно-активными веществами — как способ концентрирования органических соединений // *Буллеровские сообщения.* 2014. Т. 40. № 12. С. 94.
 68. *Antep H.M., Merdivan M., Eylul D.* Cloud point extraction and determination of cyclopiazonic acid and tenuazonic acid in tomato juice // *Hacetatepe J. Biol. Chem.* 2014. V. 42. № 3. P. 387.
 69. *Yv J., Yang Y.* Determination of aflatoxin B₁ and B₂ in peanut and peanut oil using cloud point extraction followed by ultra-high-performance liquid chromatography // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2013. V. 36. № 10. P. 1421. <https://doi.org/10.1080/10826076.2012.691441>
 70. *García-Fonseca S., Ballesteros-Gómez A., Rubio S., Pérez-Bendito D.* Supramolecular solvent-based microextraction of ochratoxin A in raw wheat prior to liquid chromatography–fluorescence determination // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. № 16. P. 2376. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.085>
 71. *García-Fonseca S., Ballesteros-Gómez A., Rubio S., Pérez-Bendito D.* Coacervative extraction of Ochratoxin A in wines prior to liquid chromatography/fluorescence determination // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 617. № 1–2. P. 3. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.11.002>
 72. *García-Fonseca S., Ballesteros-Gómez A., Rubio S.* Restricted access supramolecular solvents for sample treatment in enzyme-linked immuno-sorbent assay of mycotoxins in food // *Anal. Chim. Acta.* 2016. V. 935. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.06.042>
 73. *García-Fonseca S., Rubio S.* Restricted access supramolecular solvents for removal of matrix-induced ionization effects in mass spectrometry: Application to the determination of Fusarium toxins in cereals // *Talanta.* 2016. V. 148. P. 370. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.014>
 74. *Caballero-Casero N., García-Fonseca S., Rubio S.* Vesicular aggregate-based solventless microextraction of Ochratoxin A in dried vine fruits prior to liquid chromatography and fluorescence detection // *Talanta.* 2012. V. 89. P. 377. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.046>
 75. *Caballero-Casero N., García-Fonseca S., Rubio S.* Restricted access supramolecular solvents for the simultaneous extraction and cleanup of ochratoxin A in spices subjected to EU regulation // *Food Control.* 2018. V. 88. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.01.003>
 76. *Tang S., Qi T., Ansah P.D., Fouemina N.J.C., Shen W., Basheer C., Lee H.K.* Single-drop microextraction // *Trends Anal. Chem.* 2018. V. 108. P. 306. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.016>
 77. *Romero-González R., Frenich A.G., Vidal J.L.M., Aguilera-Luiz M.M.* Determination of ochratoxin A and T-2 toxin in alcoholic beverages by hollow fiber liquid phase microextraction and ultra high-pressure liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry // *Talanta.* 2010. V. 82. № 1. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.016>
 78. *Huang S., Hu D., Wang Y., Zhu F., Jiang R., Ouyang G.* Automated hollow-fiber liquid-phase microextraction coupled with liquid chromatography/tandem mass spectrometry for the analysis of aflatoxin M₁ in milk // *J. Chromatogr. A.* 2015. V. 1416. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.09.012>
 79. *Carasek E., Merib J.* Membrane-based microextraction techniques in analytical chemistry: A review // *Anal. Chim. Acta.* 2015. V. 880. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.049>
 80. *Темердашев З.А., Мусорина Т.Н., Червонная Т.А., Арутюнян Ж.В.* Возможности и ограничения методов твердофазной и жидкостной экстракции при определении полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды // *Журн. аналит. химии.* 2021. Т. 76. № 12. С. 1059. (Temerdashev Z.A., Musorina T.N., Chervonnaya T.A., Arutyunyan Z.V. Possibilities and limitations of solid-phase and liquid extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. № 12. P. 1357.) <https://doi.org/10.1134/S1061934821120133>
 81. *Tzanetou E.N., Kasiotis K.M.* A mini review on solid phase micro-extraction applications in mass spectrometry detection of toxins // *World J. Anal. Chem.* 2013. V. 1. № 1. P. 14. <https://doi.org/10.12691/wjac-1-1-3>
 82. *Zhang X., Cudjoe E., Vuckovic D., Pawliszyn J.* Direct monitoring of ochratoxin A in cheese with solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography–tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216. № 44. P. 7505. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.03.009>
 83. *Aresta A., Palmisano F., Vatinno R., Zambonin C.G.* Ochratoxin A determination in beer by solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography with fluorescence detection: A fast and sensitive method for assessment of noncompliance to legal limits // *J. Agric.*

- Food Chem. 2006. V. 54. № 5. P. 1594.
<https://doi.org/10.1021/jf052666o>
84. *Aresta A., Vatinno R., Palmisano F., Zambonin, C.G.* Determination of Ochratoxin A in wine at sub ng/mL levels by solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography with fluorescence detection // *J. Chromatogr. A*. 2006. V. 1115. № 1—2. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.02.092>
85. *Zambonin C., Monaci L., Aresta A.* Determination of cyclopiazonic acid in cheese samples using solid-phase microextraction and high performance liquid chromatography // *Food Chem*. 2001. V. 75. № 2. P. 249.
[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00218-7](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00218-7)
86. *Zambonin C.G., Monaci L., Aresta A.* Solid-phase microextraction-high performance liquid chromatography and diode array detection for the determination of mycophenolic acid in cheese // *Food Chem*. 2002. V. 78. № 2. P. 249.
[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00108-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00108-5)
87. *Aresta A., Cioffi N., Palmisano F., Zambonin C.G.* Simultaneous determination of ochratoxin A and cyclopiazonic, mycophenolic, and tenuazonic acids in cornflakes by solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography // *J. Agric. Food Chem*. 2003. V. 51. № 18. P. 5232.
<https://doi.org/10.1021/jf034385r>
88. *Díaz-Bao M., Regal P., Barreiro R., Fente C.A., Cepeda A.A* facile method for the fabrication of magnetic molecularly imprinted stir-bars: A practical example with aflatoxins in baby foods // *J. Chromatogr. A*. 2016. V. 1471. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.10.022>
89. *Постнов В.Н., Родинков О.В., Москвин Л.Н., Новиков А.Г., Бугайченко А.С., Крохина О.А.* От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 2. С. 115. (*Postnov V.N., Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Novikov A.G., Bugaichenko A.S., Krokhina O.A.* From carbon nanostructures to high-performance sorbents for chromatographic separation and preconcentration // *Russ. Chem. Rev*. 2016. V. 85. № 2. P. 115.)
<https://doi.org/10.1070/RCR4551>
90. *Ghorbani M., Aghamohammadhassan M., Chamsaz M., Akhlaghi H., Pedramrad T.* Dispersive solid phase microextraction // *Trends Anal. Chem*. 2019. V. 118. P. 793.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.07.012>
91. *Amde M., Temsgen A., Dechassa N.* Ionic liquid functionalized zinc oxide nanorods for solid-phase microextraction of aflatoxins in food products // *J. Food Compos. Anal*. 2020. V. 91. Article 103528.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103528>
92. *Rezaeefar A., Nemati M., Farajzadeh M.A., Reza Afshar Mogaddam M., Lotfipour F.* Development of N and S doped carbon sorbent-based dispersive micro solid phase extraction method combined with dispersive liquid-liquid microextraction for selected mycotoxins from soymilk samples // *Microchem. J*. 2022. V. 173. Article 107039.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107039>
93. *Толмачева В.В., Аняри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г.* Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений // *Журн. аналит. химии*. 2016. Т. 71. № 4. С. 339. (*Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G.* Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of organic compounds // *J. Anal. Chem*. 2016. Т. 71. № 4. С. 321.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934816040079>
94. *Zhang Y., Liu D., Peng J., Cui Y., Shi Y., He H.* Magnetic hyperbranched molecularly imprinted polymers for selective enrichment and determination of zearalenone in wheat proceeded by HPLC-DAD analysis // *Talanta*. 2019. V. 209. Article 120555.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120555>
95. *Jie Wang J., Huang O., Guo W., Guo D., Han Z., Nie D.* Fe₃O₄@COF(TAPT-DHTA) nanocomposites as magnetic solid-phase extraction adsorbents for simultaneous determination of 9 mycotoxins in fruits by UHPLC-MS/MS // *Toxins*. 2023. V. 15. № 2. С. 117.
<https://doi.org/10.3390/toxins15020117>
96. *García-Nicolás M., Arroyo-Manzanares N., Viñas P.* Dispersive magnetic solid-phase extraction as a novel sample treatment for the determination of the main aflatoxins in paprika // *Toxins*. 2023. V. 15. № 2. P. 160.
<https://doi.org/10.3390/toxins15020160>
97. *Kholová A., Lhotská I., Erben J., Chvojka J., Švec F., Solich P., Šatínský D.* Comparison of nanofibers, microfibers, nano/microfiber graphene doped composites, molecularly imprinted polymers, and restricted access materials for on-line extraction and chromatographic determination of citrinin, zearalenone, and ochratoxin A in plant-based milk beverages // *Microchem. J*. 2023. V. 191. Article 108937.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108937>
98. *Kataoka H., Itano M., Ishizaki A., Saito K.* Determination of patulin in fruit juice and dried fruit samples by in-tube solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. № 18. P. 3746.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.03.017>
99. *Saito K., Ikeuchi R., Kataoka H.* Determination of ochratoxins in nuts and grain samples by in-tube solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1220. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.11.008>
100. *Wu F., Xu C., Jiang N., Wang J., Ding C.-F.* Poly (methacrylic acid-co-diethenyl-benzene) monolithic microextraction column and its application to simultaneous enrichment and analysis of mycotoxins // *Talanta*. 2018. V. 178. P. 1.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.030>

In commemoration of the 300th anniversary of the St. Petersburg State University

MICROEXTRACTION ISOLATION AND CONCENTRATION OF MYCOTOXINS FOR THEIR DETERMINATION IN FOOD PRODUCTS

A. S. Pochivalov^{a,*}, K. V. Pavlova^a, A. V. Bulatov^a

^a St. Petersburg State University, Institute of Chemistry 198504 St. Petersburg, Russia

**e-mail: alexpochival@bk.ru, a.pochivalov@spbu.ru*

Abstract. Mycotoxins are among the most dangerous natural contaminants of food products. The review discusses the principles of microextraction methods (liquid-liquid and solid-phase microextraction) used for the isolation and concentration of mycotoxins from food products for their subsequent determination by various physico-chemical methods of analysis. The capabilities and limitations of the discussed methods, as well as examples of their practical application, are described.

Keywords: *microextraction, mycotoxins, food products.*

УДК 543.544

ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

© 2024 г. Д. И. Панюкова^{а, *}, Е. Ю. Савонина^а, К. Осипов^б, Т. А. Марютина^а

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

ул. Косыгина, 19, Москва, 119991, Россия

^б *ООО “Страта Солюшенс”*

Институтский переулок, 9, Долгопрудный, Московская обл., 141700, Россия

** E-mail: daria.paniukova@gmail.com*

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г.

Принята к публикации 04.08.2023 г.

Определение группового углеводородного состава (насыщенные и ароматические углеводороды, смолы, асфальтены) нефтяных дисперсных систем проводят преимущественно с использованием хроматографических методов анализа: жидкостной адсорбционной хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Специфика стандартных методик, разработанных для анализа нефтяного сырья и нефтепродуктов тем или иным методом, зачастую является причиной несопоставимости результатов как по номенклатуре выделяемых углеводородных групп, так и по определяемым значениям концентраций. В настоящем обзоре приведена сравнительная оценка хроматографических методов анализа группового углеводородного состава нефтяного сырья и нефтепродуктов, их особенности, преимущества и недостатки. Описаны основные варианты модификации стандартных методик, направленные на достижение корреляции между получаемыми разными методами анализа результатами.

Ключевые слова: групповой углеводородный состав, жидкостная адсорбционная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, тонкослойная хроматография с пламенно-ионизационным детектированием, стандартная методика, модификация.

DOI: 10.31857/S0044450224040022, EDN: vlhevy

Нефтяное сырье и нефтепродукты представляют собой сложную многокомпонентную нефтяную дисперсную систему (НДС). Первичное представление о НДС складывается на основе изучения ее физических свойств. Для выбора оптимального процесса переработки нефтяного сырья необходимо знать его состав, определение которого требует применения широкого набора физико-химических методов [1–3].

Традиционно при анализе НДС рассматривают ее элементный, фракционный и групповой углеводородный (УВ) составы. Различные типы НДС имеют схожий и ограниченный узким диапазоном содержаний макроэлементный состав [4]. Основную часть НДС составляют углерод (82.5–87.0 мас. %) и водород (11.5–14.5 мас. %). Остальная ее часть приходится на гетероатомы (сера, азот и кислород), их

суммарное содержание редко превышает 10 мас. %. Кроме названных выше элементов, в составе НДС в незначительных количествах присутствуют микроэлементы (металлы и неметаллы), состав которых отличается для различного нефтяного сырья [1, 3, 5].

Фракционный состав представляет собой распределение УВ-фракций по температурным пределам начала и конца кипения. При этом результаты определения фракционного состава не позволяют оценить химическую природу НДС с целью выявления возможного способа ее переработки.

В классическом варианте под групповым УВ-составом понимают разделение НДС на четыре группы соединений (так называемые SARA-группы): насыщенные УВ (англ. saturates), ароматические УВ (англ. aromatics), смолы (англ. resins) и асфальтены (англ. asphaltenes). Насыщенные УВ

представляют собой алифатические неполярные соединения, такие как разветвленные и нормальные алканы (н-алканы), циклоалканы. Ароматические УВ характеризуются низкой полярностью и включают соединения, содержащие одно и более ароматических/тиофеновых колец. Смолы и асфальтены состоят из полициклических ароматических фрагментов, окруженных алкильными заместителями [1, 3, 4, 6–11]. Из всех представленных групп самое сложное строение присуще асфальтенам, отличительной особенностью которых является нерастворимость в низкомолекулярных н-алканах и, напротив, растворимость в моноароматических УВ [11, 12]. Химическое поведение большинства типов НДС зависит от содержаний входящих в их состав УВ-групп. В связи с этим результаты определения группового УВ-состава имеют особую практическую значимость [7–10, 13, 14]. Они могут предоставить важную информацию о совместимости и устойчивости НДС при смешении, склонности к коксообразованию, о сохранении стабильности, а также корреляции с физическими свойствами и т.д. [4, 6, 11, 14, 15–17].

Как правило, групповой УВ-состав определяют с помощью абсолютных и относительных хроматографических методов анализа. К первой группе методов относят жидкостную адсорбционную хроматографию (метод ЖАХ) и сольвентную экстракцию, ко второй – высокоэффективную жидкостную хроматографию (метод ВЭЖХ), тонкослойную хроматографию с пламенно-ионизационным детектированием (метод ТСХ-ПИД) и сверхкритическую флюидную хроматографию [1, 3, 4, 6–10, 13–21]. При этом наиболее востребованными являются методики определения группового УВ-состава методами ЖАХ (методики ЖАХ), ВЭЖХ (методики ВЭЖХ), ТСХ-ПИД (методики ТСХ-ПИД).

На основе перечисленных выше методов анализа разработаны стандартные методики, каждая из которых имеет свою специфику, связанную: 1) с природой анализируемого образца (нефтяное сырье с различным содержанием летучих УВ/асфальтенов, нефтепродукты); 2) с особенностями применяемого метода анализа; 3) с условиями проведения анализа (используемые элюенты, сорбенты и пр.); 4) с конструктивными особенностями блока хроматографического разделения [22–38].

В зависимости от выбранного метода анализа НДС и применения соответствующей стандартной методики определяют различные УВ-группы, которые могут отличаться по составу как друг от друга, так и от SARA-групп. Это может быть причиной несопоставимости получаемых результатов,

что побуждает исследователей модифицировать стандартные методики [4, 6, 8–10, 13, 14, 18, 20, 21, 39–45].

Настоящий обзор посвящен рассмотрению основных хроматографических методов определения группового УВ-состава НДС (методы ЖАХ, ВЭЖХ, ТСХ-ПИД) и соответствующих им стандартных методик с целью выявления их особенностей, преимуществ и недостатков. Дополнительно описаны варианты предложенных модификаций стандартных методик, направленных на достижение корреляции между получаемыми разными методами анализа результатами.

ОСНОВНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Метод жидкостной адсорбционной хроматографии является препаративным методом определения группового УВ-состава. Метод разработан в 1970-х годах для анализа нефтяных битумов и тяжелых нефтяных дистиллятов [46, 47] и стал в то время поистине революционным. Суть метода ЖАХ заключается в предварительном разделении НДС на мальтены и асфальтены с последующим разделением мальтеновой части. Мальтены разделяют на УВ-группы и выделяют в зависимости от растворимости и полярности [1–4, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 18, 20].

Процедура проведения анализа данным методом весьма трудоемка. Выделение асфальтенов из НДС обычно осуществляют путем их осаждения избытком низкомолекулярных н-алканов (далее – деасфальтизация) – н-пентана, н-гексана или н-гептана – при многочасовом кипячении. Осаждение происходит из-за несоответствия размера и типа молекул асфальтенов и осадителя. После удаления осадителя мальтены разделяют на УВ-группы с помощью растворителей (элюентов) на хроматографической колонке в порядке увеличения полярности соединений: насыщенные УВ, ароматические УВ и полярные соединения. Границы разделения в хроматографической колонке, как правило, оценивают визуально с помощью рефрактометра или источника ультрафиолетового (УФ) излучения. Массовую долю выделенных групп УВ определяют гравиметрически. Таким образом, метод ЖАХ является абсолютным и не теряет актуальности до сих пор.

Метод характеризуется рядом достоинств и недостатков [4, 6, 7, 9, 10, 13, 15, 16, 19, 39]. К безусловным достоинствам метода можно отнести

недеструктивный характер, возможность приготовления градуировочных образцов для других хроматографических методов, простоту аппаратного оформления.

Основными недостатками являются: высокие затраты времени, большой расход образца, материалов и реактивов, необходимость подготовки образца к анализу (улавливание летучих соединений и/или деасфальтизация), трудности автоматизации процесса (например, подключение системы ввода элюентов и/или детектора), низкая воспроизводимость результатов.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. Недостатки метода ЖАХ подтолкнули исследователей к поиску новых методологических подходов к определению группового УВ-состава НДС. Первоочередной задачей был выбор инструментального метода, обладающего высокими показателями производительности, чувствительности и точности. Метод ВЭЖХ удовлетворял этим требованиям [48–50] и стал активно применяться для анализа НДС с широким диапазоном температур кипения. Дополнительно он позволил дифференцировать ароматические соединения по числу ароматических колец на моно-, би-, три- и полиароматические [3, 6–8, 15, 16, 18, 27–29, 31–33, 35–38, 41].

Процедура определения группового УВ-состава НДС методом ВЭЖХ аналогична описанной выше для метода ЖАХ, но менее трудоемка. На первой стадии проводят деасфальтизацию образца, которая осуществляется путем его кратковременного периодического встряхивания с осадителем без кипячения. В качестве осадителя асфальтенов, как правило, используют n-гексан. На второй стадии полученный раствор мальтенов вводят в хроматограф для определения трех групп УВ: насыщенные УВ, ароматические УВ и полярные соединения.

В классическом варианте нормально-фазовой хроматографии в качестве полярной неподвижной фазы применяют связанный с амино-, циано- или диольными группами силикагель [7, 8, 10, 18, 41, 50], а в качестве неполярной подвижной фазы – единственный растворитель, он же осадитель на стадии деасфальтизации. При этом в ходе анализа направление элюирования изменяется с прямого на обратное. Сигнал, получаемый от насыщенных УВ, регистрируют при прямом элюировании, а сигнал от ароматических УВ – при обратном. Полярные соединения в обоих режимах удерживаются в колонке. Их содержание в образце определяют расчетным путем [48]. Для удаления полярных

соединений с целью регенерации колонки ее промывают дихлорметаном.

Использование нескольких неподвижных фаз различной полярности обеспечивает возможность элюирования полярных соединений с получением регистрируемого сигнала [6, 8, 10, 41, 43, 50]. Детектирование насыщенных соединений осуществляется преимущественно с использованием рефрактометра. При относительной универсальности данного детектора его чувствительность ограничена [7]. Напротив, высокой чувствительностью, но только не по отношению к флуоресцирующим ароматическим УВ и полярным соединениям, обладает спектроскопический УФ-детектор. При этом УФ-детектор дает большую вариативность откликов, т.е. не обеспечивает однозначной корреляции между регистрируемым сигналом и содержанием определенной группы [7, 41]. Сочетание двух детекторов нивелирует недостатки каждого из них и способствует повышению качества определения групп УВ. Насыщенные УВ регистрируют с помощью рефрактометра, а ароматические и полярные соединения – УФ-детектора [3, 6, 8, 15, 16, 41]. Как любой относительный метод, метод ВЭЖХ требует установления градуировочной зависимости. С этой целью применяют градуировочные образцы, приготовленные из индивидуальных УВ или групп УВ, выделенных методом ЖАХ из образцов нефти известного состава [8, 15, 16, 48, 50].

Метод ВЭЖХ обладает неоспоримыми преимуществами по сравнению с методом ЖАХ. Он характеризуется низкими затратами времени, малым расходом образца, материалов и реактивов, возможностью анализа низкокипящих образцов, совместимостью с различными детекторами, возможностью определения подгрупп ароматических УВ (моно-, би-, три-, полиароматические), более высокой воспроизводимостью.

При этом метод не лишен недостатков [7, 8, 15, 16]. К ним следует отнести невозможность анализа асфальтеновсодержащей НДС вследствие необратимой сорбции асфальтенов на неподвижной фазе колонки [6, 7, 8, 10, 15, 16, 27–33, 35–38, 48], необходимость установления градуировочной зависимости [18, 27–33, 35–38, 41, 48, 50], сложность аппаратного оформления (в том числе отсутствие универсального способа детектирования УВ-групп [1, 18, 41]).

Использование метода ВЭЖХ для определения группового УВ-состава стало научным прорывом. Метод неуклонно развивается в направлении модернизации блоков хроматографического

разделения, предусматривающих подбор новых неподвижных фаз и совершенствование систем ВЭЖХ-колонок. Согласно многочисленным исследованиям, он является потенциально лучшим аналитическим методом определения группового состава нефтепродуктов [41]. По данным авторов работы [20], метод ВЭЖХ превзошел метод ЖАХ по широте применения.

Метод тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. В ходе развития планарной хроматографии на рубеже 1960–1970-х годов была предложена схема разделения и определения компонентов сложных органических матриц на поверхности тонких цилиндрических стержней (кварцевых или стеклокерамических) с последующим пламенно-ионизационным детектированием [7, 13, 17, 21, 51, 52]. Цилиндрическая форма стержней позволяла избегать краевых эффектов, нарушающих движение фронта растворителя, а их небольшие размеры требовали меньших расходов образца, материалов и реактивов [51, 53, 54]. Пламенно-ионизационный детектор выгодно отличался универсальностью, высокой чувствительностью, широким линейным динамическим диапазоном. Это положило начало разработке известной и единственной коммерчески доступной на сегодняшний день полуавтоматизированной системы тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием – Iatroscaп, которая включает блок хроматографического разделения (кварцевые стержни, держатель кварцевых стержней, емкости для растворителей), ультрафиолетовую лампу-панель для фиксирования высоты фронта растворителя, пламенно-ионизационный детектор, блок сбора данных, автоматический дозатор для нанесения образца (опционально). Данная система имеет колоссальный потенциал применения в различных областях науки, промышленности, медицины и, в том числе, заняла особое место среди основных методов определения группового УВ-состава НДС [4, 7, 8, 10, 13–17, 20, 21, 51–55].

Основой метода ТСХ-ПИД с использованием системы Iatroscaп является хроматографическое разделение УВ на поверхности кварцевых стержней Chromarod на четыре группы. Стержни Chromarod покрыты по всей длине тонким однородным пористым слоем смеси легкоплавкого стекла и сорбента (силикагеля или оксида алюминия). Малый разброс частиц неподвижной фазы по размеру обеспечивает высокую разрешающую способность системы [17, 53]. Разделение групп УВ происходит поэтапно в восходящем потоке подвижной фазы

при смене растворителя в порядке увеличения его полярности [55]. На каждом этапе выдерживание кварцевых стержней с нанесенным на них образцом осуществляется до различной высоты продвижения фронта растворителя. Вследствие того, что хроматографическое разделение выполняется вручную, метод ТСХ-ПИД по простоте процедуры исполнения уступает методу ВЭЖХ.

Детектирование происходит за счет сжигания и ионизации разделенных в пространстве групп УВ при прохождении кварцевых стержней через поток водородного пламени горелки ПИД. Генерируемые при этом ионы разного заряда создают токи между горелкой и детектором. Регистрируемые ионные токи прямо пропорциональны содержанию групп УВ в образце [7, 14, 17, 51–53, 55].

По сравнению с методом ЖАХ метод ТСХ-ПИД обладает следующими преимуществами: низкими затратами времени; малым расходом образца, материалов и реактивов; возможностью многократного использования неподвижной фазы; наличием автоматической стадии детектирования, более высокой воспроизводимостью.

Метод ТСХ-ПИД превосходит метод ВЭЖХ более высокой производительностью [13, 17, 52, 54], возможностью анализа асфальтенсодержащей НДС [4, 7, 8, 10, 13–17, 21, 54–56], отсутствием процедуры установления градуировочной зависимости.

К недостаткам метода можно отнести невозможность анализа низкокипящих образцов, трудности в разделении смол и асфальтенов, деструктивный характер метода, сложность аппаратного оформления. Указанные выше как преимущества возможность анализа асфальтенсодержащей НДС и отсутствие процедуры установления градуировочной зависимости могут быть отнесены и к минусам данного метода.

Отсутствие предварительной стадии деасфальтизации нефтяного образца приводит к перераспределению наиболее полярных групп соединений (смол и асфальтенов) при его хроматографическом разделении, в результате чего метод ТСХ-ПИД не обеспечивает разделение соединений на классические SARA-группы.

Часто на практике для каждой группы УВ действительно используют единый градуировочный коэффициент, равный единице. Из-за этого получаемые результаты носят оценочный характер, что подтверждается исследованиями [7, 8, 10, 11, 13, 15–17, 20, 51, 53, 55]. Попытки установления градуировочной зависимости осложняются отсутствием коммерчески доступных универсальных

градуировочных образцов. На сегодняшний день каждый исследователь для анализа конкретной НДС самостоятельно готовит градуировочные образцы из индивидуальных соединений или выделенных с помощью метода ЖАХ УВ-групп.

Метод ТСХ-ПИД пользуется популярностью в нефтехимической отрасли для проведения рутинных исследований [51, 52].

Сравнение характеристик основных хроматографических методов представлено в табл. 1. Показано, что, несмотря на низкие эксплуатационные затраты, метод ЖАХ отличается высокими затратами времени, а также большим расходом образца, материалов и реактивов. Как правило, для определения группового УВ-состава НДС методом ЖАХ требуется несколько рабочих дней, десятки граммов образца, сотни граммов неподвижной фазы, несколько литров растворителей. Однако провести анализ НДС с применением инструментальных методов можно в течение нескольких часов с использованием менее одного грамма образца, десятков граммов неподвижной фазы и не более одного литра растворителей. Следует отметить, что для метода ТСХ-ПИД перечисленные затраты минимальны. Высокие эксплуатационные затраты инструментальных методов связаны с высокой стоимостью используемого оборудования.

Трудоемкость метода ЖАХ объясняется тем, что каждая стадия анализа (предварительное улавливание летучих соединений и/или деасфальтизация, разделение мальгенов на УВ-группы с помощью растворителей, гравиметрическое определение массовой доли выделенных групп) выполняется вручную. В данном методе автоматизации подлежат лишь дозирование образца и растворителей, а также детектирование. Определение группового УВ-состава методом ВЭЖХ подразумевает минимальное участие оператора. В методе ТСХ-ПИД не автоматизирована только стадия хроматографического разделения.

С помощью всех рассматриваемых методов можно анализировать асфальтенсодержащие НДС. При этом в методах ЖАХ и ВЭЖХ необходимо проводить предварительную деасфальтизацию образцов. Метод ВЭЖХ является единственным методом, позволяющим анализировать легколетучие образцы.

Учитывая, что вклад случайной погрешности в результат анализа зависит от количества манипуляций (стадий), проводимых оператором во время анализа, самая высокая воспроизводимость результатов должна быть характерна для

инструментального метода ВЭЖХ, а самая низкая – для препаративного метода ЖАХ.

СТАНДАРТНЫЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Стандартные методики жидкостной адсорбционной хроматографии. В рамках метода ЖАХ разработаны стандартные методики анализа ASTM D2007 [23] и ASTM D4124 (аналог – ГОСТ 32269-2013) [24, 26].

Методика ASTM D2007 предназначена для анализа НДС с температурой кипения (далее – $T_{кип}$) не менее 260 °С, содержащих не более 0.1 мас. % асфальтенов. Образцы с более высоким содержанием асфальтенов подлежат предварительной деасфальтизации. Асфальтены осаждают 10-кратным избытком n-пентана. В ходе анализа определяют содержание трех УВ-групп: насыщенных УВ, ароматических УВ и полярных соединений. Другими словами, в рамках данной стандартной методики определяемые группы УВ соответствуют классическому варианту SARA-групп.

Хроматографическое разделение проводят с использованием двухсекционной перколяционной колонки. В верхнюю секцию загружают глину требуемой адсорбционной активности, в нижнюю – смесь глины и силикагеля в соотношении 1: 4. В ходе первой стадии элюирования с помощью n-пентана выделяют насыщенные УВ, не сорбируемые ни на одной из используемых неподвижных фаз, и вытесняют ароматические УВ, сорбируемые на поверхности силикагеля, в нижнюю секцию колонки. На второй стадии элюирования из предварительно отсоединенной верхней секции колонки выделяют полярные соединения, сорбированные на глине, с использованием смеси толуол–ацетон (50:50). В некоторых случаях ароматические УВ десорбируют с поверхности силикагеля нижней секции колонки горячим толуолом.

Массовую долю выделенных насыщенных УВ и полярных соединений определяют гравиметрически после предварительной подготовки элюатов и отгонки из них растворителей. Содержание ароматических УВ определяют двумя способами. Первый способ (наиболее простой) – расчетный: путем вычитания из 100 мас. % массовых долей насыщенных УВ, полярных соединений и асфальтенов (при наличии). Второй способ (при проведении экстракции) – гравиметрический [7, 17, 23].

Таблица 1. Сравнительная характеристика основных хроматографических методов определения группового углеводородного состава нефтяных дисперсных систем

Метод	Затраты				Исполнение		Природа образцов		Воспроизводимость
	времени	масса образца	расход материалов и реактивов	эксплуатационные*	простота процедуры	возможность автоматизации	асфальтен-содержащие	легколетучие	
ЖАХ	Высокие (2–5 дн.)	Большие (1–10 г)	Большие (сорбент – 50–200 г, растворители – 0.5–2 л)	Низкие (стеклянная колонка)	Сложное	±**	±***	–	Низкая
ВЭЖХ	Средние (2–5 ч)	Средние (0.5–1 г)	Средние (колонка***, растворители – 0.5–1 л)	Высокие (хроматограф)	Простое	+	±***	+	Высокая
ТСХ-ПВД	Низкие (1–3 ч)	Малые (0.05–0.2 г)	Малые (кварцевые стержни***, растворители – 0.35–0.5 л)	Высокие (ТСХ-ПВД-система Iatroscan)	Средней сложности	+	+	–	Средняя

* Сложность и стоимость применяемого оборудования; ** автоматизация возможна за счет подключения насоса-дозатора для подачи элюентов и/или детектора; *** предусмотрена процедура предварительной деасфальтизации образца; **** предусмотрено многократное использование.

Вторая стандартная методика ASTM D4124 позволяет определять групповой УВ-состав нефтяных битумов, а также высококипящих нефтепродуктов с низким содержанием асфальтенов: вакуумных газойлей, смазочных масел и продуктов рециркуляции. Предварительное осаждение асфальтенов является обязательным этапом. Его проводят с использованием 100-кратного избытка изооктана, хотя ранее применяли *n*-гептан [25]. Согласно данной методике (в отличие от методики ASTM D2007), определяют содержание следующих УВ-групп: насыщенных УВ, нафтеновых ароматических УВ и полярных ароматических соединений.

Для хроматографического разделения применяют односекционную колонку, оснащенную водяной рубашкой, подключенную к насосу-дозатору для подачи раствора образца и элюентов и к УФ-источнику для фиксирования границ раздела элюатов УВ-групп. Колонку заполняют активированным оксидом алюминия. Трехстадийное элюирование групп УВ проводят в порядке увеличения полярности растворителей. Для выделения насыщенных УВ последовательно пропускают *n*-гептан и толуол, нафтеновых ароматических УВ – толуол и смесь толуол–метанол (1:1), полярных ароматических соединений – трихлорэтилен. Процесс разделения групп УВ контролируют визуально или с помощью УФ-источника. При визуальном контроле считают, что насыщенные УВ представляют собой бесцветный (светлый) элюат, нафтеновые ароматические УВ – желтый, полярные ароматические соединения – темный непрозрачный. Массовую долю выделенных групп УВ определяют гравиметрически после удаления растворителей из полученных элюатов.

Как видно, стандартные методики нацелены на анализ только высококипящих НДС. Это обусловлено возможностью потерь легколетучих компонентов в ходе продолжительного многостадийного разделения.

Стандартные методики высокоэффективной жидкостной хроматографии. Спектр возможностей метода ВЭЖХ способствовал созданию нескольких стандартных методик определения группового УВ-состава: ASTM D6379 (аналоги – IP 436, ГОСТ Р 54268-2010, ГОСТ 33912-2016) [28, 33, 36, 37], ASTM D6591 (аналог – IP 548) [29, 35], EN12916 (аналоги – IP 391, ГОСТ EN12916-2017) [27, 32, 38], ASTM D7419 (аналог – IP 368) [30, 31]. Ни одна из указанных методик не позволяет определять групповой УВ-состав НДС в классическом варианте, т.е. одновременно все четыре SARA-группы. Первые три методики ориентированы на определение

только ароматических УВ (их типов). В их основе лежит классический вариант метода ВЭЖХ: использование полярной неподвижной фазы (связанный с амино- или амино/цианогруппами силикагель) и неполярной подвижной фазы (*n*-гептана).

Методику ASTM D6379 применяют при анализе авиационных топлив, нефтяных дистиллятов с $T_{кип}$ в диапазоне 50–300 °С для определения содержания ароматических УВ, а именно: моно- и бициклических производных. Методики ASTM D6591 и EN12916 предусматривают возможность определения ароматических УВ, включающих помимо моно- и би- также три- и полициклические производные. Объектами анализа в данном случае являются дизельные топлива и нефтяные дистилляты с $T_{кип} = 150–400$ °С.

Ограничения данных стандартных методик обусловлены природой и физическими характеристиками анализируемых НДС: методики непригодны для анализа высококипящих нефтепродуктов ($T_{кип} > 400$ °С), обогащенных высокополярными поликонденсированными соединениями.

Методика ASTM D7419 – единственная стандартная методика в рамках метода ВЭЖХ, разработанная для определения группового УВ-состава освобожденных от присадок базовых масел, т.е. высококипящих нефтяных фракций, близких по температурам кипения к тяжелым нефтяным дистиллятам. При этом данная методика предназначена для определения насыщенных и ароматических УВ (вместе с полярными соединениями при их содержании до 1 мас. %). Хроматографическое разделение в этом случае осуществляют с использованием двух колонок, заполненных неподвижными фазами разной полярности: связанным с цианогруппами силикагелем (более полярная) и силикагелем (менее полярная). Подготовленный образец после ввода взаимодействует сначала с более полярной неподвижной фазой. В качестве подвижной фазы применяют *n*-гептан. Насыщенные УВ элюируются с *n*-гептаном в прямом направлении, не взаимодействуя ни с одной из неподвижных фаз. В то же время ароматические УВ и полярные соединения сорбируются на неподвижной фазе. Их элюирование проводят в обратном направлении. Для обнаружения и количественного определения групп УВ используют рефрактометрический детектор. В некоторых случаях допустимо дополнительное применение УФ-детектора для контроля перекрывания регистрируемых сигналов групп насыщенных УВ и общих ароматических соединений, включающих помимо ароматических УВ полярные соединения.

Содержание групп УВ определяют автоматически с учетом градуировочных коэффициентов. Градуировочную зависимость получают с использованием индивидуальных соединений определенной чистоты (содержание основного вещества не менее 97 мас. %): гексадекана для определения насыщенных УВ и октадецилбензола для определения ароматических УВ.

Стандартная методика тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Для определения группового УВ-состава нефтяного сырья и нефтепродуктов методом ТСХ-ПИД разработана единственная стандартная методика IP 469 [34]. Данная методика используется для анализа нефтяного сырья и нефтепродуктов с температурой кипения не менее 300 °С: вакуумных газойлей, отработанных смазочных масел, ароматических экстрактов (технологических масел), остаточных топлив, сырья и компонентов атмосферной и вакуумной перегонки, а также битумов. Стадия предварительной деасфальтизации отсутствует.

Согласно методике, определяют содержание четырех групп соединений: насыщенных УВ, ароматических УВ, полярных I и II соединений. К насыщенным УВ относят неароматические ациклические и циклические углеводороды (парафины и нафтены). Под ароматическими подразумевают УВ, содержащие одно или несколько ароматических колец, включая некоторые серосодержащие УВ тиофенового или сульфидного типа, некоторые азот- (например, бензокарбазолы) и кислородсодержащие (например, бензофураны) соединения. Полярные I представляют собой низкомолекулярные полярные, содержащие атомы N, S и O соединения (например, бензохинолины, карбоксильные кислоты, фенолы, металлопорфирины). Полярными II являются высокомолекулярные полифункциональные полярные соединения, аналогичные, но не идентичные асфальтенам, нерастворимым в гептане и выделяемым по стандартной методике IP 143 [57]. Определяемые группы соединений неэквивалентны классическому варианту SARA-групп.

Анализ начинают с активации кварцевых стержней, удерживаемых в специальной рамке, путем прожига в водородном пламени горелки ПИД. Трехстадийное хроматографическое разделение осуществляют после нанесения на стержни аликвот раствора образца в дихлорметане. На первой стадии выдерживают кварцевые стержни с нанесенным на них образцом в *n*-гептане до продвижения фронта растворителя на высоту 100±5 мм от стартовой линии, на второй стадии – в смеси *n*-гептан–толуол (1:4) до продвижения фронта растворителя

на высоту 50±5 мм от стартовой линии, на третьей стадии – в смеси дихлорметан–метанол (19:1) до продвижения фронта растворителя на высоту 20±5 мм от стартовой линии. Таким образом, пространственное разделение групп соединений происходит в порядке увеличения их полярности.

Массовую долю групп соединений определяют после регистрации и обработки хроматограммы, полученной с помощью ПИД. Градуировочную зависимость не устанавливают, принимают градуировочный коэффициент единым и равным единице. Массовые доли каждой группы соединений приводят с нормализацией на 100 мас. %.

Сравнительная характеристика стандартных методик определения группового УВ-состава НДС представлена в табл. 2. Как видно, объектами анализа в стандартных методиках ЖАХ и ТСХ-ПИД являются нефтяное сырье и высококипящие нефтепродукты, обогащенные высокополярными поликонденсированными структурами. Стандартные методики ВЭЖХ разработаны в основном для анализа топлив или нефтяных дистиллятов со следовым содержанием смол и асфальтенов.

Наиболее трудоемкая и времязатратная процедура подготовки образцов к анализу (деасфальтизация) характерна для стандартных методик ЖАХ. В остальных случаях требуется минимальное участие оператора, чаще всего заключающееся в приготовлении раствора образца в подходящем растворителе.

С помощью всех стандартных методик ЖАХ и ТСХ-ПИД можно определить содержание четырех групп соединений. При этом только в случае одной стандартной методики ЖАХ (ASTM D2007) определяют именно SARA-группы. В стандартных методиках ВЭЖХ число определяемых групп УВ ограничено: с их помощью устанавливают массовую долю только ароматических УВ или насыщенных УВ и ароматических соединений.

В соответствии со стандартными методиками ЖАХ и ТСХ-ПИД УВ-группы разделяют на неполярной неподвижной фазе с использованием нескольких растворителей различной полярности. В стандартных методиках ВЭЖХ применяют иной подход. Неподвижной фазой является полярный сорбент, а подвижной – единственный неполярный растворитель.

Содержание групп соединений в стандартных методиках ЖАХ определяют гравиметрически после их разделения и выделения. Процедура установления градуировочной зависимости является обязательной стадией стандартных методик ВЭЖХ. В то же время в стандартной методике ТСХ-ПИД этой

Таблица 2. Сравнительная характеристика стандартных методик определения группового углеводородного состава нефтяных дисперсных систем

Метод	Методика	Объекты анализа	Подготовка образца к анализу	Определяемые группы соединений	Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Способ определения
ЖАХ	ASTM D2007	НДС ($T_{кип} > 260\text{ }^{\circ}\text{C}$)	1. Деасфальтизация н-пентаном. 2. Загрузка мальтенов в колонку	Насыщенные УВ, ароматические УВ, полярные УВ, асфальтены	I – Глина; II – Глина – силикагель (1:4)	н-Пентан, толуол–ацетон (1:1), толуол (экстрагент)	Гравиметрия
ВЭЖХ	ASTM D6379	Авиационные керосины, нефтяные дистилляты ($T_{кип} = 50\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$)	1. Растворение в н-гептане. 2. Фильтрование нерастворимых веществ (при их наличии)	Ароматические УВ (моно- и би-)	Силикагель со связанными амино- или амино/цианогруппами	н-Гептан	Градуировка
EN12916	ASTM D6591	Дизельные топлива, нефтяные дистилляты ($T_{кип} = 150\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$)	1. Растворение в н-гептане. 2. Фильтрование нерастворимых веществ (при их наличии)	Ароматические УВ (моно-, би-, три+-)	Силикагель со связанными амино- или амино/цианогруппами	н-Гептан	Градуировка

Таблица 2. Окончание

Метод	Методика	Объекты анализа	Подготовка образца к анализу	Определяемые группы соединений	Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Способ определения
	ASTM D7419	Базовые масла, освобожденные от присадок	1. Растворение в н-гептане	Насыщенные УВ, ароматические УВ (вместе с полярными)	I – Силикагель, связанный с циано-группами; II – Силикагель	н-Гептан	Градуировка
ТСХ-ПВД	IP 469	НДС (Ткип > 300 °С), вакуумные газойли, отработанные смазочные масла, ароматические экстракты (технологические масла), остаточные топлива, сырье и компоненты атмосферной и вакуумной перегонки, битумы	1. Растворение в дихлорметане	Насыщенные УВ, ароматические УВ, полярные I, полярные II	Силикагель, нанесенный на кварцевые стержни (Chromarods)	н-Гептан, н-гептан–толуол (1:4), дихлорметан–метанол (19:1)	Отсутствие градуировки (коэффициент, равный 1)

Примечание: МЭЖК – метиловые эфиры жирных кислот.

процедурой пренебрегают и устанавливают единый, равный единице градуировочный коэффициент.

МОДИФИКАЦИЯ СТАНДАРТНЫХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Как уже указывалось выше, многие исследователи отмечают несопоставимость результатов определения группового УВ-состава, полученных разными методами анализа [4, 6, 8–11, 1415–18, 20, 21, 39, 45]. Для достижения корреляции между результатами анализа и получения возможности их корректной сравнительной оценки предложены варианты модификации имеющихся стандартных методик.

Модификация стандартных методик жидкостной адсорбционной хроматографии. Стандартные методики ЖАХ являются наиболее гибкими по отношению к изменениям [4, 6, 7, 9, 10, 14–16, 18, 19, 39, 40, 42, 56] из-за особенностей метода (табл. 1). К ключевым направлениям их модификации относят изменения процедуры деасфальтизации, условий хроматографического разделения НДС и аппаратного оформления.

Довольно часто предварительное осаждение асфальтенов проводят альтернативным способом – в соответствии со стандартными методиками ASTM D6560 (аналог – IP 143) [57, 58] или ASTM D3279 [59]. При этом хроматографическое разделение мальтенов осуществляют согласно стандартным методикам ЖАХ [4, 6, 9, 10, 14, 18, 19].

Суть наиболее важных изменений условий хроматографического разделения НДС заключается в варьировании используемых неподвижных и подвижных фаз – сорбентов и растворителей. Особое внимание при выборе сорбента уделяют его физическим свойствам, влияющим на разделение мальтеновой части образца [9]. Размер пор, размер частиц, рН поверхности могут отличаться даже для одного вида неподвижной фазы. Использование сорбентов с разными характеристиками может критически сказаться не только на воспроизводимости получаемых результатов, но и на самой возможности проведения хроматографического разделения.

Варьирование состава подвижной фазы заключается преимущественно в замене растворителей, используемых в стандартных методиках для деасфальтизации и/или выделения насыщенных УВ, на один n-алкан: n-гексан или n-гептан вместо n-пентана (по стандартной методике ASTM D2007) и изооктана, n-гептана, толуола (по стандартной

методике ASTM D4124) [11, 14–16, 39, 56]. Реже применяют альтернативные растворители для выделения ароматических УВ и полярных соединений [9, 14, 18, 39, 42, 56]. Целью замены подвижной фазы является улучшение качества разделения групп, создание сопоставимых условий хроматографического разделения (по сравнению с другими методами), сокращение продолжительности процедуры удаления растворителя из элюатов.

Изменение аппаратного оформления направлено на уменьшение затрат времени, расхода образца, материалов и реактивов, а также внедрение инструментального детектирования и определения содержания групп УВ. Для сокращения перечисленных выше затрат предложено использовать миниатюрную хроматографическую колонку [9] или картридж для твердофазной экстракции [14], насос для подачи образца и подвижной фазы, системы дистилляции растворителей (для их регенерации) и клапанов для управления направлением потоков [18].

Детекторы могут быть использованы не только для фиксирования границ раздела элюатов групп УВ (как в стандартной методике ASTM D4124), но и для определения их содержания. Так, в работе [9] вместо гравиметрического предложен оптический способ установления массовой доли групп УВ: насыщенных УВ с помощью рефрактометрического детектора, а ароматических УВ и полярных соединений – с помощью УФ-детектора.

Модификация стандартных методик высокоэффективной жидкостной хроматографии. Из-за ограничений стандартных методик ВЭЖХ (по природе объектов анализа и количеству определяемых групп УВ) приоритетными становятся их модификации, направленные на введение обязательной стадии деасфальтизации (ручной или автоматической) и обеспечение возможности определения полярных соединений.

Определение четырех групп соединений методом ВЭЖХ может быть достигнуто за счет применения блока хроматографического разделения, состоящего из нескольких колонок с различными неподвижными фазами, и использования более чем одного растворителя [6, 10, 15, 16, 41, 43, 48–50]. При этом, как правило, расход образца, схема элюирования, используемые детекторы, процедура установления градуировочной зависимости и др. сопоставимы с рекомендациями стандартных методик.

В работах [15, 16] предложены методики анализа средневязких нефтей для определения четырех групп соединений с использованием системы из двух хроматографических колонок (силикагель

со связанными аминогруппами) и нескольких подвижных фаз. Подготовка образца к анализу заключается в его предварительной деасфальтизации избыточным количеством н-гексана вручную. Насыщенные и ароматические УВ элюируют в прямом направлении н-гексаном. Для определения их содержания применяют рефрактометрический и УФ-детекторы соответственно. Полярные соединения выделяют в обратном направлении смесью н-гексан–дихлорметан. Их содержание определяют гравиметрически.

Помимо н-гексана для элюирования насыщенных и ароматических УВ рекомендовано применение н-гептана или циклогексана, а для выделения полярных соединений – дихлорметана, хлороформа или ацетона [7, 10, 15, 16, 41, 60].

В работах [6, 10, 43] описаны методики анализа НДС, основанные на комбинации адсорбционной и распределительной хроматографии. Особенно сильно методик является автоматизация определения SARA-групп методом ВЭЖХ.

Работа [10] посвящена определению содержания групп соединений в сырой нефти. Хроматографическое разделение проводят с использованием системы из двух колонок, заполненных силикагелем со связанными цианогруппами и силикагелем. Насыщенные УВ элюируются н-гексаном без адсорбции на какой-либо неподвижной фазе. Удержанные в соответствующих колонках оставшиеся группы соединений элюируются последовательно. Полярные соединения элюируются смесью н-гексан–хлороформ (47:3), асфальтены – смесью метанол–ацетон–хлороформ (3:3:14), ароматические УВ – хлороформом. Содержание групп УВ можно определить гравиметрически после удаления растворителей либо при помощи детектора испарительного светорассеяния.

Авторы работы [6] анализируют битум и тяжелую нефть с использованием блока хроматографического разделения, состоящего из четырех колонок: защитной колонки, колонки из политетрафторэтилена (для удерживания асфальтенов), колонки с силикагелем со связанными цианогруппами (для удерживания полярных соединений), колонки с силикагелем (для удерживания ароматических УВ). Насыщенные УВ элюируются н-пентаном без адсорбции на какой-либо неподвижной фазе. Удержанные в соответствующих колонках оставшиеся группы соединений последовательно элюируются толуолом. Для определения их содержания используют УФ-детектор.

В работе [43] для разделения битума и тяжелой нефти на SARA-группы (с дополнительным фракционированием асфальтенов по степени конденсирования) применяли систему из четырех колонок: колонки из политетрафторэтилена (для удерживания асфальтенов), колонки на стеклянных бусах (для удерживания полярных соединений), колонки с силикагелем со связанными аминопильными группами (для удерживания полярных соединений), колонки с силикагелем (для удерживания ароматических УВ). Насыщенные УВ элюируются н-гептаном без адсорбции на какой-либо неподвижной фазе. Удержанные в соответствующих колонках оставшиеся группы соединений элюируются последовательно. Асфальтены разной степени конденсирования элюируются циклогексаном, толуолом и смесью дихлорметан–метанол (49:1). Ароматические УВ элюируются толуолом, а полярные соединения – смесью дихлорметан–метанол (49:1). Содержание SARA-групп определяют с помощью УФ-детектора или детектора испарительного светорассеяния.

Модификация стандартной методики тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Основными направлениями модификации стандартной методики ТСХ-ПИД являются изменения процедуры подготовки образца к анализу, условий хроматографического разделения НДС, процедуры установления градуировочной зависимости.

Изменение процедуры подготовки образца к анализу заключается в уменьшении массы его навески, взятой для приготовления раствора, наносимого на поверхность сорбционного слоя. Согласно стандартной методике IP 469, концентрация НДС в таком растворе составляет 20 мг/мл. При этом рекомендуется диапазон концентраций 10–20 мг/мл [4, 8, 13–17, 21, 45, 52, 54, 55]. В работе [44] предложено снижение концентрации анализируемого раствора до 5 мг/мл (для битума) и 2 мг/мл (для выделенных из него асфальтенов). Такой подход позволяет предотвратить потенциально возможную локальную перегрузку сорбента при анализе НДС с повышенным содержанием асфальтенов [17, 44, 54]. Предполагается, что высокополярные молекулы (асфальтены и др.) способны блокировать существующие в сорбционном слое каналы за счет осаждения и агрегации в них и препятствуют полной адсорбции образца. Предотвращение такой перегрузки способствует регистрации репрезентативных хроматограмм с близкой к гауссовой формой пиков, лучшим разрешением и пониженным

дрейфом базовой линии. Это, безусловно, влияет на точность получаемых результатов.

В основе изменения условий хроматографического разделения НДС лежит варьирование растворителей, используемых в качестве подвижной фазы, замена схемы элюирования и модификация поверхности сорбционного слоя. В качестве подвижных фаз, отличных от применяемых в стандартной методике IP 469, используют следующие растворители или их смеси [4, 8, 13–17, 21, 44, 45, 54–56]: н-гексан (для выделения насыщенных УВ), толуол, его смеси с н-алканами или смесь н-гексана с дихлорметаном (для выделения ароматических УВ), смесь дихлорметана с метанолом в другом соотношении (для выделения полярных соединений).

Варьирование растворителей обычно направлено на создание близких условий элюирования, способствующих получению разными методами сопоставимых результатов. Предложено подбирать элюенты, исходя из принципа эквивалентности параметров растворимости элюентов и выделяемых с их помощью групп УВ или применяемых смесей растворителей [14, 18, 19]. В работе [17] подчеркивается, что использование индивидуальных растворителей вместо их смесей обеспечивает получение результатов с более высокой воспроизводимостью.

Замена схемы элюирования с прямой на обратную заключается в изменении последовательности растворителей, в которых выдерживаются кварцевые стержни с нанесенным образцом. В соответствии со стандартной методикой IP 469 последовательность растворителей соответствует порядку увеличения их полярности. В случае применения обратной схемы элюирования порядок инвертируется на обратный. Целью замены схемы элюирования является улучшение качества хроматографического разделения и повышение точности результатов.

В работах [17, 44] сравниваются прямая и обратная схемы элюирования на примере анализа высококипящих нейтральных базовых масел, ароматических экстрактов и вакуумных остатков, продуктов их окисления. Авторами работы [17] отмечено частичное перекрытие регистрируемых пиков насыщенных и ароматических УВ (с завышением результата для данной группы) и дрейф базовой линии в области ароматических и полярных УВ при использовании прямой схемы элюирования. Установленный дрейф базовой линии указывает на неполноту разделения соответствующих групп.

Замена схемы элюирования на обратную позволяет устранить указанные недостатки.

В работе [44] приведены факты искажения формы хроматографических пиков, низкого качества их разделения и низкой воспроизводимости результатов в случае применения прямой схемы элюирования. Искажение формы пиков связывают с механической транспортировкой по сорбционному слою микрокристаллов асфальтенов, которые осаждаются в сорбционном слое на первой стадии разделения при использовании неполярного растворителя. Низкое качество разделения пиков и низкую воспроизводимость результатов объясняют способностью осажденных асфальтенов и других полярных соединений окклюзировать насыщенные и ароматические УВ. Окклюзия препятствует миграции данных групп УВ по сорбционному слою. Инверсия схемы элюирования нивелирует указанные эффекты.

Поверхность сорбционного слоя обычно модифицируют химической обработкой кварцевых стержней парами йода или растворами кислот (азотной, борной, щавелевой) или солей (сульфата меди, нитрата серебра) [45, 51–53]. Несмотря на сокращение срока службы сорбционного слоя в результате таких манипуляций, достигается повышенная чувствительность и селективность метода ТСХ-ПИД.

Выше отмечено, что стандартная методика IP 469 не предусматривает процедуру установления градуировочной зависимости. Единый для всех групп соединений градуировочный коэффициент принимают равным единице. При этом очевидно, что чувствительность ПИД для различных групп УВ и даже для отдельных компонентов внутри одной и той же группы неодинакова. В связи с этим осуществляются попытки установления градуировочной зависимости с использованием индивидуальных соединений определенной чистоты [51–54] или групп УВ НДС, выделенных с помощью метода ЖАХ [4, 13, 52–54, 56]. Универсальные градуировочные образцы для метода ТСХ-ПИД пока не разработаны.

* * *

Изучение группового УВ-состава (определение содержания насыщенных УВ, ароматических УВ, смол и асфальтенов – так называемых SARA-групп) имеет практическую значимость, так как знание соотношения различных групп соединений в НДС является основой для оценки ее качества, стабильности и выбора способа переработки.

Традиционно групповой УВ-состав определяют с помощью хроматографических методов: абсолютного метода ЖАХ и относительных методов ВЭЖХ и ТСХ-ПИД. При относительно простом аппаратном оформлении метод ЖАХ отличается высокими затратами времени, большим расходом образца, материалов и реактивов, трудоемкостью, сложностями при автоматизации и низкой воспроизводимостью. Инструментальные методы ВЭЖХ и ТСХ-ПИД, требующие высоких эксплуатационных затрат, имеют противоположные по значению соответствующие характеристики.

Для каждого из перечисленных методов разработаны стандартные методики анализа. Несмотря на их разнообразие, только с помощью одной стандартной методики ЖАХ (ASTM D2007) определяют именно SARA-группы. Специфика стандартных методик ВЭЖХ и ТСХ-ПИД непосредственно влияет на состав определяемых групп соединений. В результате возникает проблема несопоставимости результатов определения группового УВ-состава НДС.

С целью достижения корреляции между результатами, полученными разными методами анализа, и их корректной сравнительной оценки исследователи применяют модификацию стандартных методик. Основными направлениями модификации для всех трех методов являются изменение процедур подготовки НДС к анализу и варьирование условий ее хроматографического разделения. Кроме того, в рамках метода ЖАХ делаются попытки автоматизировать некоторые стадии анализа, а в методе ТСХ-ПИД особое внимание уделяют внедрению и отработке процедуры установления градуировочной зависимости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена за счет средств бюджета ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук». Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Speight J.G.* Handbook of Petroleum Product Analysis. Hoboken, New Jersey USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015. 368 p. DOI: 10.1002/9781118986370

2. *Philp R.P.* Composition and properties of petroleum / Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate. Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology / Ed. Wilkes H. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2020. Ch. 13. P. 269. DOI: 10.1007/978-3-319-90569-3_13
3. *Speight J.G.* The Chemistry and Technology of Petroleum (Chemical Industries). 5th Ed. USA: CRC Press, 2014. 953 p. DOI: 10.1201/b16559
4. *Bisht H., Reddy M., Malvanker M., Patil R.C., Gupta A., Hazarika B., Das A.K.* Efficient and quick method for saturates, aromatics, resins, and asphaltenes analysis of whole crude oil by thin-layer chromatography–flame ionization detector // Energy Fuels. 2013. V. 27. № 6. P. 3006. DOI: 10.1021/ef4002204
5. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
6. *Karevan A., Zirrahi M., Hassanzadeh H.* Standardized high-performance liquid chromatography to replace conventional methods for determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltene (SARA) fractions // ACS Omega. 2022. V. 7. № 22. P. 18897. DOI: 10.1021/acsomega.2c01880
7. *Barman B.N., Cebolla V.L., Membrado L.* Chromatographic techniques for petroleum and related products // Crit. Rev. Anal. Chem. 2000. V. 30. № 2. 3. P. 75. DOI: 10.1080/10408340091164199
8. *Ali M.A., Hassan A.* Hydrocarbon type analysis of petroleum products: A comparative evaluation of HPLC and TLC analytical performance // Pet. Sci. Technol. 2002. V. 20. № 7. 8. P. 751. DOI: 10.1081/LFT-120003709
9. *Sieben V.J., Stickel A.J., Obiosa-Maife C., Rowbotham J., Memon A., Hamed N., Ratulowski J., Mostowfi F.* Optical measurement of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes in crude oil // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 4. P. 3684. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b03274
10. *Bissada K.K. (Adry), Tan J., Szymczyk E., Darnell M., Mei M.* Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA) // Org. Geochem. 2016. V. 95. P. 21. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.02.007
11. *Pereira V.J., Setaro L.L.O., Costa G.M.N., Vieira de Melo S.A.B.* Evaluation and improvement of screening methods applied to asphaltene precipitation // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 4. P. 3380. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02348
12. *Панюкова Д.И., Магомедов Р.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А.* Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов на свойства тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и двух образцов гудронов // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 3. С. 328. (*Panyukova D.I., Magomedov R.N., Savonina E. Yu.,*

- Maryutina T.A.* Effects of the composition and molecular structure of asphaltenes on the properties of heavy petroleum feedstock represented by heavy oil from the Ashalchinskoye field and two vacuum residue samples // *J. Pet. Chem.* 2021. V. 61. № 4. P. 438.) DOI: 10.31857/S0028242121030047
13. *Vela J., Cebolla V.L., Membrado L., Andrés J.M.* Quantitative hydrocarbon group type analysis of petroleum hydroconversion products using an improved TLC-FID system // *J. Chromatogr. Sci.* 1995. V. 33. № 8. P. 417. DOI: 10.1093/chromsci/33.8.417
 14. *Sakib N., Bhasin A.* Measuring polarity-based distributions (SARA) of bitumen using simplified chromatographic techniques // *Int. J. Pavement. Eng.* 2018. V. 20. № 12. P. 1. DOI: 10.1080/10298436.2018.1428972
 15. *Fan T., Wang J., Buckley J.S.* Evaluating crude oils by SARA analysis / SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, USA. 13–17 April 2002. USA: Society of Petroleum Engineers Inc., 2002. P. 1. DOI: 10.2118/75228-MS
 16. *Fan T., Buckley J.S.* Rapid and accurate SARA analysis of medium gravity crude oils // *Energy Fuels.* 2002. V. 16. № 6. P. 1571. DOI: 10.1021/EF0201228
 17. *Barman B.N.* Hydrocarbon-type analysis of base oils and other heavy distillates by thin-layer chromatography with flame-ionization detection and by the clay-gel method // *J. Chromatogr. Sci.* 1996. V. 34. № 5. P. 219. DOI: 10.1093/chromsci/34.5.219
 18. *Rezaee S., Doherty R., Tavakkoli M., Vargas F.M.* Improved chromatographic technique for crude oil maltenes fractionation // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. № 2. P. 708. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b03328
 19. *Rezaee S., Tavakkoli M., Doherty R., Vargas F.M.* A new experimental method for a fast and reliable quantification of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes in crude oils // *Pet. Sci. Technol.* 2020. V. 38. № 21. P. 955. DOI: 10.1080/10916466.2020.1790598
 20. *Shishkova I., Stratiev D., Venkov Kolev I., Nenov S., Nedanovski D., Atanassov K., Ivanov V., Ribagin S.* Challenges in petroleum characterization – A Review // *Energies.* 2022. V. 15. № 20. P. 7765. DOI: 10.3390/en15207765
 21. *Keshmirizadeh E., Shobeiria S., Memariani M.* Determination of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA) fractions in Iran crude oil sample with chromatography methods: Study of the geochemical parameters // *J. Appl. Chem. Res.* 2013. V. 7. № 4. P. 15.
 22. CONCAWE Guidance to registrants on methods for the characterisation of petroleum UVCB substances for REACH registration purposes. Belgium, 2020. 29 p.
 23. ASTM D2007-16. Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method. ASTM International, 2016. 8 p.
 24. ASTM D4124-09. Standard test method for separation of asphalt into four fractions. ASTM International, 2009. 8 p.
 25. ASTM D4124-01. Standard test method for separation of asphalt into four fractions. ASTM International, 2001. 7 p.
 26. ГОСТ 32269-2013. Битумы нефтяные. Метод разделения на четыре фракции. М.: Стандартинформ, 2014. 20 с.
 27. EN12916:2019. Petroleum products – Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – high performance liquid chromatography method with refractive index detection. CEN, 2019. 20 p.
 28. ASTM D6379-11. Standard test method for determination of aromatic hydrocarbon types in aviation fuels and petroleum distillates – high performance liquid chromatography method with refractive index detection. ASTM International, 2011. 6 p.
 29. ASTM D6591-11. Standard test method for determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – high performance liquid chromatography method with refractive index detection. ASTM International, 2011. 9 p.
 30. ASTM D7419-13. Standard test method for determination of total aromatics and total saturates in lube basestocks by high performance liquid chromatography (HPLC) with refractive index detection. ASTM International, 2013. 10 p.
 31. IP 368. Determination of hydrocarbon types in lubricating oil basestocks – Preparative high performance liquid chromatography method. Energy Institute (Institute of Petroleum), 2001. 10 p.
 32. IP 391. Petroleum products. Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection. Energy Institute (Institute of Petroleum), 2006. 10 p.
 33. IP 436. Determination of aromatic hydrocarbon types in aviation fuels and petroleum distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection. Energy Institute (Institute of Petroleum), 2011. 6 p.
 34. IP 469. Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection. Energy Institute (Institute of Petroleum), 2006. 6 p.
 35. IP 548. Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection. Energy Institute (Institute of Petroleum), 2007. 9 p.
 36. ГОСТ Р 54268-2010. Топлива авиационные и нефтяные дистилляты. Определение типов ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. М.: Стандартинформ, 2012. 14 с.

37. ГОСТ 33912-2016. Топливо авиационное и нефтяные дистилляты. Определение типов ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с рефрактометрическим детектором. М.: Стандартинформ, 2017. 16 с.
38. ГОСТ EN12916-2017. Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с обнаружением по показателю преломления. М.: Стандартинформ, 2018. 20 с.
39. *Kharrat A.M., Zacharia J., Cherian V.J., Anyatonwu A.* Issues with comparing SARA methodologies // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. № 6. P. 3618. DOI: 10.1021/ef700393a
40. *Wu W., Saidian M., Gaur S., Prasad M.* Errors and repeatability in VSARA analysis of heavy oils / SPE Heavy Oil Conference Canada. Calgary, Alberta, Canada. 12–14 June 2012. Canada: Society of Petroleum Engineers Inc., 2012. P. 1. DOI: 10.2118/146107-MS
41. *Kamínski M., Kartanowicz R., Gilgenast E., Namieśnik J.* High-performance liquid chromatography in group-type separation and technical or process analytics of petroleum products // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2005. V. 35. № 3. P. 193. DOI: 10.1080/10408340500304024
42. *Santos J.M., Vetere A., Wisniewski A., Eberlin M.N., and Schrader W.* Modified SARA method to unravel the complexity of resin fraction(s) in crude oil // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. № 12. P. 16006. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c02833
43. *Youtcheff J.* Automated high-performance liquid chromatography saturate, aromatic, resin, and asphaltene separation. U.S. Department of Transportation Federal Highway Administration, 2016. P. 1.
44. *Wojewódka D., Dyguła P., Przyjazny A., Kamiński M.* Improved conditions for analysis of the group composition of asphaltenes and asphaltenes-containing materials by TLC as a pilot separation technique and TLC-FID as a quantitative analysis method with stepwise development of the chromatogram // *SSRN Electronic J.* 2022. P. 1. DOI: 10.2139/ssrn.4169533
45. *Jiang C., Larter S.R., Noke K.J., Snowdon L.R.* TLC-FID (Iatroscan) analysis of heavy oil and tar sand samples // *Org. Geochem.* 2008. V. 39. № 8. P. 1210. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2008.01.013
46. *Corbett L.W.* Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization // *Anal. Chem.* 1969. V. 41. № 4. P. 576. DOI: 10.1021/ac60273a004
47. *Jewell D.M., Weber J.H., Bunger J.W., Plancher H., Latham D.R.* Ion-exchange, coordination, and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates // *Anal. Chem.* 1972. V. 44. № 8. P. 1391. DOI: 10.1021/ac60316a003
48. *Suatoni J.C., Swab R.E.* Rapid hydrocarbon group-type analysis by high performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. Sci.* 1975. V. 13. № 8. P. 361. DOI: 10.1093/chromsci/13.8.361
49. *Pei P., Britton J., Hsu S.* Hydrocarbon type separation of lubricating base oil in multigram quantity by preparative HPLC // *J. Liq. Chromatogr.* 1983. V. 6. № 4. P. 627. DOI: 10.1080/01483918308076073
50. *Pearson C.D., Gharfeh S.G.* Automated high-performance liquid chromatography determination of hydrocarbon types in crude oil residues using a flame ionization detector // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. № 2. P. 307. DOI: 10.1021/AC00293A010
51. *Березкин В.Г., Гавричев В.С.* Применение методов термосканирования с использованием газовых детекторов для количественной оценки результатов разделения в тонкослойной хроматографии // *Успехи химии*. 1989. Т. 58. № 2. С. 334. (*Berezkin V.G., Gavrichev V.S.* Application of thermoscaning methods using gas detectors in the quantitative assessment of the results of separation in thin layer chromatography // *Russ. Chem. Rev.* 1989. V. 58. № 2. P. 200.) DOI: 10.1070/RC1989v058n02ABEH003435
52. *Anyakudo F., Adams E., Schepdael A.V.* Thin-Layer chromatography-flame ionization detection // *Chromatographia*. 2020. V. 83. № 2. P. 149. DOI: 10.1007/s10337-019-03849-z
53. *Shantha N.C.* Thin-layer chromatography-flame ionization detection Iatroscan system // *J. Chromatogr. A.* 1992. V. 624. № 1-2. P. 21. DOI: 10.1016/0021-9673(92)85672-G
54. *Bharati S., Postum G.A., Loberg R.* Calibration and standardization of Iatroscan (TLC-FID) using standards derived from crude oils // *Org. Geochem.* 1994. V. 22. № 3–5. P. 835. DOI: 10.1016/0146-6380(94)90143-0
55. *Stephens F.L.* Thin layer chromatography – Flame ionization detection analysis of in-situ petroleum biodegradation. Master of Science. Thesis, Texas: Texas A&M University, 2004. 118 p.
56. *Khan S.A., Sarfraz S., Price D.* TLC-FID calibration and accurate weight determination of SARA fractions in heavy crude oil // *Pet. Sci. Technol.* 2012. V. 30. № 23. P. 2401. DOI: 10.1080/10916466.2010.518188
57. IP 143. Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products. Energy Institute (Institute of Petroleum), 2004. 13 p.
58. ASTM D6560-12. Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products. ASTM International, 2012. 6 p.
59. ASTM D3279-12. Standard test method for n-heptane insolubles. ASTM International, 2012. 4 p.
60. *Yusoff M.H.B.* Characterization of waxy and asphaltenic crude oil using SARA analysis. Bachelor of Engineering. Thesis, Perak: Universiti Teknologi PETRONAS, 2013. 69 p.

FOREIGN EXPERIENCE IN DETERMINING THE GROUP HYDROCARBON COMPOSITION OF PETROLEUM FEEDSTOCK AND PETROLEUM PRODUCTS

D. I. Panyukova^{a, *}, E. Yu. Savonina^a, K. Ossipov^b, T. A. Maryutina^a

^a Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Science, 119991 Moscow, Russia

^b OOO Strata Solutions, 141700 Dolgoprudny, Russia

*e-mail: daria.paniukova@gmail.com

Abstract. Determination of the group hydrocarbon composition (saturated and aromatic hydrocarbons, resins, asphaltenes) of petroleum dispersed systems is predominantly carried out using chromatographic analysis methods: liquid adsorption chromatography, high-performance liquid chromatography, thin-layer chromatography with flame ionization detection. The specificity of standard methods developed for the analysis of petroleum feedstock and petroleum products using a particular method often results in the incompatibility of results both in terms of the nomenclature of the identified hydrocarbon groups and the determined concentration values. This review provides a comparative assessment of chromatographic methods for analyzing the group hydrocarbon composition of petroleum feedstock and petroleum products, their features, advantages, and disadvantages. The main options for modifying standard methods aimed at achieving correlation between the results obtained by different analysis methods are described.

Keywords: *group hydrocarbon composition, liquid adsorption chromatography, high-performance liquid chromatography, thin-layer chromatography with flame ionization detection, standard methods, modification.*

УДК 543.054:543.423

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТУННЕЛЬНОГО ТИПА ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

© 2024 г. Е. В. Шабанова^а, *, А. А. Зак^а, И. Е. Васильева^а

^а Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения

Российской академии наук

ул. Фаворского, 1А, Иркутск, 664033, Россия

*E-mail: shev@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Анализ растительных материалов необходим при экологическом мониторинге, аналитическом контроле продуктов питания и лекарственного сырья. Изучение мирового опыта показало, что до сих пор отсутствуют единые схемы химической пробоподготовки, одновременно пригодные для всех типов растений без ограничения круга определяемых элементов. Создание унифицированной схемы пробоподготовки растений возможно, так как макросостав любых растений представлен не менее чем на 90 мас. % органическими соединениями (клетчатка, белок, липиды и др.), минерализация которых приводит к образованию воды и газовой фазы. В данной работе сертифицированные образцы растений минерализованы в системе микроволнового разложения туннельного типа MultiVIEW (SPC SCIENCE, Канада) при вариациях аналитических навесок, состава и объема реагентов, вариантов добавления реакционной смеси, режимов нагрева сосудов для одновременного определения широкого круга элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Оценка полноты растворения (степень соответствия найденных и аттестованных содержаний) использована в качестве одного из критериев оптимальности условий пробоподготовки. Показано, что при трёхступенчатом режиме нагрева сосудов (скорость нагрева на первой ступени 2.76 °C/мин) с навеской 0.5 г и последовательным добавлением реакционной смеси (HNO₃ 4 мл, H₂O₂ 1.5 мл, HCl 1 мл и HF 0.05 мл) возможно надёжное определение типичных для растений содержаний Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ba, Sr, Rb, P, B, Mn, Ti, Ni, V, Cu, Zn.

Ключевые слова: растительные материалы, система микроволнового разложения туннельного типа, элементный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.

DOI: 10.31857/S0044450224040035, **EDN:** vbilru

Элементный состав растений, произрастающих в диких или контролируемых условиях, является отражением состояния окружающей их среды. В связи с этим анализ растительных материалов необходим при экологическом мониторинге, аналитическом контроле продуктов питания и лекарственного сырья, а также биогеохимических поисках полезных ископаемых. Наиболее часто для этого используют многоэлементные и производительные аналитические методы, такие как рентгенофлуоресцентная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым

разрядом/индуктивно связанной плазмой/лазером, инструментальный нейтронно-активационный анализ и др. [1].

Развитие современных инструментальных методов направлено на снижение переделов обнаружения и расширение списка аналитов, а также на улучшение точности результатов анализа при сокращении временных затрат. При этом надёжность определения аналитов инструментальными методами с использованием растворов в значительной степени зависит от качества химической пробоподготовки образцов. Эта процедура обычно необходима для перевода определяемых элементов

в более пригодную для детектирования форму, а также для их отделения от матрицы образца или концентрирования аналитов. Однако при химической пробоподготовке (ХП) существуют риски загрязнения образца, его неполного разложения, частичного извлечения определяемых элементов или их потери. Так, процедура подготовки растворов для анализа в соответствии с сертифицированной методикой [2], когда после кислотной минерализации растворы проб упаривают с небольшой добавкой фтористоводородной кислоты для концентрирования примесей, приводит к удалению кремния из раствора и возможным потерям других микроэлементов, например, Zr, Al, Ti и т. д. [3]. Без использования фтористоводородной кислоты может быть не достигнуто полное разложение пробы [4–6]. Определение кремния и алюминия методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП) проблематично, так как в растворе проб растительного происхождения при гидролизе и полимеризации кремния образуются мицеллы большого размера, которые отфильтровывают перед анализом или отгоняют при нагревании с фтористоводородной кислотой. Кроме этого, при недостаточной степени концентрирования некоторых элементов в растворах, например, Be и Ga, определение их содержаний методом АЭС-ИСП затруднено и возможно методом МС-ИСП только после отгонки Si-матрицы. Все это подтверждает, что этап химической пробоподготовки часто оказывается камнем преткновения для современных инструментальных методов.

Известно, что идеальная химическая пробоподготовка органических образцов для элементного анализа должна обеспечивать возможность реализации этой процедуры для большого количества образцов в течение короткого временного отрезка; пригодность получаемых растворов для многоэлементного анализа; безопасность процесса перевода твердого вещества в раствор, т.е. без нарушений требований техники безопасности; простоту реализации [7].

Подготовка большого количества растворов из порошковых образцов за короткое время возможна с применением систем микроволнового разложения (СМВР). Бурное развитие и применение таких систем связано с началом их серийного выпуска [8, 9]. Доказано, что микроволновое излучение позволяет улучшить окислительные способности реакционных смесей при повышенных температурах и давлениях, а также минимизировать

неконтролируемые загрязнения и потери летучих элементов [7, 8, 10].

В настоящее время выпускаются разнообразные СМВР (табл. 1), основными отличительными особенностями которых можно считать объем и материал сосудов (масса минерализуемой органической навески, состав и объем реакционной смеси) и, как следствие, максимально возможные температуру и давление в сосудах (скорость и полнота реакций); технологию контроля давления и температуры; тип системы (реакторный или камерный); последовательное или одновременное (туннельный или карусельный тип) приготовление группы растворов в СМВР.

На элементный анализ растения обычно поступают после высушивания на воздухе или лиофилизации (вымораживания) в виде порошков, которые представляют сложные многокомпонентные смеси органических, элементоорганических и минеральных веществ. Некоторые соединения плохо растворяются в минеральных кислотах, другие — в органических растворителях. Кроме того, разные части одного и того же растения могут иметь значимо отличающийся элементный состав [11], из-за чего элементы в малых навесках порошка всего растения могут быть распределены неоднородно. В связи с этим для приготовления растворов желательно использовать представительные аналитические навески массой от 0.25 до 3 г [12, 13]. Выбор таких масс обусловлен, в первую очередь, высоким содержанием С, N, O, H в органических соединениях (не менее 90 мас. %) при невысоком уровне (микро-, ультра- и следы) содержаний других элементов [1].

Список наиболее часто используемых реагентов для ХП растительных материалов приведен в табл. 2. Каждая из перечисленных минеральных кислот может взаимодействовать только с некоторыми компонентами растительного сырья, поэтому для извлечения всех химических элементов необходимо применение более одного окислителя [12]. Популярной при минерализации растений в СМВР является азотная кислота, однако ее способность окислять органические соединения зависит от температуры, при которой проходит процесс минерализации, и используемых объемов кислоты [10]. Избыток кислоты в конечном растворе при анализе негативно влияет на величину аналитического сигнала [14]. Окислительные свойства азотной кислоты можно усилить добавлением пероксида водорода [12], хотя его использование может привести к увеличению давления в сосудах СМВР. Смеси азотной кислоты и пероксида

Таблица 1. Основные характеристики некоторых моделей систем микроволнового разложения по рекламным данным производителей

Фирма производитель	Название системы	Сосуд		Максим- альная температу- ра, °С	Максимальное давление, psi (атм)	Технология контроля темпе- ратуры и давления	Наве- ска, г	Особенности
		Материал покрытия	Объем, мл					
SEM Corp. (США)	Discover SPD 80	Кварц / тефлон	80	260	400 (27)	ActiVent™	0.5–1	Туннельный тип, последо- вательная (по одному) под- готовка проб к элементному анализу
	Star-System 6	Кварц	50–250	500	Атмосферное	Температура контролиру- ется для каждого сосуда индивидуально	до 10	Реакторный тип
	MARS 6	Тефлон	100	300	1500 (102)	iWave™	–	Карусельного типа
Anton Paar (Австрия)	Multiwave GO PLUS	Тефлон	50	180	1150 (80)	SmartVent™	до 3	Карусельного типа
	Multiwave 7000	Кварц / тефлон	4–55	300	2880 (199)	Pressurized Digestion Cavity™	до 4	Карусельного типа
Milestone (Италия)	ETHOS UP	Тефлон	25–100	300	1450 (100)	ИК-сенсор для контроля температуры и бесконтактный QR-сенсор контроля давления	до 3	Карусельного типа
	UltraWave	Стекло / кварц / тефлон	100	300	2900 (200)	Single Reaction Chamber™	до 3	Карусель / реакторный тип
SINEO (Китай)	MDS-6G	Тефлон	100	300	1450 (100)	Температура контролируется погружным бесконтактным датчиком; Пьезоэлектриче- ский кристаллический дат- чик давления	до 3	Карусельного типа
	MDS-15	Кварц / тефлон	100	300	1450 (100)	Температура контролируется погружным бесконтактным датчиком; Пьезоэлектриче- ский кристаллический дат- чик давления	до 10	Карусельного типа
NutechAnalytical Technologies Pvt.Ltd (Индия)	Nu-Wav-Ultra	Тефлон	100	300	1500 (102)	Пьезоэлектрический кри- сталлический датчик давле- ния; высокоточный платино- вый датчик температуры	–	Карусельного типа
	QWave 1000	Сосуды вы- сокого дав- ления eУНР с покрыти- ем PTFE	100	260	1200 (83)	Каждый сосуд контролирует- ся индивидуально по темпе- ратуре и давлению	–	Как открытое, так и за- крытое микроволновое разложение
SPC SCIENCE (Канада)	MultiVIEW	PTFE	75	200	1320 (90)	ИК-датчик температуры для каждого сосуда, без контроля давления	До 0.5	Индивидуальный магнетрон для каждой ячейки, одновременный нагрев 12 сосудов по общей или индивидуальной программе
Plazmatronika, (Польша)	Uniclever VM-1z	Кварц	110	315	1595 (110)	Датчики температуры и давления в каждом сосуде	2–5	Нет данных

Таблица 2. Некоторые свойства реагентов, наиболее часто используемых при химической пробоподготовке растительных материалов

Реагент	Возможные ограничения		Преимущества	
	при пробоподготовке	при процедуре измерения	при пробоподготовке	в анализе
HNO ₃	Ограниченная растворимость кремнезема и глинозема	Высокая концентрация в растворе оказывает депрессирующее влияние на интенсивность аналитического сигнала	Стабилизация ионов Me ⁺ⁿ в растворе; разложение органического вещества до H ₂ O и CO ₂	Снижение влияния солевого состава
H ₂ O ₂	Неконтролируемое повышение давления в сосудах	Не зафиксировано		
HF	Образование летучих соединений Si, B, Al, Ti, Zr; образование плохо растворимых фторидов	Необходима не кварцевая система ввода растворов в плазму при высокой концентрации в растворе; снижение точности определения аналитов, которые образуют летучие соединения	Усиление деструкции кристаллических структур	Увеличение числа аналитов
HCl	Вероятность образования нерастворимых соединений металлов: Ag, Hg	Высокая концентрация в растворе оказывает депрессирующее влияние на интенсивность аналитического сигнала		
HClO ₄	Взрывоопасна			
H ₂ SO ₄	Образование нерастворимых соединений металлов: Ba, Pb, Ca	Высокая концентрация в растворе оказывает депрессирующее влияние на интенсивность аналитического сигнала; невозможность определения содержания серы	Расщепление жиров	Не зафиксировано

водорода широко используются, поскольку они эффективно минерализуют органическое вещество, что обеспечивает снижение матричных влияний в плазме при анализе [4] (табл. 3). Присутствие высоких содержаний органики и/или кремния требуют применения дополнительных реагентов [5, 28]. Соляная кислота также усиливает окислительные свойства азотной кислоты и предотвращает образование мицелл кремниевой кислоты. Фтористоводородная кислота способствует разрушению природных силикатов в растениях, что, с одной стороны, позволяет расширить круг определяемых элементов, а с другой стороны, образующиеся летучие соединения могут вызывать неконтролируемые потери эссенциальных и токсичных элементов [29]. Избыток этой кислоты в растворе может снизить интенсивности аналитических сигналов аналитов и повредить стеклянные и кварцевые детали прибора [14]. Хлорная кислота повышает окислительную способность реакционной смеси, но является взрывоопасной, в связи с чем ее использование часто запрещено, при этом она в любом количестве

оказывает депрессирующее влияние на аналитический сигнал [15]. Использование серной кислоты ограничивает возможность определения содержания серы — эссенциального элемента в растениях. Минерализация мхов и лишайников лучше протекает в присутствии соляной или хлорной кислот, а хвои или морских водорослей — фтористоводородной кислоты [30, 31].

Объем реакционной смеси и соотношение в ней реагентов — также важные параметры, которые следует учитывать для обеспечения полноты и скорости ХП, как и масса аналитической навески. Полученные растворы должны быть стабильными и иметь низкую остаточную кислотность, которая близка к кислотности градуировочных растворов, поэтому реакционная смесь не должна содержать избытка кислоты. Кроме того, надежность химической пробоподготовки зависит не только от состава и массы образца, от природы и объема добавляемых реагентов, но также от температурно-временных режимов работы СМВР.

Таблица 3. Некоторые варианты химической пробоподготовки разных видов растений в разных системах микроволнового разложения для элементного анализа

Объект	Аналиты	СМВР	Масса навески (мг); реакционная смесь (объем, мл)	Число ступеней / общее время (мин)	Метод анализа	Литература
Хвоя сосны	Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na P, S, Zn	Mars 5	200; HNO ₃ (2) + H ₂ O ₂ (1) + H ₂ O (2)	1 / 30	АЭС-ИСП	[15]
Лишайник, листья персика, шпинат и томата, хвоя сосны	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, In, La, Li, Mn, Mo, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, V, W, Y, Zn		250; HNO ₃ (5) + H ₂ O ₂ (2) + HF (0.01) + H ₃ BO ₃ (0.1)	1 / 20	МС-ИСП	[5]
Лист березы, Травосмесь луговая, водоросли, ХСС	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr		100; HNO ₃ (7.5) + HCl (2.5) + HF (0.4)	1 / 60	АЭС- и МС-ИСП	[16]
Листья яблони, канолы и табака, травосмесь, пшеничное зерно	Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, S, Zn		500; HNO ₃ (5) + H ₂ O ₂ (1)	3 / 80	АЭС-ИСП	[17]
Лекарственные растения	Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Zn		500–1000; HNO ₃ (н/д)	н/д	АЭС-ИСП	[18]
Водоросли	Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Zn	Mars 6	500; HNO ₃ (5)	1 / 35	МС-ИСП	[19]
Орегано, петрушка, базилик, кинза, листья яблони и персика	Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Sr, V, Zn	Star System-2	1000; HNO ₃ (24) + H ₂ SO ₄ (2.5) + H ₂ O ₂ (20)	4 / 21	АЭС- и МС-ИСП	[20]

Таблица 3. Окончание

Объект	Аналиты	СМВР	Масса навески (мг); реакционная смесь (объем, мл)	Число ступеней / общее время (мин)	Метод анализа	Литература
Рис и семена	Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, P, S, Zn	Multiwave 3000	250; HNO ₃ (5) + H ₂ O ₂ (5)	1 / 50	АЭС- и МС-ИСП	[21]
Листья оливы	Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, U, V, W, Zn, Zr	Ethos 900-Mega II	100; HNO ₃ (4) + HClO ₄ (0.2) + HF (0.12)	2 / 150	МС-ИСП	[22]
Листья шпината	Ba, C, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Zn	ETHOS 1600	250; HNO ₃ (2) + H ₂ O ₂ (1)	4 / 17	АЭС-ИСП	[23]
Листья томата	Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Se, Sn, Sr, V, Zn		300; HNO ₃ (7) + H ₂ O ₂ (1)	2 / 25	АЭС- и МС-ИСП	[24]
Листья чая	Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pt, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn	Ethos Plus	500; HNO ₃ (3) + H ₂ O ₂ (1) + H ₂ O (4)	3 / 19,5	ПАЭС, АЭС- и МС-ИСП	[25]
Листья яблоки	Al, Cu, Fe, Mo, Mn, Rb, Se, Sr, Zn, C	UltraWAVE	500; HNO ₃ (5)	3 / 33	АЭС- и МС-ИСП	[7]
Листья яблоки, персика и томата, рисовая и пшеничная мука, хвоя сосны	Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, Zn	QWAVE-1000	500; HNO ₃ (5) + HF (0.1)	1 / 30	МС-ИСП	[26]
Береза, крапива двудомная, зверобой, тысячелистник	Fe, P, Zn	Uniclever BM-lz	500; HNO ₃ (5) + H ₂ O ₂ (3)	3 / 22	ААС	[27]

Примечание: ПАЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия в пламени, ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия.

Анализ данных по ХП растительных материалов для элементного анализа с помощью СМВР при всем разнообразии таких систем показал, что до сих пор отсутствуют надежные схемы химической пробоподготовки, одновременно пригодные для всех видов растений (табл. 3). В принципе унификация схемы химической пробоподготовки возможна, так как минерализация органических соединений (клетчатка, белок, липиды и др.), из которых состоят любые растения, приводит к образованию большого количества воды и газовой фазы (пары воды, оксиды углерода, азота и т. д.), а уровень содержаний большого числа определяемых химических элементов в полученных растворах невысок. Разработка единой схемы ХП была бы полезна для полного (многоэлементного), а не фрагментарного изучения растительного мира Земли. Даже для одной и той же модели СМВР процедура ХП может иметь широкий спектр вариантов, начиная от выбора массы аналитической навески и объемов реагентов. Однако большинство исследователей не обосновывают свой выбор используемой (приглянувшейся) массы аналитической навески. Общее время, затрачиваемое на получение растворов в приведенных примерах, варьирует от 17 до 150 мин. Однозначно не установлено необходимое число ступеней и скорость нагрева, хотя известно, что не должно быть резкого нагрева для предотвращения быстрого образования газовой фазы [15]. Публикации о химической пробоподготовке растений в СМВР туннельного типа не были найдены.

Ограничение круга определяемых элементов в обсуждаемых работах обычно однозначно не связано с возможностями аналитических методов, а исходит из каких-то последующих интерпретационных посылов. Списки аналитов в разных работах полностью не совпадают, и их число варьирует от 3 до 42 при использовании сочетания методов АЭС-ИСП и МС-ИСП. В работах [17, 18, 20, 25] показано, что для определения эссенциальных и некоторых токсичных элементов, содержания которых находятся в диапазоне от $n \times 10^{-5}$ до n мас. %, достаточно применения метода АЭС-ИСП.

При экологическом мониторинге, аналитическом контроле продуктов питания и лекарственного сырья требуется определение как можно более широкого круга элементов, поскольку жизненная необходимость или токсичность большинства химических элементов требует подтверждения или изучена только для некоторых видов растений. С другой стороны, определение большого набора элементов требует специфической химической

пробоподготовки. Например, из-за проблем, возникающих при ХП, число публикаций, в которых определено содержание кремния — эссенциального элемента, отвечающего за иммунитет растения, крайне мало [3]. При всех трудностях химической пробоподготовки методы атомной спектроскопии могут обеспечить не только определение большого числа элементов, но и надежность результатов с достаточной точностью и повторяемостью на уровне микро- и ультрасодержаний аналитов [1, 32].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможностей микроволновой системы туннельного типа и разработке надежной процедуры химической пробоподготовки разнообразных растений для одновременного определения элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты, материалы и оборудование. *Образцы.* Для оценки качества разных вариантов химической пробоподготовки использовали сертифицированные стандартные образцы (ССО) состава водных и наземных растений:

- элодеи канадской (**ЭК-1**) ГСО 8921-2007 / СО КООМЕТ 0065-2009-RU;
- травосмеси (**Тр-1**) ГСО 8922-2007 / СО КООМЕТ 0066-2008-RU;
- листа березы (**ЛБ-1**) ГСО 8923-2007 / СО КООМЕТ 0067-2008-RU;
- хвои сосны сибирской (**ХСС-1**) ГСО 11961-2022.

Перечисленные ССО состава растений, которые являются чувствительными индикаторами загрязнения природных наземных и водных экосистем, имеют достаточно полное описание элементного состава 63—68 химических элементов, причем органические соединения составляют более 95 мас. %, а содержания эссенциальных и потенциально токсичных элементов изменяются от $n \times 10^{-5}$ до n мас. % [33].

Реагенты и стандартные растворы. В процессе исследования использовали деионизованную воду (**ДИ-вода**; 18.2 МΩ/cm), полученную с помощью системы очистки Milli-Q IQ7005 (Millipore SAS, Франция); концентрированные кислоты HNO₃ ос. ч. (АО “Купавнареактив”, Россия), HF ос. ч. (ООО “Сигма Тек”, Россия) и HCl ос. ч. (ЗАО “Реактив”, Россия), очищенные перегонкой без кипячения кислоты в системах Savillex DST-100 Sub-boiling Distillation System (Savillex corp., США) и СПК-1 (ООО “Аналит Продактс”, Россия); пероксид

водорода 30%-ный медицинский (ООО “Инновация”, Россия); стандарт-титры кислоты соляной и гидроксида натрия (0.1 моль/л, ТУ 2642-001-33813273-97, ООО “Уралхиминвест”, Россия); фенолфталеин ч. д. а. (ООО “Кемифилд”, Россия); спирт этиловый первый сорт (96.0%, Россия); аргон газообразный ос. ч. (высший сорт, ГОСТ 10157-2016, ООО “Маяк”, Россия); многоэлементные стандартные растворы СОП 15608-2014, СОП 15615-2014 и СОП 15616-2014 (ООО НПП “СКАТ”, Россия).

Градуировочные растворы готовили из отдельно взятых аликвот многоэлементных стандартных растворов при добавлении конц. HNO_3 и последующем разбавлении ДИ-водой. Содержания каждого аналита составили (мг/л): Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Zn, K, P, B, V, Si, Cu, Ni, Ti, Rb — 0.01, 0.5, 1, 5, 10, 50; Ba, Sr — 0.001, 0.4, 2, 10, 20) в 1 М HNO_3 .

Рабочий раствор щелочи готовили из ампулы стандарт-титра $c(\text{NaOH})$, содержимое которой количественно переносили в мерную колбу емк. 1 л, объем доводили до метки ДИ-водой. Аналогично готовили стандартизирующий раствор HCl . Навеску 0.5 г фенолфталеина растворяли в 0.05 л этилового спирта для приготовления 1% спиртового раствора-индикатора.

Лабораторное оборудование и посуда. Для всех химических процедур использовали дозаторы механические одноканальные емк. 0.01—0.1, 0.1—1, 1—5 мл (ВЮНИТ, Россия), градуированные полипропиленовые пробирки емк. 15 и 50 мл, колбы стеклянные мерные емк. 250 и 1000 мл, колбы Эрленмейера емк. 250 мл, бюретки для титрования номинальной емк. 25 мл с ценой деления шкалы 0.1 мл. Систему очистки лабораторной посуды пропариванием СОП-13 (ООО “Аналит Продактс”, Россия) использовали при подготовке посуды.

Полипропиленовую химическую посуду перед использованием замачивали в свежеприготовленном 10%-ном (по объему) растворе HNO_3 в течение трех дней, раз в день меняя кислоту и промывая посуду ДИ-водой. Затем в течение двух часов посуду пропаривали ДИ-водой в системе СОП-13 и трижды промывали ДИ-водой.

Стеклянную посуду для титрования подготавливали классическим способом.

Химическую пробоподготовку растительных материалов выполняли в СМВР туннельного типа MultiVIEW (SPC SCIENCE, Канада). Реакционные сосуды с политетрафторэтиленовыми вкладышами емк. 75 мл устанавливают в единый 12-позиционный транспортировочный штатив,

который помещается в туннель из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием. Каждая позиция на штативе подвергается индивидуальному фокусированному микроволновому излучению от магнетрона (мощность 350 Вт), а контроль температуры осуществляется с помощью 12 независимых ИК-датчиков. Мощности магнетронов контролируются по цепям обратной связи через температуру в каждом сосуде. Такие технические особенности СМВР удобны для одновременной химической пробоподготовки аналитических объектов с разными матрицами (растения, почвы, зола уноса, горные породы и т. д.). Максимальные рабочие показатели температуры и давления составляют 200 °С и 90 атм соответственно. Однако при давлении 34 атм происходит аварийный сброс газовой фазы с последующим отключением магнетрона для этого автоклава (табл. 1).

Спектры градуировочных растворов и образцов, полученных после процедур ХП, регистрировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 DUO (Thermo Scientific, Великобритания). Система ввода аэрозоля в плазму состояла из кварцевых горелки, инжектора, циклонной распылительной камеры и распылителя SeaSpray, в которые раствор подавался с помощью перистальтического насоса. Операционные условия работы спектрометра представлены в табл. 4.

Содержания аналитов определяли в программе iTEVA на следующих атомных (I) и ионных (II) аналитических линиях (нм): Si I 212.4(R) и I 251.6(R); Al I 237.3(R) и I 308.2(R); Mg II 280.2(R) и I 285.2(R); Ca II 317.9(R) и I 422.6(R); Fe II 259.9(R); Na I 589.5(R); K I 766.4(R); Ba II 455.4(R) и II 493.4(R); Sr II 407.7(R) и II 421.5(R); Rb I 780(A); P I 213.6(A) и I 214.9(R); B I 249.6(A) и I 249.7(A); Mn II 257.6(A); Ti II 334.9(A); Ni II 231.6(A); V II 292.4(A); Cu I 324.7(R); Zn II 206.2(A) и 213.8(R). Сочетание наиболее и менее чувствительных длин волн линий аналитов позволило максимально расширить динамический диапазон определяемых содержаний, не прибегая к разбавлению образцов.

Методы исследования. *Варианты химической пробоподготовки.* Получение правильных результатов анализа растений зависит от массы анализируемого вещества; состава, объема и варианта добавления реакционной смеси к навеске образца при химической пробоподготовке; скорости нагрева и времени нахождения сосудов в СМВР.

Изучено влияние следующих аспектов химической пробоподготовки на полноту перевода

Таблица 4. Операционные условия работы

Параметр прибора	Показатель
Настройки источника:	
Мощность, Вт	1150
Скорость плазмообразующего газа, л/мин	12
Скорость пробоподающего газа, л/мин	0.5
Условия работы перистальтического насоса:	
Скорость при промывке системы ввода, об/мин	100
Скорость при анализе, об/мин	65
Время успокоения между промывкой и анализом, с	5
Условия получения аналитического сигнала:	
Наблюдение	Аксиальное (А), Радиальное (R)
Время накопления аналитического сигнала, с	15(A), 5(R), 30 (полный спектр)
Число измерений	2

в раствор четырех ССО состава разновидовых растений:

— различные аналитические навески образцов (0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5 г);

— пять реакционных смесей ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$, $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{HF}$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) с разными объемами реагентов, что обеспечило одиннадцать модификаций состава реакционной смеси (табл. 5);

— три варианта добавления химических реагентов к аналитической навеске ССО;

— три режима нагрева сосудов в СМВР.

Перед реализацией любого варианта добавления химических реагентов во вкладыши сосудов СМВР отбирали соответствующую аналитическую навеску ССО.

Вариант I. Последовательно приливали соответствующие объемы HNO_3 и H_2O_2 (если пероксид водорода входил в реакционную смесь). Через два часа после прекращения вспенивания штатив с сосудами помещали в СМВР. После минерализации и охлаждения к полученным растворам добавляли соответствующий объем HF и разбавляли водой до конечного объема 15 мл.

Вариант II. В зависимости от массы навески ССО последовательно добавляли HNO_3 и H_2O_2 (если пероксид водорода входил в реакционную смесь), а через 1–2 ч добавляли HCl и H_2O в зависимости от состава реакционной смеси. Закрытые автоклавы с реакционной смесью оставляли на 18 ч, а затем помещали в СМВР, после микроволнового воздействия к полученным растворам добавляли

соответствующий объем HF и разбавляли водой до конечного объема 15 мл.

Вариант III — это отдельно-последовательное добавление реагентов к аналитической навеске. В зависимости от массы навески добавляли 2/3 от общего объема HNO_3 и оставляли на 18 ч в закрытых автоклавах. Затем последовательно добавляли оставшиеся объемы азотной кислоты, H_2O_2 (если пероксид водорода входил в реакционную смесь), HCl и H_2O (также в зависимости от состава реакционной смеси). После завершения пенообразования (в течение двух-трех часов) вкладыши помещали в СМВР, в остывшие полученные растворы добавляли соответствующий объем HF и разбавляли водой до конечного объема 15 мл.

Испытали три режима нагрева сосудов (табл. 6): режим 1 состоял из одноступенчатого нагрева до 180 °C и использовался только для 1 и 2 модификаций состава реакционной смеси с навесками 0.5 г, как рекомендовано в работе [28]; режим 2 — это двухступенчатый нагрев с максимальной температурой 200 °C; режим 3 — трехступенчатый нагрев с максимальной температурой 180 °C. Одно- и двухступенчатый режимы запрограммированы в СМВР MultiVIEW.

Определение остаточной кислотности приготовленных растворов проб. Анализируемые и градуировочные растворы должны иметь одинаковую фоновую концентрацию кислоты [14], поэтому для установления коэффициента разбавления растворов после микроволнового разложения определяли их остаточную кислотность методом кислотно-основного титрования — измеряли объем рабочего раствора, затрачиваемого на

Таблица 5. Составы исследованных реакционных смесей

Модификация реакционной смеси		Применяемые реагенты и их объемы, мл				
Номер	Индекс	HNO ₃	H ₂ O ₂	HF	HCl	H ₂ O
1	9N-0.15F	9	—	0.15	—	—
2	9N-0.15F-2Cl	9	—	0.15	2	—
3	3N-0.5OH-0.05F	3	0.5	0.05	—	—
4	3N-1OH-0.05F	3	1	0.05	—	—
5	4N-1OH-0.05F	4	1	0.05	—	—
6	5N-1OH-0.05F	5	1	0.05	—	—
7	5N-1.5OH-0.05F	5	1.5	0.05	—	—
8	6N-1.5OH-0.05F	6	1.5	0.05	—	—
9	4N-1.5OH-0.05F-0.5Cl	4	1.5	0.05	0.5	—
10	4N-1.5OH-0.05F-1Cl	4	1.5	0.05	1	—
11	4N-1.5OH-0.05F-1Cl-2Aq	4	1.5	0.05	1	2

Примечание: индексы построены из сокращенных обозначений применяемых реагентов (N, F, Cl, OH и Aq — соответственно HNO₃, HF, HCl, H₂O₂ и вода), где числа — их объемы.

Таблица 6. Операционные условия температурно-временных режимов системы микроволнового разложения MultiVIEW

Режим	Ступень 1			Ступень 2			Ступень 3		
	Температура, °C	Время, мин		Температура, °C	Время, мин		Температура, °C	Время, мин	
		нагрева	выдержки		нагрева	выдержки		нагрева	выдержки
1	180	10	10	—	—	—	—	—	—
2	150	12	5	200	8	5	—	—	—
3	90	25	15	120	10	10	180	10	10

нейтрализацию. Остаточную кислотность рассчитывали по формуле:

$$c(\text{H}^+) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V(\text{H}^+)},$$

где $c(\text{H}^+)$ — остаточная кислотность анализируемых растворов, М; $c(\text{OH}^-)$ — концентрация рабочего раствора NaOH, М; $V(\text{OH}^-)$ — объем затраченного рабочего раствора щелочи, мл; $V(\text{H}^+)$ — аликвота анализируемого раствора, мл.

В связи с тем, что гидроксид натрия гигроскопичен, перед каждой процедурой титрования требуется стандартизация его раствора. Для этого

в коническую колбу помещали 10 мл приготовленного стандартного раствора HCl, приливали 150 мл воды, добавляли три капли раствора-индикатора и титровали рабочим раствором NaOH до появления устойчивой светло-розовой окраски, которая сохранялась в течение 30 с.

Остаточную кислотность приготовленных растворов проб (аликвота составляла 0.1 мл) определяли аналогичным образом.

Контроль полноты извлечения аналитов из образцов растительных материалов в раствор. Надежность процедуры химической пробоподготовки оценивали с помощью критерия R :

$$R = \frac{c}{A} \times 100\%,$$

где s и A — найденное и аттестованное содержание аналита в стандартном образце.

Полученные оценки разбивали на три класса: норма или хорошо ($R = 100 \pm 10$); удовлетворительно ($75 < R \leq 90$ и $110 < R \leq 125$); брак ($R < 75$ и $R > 125$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Всего выполнили 216 экспериментов по ХП с варьированием масс аналитических навесок четырех сертифицированных стандартных образцов состава разновидовых растений (ЭК-1, Тр-1, ЛБ-1, ХСС-1), модификаций состава реакционной смеси, объемов реагентов и способов их добавления к навескам ССО при изменении режима нагрева сосудов. Полученные результаты приведены в табл. 7 и 8, а также на рис. 1 и 2.

Влияние температурно-временных режимов системы микроволнового разложения на полноту разложения образцов. Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что для определения микроэлементов в растениях желателен увеличить число кислот и/или время микроволнового нагрева, при этом скорость нагрева реакционной смеси не должна превышать $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Одноступенчатый нагрев, запрограммированный в СМВР MultiVIEW для ХП по данным [28], обеспечивает резкий набор температуры ($15.9\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) и неконтролируемое повышение давления в сосудах, что может способствовать аварийному отключению магнетрона на конкретной ячейке штатива (табл. 6). Большая часть растворов, полученных с помощью одноступенчатого нагрева, содержала осадок, т.е. разложение образцов было неполным (табл. 7). При получении отрицательных результатов (отключение отдельных ячеек СМВР или образование осадка в растворе) проводили повторные эксперименты. Действительно, если было зафиксировано аварийное отключение магнетрона для одной ячейки, то это не сказывалось на выполнении заданной программы в остальных ячейках штатива. Химическую пробоподготовку одновременно выполняли для полностью заполненного штатива. Стабильность работы системы микроволнового разложения MultiVIEW подтверждали повторением химических пробоподготовок ССО ЭК-1, Тр-1, ЛБ-1 и ХСС-1, выполненных в одинаковых операционных условиях. Вариации реальной температуры для разных образцов не превышали $\pm 6\text{ }^\circ\text{C}$. Повторное получение отрицательных результаты дополнительно свидетельствовало о необходимости изменения реакционной смеси, варианта добавления реакционной смеси к навеске, температурно-временных режимов СМВР. Число

получаемых в одноступенчатом режиме растворов с осадком снизилось только при отдельно-последовательном добавлении реакционной смеси к навеске (вариант III) (табл. 7).

Ход нагрева и достижение заданных температур при двух- и трехступенчатом режиме работы СМВР показаны на примере получения растворов ССО ЭК-1 и ССО ХСС-1 из навесок 0.1 г и комбинации кислот $3\text{N}-0.5\text{OH}-0.05\text{F}$ (рис. 1). При двухступенчатом режиме работы СМВР (скорость нагрева на первой ступени $10.75\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) и варианте I добавления реагентов для навески ССО ЭК-1 (содержание кремния 1.1 мас. \%) срабатывает аварийное отключение магнетрона, когда реальная температура значительно отличается от заданной (рис. 1а). Аварийное отключение при режиме 2 нагрева сосудов и добавлении реагентов по варианту II не наблюдали. Тем не менее в растворе ЭК-1 наблюдали осадок (табл. 7). Кроме этого, в течение первых трех минут в сосуде происходит резкий рост температуры (синяя линия), значительно отличающийся от заданного (красная линия) (рис. 1б, в). Аналогичный скачок температуры наблюдали при получении раствора ССО ХСС-1 (рис. 1д–з). Таким образом, запрограммированный двухступенчатый режим снижает количество брака при химической пробоподготовке навесок массой 0.1 г (табл. 7), но не исключает вариант неполного перевода больших масс образца в раствор даже при максимальной температуре. Наиболее плавное достижение заданных температур происходит в трехступенчатом режиме (табл. 6), когда скорость нагрева содержимого сосудов на первой ступени составляет $2.76\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рис. 1в, г, ж, з).

Для исключения работы СМВР MultiVIEW на максимальной для нее температуре увеличили время выдержки растворов на каждой ступени (табл. 6), что позволило полностью исключить ситуации аварийного отключения системы и уменьшить вариации реальной температуры для разных образцов до $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме этого, увеличенная выдержка растворов на каждой из трех ступеней позволяет без значимого увеличения времени воздействия микроволнового излучения получить растворы из масс, превышающих 0.1 г . В дальнейшей работе за основной приняли режим 3 работы СМВР.

Влияние состава реакционной смеси и варианта ее добавления на полноту разложения образцов. Варьирование способа добавления реагентов дает возможность предотвратить отказ работы СМВР и уменьшить число растворов с осадком (табл. 7) даже для модификаций 1 и 2 состава

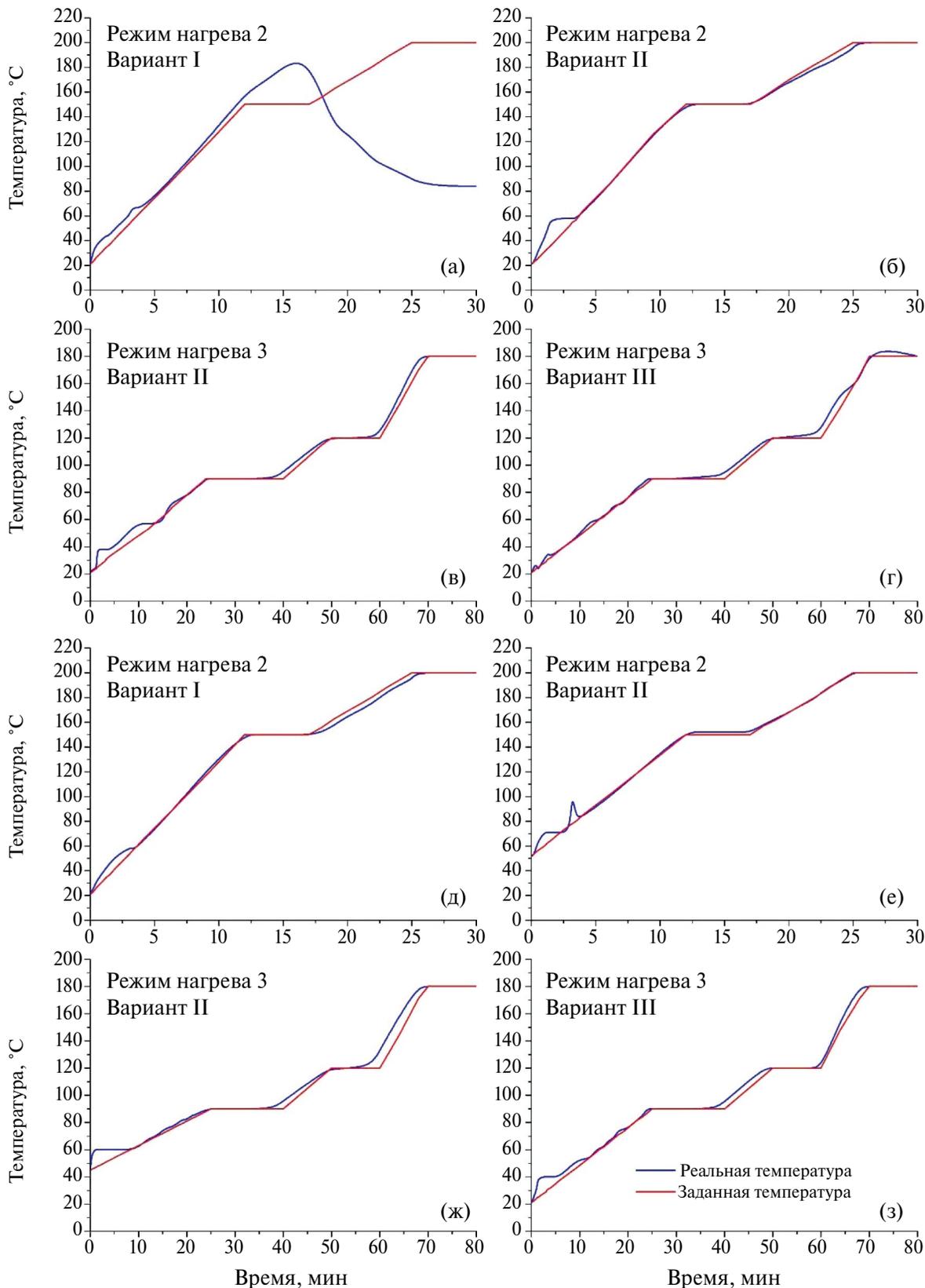
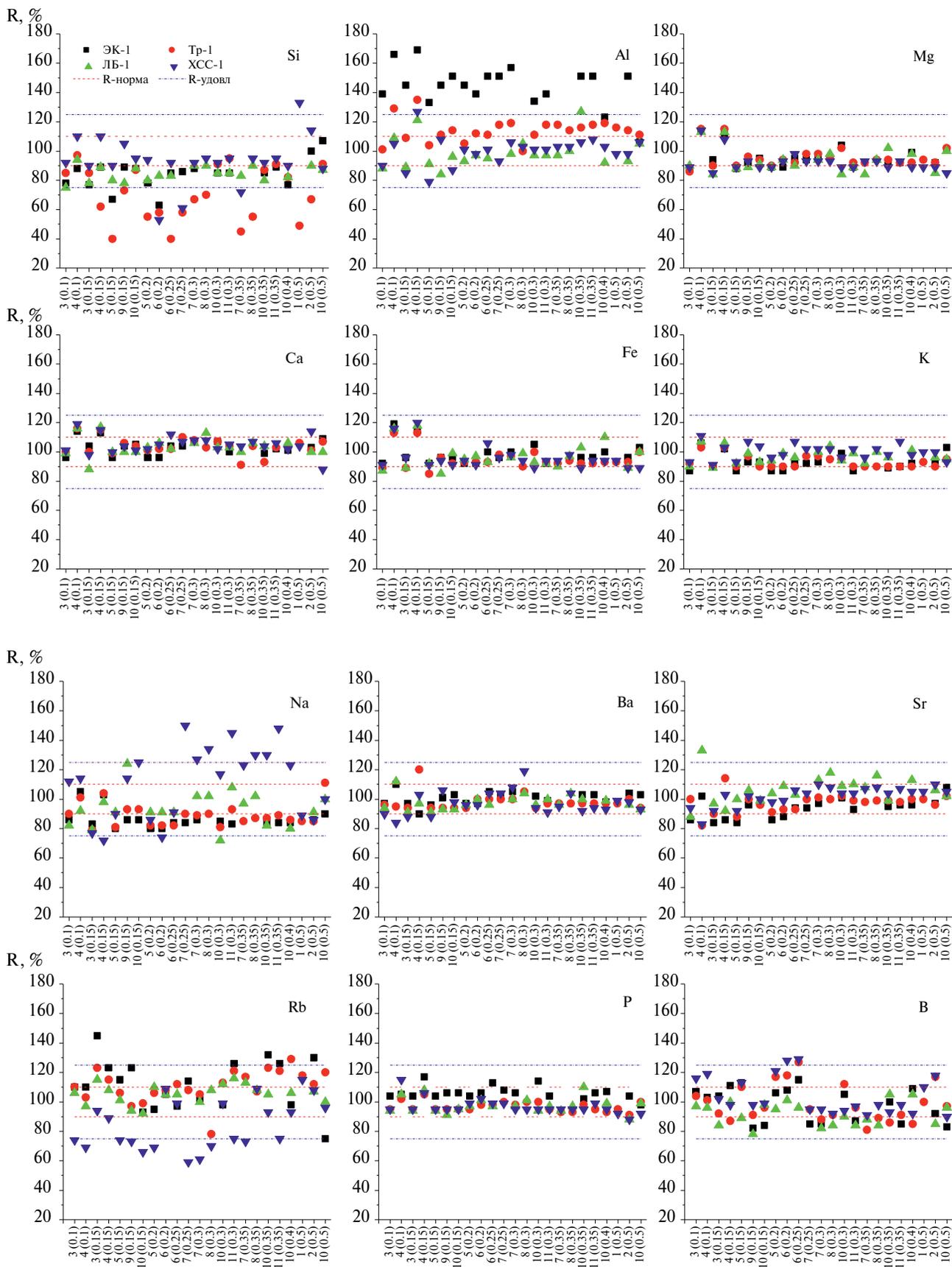


Рис. 1. Температурные диаграммы двух- и трехступенчатого режимов нагрева сосудов в MultiVIEW при разных вариантах добавления комбинации кислот 3N-0.5OH-0.05F к аналитическим навескам сертифицированных стандартных образцов ЭК-1 (а)–(г) и ХСС-1 (д)–(з) массой 0.1 г.



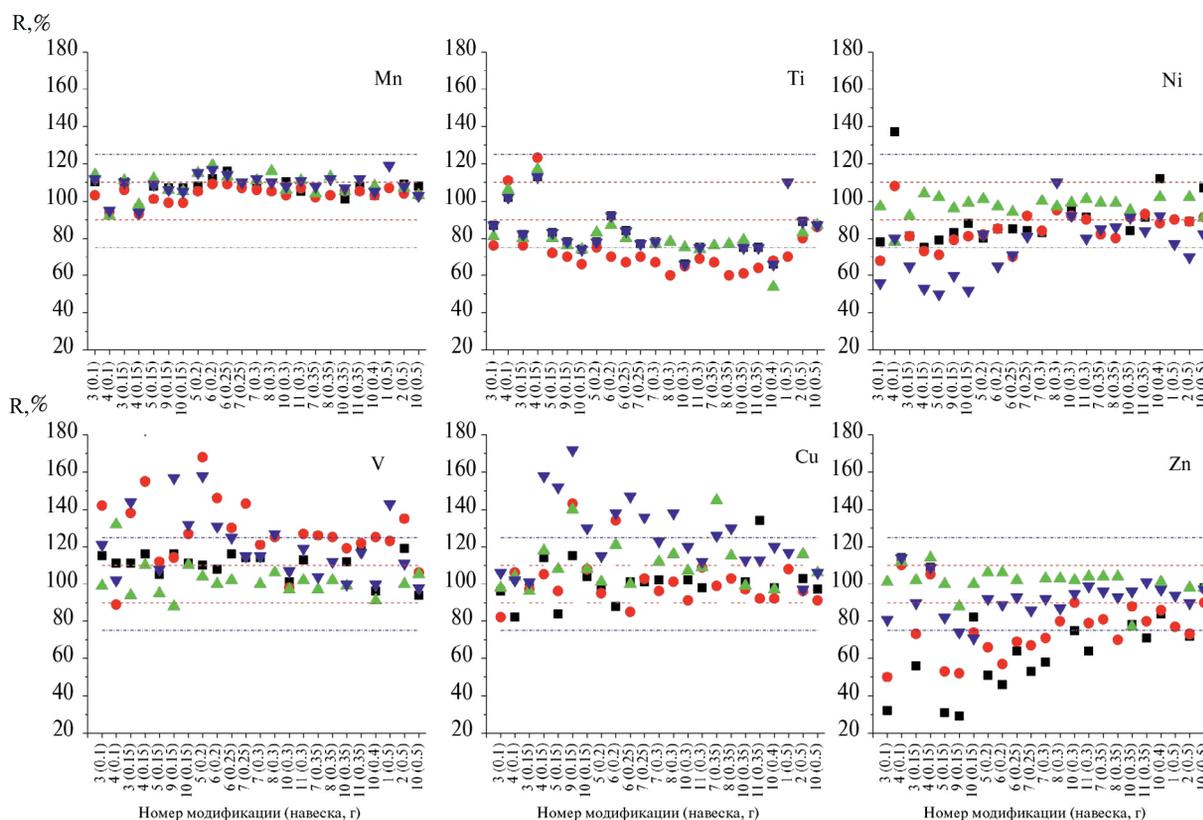


Рис. 2. Оценка степени извлечения аналитов в раствор из порошков сертифицированных стандартных образцов в зависимости от состава и объема реакционной смеси и массы навески.

реакционной смеси. Присутствие в реакционной смеси соляной кислоты увеличивает вероятность полного перевода аналитической навески массой 0.5 г в раствор. Однако получаемые с помощью этих модификаций растворы имеют высокую остаточную кислотность и требуют 7–8-кратного разбавления для приведения их к фоновому содержанию кислоты, сопоставимому с градуировочными растворами. Значительное разбавление растворов негативно сказывается на пределах определения аналитов на уровне ультразвуковых концентраций [1].

Из 16 растворов, полученных с помощью варианта I при одно- и двухступенчатом режиме нагрева сосудов в СМВР, в девяти присутствовал осадок. В 100 растворах, приготовленных согласно варианту II при одно-, двух- и трехступенчатых режимах нагрева СМВР, только в 40% случаев получили растворы без осадков (табл. 7). Увеличение массы аналитических навесок и объема только HNO_3 не обеспечивает получение растворов без осадка (комбинации 4N-1OH-0.05F; 5N-1OH-0.05F и 6N-1OH-0.05F). Наименьшая доля растворов с осадком получена при использовании реакционных смесей, включающих HCl (комбинации 4N-1.5OH-0.05F-0.5Cl;

4N-1.5OH-0.05F-1Cl). Одновременное увеличение объемов HNO_3 и H_2O_2 при большей массе навески незначительно снижает число растворов с осадком, однако остаточная кислотность таких растворов увеличивается от 4.8 до 5.8 М (табл. 7). Чем ниже остаточная кислотность получаемых растворов, тем меньше требуемая кратность разбавления полученного раствора для приведения к фоновому содержанию кислоты в градуировочных растворах, и тем больше аналитов возможно одновременно определить методом АЭС-ИСП.

При добавлении реагентов к навеске в соответствии с вариантом III получили только 7% растворов с осадками при всех режимах нагрева сосудов в СМВР. Исключительно для комбинации реактивов 4N-1.5OH-0.05F-1Cl из разных аналитических навесок в диапазоне масс 0.15–0.5 г все полученные растворы были без осадков. Остаточная кислотность (3.0 М) оказалась наименьшей в растворах, полученных при указанной комбинации реактивов и навеске массой 0.5 г, что при разбавлении незначительно повлияет на пределы определения аналитов. Например, разбавление растворов в четыре раза и более приводит к занижению

Таблица 7. Количество образцов с осадком и остаточная кислотность растворов, полученных при разных модификациях состава реакционной смеси, вариантах добавления реакционной смеси, температурно-временных режимах системы микроволнового разложения и для разных масс аналитических навесок (пустые клетки – растворы в соответствующих условиях не готовили)

Модификация реакционной смеси		Навеска, г	Количество растворов с неполным разложением образца (осадок или аварийное отключение СМВР) при разных вариантах добавления реагентов (I, II, III) и разных режимах нагрева сосудов (1, 2, 3) в СМВР									Остаточная кислотность растворов при разных вариантах добавления реагентов, М		
			вариант I			вариант II			вариант III					
номер	индекс		1	2	3	1	2	3	1	2	3	I	II	III
1	9N-0.15F	0.5	3			4			2			7.1	7.3	8.2
2	9N-0.15F-2Cl	0.5	1			1			0			7.3	7.2	8.0
3	3N-0.5OH-0.05F	0.1		2			1	1		0	0	2.6	3.2	3.2
		0.15		3			2	3		0	0	2.6	3.1	3.2
4	3N-1OH-0.05F	0.1					3			0			3.1	3.2
		0.15								0				3.1
5	4N-1OH-0.05F	0.15					4			0			3.9	4.1
		0.2					4			0			4.0	4.0
6	5N-1OH-0.05F	0.2					1			0			4.8	5.1
		0.25					1			0			4.8	4.9
7	5N-1.5OH-0.05F	0.25					2			1			4.8	4.7
		0.3					4			0			4.8	4.6
		0.35					3			1			4.5	4.0
8	6N-1.5OH-0.05F	0.3					4			1			5.4	5.8
		0.35					4			1			5.4	5.5
9	4N-1.5OH-0.05F-0.5Cl	0.15					1			0			3.8	4.0
10	4N-1.5OH-0.05F-1Cl	0.15					1			0			4.2	4.0
		0.3					1			0			4.1	3.6
		0.35					2			0			4.0	3.5
		0.4					1			0			3.6	3.1
		0.5					1			0			3.5	3.0
11	4N-1.5OH-0.05F-1Cl-2Aq	0.3					4			0			4.1	4.0
		0.35					4			1			4.0	3.9
Всего получено растворов			8	8		8	8	84	8	8	84			

результатов определения цинка в образцах с содержанием ниже 40 мг/кг (табл. 8 и рис. 2).

Таким образом, для навесок массой 0.15–0.5 г добавление реакционной смеси (комбинация реактивов 4N-1.5OH-0.05F-1Cl) в соответствии с вариантом III позволяет получать растворы требуемого качества.

Влияние массы аналитической навески на точность определения аналитов. Все описанные выше

проблемы (отключение отдельных ячеек СМВР или получение растворов с осадком) чаще характерны только для образцов ЭК-1 и ЛБ-1, гранулометрический и элементный состав которых значительно варьирует [33]. Только в этих образцах массовая доля фракции частиц размером >125 мкм составляет 23.09 и 18.38% для ССО ЭК-1 и ЛБ-1 соответственно, что в разы больше, чем для образцов ССО Тр-1 и ХСС-1. Элементный состав образца

Таблица 8. Результаты определения цинка в растворах, полученных в температурно-временном режиме 3 системы микроволнового разложения из разных масс аналитических навесок и при разных модификациях реакционной смеси, добавляемой согласно варианту III (с – найденное содержание)

Номер модификации реакционной смеси (навеска, г)	Коэффициент разбавления растворов для достижения фоновой концентрации кислоты 1 М	ЭК-1		Тр-1		ЛБ-1		ХСС-1	
		c_{Zn} , мг/кг	R, %						
1 (0.5)	8	–	–	18.2	77	–	–	42	94
2 (0.5)	8	14.8	72	17.2	73	92	98	41	90
3 (0.1)	3	6.6	32	11.8	50	95	101	36	81
3 (0.15)	3	11.5	56	17.2	73	96	102	41	90
4 (0.1)	3	23.5	114	26.0	110	105	112	51	114
4 (0.15)	3	22.5	109	24.8	105	107	114	49	109
5 (0.15)	4	6.4	31	12.5	53	94	100	37	82
5 (0.2)	4	10.5	51	15.6	66	100	106	41	92
6 (0.2)	5	9.5	46	13.5	57	100	106	40	89
6 (0.25)	5	13.2	64	16.3	69	96	102	42	93
7 (0.25)	5	10.9	53	15.8	67	–	–	39	86
7 (0.3)	5	11.9	58	16.8	71	97	103	41	92
7 (0.35)	4	–	–	19.1	81	98	104	43	96
8 (0.3)	6	–	–	18.9	80	97	103	39	87
8 (0.35)	6	–	–	16.5	70	98	104	42	93
9 (0.15)	4	6.0	29	12.3	52	83	88	33	74
10 (0.15)	4	16.9	82	17.5	74	94	100	32	71
10 (0.3)	4	15.4	75	21.3	90	96	102	43	95
10 (0.35)	4	15.2	74	20.8	88	73	77	43	96
10 (0.4)	3	15.3	74	20.3	86	94	101	44	97
10 (0.5)	3	20.2	98	21.3	90	92	98	44	97
11 (0.3)	4	13.2	64	18.6	79	98	104	45	99
11 (0.35)	4	14.6	71	18.9	80	–	–	45	101

Примечание: аттестованное содержание цинка в образцах, мг/кг: ЭК-1 – 20.6 ± 1.4 ; Тр-1 – 23.6 ± 1.1 ; ЛБ-1 – 94 ± 6 ; ХСС-1 – 45 ± 3 .

водного растения характеризуется повышенными содержаниями Ca, K, Si, Fe, Mn, Sr и Ti (мас. %): 2.8 ± 0.2 , 3.22 ± 0.16 , 1.1 ± 0.2 , 0.26 ± 0.01 , 0.052 ± 0.003 , 0.0174 ± 0.0009 , 0.0077 ± 0.0014 соответственно. Для элементного состава образца листа березы специфичны высокие содержания Ca, Mn и Ti (мас. %): 1.6 ± 0.09 , 0.093 ± 0.007 , 0.0059 ± 0.0012 соответственно. Несмотря на указанные особенности, а также отличия в составе ССО во всех случаях получили растворы без осадка. Результаты анализа растворов всех ССО свидетельствуют о полном извлечении аналитов из порошков (рис. 2).

Удовлетворительные и хорошие результаты определения Mg, Ca, Fe, K, Mn, Ba, Sr и P достигнуты для растворов, приготовленных из навесок массой 0.15 г и более, минерализованных обработкой реакционными смесями разных модификаций (рис. 2). Однако для АЭС-ИСП-определения В, Rb, Ni, Cu, V, Zn с содержаниями менее 15, 5, 3, 5, 1 и 25 мг/кг соответственно требуется приготовление растворов из аналитических навесок более 0.35 г (рис. 2 и табл. 8).

Хорошие результаты определения кремния (рис. 2) достигнуты только при комбинации кислот

4N-1.5OH-0.05F-1Cl (модификация 10 реакционной смеси) и навесок массой более 0.35 г. Разбавление растворов более чем в четыре раза не позволяет получать удовлетворительные результаты определения кремния для содержания 0.3 мг/кг.

Не доказано, что алюминий является жизненно необходимым для растений элементом, однако информация о его содержании требуется при экологическом мониторинге. Надежные результаты определения алюминия (рис. 2) получили только для навесок массой 0.4 и 0.5 г при комбинации кислот 4N-1.5OH-0.05F-1Cl (модификация 10 реакционной смеси). Однако для ЭК-1 (водоросль) малые аналитические навески и/или разбавление растворов более чем в пять раз приводит к завышению результатов. Качество результатов определения натрия зависит от массы аналитической навески и/или коэффициента разбавления растворов (рис. 2): разбавление растворов с низким содержанием (менее 0.01 мг/кг) натрия более чем в три раза приводит к завышенным результатам. Надежность определения титана (рис. 2) также связана со степенью разбавления полученных растворов, максимально допустимое разбавление — в три раза. Точность определения также зависит от используемой реакционной смеси и массы аналитической навески. Если HCl входит в смесь и масса навески составляет 0.5 г, то хороший результат анализа любого вида растения можно гарантировать.

Для всех исследованных элементов (рис. 2) использование комбинации кислот 4N-1.5OH-0.05F-1Cl (модификация 10 реакционной смеси) при минерализации 0.5 г любых видов растений расширило круг элементов, определяемых методом АЭС-ИСП, в сравнении с данными [7, 15–18, 20, 21, 23, 25].

В работе [25] показано, что реакционная смесь, в которой воду использовали как дополнительный реагент, интенсифицирует химическую пробоподготовку в СМВР Ethos Plus. Однако результаты определения аналитов с применением модификации 11 состава реакционной смеси не подтверждают этого для СМВР MultiVIEW.

* * *

Для разработки надежной процедуры химической пробоподготовки разнообразных растений с помощью MultiVIEW СМВР туннельного типа проведено более 216 экспериментов с варьированием масс аналитических навесок четырех сертифицированных стандартных образцов разнородных растений (ЭК-1, Тр-1, ЛБ-1, ХСС-1), модификации состава и объемов реагентов, а также способов их

добавления к навескам ССО при изменении температурно-временных режимов работы системы микроволнового разложения.

Показано, что при отдельно-последовательном добавлении реакционной смеси, состоящей из HNO₃ (4 мл), H₂O₂ (1.5 мл), HCl (1мл) и HF (0.05 мл), к навеске образца растений массой 0.5 г и использовании трехступенчатого режима нагрева сосудов, когда скорость нагрева на первой ступени составляет 2.76 °C/мин и время выдержки растворов увеличено до 15 мин, получают растворы без осадков с низкой остаточной кислотностью. Благодаря необходимости их разбавления в минимальной степени возможно надежное ($R, \% = 100 \pm 10$) одновременное определение содержаний большинства эссенциальных элементов (Si, Al, Ca, Fe, Na, K, Mg, Mn, P, Ba, Sr, B, Rb, Ti, Ni, Cu, V и Zn) методом АЭС-ИСП.

Таким образом, предложенная процедура химической пробоподготовки оказалась универсальной для минерализации образцов растений разных видов и состава, расширила круг одновременно определяемых элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой при использовании внешней градуировки по стандартным растворам, что позволит более полно изучать элементный состав растительного мира Земли.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН в рамках государственного задания по теме НИР № 0284-2021-0005 “Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов — инструмент обеспечения единства химических измерений // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 2. С. 99. <https://doi.org/10.31857/s0044450221020146> (Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 2. P. 137. <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>)
2. НСАМ № 512-МС Определение элементного состава образцов растительного происхождения (травы, листья) атомно-эмиссионным и масс-спектральными методами анализа. М.: Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2011. 50 с.
3. Васильева И.Е. Шабанова Е.В. Определение микроэлементов в растениях методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и

- контроль. 2019. Т. 23. № 3. С. 298.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.011>
4. *Baffi C., Bettinelli M., Beone G.M., Spezia S.* Comparison of different analytical procedures in the determination of trace elements in lichens // *Chemosphere*. 2002. V. 48. № 3. P. 299.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00094-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00094-2)
 5. *Sucharová J., Suchara I.* Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 576. № 2. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.06.004>
 6. *Enamorado-Báez S.M., Abril J.M., Gómez-Guzmán J.M.* Determination of 25 trace element concentrations in biological reference materials by ICP-MS following different microwave-assisted acid digestion methods based on scaling masses of digested samples // *ISRN Anal. Chem.* V. 2013. Article 851713.
<https://doi.org/10.1155/2013/851713>
 7. *Nóbrega J.A., Pirola C., Fialho L.L., Rota G., De Campos Jordão CEKMA, Pollo F.* Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? // *Talanta*. 2012. V. 98. № 8. P. 272.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.079>
 8. *Кубракова И.В., Торопченова Е.С.* Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях // *Журн. аналит. химии*. 2013. Т. 68, № 6. С. 524.
<https://doi.org/10.7868/S0044450213060091>
(Kubrakova I.V., Toropchenova E.S. Microwave sample preparation for geochemical and ecological studies // *J. Anal. Chem.* 2013. V. 68. № 6. P. 467.
<https://doi.org/10.1134/S1061934813060099>)
 9. *Rocha D.L., Batista A.D., Rocha F.R.P., Donati G.L., Nóbrega J.A.* Greening sample preparation in inorganic analysis // *Trends Anal. Chem.* 2013. V. 45. № 4. P. 79.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.015>
 10. *Deaker M., Maher W.* Determination of arsenic in arsenic compounds and marine biological tissues using low volume microwave digestion and electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 1193.
<https://doi.org/10.1039/a903790j>
 11. *Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Byambasuren T., Khuukhenkhuu B.* Elemental profiles of wild *Thymus L.* plants growing in different soil and climate conditions // *Appl. Sci.* 2022. V. 12. № 8. Article 3904.
<https://doi.org/10.3390/APP12083904>
 12. *Momen A.A., Zachariadis G.A., Anthemidis A.N., Stratis J.A.* Optimization and comparison of two digestion methods for multi-element analysis of certified reference plant materials by ICP-AES. Application of Plackett-Burman and central composite designs // *Microchim. Acta*. 2008. V. 160. P. 397.
<https://doi.org/10.1007/s00604-007-0776-1>
 13. *Hoenig M.* Preparation steps in environmental trace element analysis – facts and traps // *Talanta*. 2001. V. 54. № 6. P. 1021.
[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00329-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00329-0)
 14. *Todolí J.L., Mermet J.M.* Acid interferences in atomic spectrometry: Analyte signal effects and subsequent reduction // *Spectrochim. Acta B*. 1999. V. 54. № 6. P. 895.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00041-5](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00041-5)
 15. *Ohlsson K.E.A.* Uncertainty budget for multi-elemental analysis of plant nutrients in conifer foliar material using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) // *Accreditation. Qual. Assur.* 2012. V. 17. № 3. P. 301.
<https://doi.org/10.1007/s00769-011-0859-x>
 16. *Николаева И.В., Кравченко А.А., Палесский С.В., Нечепуренко С.Ф., Семенова Д.В.* Элементный анализ растительных стандартных образцов методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 6. С. 11.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-11-24>
 17. *Huang L., Bell R.W., Dell B., Woodward J.* Rapid nitric acid digestion of plant material with an open-vessel microwave system // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2004. V. 35. № 3-4. P. 427.
<https://doi.org/10.1081/CSS-120029723>
 18. *Zengin M., Ozcan M.M., Cetin U., Gezgin S.* Mineral contents of some aromatic plants, their growth soils and infusions // *J. Sci. Food Agric.* 2008. V.88. № 4. P. 581.
<https://doi.org/10.1002/jsfa.3120>
 19. *Thodhal Yoganandham S., Raguraman V., Muniswamy G.K., Sathyamoorthy G., Rajan Renuka R., Chidambaram J., Rajendran T., Chandrasekaran K., Santha Ravindranath R.R.* Mineral and trace metal concentrations in seaweeds by microwave-assisted digestion method followed by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry // *Biol. Trace Elem. Res.* 2019. V. 187. № 2. P. 579.
<https://doi.org/10.1007/s12011-018-1397-8>
 20. *Barin J.S., Pereira J.S.F., Mello P.A., Knorr C.L., Moraes D.P., Mesko M.F., Nóbrega J.A., Korn M.G.A., Flores E.M.M.* Focused microwave-induced combustion for digestion of botanical samples and metals determination by ICP OES and ICP-MS // *Talanta*. 2012. V. 94. № 5. P. 308.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.048>
 21. *Hansen T. H., Laursen K. H., Persson D. P., Pedas P., Husted S., Schjoerring J. K.* Micro-scaled high-throughput digestion of plant tissue samples for multi-elemental analysis // *Plant Methods*. 2009. V. 5. № 12. P. 1. <https://doi.org/10.1186/1746-4811-5-12>
 22. *Bocca B., Conti M.E., Pino A., Mattei D., Forte G., Alimonti A.* Simple, fast, and low-contamination microwave-assisted digestion procedures for the determination of chemical elements in biological and environmental matrices by sector field ICP-MS // *Int.*

- J. Environ. Anal. Chem. 2007. V. 87. № 15. P. 1111. <https://doi.org/10.1080/03067310701485416>
23. Araújo G.C.L., Gonzalez M.H., Ferreira A.G., Nogueira A.R.A., Nóbrega J.A. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials // Spectrochim. Acta B. 2002. V. 57. № 12. P. 2121. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00164-7)
24. Bressy F.C., Brito G.B., Barbosa I.S., Teixeira L.S.G., Korn M.G.A. Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion // Microchem. J. 2013. V. 109. № 7. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.03.010>
25. Alnaimat A.S., Barciela-Alonso M.C., Herbello-Hermelo P., Domínguez-González R., Bermejo-Barrera P. In vitro assessment of major and trace element bioaccessibility in tea samples // Talanta. 2021. V. 225. № 4. Article 122083. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122083>
26. Feng X., Wu S., Wharmby A., Wittmeier A. Microwave digestion of plant and grain standard reference materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass spectrometry / J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. № 6. P. 939. <https://doi.org/10.1039/a804683b>
27. Konieczynski P., Wesolowski M., Radecka I., Rafalski P. Bioavailable inorganic forms of essential elements in medicinal plants from Northern Poland // Chem. Speciat. Bioavailab. 2011. V. 23. № 2. P. 61. <https://doi.org/10.3184/095422911X13026925862779>
28. US-EPA, Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington, DC USA: United States Environmental Protection Agency, 1996.
29. Krachler M., Mohl C., Emons H., Shotyk W. Analytical procedures for the determination of selected trace elements in peat and plant samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta B. 2002. V. 57. № 8. P. 1277. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00068-X)
30. Väisänen A., Laatikainen P., Ilander A., Renvall S. Determination of mineral and trace element concentrations in pine needles by ICP-OES: evaluation of different sample pre-treatment methods // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2008. V. 88. № 14. P. 1005. <https://doi.org/10.1080/03067310802308483>
31. Domínguez-González R., Moreda-Piñeiro A., Bermejo-Barrera A., Bermejo-Barrera P. Application of ultrasound-assisted acid leaching procedures for major and trace elements determination in edible seaweed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // Talanta. 2005. V. 66. № 4. P. 937. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.12.051>
32. Helaluddin A., Khalid R.S., Alaama M., Abbas S.A. Main analytical techniques used for elemental analysis in various matrices // Trop. J. Pharm. Res. 2016. V. 15. P. 427. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v15i2.29>
33. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Tausenev D.S., Scherbarth S., Pierau U. Features of the "Plants" cluster in the collection of reference materials of Vinogradov institute of geochemistry SB RAS / Reference Materials in Measurement and Technology. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2022. P. 161. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06285-8_13

CHEMICAL SAMPLE PREPARATION OF PLANT MATERIALS IN TUNNEL-TYPE MICROWAVE DIGESTION SYSTEMS FOR ELEMENTAL ANALYSIS

E. V. Shabanova^{a,*}, A. A. Zak^a, I. E. Vasil'eva^a

^a *Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 664033 Irkutsk, Russia*

**e-mail: shev@igc.irk.ru*

Abstract. Analyzing plant materials is essential for environmental monitoring, analytical control of food products, and medicinal raw materials. A review of global practices has shown that there are still no standard proceedings for chemical sample preparation suitable for all plant types without restrictions on the range of elements determined. Creating a standardized scheme for plants is feasible, as the macro composition of any plants consists of at least 90% organic compounds (cellulose, protein, lipids, etc.), whose mineralization results in the formation of water and a gaseous phase. In this study, certified plant samples were mineralized in a tunnel-type microwave digestion system MultiVIEW (SPC SCIENCE, Canada) with variations in analytical sample sizes, composition and volume of reagents, options for adding the reaction mixture, and vessel heating modes for simultaneous determination of a wide range of elements using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The completeness of dissolution (the degree of correspondence between found and certified contents) was used as one of the criteria for the optimality of sample preparation conditions. It was shown that with a three-stage heating regime of the vessels (heating rate at the first stage 2.76 °C/min) with a sample weight of 0.5 g and separate sequential addition of the reaction mixture (4 ml HNO₃, 1.5 ml H₂O₂, 1 ml HCl, and 0.05 ml HF), it is possible to reliably determine typical plant contents of Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ba, Sr, Rb, P, B, Mn, Ti, Ni, V, Cu, Zn.

Keywords: *plant materials, tunnel-type microwave digestion system, elemental analysis, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.*

УДК 543.544

ГАЗОЭКСТРАКЦИОННОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА УРОВНЕ СЛЕДОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

© 2024 г. О. В. Родинков^{а, *}, М. Е. Грегга^а, В. А. Спиваковский^а, Е. А. Знаменская^а,

А. А. Желудовская^а

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

*E-mail: o.rodinkov@spbu.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Изучены закономерности генерирования газовых смесей полярных органических соединений на уровне их ПДК (несколько мкг/м³) методом непрерывной газовой экстракции из водных растворов с известной концентрацией в сочетании с разбавлением потоком газа-разбавителя. Определены необходимые для этого коэффициенты распределения фенола, изомерных крезолов, нитробензола и алканолов C₄–C₆ между водной и газовой фазами (азотом). Предложена двухстадийная схема генерирования, основанная на насыщении сорбента (активного угля) потоком газа-экстрагента с заданной концентрацией целевых компонентов с их последующей десорбцией потоком чистого газа-экстрагента.

Ключевые слова: газовые смеси, генерирование, непрерывная газовая экстракция, коэффициенты распределения в системе водная–газовая фаза, летучие органические соединения.

DOI: 10.31857/S0044450224040042, **EDN:** vbhlsf

В настоящее время отсутствуют готовые методические решения и средства получения стандартных газовых смесей (СГС) с концентрациями летучих органических соединений (ЛОС) на уровне ррб (мкг/м³). Приходится оценивать правильность методик определения в воздухе высокотоксичных органических соединений, таких как фенолы и алифатические спирты C₄–C₆, на уровне их ПДК на основании результатов анализа жидких сред, в которые выделяют аналиты. Однако экстраполяция установленных закономерностей концентрирования при анализе воздуха в область меньших концентраций аналитов некорректна, поскольку степень извлечения на стадиях сорбции и десорбции, а также проявление эффекта “памяти” зависит от концентрации аналитов [1]. Среди всего многообразия методов приготовления СГС [2, 3] с точки зрения минимальных временных затрат и трудоемкости применительно к генерированию СГС с микроконцентрациями ЛОС неоспоримые преимущества имеют равновесные динамические методы, основанные на

равновесном распределении целевых компонентов между газовой и конденсированной (жидкой или твердой) фазами [4, 5].

Наиболее простым вариантом технической реализации указанных методов является непрерывная газовая экстракция (НГЭ), заключающаяся в пропускании относительно медленного, обеспечивающего установление межфазного равновесия потока газа-экстрагента через объем или над поверхностью конденсированной фазы с определенной концентрацией целевых компонентов. При выполнении определенных условий концентрации целевых компонентов в выходящем потоке газа-экстрагента остаются практически постоянными. Непрерывная газовая экстракция отличается простотой, хорошо изучена, имеются аттестованные устройства для ее реализации — так называемые парофазные источники газовых смесей (ПИГС), применение которых входит в государственную поверочную схему средств измерений содержания компонентов в газовых средах [6]. К недостаткам традиционных вариантов НГЭ

можно отнести относительно небольшие объемы генерируемых СГС с постоянной концентрацией целевых компонентов и невысокие объемные скорости потока генерируемых смесей. Кроме того, ПИГС являются невозстановливаемыми и неремонтируемыми изделиями, обеспечивающими получение газовых смесей с концентрациями аналитов, начиная с 0.5 мг/м^3 [7], что значительно выше ПДК многих высокотоксичных ЛОС.

Некоторые из недостатков традиционной схемы непрерывной газовой экстракции, реализуемой в ПИГС, преодолены в других равновесных методах генерирования СГС — хроматомембранных [8, 9] и хроматодесорбционных [10, 11]. Однако указанные методы отличаются сложностью аппаратного оформления и требуют применения коммерчески недоступных устройств.

Цель настоящей работы — разработка методических основ генерирования газовых смесей полярных ЛОС на уровне их ПДК (несколько мкг/м^3) методом непрерывной газовой экстракции ЛОС из водных растворов с известной концентрацией в сочетании с разбавлением потоком газа-разбавителя.

ТЕОРИЯ

Закономерности НГЭ детально исследованы в связи с её широким применением в парофазном газохроматографическом анализе жидкостей [12, 13]. Извлечение ЛОС определяется, прежде всего, коэффициентами распределения целевых компонентов между жидкой и газовой фазой K и относительной летучестью жидкости F , в которой они растворены.

$$K = \frac{c_L}{c_G}, \quad F = \frac{p_L^0 M}{RT \rho_L},$$

где c_L и c_G — равновесные концентрации компонента в жидкой и газовой фазе соответственно, моль/л или г/дм^3 ; p_L^0 — давление насыщенного пара жидкости (Па) при данной температуре T , К; M — молярная масса жидкости, г/моль ; R — универсальная газовая постоянная $\text{Па} \cdot \text{дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{К})$; ρ_L — плотность жидкости, г/л . Величины K и F являются безразмерными.

В случае легколетучих жидкостей ($KF > 1$) пропускание потока газа-экстрагента через жидкость приводит к увеличению концентрации целевого компонента за счет интенсивного испарения жидкости и, соответственно, уменьшения её объема. Предотвратить испарение можно, предварительно

насыщая поток газа-экстрагента парами данной жидкости пропусканием его через сосуд с этой жидкостью. Если $KF < 1$, наоборот, происходит неизбежное уменьшение концентрации целевого компонента в процессе НГЭ. И, наконец, если $KF = 1$, то концентрация целевого компонента в процессе НГЭ должна оставаться постоянной и тем самым теоретически создавать наиболее благоприятные условия для генерирования СГС. Однако подобрать подходящую жидкость, которая бы отвечала указанному условию, удается очень редко, а если удается, то концентрация паров самой жидкости в генерируемой СГС слишком высока для того, чтобы использовать её для контроля правильности методик определения ЛОС в воздухе на уровне ПДК [14]. По этой причине для получения СГС с микроконцентрациями аналитов более рациональной нам представляется двухступенчатая схема, основанная на сочетании непрерывной газовой экстракции ЛОС с разбавлением основного потока газа-экстрагента дополнительным потоком чистого газа-разбавителя.

Закономерности НГЭ из относительно нелетучего жидкого раствора компонентов, имеющих $K > 100$, описывает известное [12] уравнение:

$$c_G = c_G^0 \exp\left(-\frac{v_G}{KV_L}\right), \quad (1)$$

где c_G^0 и c_G — концентрации целевого компонента в потоке газа-экстрагента в начальный момент времени и после пропускания объема газа-экстрагента v_G ; V_L — объем жидкого раствора. Как следует из уравнения (1), чем больше K , тем меньше степень снижения концентрации компонента по мере пропускания потока газа-экстрагента, и тем больше, соответственно, объем получаемой СГС с условно постоянной концентрацией компонента.

Необходимость обеспечения равновесного распределения при осуществлении НГЭ ограничивает скорость газового потока и делает необходимой высокую степень диспергирования газа в жидкости. Возможность образования тумана, пены и брызгоунос усложняют конструкцию используемого оборудования, однако эти процессы характерны для очень высоких (более 0.5 л/мин) расходов газа-экстрагента. Непрерывную газовую экстракцию целесообразно применять для получения СГС веществ с большими коэффициентами распределения ($K > 500$).

Наиболее подходящей жидкостью для генерирования СГС полярных ЛОС является вода.

В системе водная–газовая фаза для алифатических спиртов $K \gg 10^3$, а для фенолов $K \gg 10^4$, что создает необходимые предпосылки для получения достаточно больших объемов СГС с постоянной концентрацией аналитов. С другой стороны, природа самого газа–экстрагента практически не влияет на величину K , поскольку взаимодействие молекул в идеальном газе сводится к упругому соударению. Это обстоятельство позволяет использовать для генерирования СГС очищенный лабораторный воздух или наиболее дешевый инертный газ — азот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы. Использовали реактивы с чистотой не ниже ч.д.а. Водные растворы фенолов готовили объемно-весовым, а водные растворы спиртов — объемно-объемным способом, используя пипет-дозаторы “Лайт” (Thermo scientific, США) и аналитические весы ВЛ-21 (Госметр, Россия). Время измеряли с помощью секундомера. При генерировании газовых смесей и определении коэффициентов распределения аналитов в системе жидкость–газ поток газа–экстрагента задавали с помощью формирователя газовых потоков “Хроматэк–Кристалл ФГП” (“Хроматэк”, Россия) и пропускали через водные растворы аналитов известной концентрации. В первом случае использовали прибор Зайцева, заполняя его 4 мл раствора, а при генерировании газовых смесей 1 л раствора находился в стеклянной бутылки (высота столба жидкости — 20 см), снабженной пробкой с двумя отводными трубками. Внутренний диаметр трубки, через которую подавали поток газа–экстрагента, составлял 3 мм. Сосуды с растворами помещали в циркуляционный жидкостный термостат марки LOIP LB200 (ЛОИП, Россия), поддерживающий температуру с точностью ± 0.1 °С. При необходимости поток газа–экстрагента через сосуды контролировали мыльно-пленочным расходомером.

Для газохроматографического определения тестовых веществ в потоке газа–экстрагента применяли хроматограф “Кристалл 5000.2” (“Хроматэк”, Россия), снабженный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (10 м×0.53 мм×2.65 мм) ВРХ-1 (100%-ный диметилполисилоксан). Пробы газа–экстрагента отбирали в хроматограф с помощью автоматического обогреваемого крана-дозатора с периодичностью 2 мин. ВЭЖХ-определение фенолов выполняли на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence с флуориметрическим детектором Shimadzu RF-20A (Shimadzu, Япония) и хроматографической колонкой

(250×4.6) мм, заполненной сорбентом Supelco Discovery C₁₈ с размером частиц 5 мкм. Температура 35 °С, длина волны возбуждения — 215 нм, длина волны излучения — 300 нм, объем дозирующей петли — 20 мкл.

Определение коэффициентов распределения в системе жидкость–газ. Газоэкстракционное генерирование СГС предусматривает использование информации о коэффициентах распределения аналитов между жидкой и газовой фазами K . Величину K определяли по убыли концентрации тестовых веществ в находящемся в барботере (приборе Зайцева) модельном водном растворе после пропускания через него определенного объема газа–экстрагента по известной [15] формуле:

$$K = \frac{v_G}{V_L \ln \frac{c_L^0}{c_L}} - \frac{V_G}{V_L},$$

где V_G — объем газовой фазы в барботере. Отношение концентраций аналитов в растворе (c_L^0/c_L) заменяли на соответствующее ему отношение площадей пиков тестовых веществ на хроматограмме при газохроматографическом анализе водного раствора до и после пропускания заданного объема газа–экстрагента v_G . Случайную погрешность ε определения величины K рассчитывали по известной [16] формуле:

$$\varepsilon = \pm \frac{t(P, n)s}{\sqrt{n}}$$

где t — коэффициент Стьюдента, зависящий от доверительной вероятности P и числа параллельных определений n ; s — среднее квадратичное отклонение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно экспериментально определили коэффициенты распределения целевых компонентов в системе жидкость–газ, которые не зависят от их концентрации в водном растворе (табл. 1), что свидетельствует о выполнении закона Генри [12]. Кроме того, если концентрации компонентов не превышают (100–300) мг/л, то на их коэффициенты распределения не влияет и взаимное присутствие компонентов. Это создает необходимые предпосылки для генерирования многокомпонентных СГС с заранее заданными концентрациями целевых компонентов методом НГЭ.

Таблица 1. Коэффициенты распределения летучих органических веществ в системе водный раствор—азот при 25 °С в зависимости от их концентрации (мг/л) в растворе при отдельном (;) и совместном (+) присутствии в растворе ($P = 0.95$, $n = 4$)

Концентрации фенола и <i>o</i> -крезола в растворе	$K \times 10^{-3}$		Концентрации бутанола-1 и пентанола-1 в растворе	K	
	фенол	<i>o</i> -крезол		бутанол-1	пентанол-1
30; 30	47.9 ± 1.9	19.5 ± 0.2	1.00; 1.00	3100 ± 110	2040 ± 160
30 + 30	48.2 ± 1.8	19.4 ± 0.3	1.00 + 1.00	3020 ± 160	2020 ± 110
100; 100	48.6 ± 2.0	19.9 ± 0.2	10.0; 10.0	3050 ± 180	2010 ± 50
100 + 100	48.7 ± 2.3	19.8 ± 0.3	10.0 + 10	3020 ± 150	2050 ± 70
300; 300	47.8 ± 1.8	19.5 ± 0.2	100; 100	3040 ± 60	2030 ± 40
300 + 300	48.5 ± 2.2	19.5 ± 0.2	100 + 100	3010 ± 50	2030 ± 60

Установлено, что скорость пропускания потока газа-экстрагента практически не влияет на концентрацию аналитов в газовой фазе, если этот поток не превышает 200 мл/мин. Рассчитанные на основании коэффициентов распределения концентрации аналитов в водных растворах, необходимые для получения СГС с концентрациями, равными 1 мг/м³, 10 ppb, а также равными ПДК в атмосферном воздухе [14], приведены в табл. 2. Как следует из таблицы, для приготовления СГС на уровне ПДК требуются водные растворы аналитов с крайне низкими концентрациями компонентов, при которых начинает сказываться негативное влияние адсорбции молекул аналитов на стенках сосудов, используемых для приготовления растворов путем многократного разбавления. Кроме того, появляется возможность их улетучивания в процессе этого разбавления. В отличие от работ [7, 13, 17] с традиционной схемой реализации непрерывной газовой экстракции, более предпочтительной нам представляется схема получения СГС, основанная на динамическом разбавлении в 10–100 раз более концентрированной генерируемой СГС потоком очищенного лабораторного воздуха или азота. Подобная схема легко реализуется с помощью двухканального формирователя газовых потоков (рис. 1). Поскольку коэффициенты распределения аналитов сильно зависят от температуры, сосуд с генерирующим раствором помещали в жидкостный термостат, который на этом рисунке не показан.

При кажущейся простоте подобного разбавления для получения воспроизводимых результатов, отвечающих законам идеальных газов, необходимо, чтобы давление газа-разбавителя на входе в смесительную камеру было, по крайней мере, на 30 кПа

(0.3 атм) ниже давления в сосуде с раствором целевого компонента, из которого газовый поток подается в смесительную камеру через дроссель. В этом случае концентрация целевого компонента в потоке генерируемой СГС после разбавления c_G может быть рассчитана по формуле:

$$c_G = c_G^0 \frac{W_0}{(W_0 + W)} \frac{P_{\text{атм}}}{P_0}, \quad (2)$$

где c_G^0 — концентрация целевого компонента на выходе из сосуда с раствором; W_0 и W — объемные скорости потока воздуха (азота), проходящего через раствор аналита и разбавляющего потока соответственно; $P_{\text{атм}}$ и P_0 — атмосферное давление и давление в сосуде с раствором целевого компонента.

Для оценки правильности разработанной схемы генерирования СГС сопоставили рассчитанные по формуле (2) и экспериментально найденные значения концентраций фенолов в СГС. Методика определения состояла в сорбционном концентрировании аналитов из потока СГС, элюировании сорбированных фенолов с помощью органического растворителя и последующее определение аналитов в элюате методом жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием. Концентрирование осуществляли в колонке (3×0.3) см, заполненной активным углем ФАД с размером частиц 0.5–0.9 мм в течение 50 мин. Расход газа-экстрагента для фенолов устанавливали таким образом, чтобы сумма W_0 и W была равна 400 мл/мин. Десорбцию фенолов осуществляли 1.5 мл ацетонитрила. Ранее установлено [18], что при выбранных условиях происходит количественное извлечение фенолов

Таблица 2. Требуемые концентрации летучих органических веществ в водных растворах для газоэкстракционного получения стандартных газовых смесей с определенными концентрациями аналитов и их коэффициенты распределения (K) между водной и газовой (азот) фазами ($n = 4$, $P = 0.95$)

Аналит	K (25 °С)	ПДК, мкг/м ³ [14]	Концентрации (мг/л) аналитов в водном растворе для получения СГС с заданной концентрацией		
			1 мг/м ³	10 ppb	ПДК
Фенол	47900 ± 1800	10	48.6	1.87	0.486
<i>o</i> -Крезол	19500 ± 700	5	19.6	8.68	0.098
<i>m</i> -Крезол	41200 ± 1900	5	41.4	18.3	0.207
<i>n</i> -Крезол	39800 ± 1700	5	40.0	17.7	0.200
<i>n</i> -Бутанол	3020 ± 120	100	3.01	0.091	0.301
Изобутанол	1630 ± 70	100	1.63	0.049	0.54
Пентанол	2030 ± 110	10	2.03	0.074	0.020
Изопентанол	1920 ± 80	10	1.92	0.070	0.019
<i>n</i> -Гексанол	1390 ± 60	200	1.38	0.057	0.274
Нитробензол	870 ± 40	8	0.87	0.046	0.007

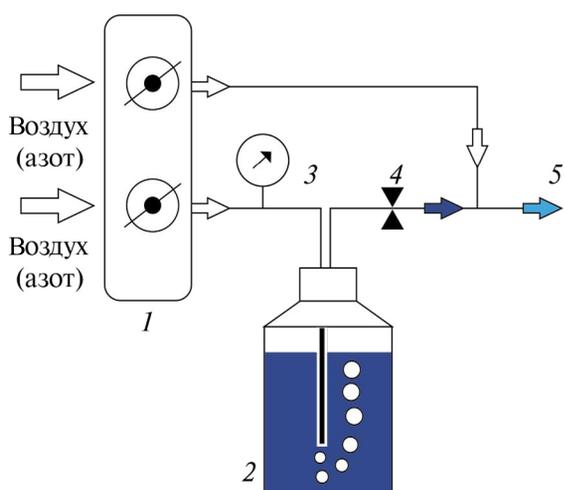


Рис. 1. Схема генерирования стандартных газовых смесей с разбавлением. 1 – двухканальный формирователь газовых потоков с двумя регуляторами расхода газа; 2 – сосуд с водным раствором аналита; 3 – деформационный манометр; 4 – регулируемый механический дроссель; 5 – выход стандартной газовой смеси с аналитом.

со степенью извлечения не менее 97%. Экспериментально значения концентраций фенолов в СГС находили по формуле:

$$c_{G_{\text{эксн}}} = S_x c_L V_L / (S_{st} W_G t),$$

где S_x — площадь пика аналита на хроматограмме после десорбции; S_{st} — площадь пика аналита при анализе его стандартного водного раствора с концентрацией c_L ; V_L — объем ацетонитрила при десорбции фенола; W_G — расход газовой смеси через

сорбционную колонку; t — время пропускания газовой смеси через колонку.

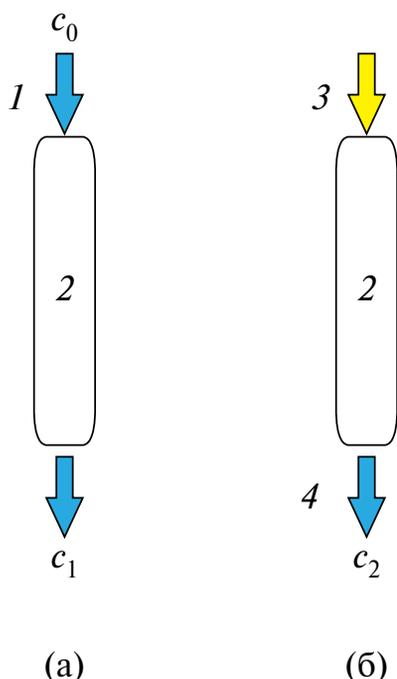
Полученные результаты (табл. 3) свидетельствуют о правильности разработанной схемы генерирования СГС. Погрешности расчетных значений находили, исходя из погрешностей определения коэффициентов распределения аналитов.

Рассмотренная схема генерирования требует использования специального оборудования и достаточно высокой квалификации персонала. С точки зрения практической реализации более рациональной представляется двухстадийная газоэкстракционно-адсорбционно-десорбционная схема генерирования СГС. Её сущность состоит в том, что на первой газоэкстракционно-адсорбционной стадии, которая выполняется в специализированной лаборатории, СГС, генерируемую с помощью описанной выше процедуры динамической газовой экстракции с известными концентрациями аналитов, пропускают через колонку, заполненную сорбентом, до полного насыщения последнего (рис. 2). Процесс насыщения заканчивают после того, как концентрация аналита на выходе из сорбционной колонки (c_1) будет равна его концентрации на входе (c_0). Если после насыщения на вход сорбционной колонки подавать поток чистого газа (стадия десорбции), то концентрация аналита на выходе из нее (c_2) будет в течение достаточно длительного времени, зависящего от емкости сорбента, оставаться постоянной и равной c_0 .

При условии необходимой герметичности сорбционной колонки интервал времени между

Таблица 3. Расчетные ($c_{\text{Грасч}}$) и экспериментально найденные ($c_{\text{Гэксп}}$) концентрации фенолов в генерируемых стандартных газовых смесях ($n = 4$, $P = 0.95$)

Аналит	W_0 , мл/мин	W , мл/мин	$c_{\text{Грасч}}$, МКГ/М ³	$c_{\text{Гэксп}}$, МКГ/М ³
Фенол	40	360	206 ± 6	196 ± 10
<i>o</i> -Крезол	40	360	472 ± 14	442 ± 22
Фенол	8	392	41.2 ± 1.1	39.1 ± 1.8
<i>o</i> -Крезол	8	392	94 ± 3	88 ± 4

**Рис. 2.** Двухстадийная схема генерирования стандартных газовых смесей: (а) – первая стадия (насыщение); (б) – вторая стадия (десорбция). 1 – вход стандартной газовой смеси; 2 – сорбционная колонка; 3 – вход чистого газа; 4 – выход стандартной газовой смеси.

стадиями может составлять несколько месяцев. При этом температуры насыщения сорбента и последующего генерирования СГС должны быть как можно ближе друг к другу. Подобный принцип получения СГС лежит в основе функционирования указанных выше ПИГС. Однако очевидным недостатком последних, который преодолен в настоящей работе, является невозможность получения СГС с заранее заданными концентрациями аналитов, например на уровне ПДК.

Возможности предложенной двухстадийной схемы генерирования СГС иллюстрирует рис. 3, где представлена динамика изменения концентраций фенола и бутанола в потоке газовой фазы на выходе из сорбционной колонки, а точнее площадями их пиков на хроматограмме при анализе этой фазы,

при насыщении и последующей десорбции. Как видно из рисунка, площади пиков при насыщении и последующей десорбции практически совпадают.

Относительная неисключенная систематическая погрешность (ОНСП) концентрации в СГС θ_r , генерируемой по предложенной методике, складывается из ОНСП измерения коэффициента распределения аналита ($\theta_r K = 0.05$), его концентрации в генерирующем растворе ($\theta_r c_L = 0.02$), расходов W_0 ($\theta_r W_0 = 0.05$) и W ($\theta_r W = 0.05$) при разбавлении, а также ОНСП, связанных с изменением концентрации во времени ($\theta_r I = 0.02$) и с неравенством температур при насыщении и десорбции ($\theta_r c(T) = 0.02$). При доверительной вероятности $P = 0.95$ общую ОНСП можно оценить по формуле:

$$\theta_r = 1.1 \sqrt{\frac{(\theta_r K)^2 + (\theta_r c_L)^2 + (\theta_r I)^2 + (\theta_r W_0)^2 + (\theta_r W)^2 + (\theta_r c(T))^2}{}}$$

Подстановка численных значений величин, входящих в эту формулу, приводит к $\theta_r \approx 10\%$, что можно считать неплохим результатом, учитывая очень низкие концентрации аналитов и многостадийность процедуры приготовления СГС. При отсутствии термостатирования погрешность возрастает до (20–25)%. Подобные значения погрешностей сопоставимы с погрешностями ПИГС [19].

Важнейшей характеристикой устройства для генерирования СГС является максимальный объем получаемой СГС (V_G^{max}) с допустимым отклонением фактической концентрации от заданного начального значения. Объем газового потока, содержание летучих веществ в котором уменьшается не более чем на заданную величину (δ), находится по известной из теории динамической газовой экстракции формуле:

$$V_G^{\text{max}} = -KV_L \ln(1 - \delta),$$

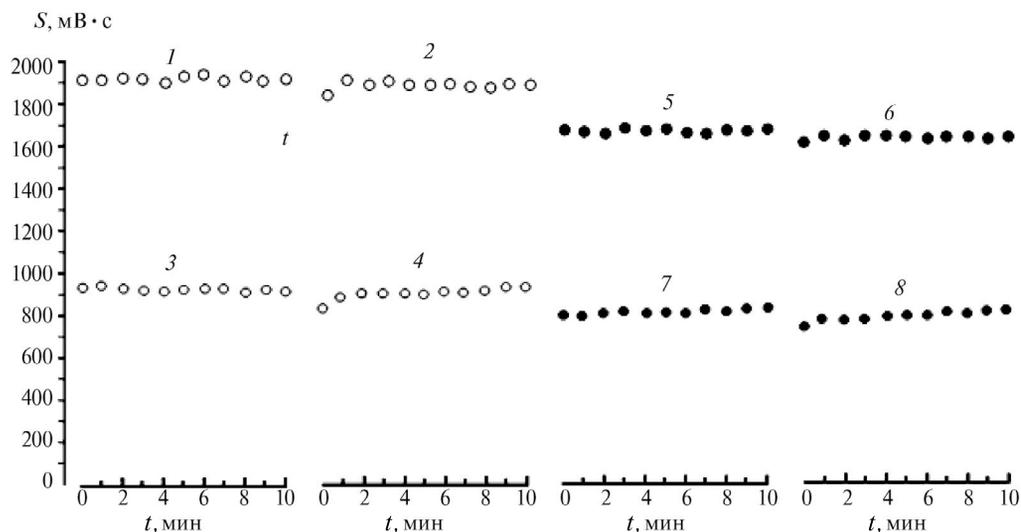


Рис. 3. Динамика изменения концентрации (площади пика на хроматограмме) фенола (1–4) и бутанола (5–8) в потоке газовой фазы на выходе из сорбционной колонки при насыщении (1, 3, 5, 7) и десорбции (2, 4, 6, 8). Концентрация аналитов в газовой фазе 20 мг/м³ (1, 2, 5, 6) и 10 мг/м³ (3, 4, 7, 8).

Таблица 4. Максимальные объемы (м³) генерируемых стандартных газовых смесей аналитов без разбавления и с разбавлением основного потока ($V_L = 1$ л)

Аналит	Максимальный объем без разбавления		Максимальный объем с разбавлением в 50 раз	
	V_G^{\max} для $\delta = 1\%$	V_G^{\max} для $\delta = 3\%$	V_G^{\max} для $\delta = 1\%$	V_G^{\max} для $\delta = 3\%$
Фенол	0.489	1.481	24.5	74.1
o-Крезол	0.197	0.598	9.9	29.9
Бутанол-1	0.030	0.092	1.5	4.6
Пентанол-1	0.020	0.062	1.0	3.1

где V_L — объем жидкой фазы; δ — уменьшение концентрации аналита (в долях от исходного значения). Полученные данные представлены в табл. 4.

Таким образом, разработанные схемы позволяют генерировать до нескольких кубометров СГС с содержаниями аналитов на уровне ПДК всего из одного литра генерирующего раствора.

Статья посвящена 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. М.: ЛЕНАНД, 2016. 480 с.
2. Fijalo C., Dymerski T., Gebicki J., Namiesnik J. Devices for the Production of Reference Gas Mixtures // Crit. Rev. Anal. Chem. 2016. V. 46. № 5. P. 361. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.953672>
3. Slominska M., Konieczka P., Namiesnik J. New developments in preparation and use of standard gas mixtures // Trends Anal. Chem. 2014. V. 62. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.07.013>
4. Платонов И.А., Родинков О.В., А.Р. Горбачева А.Р., Москвин Л.Н., Колесниченко И.Н. Методы и средства приготовления стандартных газовых смесей // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 2. С. 83. (Platonov I.A., Rodinkov O.V., Gorbacheva A.R., Moskvina L.N., Kolesnichenko I.N. Methods and devices for the preparation of standard gas mixtures // J. Anal. Chem. 2018. V. 73. № 2. P. 83.) <https://doi.org/10.7868/S0044450218020019>
5. Другов Ю.С., Конопелько Л.А., Попов О.Г. Контроль загрязнений воздуха жилых помещений, офисов, административных и общественных зданий. СПб: Наука, 2013. 302 с.
6. ГОСТ 8.578-2014. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах. М.: Стандартинформ, 2014. 14 с.
7. Витенберг А.Г., Конопелько Л.А. Парофазный газохроматографический анализ: метрологические приложения // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 452. (Vitenberg A.G., Konopelko L.A. Gas-chromatographic headspace analysis: Metrological

- aspects // *J. Anal. Chem.* 2001. V. 66. № 5. P. 438.) <https://doi.org/10.1134/S106193481103018X>
8. Горбачева А.Р., Родинков О.В. Хроматомембранное генерирование стандартных газовых смесей летучих органических соединений на уровне ppm // *Аналитика и контроль.* 2018. Т. 22. № 1. С. 75. <https://doi.org/10.15826/analitika.2018.22.1.002>.
 9. Родинков О.В., Рачковский И.Н., Москвин Л.Н. Хроматомембранное газоэкстракционное генерирование стандартных газовых смесей с применением композиционных угольно-фторопластовых смесей // *Журн. аналит. химии.* 2008. Т. 63. № 9. С. 941. (Rodinkov O.V., Rachkovskii I.N., Moskvina L.N. Chromatomembrane gas extraction generation of standard gas mixtures using composite carbon–fluoroplastic matrices // *J. Anal. Chem.* 2008. V. 63. № 9. P. 857.) <https://doi.org/10.1134/S1061934808090104>
 10. Березкин В.Г., Платонов И.А., Смыгина И.Н. Хроматодесорбционный способ получения потока газа, содержащего микропримеси летучих соединений // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол.* 2007. Т. 50. № 8. С. 22.
 11. Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Ланге П.К. Хроматодесорбционный способ приготовления градуировочных газовых смесей летучих органических соединений // *Метрология.* 2016. № 4. С. 29. (Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lange P.K. Chromatographic-desorption method for preparing calibration gas mixtures of volatile organic compounds // *Meas. Tech.* 2017. V. 59. № 12. P. 1330.) <https://doi.org/10.1007/s11018-017-1137-z>
 12. Витенберг А.Г. Равновесная модель в описании процессов газовой экстракции и парового анализа // *Журн. аналит. химии.* 2003. Т. 58. № 1. С. 6. (Vitenberg A.G. Equilibrium model in the description of gas extraction and headspace analysis // *J. Anal. Chem.* 2003. V. 58. № 1. P. 2.) <https://doi.org/10.1023/A:1021873828994>
 13. Витенберг А.Г., Добряков Ю.Г., Громыш Е.М. Приготовление стабильных газовых смесей с микроконцентрациями паров летучих веществ в паровых источниках при повышенном давлении // *Журн. аналит. химии.* 2010. Т. 65. № 12. С. 1313. (Vitenberg A.G., Dobryakov Yu.G., Gromysh E.M. Preparation of stable gas mixtures with microconcentrations of volatile substances in vapor-phase sources at elevated pressures // *J. Anal. Chem.* 2010. V. 65. № 12. P. 1284.) <https://doi.org/10.1134/S1061934810120142>
 14. Санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21. «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». I. Гигиенические нормативы содержания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.
 15. Витенберг А.Г., Добряков Ю.Г. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения летучих веществ в системе жидкость — газ // *Журн. прикл. химии.* 2008. Т. 81. № 3. С. 353. (Vitenberg A.G., Dobryakov Yu.G. Gas-chromatographic determination of the distribution ratios of volatile substances in liquid–gas system // *J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. № 3. P. 339.) <https://doi.org/10.1007/s11018-010-9447-4>
 16. Аналитическая химия. Химический анализ: учебник / Зенкевич И.Г., Ермаков С.С., Карцова Л.А. и др. / Под ред. Москвина Л.Н. СПб: Лань, 2019. С. 53.
 17. Малышева А.О., Балдин М.Н., Грузнов В.М. Определение коэффициентов распределения летучих органических веществ в системе жидкость–воздух для создания градуировочных газообразных образцов со следовыми концентрациями веществ // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 10. С. 867. (Malysheva A.O., Baldin M.N., Gruznov V.M. Determination partition coefficients of volatile organic substances in the system liquid–air for the creation of calibration gas-phase samples with trace concentrations of substances // *J. Anal. Chem.* 2017. V. 72. № 10. P. 1013.) <https://doi.org/10.7868/S0044450217100012>
 18. Родинков О.В., Спиваковский В., Москвин Л.Н. Выбор условий сорбционного концентрирования фенолов из потока воздуха на поверхностно-слоистых угольно-фторопластовых сорбентах для их последующего ВЭЖХ определения // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2020. Т. 20. № 2. С. 197. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2773>
 19. Витенберг А.Г., Пичугина А.С., Добряков Ю.Г. Использование паровых источников газовых смесей для градуировки и поверки аналитической аппаратуры при измерении содержания примесей летучих веществ // *Измерительная техника.* 2009. № 12. С. 58. (Vitenberg A.G., Pichugina A.S., Dobryakov Yu.G. Use of vapor-phase sources of gas mixtures for calibration and verification of analytical: equipment in measuring the content of volatile substance impurity content // *Meas. Tech.* 2009. V. 52. № 12. P. 1372.) <https://doi.org/10.1007/s11018-010-9447-4>

GAS EXTRACTION GENERATION OF GAS MIXTURES OF POLAR ORGANIC COMPOUNDS AT TRACE CONCENTRATION LEVELS

O. V. Rodinkova^{a, *}, M. E. Grega^a, V. A. Spivakovsky^a, E. A. Znamenskaya^a,
A. A. Zheludovskaya^a

^a St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, 198504 St. Petersburg, Russia

*e-mail: o.rodinkov@spbu.ru

Abstract. The patterns of generating gas mixtures of polar organic compounds at the level of their MAC (several $\mu\text{g}/\text{m}^3$) were studied using the method of continuous gas extraction from aqueous solutions with a known concentration in combination with dilution by a stream of diluent gas. The necessary distribution coefficients of phenol, isomeric cresols, nitrobenzene, and alkanols $\text{C}_4\text{--}\text{C}_6$ between the aqueous and gas phases (nitrogen) were determined. A two-stage generation scheme is proposed, based on saturating the sorbent (activated carbon) with a flow of extraction gas containing the target components at a specified concentration, followed by desorption by a flow of pure extraction gas.

Keywords: gas mixtures, generation, continuous gas extraction, distribution coefficients in the water–gas phase system, volatile organic compounds.

УДК 543.553.8; 543.69

ЛОЖНОПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ СИГНАЛЫ ПРИ ОБНАРУЖЕНИИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ: ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

© 2024 г. Т. И. Буряков^а, *, И. А. Буряков^а, **^а Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова
Копорское шоссе, 72, Сосновый Бор, Ленинградская обл., 188540, Россия

* E-mail: buryakovti@gmail.com

** E-mail: buryakovia@gmail.com

Поступила в редакцию 27.02.2023 г.

После доработки 24.10.2023 г.

Принята к публикации 26.10.2023 г.

Исследовано 20 разновидностей плодов (фруктов, ягод, овощей), присутствие следовых количеств которых в пробах вызывает ложноположительные сигналы обнаружителя взрывчатых веществ на основе метода спектрометрии ионной подвижности. Эти сигналы обусловлены наличием в составе плодов органических кислот, эффективно образующих отрицательные ионы. Подвижности некоторых типов ионов этих кислот близки или совпадают с подвижностями ионов взрывчатых веществ. В частности, ионы аскорбиновой или лимонной кислот, яблочной кислоты, винной кислоты, аддукт-анионы щавелевой и яблочной кислот, аддукт-анионы лимонной и яблочной кислот идентифицируются обнаружителем как ионы 2,4-динитротолуола, 1,2,3-тринитроксипропана, октогена и 2,4,6-тринитротолуола, аддукт-анионы гексогена и молочной кислоты соответственно.

Ключевые слова: спектрометрия ионной подвижности, взрывчатое вещество, ложноположительный сигнал, органическая кислота.

DOI: 10.31857/S0044450224040051, **EDN:** vkaxos

При изготовлении, хранении, транспортировке или манипуляциях со взрывными устройствами или зарядами взрывчатых веществ (**ВВ**) на их внешних оболочках, транспортной таре, поверхностях транспортного средства, в местах закладки, на руках, одежде человека, поверхностях предметов, которых касался человек загрязненными руками, остаются следы или микрочастицы **ВВ**. Именно по наличию этих следов/микрочастиц можно обнаружить подобные места, а также выявить людей, имевших контакт с **ВВ**. Последнему способствует то, что многие **ВВ** являются жирорастворимыми веществами и быстро проникают в потожировые отложения и в поверхностные слои кожи человека [1]. Даже после многократного мытья на руках присутствуют следы **ВВ** [2]. В связи с этим различные поверхности (ручная кладь, руль автомобиля, дверная ручка и т.п.), руки человека или отпечатки его пальцев (**ОП**) являются наиболее представительными объектами обследования для поиска следов/микрочастиц **ВВ**.

В настоящее время спектрометрия ионной подвижности является одним из самых распространенных методов оперативного обнаружения следов/микрочастиц **ВВ** [3–7]. Этот метод включает отбор твердой или жидкой пробы и перевод ее в газообразное состояние, ионизацию веществ газообразной пробы, разделение образовавшихся ионов по скорости их движения в газе под действием электрического поля, регистрацию разделенных ионов в виде совокупности пиков – спектра. Тип ионов характеризует величина, определяемая как среднее время дрейфа пакета ионов i -го типа сквозь заполненную газом полость:

$$t_{di} = l / (K_i E) = l^2 / (K_i U), \quad (1)$$

где l – характерный размер (длина) области дрейфа, в которой движется пакет ионов, см; K_i – подвижность ионов i -го типа, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$; U – разность потенциалов между начальной и конечной точками

области дрейфа ионов, V . На спектре величина t_{di} регистрируется как максимум ионного пика. Значение подвижности K_i приводят к стандартной плотности газа:

$$K_{0i} = K_i (273.15/T)(P/760), \quad (2)$$

K_{0i} – приведенная подвижность ионов i -го типа, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$; P – давление газа, мм рт. ст.; T – абсолютная температура газа, К. Значения K_{0i} ионов различных ВВ приведены в литературе.

Основными преимуществами данного метода являются высокие чувствительность и быстродействие, а основными недостатками – низкие разрешение и селективность. При наличии в пробе веществ, не являющихся взрывчатыми, но схожих с ними по своим физико-химическим свойствам, высока вероятность того, что спектрометр ионной подвижности (СИП) может вырабатывать ложноположительный сигнал “тревога”. Частые срабатывания ложноположительного сигнала существенно снижают эффективность поиска взрывчатых веществ. Например, в работе [8] сигнал СИП, вызываемый присутствием лимонной кислоты, идентичен сигналу от взрывчатого вещества 2,6-динитротолуол, а подвижности ионов этих веществ (K_0), равные 1.43 ± 0.02 и $1.43 \pm 0.01 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ соответственно, совпадали. Для повышения селективности СИП ионизацию веществ газообразной пробы проводят в присутствии веществ-реагентов. Как правило, в отрицательной моде в качестве веществ-реагентов используют хлоруглеводороды, обеспечивающие образование ионов-реагентов $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$. Но, даже несмотря на использование веществ-реагентов, в некоторых работах выявлены химические соединения, присутствие которых вызывало ложноположительный сигнал СИП [9–12]. В работе [9] изучены двенадцать косметических средств, четыре из которых вызывали сигнал “тревога”, идентичный сигналу при обнаружении ВВ. В исследовании [10] определили некоторые коммерческие продукты, влияющие на регистрацию взрывчатых веществ. В работах [11, 12] исследовали влияние коммерческих продуктов (двух напитков, увлажняющего крема и удобрения) на эффективность обнаружения ВВ. Из ста комбинаций коммерческий продукт/ВВ в 21 случае СИП вырабатывал ложноположительный сигнал.

Так как человек в процессе своей жизнедеятельности тактильно взаимодействует со многими средствами, препаратами или предметами, на поверхности подлежащих контролю реальных

объектов (поверхности окружающих предметов, руки человека или отпечатки его пальцев) возможно присутствие разнообразных веществ, в том числе высока вероятность наличия остатков пищевых продуктов, особенно плодоовощных культур. Основным компонентом этих продуктов является вода, однако содержание органических кислот (ОК) в спелых плодах фруктов, ягод, овощей или соках на их основе может достигать нескольких процентов от общей массы [13–19]. Большая часть приходится на лимонную, яблочную и винную кислоты. В меньших количествах могут присутствовать аскорбиновая, щавелевая, янтарная, молочная, бензойная, салициловая и другие кислоты.

Целью настоящей работы являлось определение типов органических кислот и их содержания в пробах, способных вызывать ложноположительные сигналы обнаружителя взрывчатых веществ на основе метода спектрометрии ионной подвижности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Растворы динитронафталина (ДНН, смесь изомеров 1,5-ДНН (CAS605-71-0) и 1,8-ДНН (CAS602-38-0)), 1-метил-2,4-динитробензола (2,4-динитротолуол – ДНТ, CAS121-14-2), 2,4,6-тринитрофенил-N-метилнитрамина (тетрил, CAS479-45-8), 1,2,3-тринитроксипропана (ТНП, CAS55-63-0), 2,4,6-тринитро-1,3-дигидроксибензола (тринитрорезорцин – ТНР, CAS82-71-3), 2,4,6-тринитрометилбензола (2,4,6-тринитротолуол – ТНТ, CAS118-96-7), 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктана (октоген, CAS2691-41-0) и 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексана (гексоген, CAS121-82-4) в ацетоне ($1.0 \pm 0.1 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ с массовой долей примесей не более $4 \times 10^{-4}\%$ (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия); гамма-лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты (аскорбиновая кислота – АК, CAS50-81-7, х.ч.), 2,3-дигидроксибутандиовая (винная) кислота (ВК, CAS133-37-9, ч.д.а.), 3-гидрокси-3-карбокситетрандиовая (лимонная) кислота (ЛК, CAS77-92-9, х.ч.), 2-гидроксибензойная (салициловая) кислота (СК, CAS69-72-7, х.ч.), этандиовая (щавелевая) кислота (ШК, CAS144-62-7, х.ч.), этан-1,2-дикарбоновая (янтарная) кислота (ЯнК, CAS110-15-6, х.ч.) (“ЛенРеактив”, Россия); бензойная кислота (БК, CAS65-85-0, ч.) (“Вектон”, Россия); 2-гидроксипропановая (молочная) кислота (МК, CAS50-21-5, 80-ный% водный р-р) (Hugestone Enterprise Co., Ltd, Китай); 2-гидроксибутандиовая (яблочная) кислота (ЯбК, CAS6915-15-7, х.ч.) (“Экспит”, Россия); ацетон для хроматографии 99.85%

(CAS67-64-1) (“Компонент-Реактив”, Россия); вода для инъекций (“Новосибхимфарм”, Россия).

Аппаратура. Весы лабораторные XS205 DU (Mettler Toledo, Швейцария). Салфетка для отбора твердой или жидкой пробы – фольга алюминиевая толщиной 14 мкм. Дозаторы “Лайт” 2–20 мкл и “Лайт ДПОП-1-100-1000” (Thermo Fisher Scientific, USA). Использовали ионно-дрейфовый детектор (ИДД) “Кербер-Т” (“Атомпромкомплекс”, Россия), в основе работы которого лежит метод спектроскопии ионной подвижности, подробно описанный в публикациях [20–22]. Выбор этого распространенного в нашей стране прибора для исследования селективности обнаружения ВВ обусловлен высоким интересом служб безопасности к данному вопросу, хотя в этом устройстве и не использован эффективный способ улучшения этой характеристики, основанный на применении веществ-реагентов. Параметры ИДД: температура камеры термодесорбции 180 °С; источник ионизации при атмосферном давлении на основе коронного разряда (КР) с импульсным источником питания; газ-носитель – лабораторный воздух (объемная скорость 5 см³/с, 180 °С, абсолютная влажность ≤ 12 г/м³); $l = 12$ см; разность потенциалов $U = 2.2$ кВ; дрейфовый газ – осушенный воздух (объемная скорость 10 см³/с, 100 °С, абсолютная влажность ≤ 0.1 г/м³); используемое для формирования сигнала “тревога” стандартное отклонение времени дрейфа от реперного значения ±0.3 мс; уровень шумов электрометрической системы регистрации 0.375 пА (3σ – 25 ед. АЦП, σ – стандартное отклонение); уровни срабатывания сигнала “тревога” (I_a , пА): 3 (октоген), 4.5 (гексоген, тетрил, ТНП, ТНТ), 15 (ДНТ, ДНН) и 30 (ТНР). Приведенные подвижности ионов химических стандартов: $K_0(\text{ТНТ}) = 1.47$ см²/(В·с) и $K_0(\text{ТНП}) = 1.290$ см²/(В·с) [21]. Время установления показаний $t_s \leq 6$ с. Разрешение, определяемое как отношение времени t_{di} ионного пика в спектре к ширине этого пика на половине высоты, равно 40–50.

Методика эксперимента. Используемые растворы готовили в день проведения экспериментов – ВВ в ацетоне с помощью дозаторов, ОК в воде с помощью весов лабораторных. Пробы мякоти различных плодов объемом 2 мкл отбирали непосредственно перед анализом. С помощью дозатора в лабораторных условиях (24–27 °С, относительная влажность 25–45%, давление 1 000–1 017 гПа) пробы наносили на поверхность алюминиевой салфетки в виде пятна диаметром 4 мм. После нанесения проб растворов ВВ ожидали испарения ацетона в течение ~10² с, а после нанесения

проб растворов ОК или мякоти плодов ожидали испарения воды в течение ~10³ с и более. В экспериментах с ОП предварительно пальцем касались мякоти плода, растирали следы (несколько микролитров) по поверхности пальца, тщательно обтирали палец сухой бумажной салфеткой и наносили ОП на алюминиевую салфетку, которую помещали в камеру термодесорбции так, чтобы проба или ОП располагались вблизи входного отверстия. Регистрировали среднее время дрейфа t_{di} ионов, а также зависимость амплитуды (ионный ток) A_i пика этих ионов от времени пребывания салфетки в камере термодесорбции t_h . При совпадении времени дрейфа ионов какого-либо определяемого вещества с временем дрейфа ионов какого-либо ВВ, хранящимся в базе данных, ИДД вырабатывал сигнал “тревога” с указанием типа ВВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ спектров подвижности ионов органических кислот и взрывчатых веществ. На рис. 1 приведены фрагменты спектров подвижности ионов веществ, десорбируемых с алюминиевой салфетки. Как видно, во-первых, органические кислоты, входящие в состав плодов, эффективно образуют отрицательные ионы, а во-вторых, подвижности некоторых типов ионов этих кислот близки или совпадают с подвижностями ионов взрывчатых веществ, приводя к формированию сигнала “тревога”. Этот сигнал вызывают как собственно остатки плодов, так и их остатки на пальцах рук или в ОП в потожировых отложениях человека. Следует отметить, что время жизни следовых количеств некоторых органических кислот в различных объектах велико и составляет, по крайней мере, десятки часов (рис. 1в). В табл. 1 приведены результаты анализа отпечатков пальца на алюминиевой фольге после касания различных плодов (фруктов, ягод, овощей) этим пальцем и его тщательного обтирания сухой бумажной салфеткой, а в табл. 2 – результаты анализа 2 мкл содержимого мякоти плодов после их высушивания на алюминиевой фольге в течение 15–60 мин. Наличие в спектрах пиков, идентифицируемых устройством как пиков взрывчатых веществ, вызывающих сигнал “тревога”, указано знаком (+).

Из данных в табл. 1 видно, что из 20 изученных разновидностей плодов в отпечатке пальца следовые количества 18 вызывают сигнал “тревога”, идентифицируемый как “октоген”, 13 – ТНП, 7 – ДНТ, 5 – ДНН, 2 – ТНТ. При анализе отпечатков пальца пики ионов МК присутствовали во всех

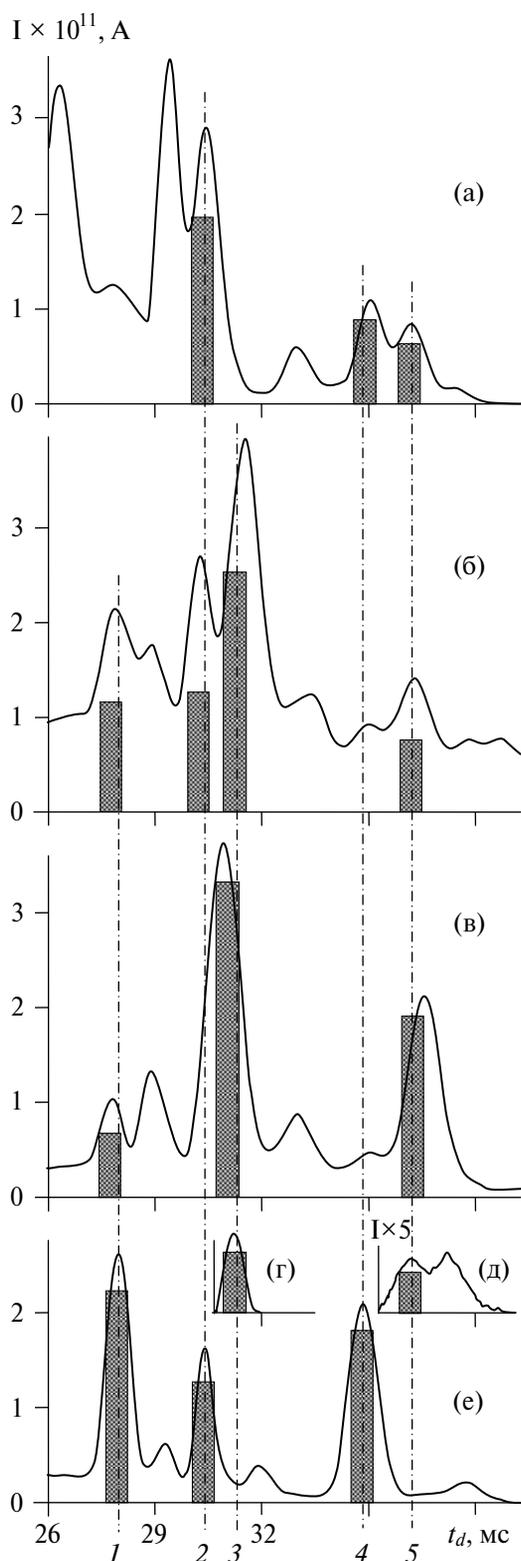


Рис. 1. Фрагменты спектров подвижности ионов веществ, десорбируемых с алюминиевой салфетки: (а) высушенная в течение 15 мин смесь водных растворов 1 мкг винной, 1 мкг лимонной, 0,6 мкг щавелевой и 0,2 мкг яблочной кислот, $t_h = 6$ с; (б) высушенные в течение 15 минут 2 мкл мякоти черного винограда, $t_h = 10$ с; (в) отпечаток пальца после касания

мякоти граната, обтирания пальца сухой бумажной салфеткой и хранения отпечатка пальца на салфетке в течение 20 ч, $t_h = 5$ с; (г) ДНН 2 нг, $t_h = 2$ с; (д) октоген 10 мкг, $t_h = 9$ с, чувствительность спектрометра ионной подвижности увеличена в пять раз ($I \times 5$); (е) смесь ДНТ, ТНТ и ТНП массами 20, 5 и 20 нг соответственно ($t_h = 2$ с). Заштрихованные столбцы – индикаторы сигнала “тревога”: высота – амплитуда ионного пика ВВ, ширина – возможное отклонение от реперного значения времени дрейфа ионов ВВ, хранящегося в базе данных. 1 – ДНТ (2,4-динитротолуол), 2 – ТНТ (2,4,6-тринитротолуол), 3 – ДНН (динитронафталин), 4 – ТНП (1,2,3-тринитроксипропан), 5 – октоген; ВВ – взрывчатое вещество.

спектрах. Наиболее сложные спектры наблюдались при анализе ОП после касания плодов банана, дыни, инжира, винограда, нектарина и яблока. В спектрах подвижности ионов веществ, входящих в состав этих плодов, присутствовало четыре пика, вызывающих сигнал “тревога”, не считая других пиков. Наиболее простые спектры получены для отпечатка пальца после касания апельсина или облепихи. Помимо пиков фоновых ионов и пиков ионов МК при анализе следов апельсина спектр подвижности содержал ионный пик, идентифицированный как октоген, а при анализе следов облепихи – как ТНП.

При анализе следовых количеств мякоти плодов (табл. 2) спектры подвижности, как правило, включали много ионных пиков. При совпадении времен дрейфа ионов ОК с временами дрейфа ионов ВВ устройство выработывало сигнал “тревога”, см., например, рис. 1б. Достаточно простые спектры наблюдались для облепихи, клюквы и калины.

Выше отмечено, что при анализе следовых количеств различных плодов содержащаяся в них масса органических кислот может быть достаточной для появления в спектрах интенсивных ионных пиков. Кроме того, ввиду довольно обширного перечня ОК, которые могут присутствовать в пробе, высока вероятность совпадения подвижностей ионов некоторых кислот с подвижностями ионов некоторых взрывчатых веществ. В табл. 3 приведена информация из различных литературных источников о типах отрицательных ионов ВВ и ОК, идентифицированных с помощью масс-спектрометра (где указано m/z), а также значения подвижностей K_0 этих ионов. Приведены также подвижности ионов ВВ и ОК, установленные в данной работе. Жирным шрифтом выделены значения K_0 ионов, вызывающих сигнал “тревога” ИДД “Кербер-Т”. В спектрах доминирующими по амплитуде являлись пики ионов подвижностью K_0 ($\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$): ДНТ – 1.60, ТНП – 1.29, ТНТ – 1.47, ТНР – 1.46, АК – 1.61, СК – 1.77. Амплитуда остальных пиков

Таблица 1. Результаты анализа отпечатков пальца после касания различных плодов этим пальцем и его тщательного обтирания сухой бумажной салфеткой

Плод	Октоген	ТНП	ДНТ	ДНН	ТНТ
Грейпфрут, мандарин	+	+			+
Виноград	+	+	+	+	
Гранат, нектарин	+		+	+	
Банан, черника	+	+		+	
Брусника, слива, инжир, яблоко	+		+		
Арбуз, дыня, калина, клюква, огурец, помидор	+	+			
Лимон, облепиха		+			
Апельсин	+				

Таблица 2. Результаты анализа 2 мкл содержимого мякоти плодов после их высушивания в течение 15–60 мин

Плод	Октоген	ТНТ	ТНП	ДНН	ДНТ	Гексоген	Тетрил
Банан, дыня, инжир	+			+		+	+
Лимон			+		+	+	+
Виноград, нектарин	+	+		+	+		
Арбуз	+				+		
Клюква			+		+		
Яблоко	+	+	+	+			
Черника			+	+			
Гранат				+			
Грейпфрут, слива	+	+	+				
Огурец		+	+				
Облепиха, калина			+				
Помидор	+	+					
Апельсин, мандарин		+					
Брусника	+						

ионов в спектрах данных веществ в пять и более раз меньше амплитуды указанных выше пиков. В спектрах октогена (рис. 1д), ЛК, МК и БК имелось несколько пиков, амплитуды которых сравнимы друг с другом. Соотношение амплитуд пиков ионов ЯБК, ВК и ЯнК зависит от их массы в пробе. На рис. 2 показаны зависимости амплитуды ионных пиков ЯБК от времени пребывания в камере термодесорбции $A_i(t_n)$ салфетки, содержащей 0.1 мкг или 0.4 мкг этого вещества. Из рисунка следует, что при массе в пробе ЯБК 0.1 мкг в спектре доминирующим является пик ионов подвижностью $K_0 = 1.85 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$, а амплитуда пика ионов с $K_0 = 1.29 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ меньше в два и более раза. В то же время при массе ЯБК 0.4 мкг в первые секунды в спектре основным является пик ионов подвижностью $K_0 = 1.85 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$. По прошествии 1–2 с появляется и становится доминирующим пик ионов с $K_0 = 1.29 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$, а амплитуда пика ионов с $K_0 = 1.85 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ уменьшается. В спектре между данными пиками наблюдается перемишка выше

базовой линии, вероятно, обусловленная распадом ионов с $K_0 = 1.29 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ при движении в дрейфовой камере и превращением их в другой тип ионов с $K_0 = 1.85 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$. Далее по мере уменьшения концентрации паров ЯБК в камере ионизации амплитуда пика ионов с $K_0 = 1.29 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ уменьшается, а пик ионов с $K_0 = 1.85 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ вновь становится основным, постепенно спадая со временем. Описанные выше эффекты типичны для взаимопревращений мономерных и димерных ионов [5]. Такое же поведение демонстрировали пики ионов ВК подвижностью $K_0 = 1.79$ и $1.24 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ и ЯнК с $K_0 = 1.87$ и $1.34 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$.

При анализе пробы, содержащей гексоген и молочную кислоту, доминирующим являлся пик ионов подвижностью $K_0 = 1.21 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$. При анализе проб, содержащих смеси ШК + ЯБК или ЛК + ЯБК, пики ионов подвижностью $K_0 = 1.47$ или $1.21 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ появлялись только при значительных массах в пробе обоих ингредиентов. Это

может свидетельствовать о том, что эти вещества образуют аддукт-анионы.

Анализ данных табл. 3, рис. 2 и описанных экспериментальных результатов позволяет сделать следующие основные выводы по качественному составу ионов (M – молекула вещества).

По данным масс-спектрометрии, при ионизации в воздухе ДНТ и ТНТ доминирующим типом ионов являются депротонированные молекулы $[M-H]^-$, ТНП и октогена – аддукт-анионы $[M+NO_3]^-$, гексогена – аддукт-анионы $[M+NO_2]^-$ и $[M+NO_3]^-$, а в присутствии паров гексогена и молочной кислоты – аддукт-анионы $[M+МК-H]^-$.

По данным масс-спектрометрии, при ионизации ОК в воздухе основным типом ионов являются депротонированные молекулы $[M-H]^-$, некоторые кислоты эффективно образуют димерные анионы $[M_2-H]^-$ [32].

Несмотря на то, что абсолютные величины подвижностей K_0 ионов ВВ и ОК в опубликованных работах и в данной работе для одноименных веществ несколько отличаются друг от друга, отношения подвижностей ионов для различных веществ очень близки, например, отношение $K_0(\text{ТНТ})/K_0(\text{ТНП}) = 1.54/1.35 = 1.141$ [25] практически совпадает ($< 0.1\%$) с отношением $K_0(\text{ТНТ})/K_0(\text{ТНП}) = 1.47/1.290 = 1.140$, полученным в данной работе.

На основании информации из различных литературных источников и представленных в настоящей работе экспериментальных данных можно предположить, что в полученных нами спектрах доминирующие пики сформированы следующими типами ионов с соответствующими подвижностями (K_0 , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$): $[\text{ДНТ}-\text{Н}]^- - 1.60$; $[\text{ТНП}+\text{NO}_3]^- - 1.29$; $[\text{ТНТ}-\text{Н}]^- - 1.47$; $[\text{Гекс}+\text{МК}-\text{Н}]^-$ (гексоген в присутствии МК) – 1.21; $[\text{АК}-\text{Н}]^- - 1.61$; $[\text{ЯБК}-\text{Н}]^- - 1.85$; $[\text{ЯБК}_2-\text{Н}]^- - 1.29$; $[\text{ВК}-\text{Н}]^- - 1.79$; $[\text{ВК}_2-\text{Н}]^- - 1.24$; $[\text{ЯнК}-\text{Н}]^- - 1.87$; $[\text{ЯнК}_2-\text{Н}]^- - 1.34$ (образование данных типов ионов происходит в ионно-молекулярных реакциях молекул ВВ и ОК с ионом-реагентом $\text{O}_2-(\text{H}_2\text{O})_n$, при этом предпринимались меры по предотвращению участия в ионно-молекулярных реакциях продуктов КР (таких как оксиды азота) за счет использования импульсного КР [36] и ионизации потока газа, существенно уменьшающего попадание продуктов КР в область ионизации [37]).

Ионы ОК или их смесей, наличие которых в спектре вызывало сигнал “тревога”, идентифицировались как ионы ВВ подвижностью K_0 ($\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$): АК (1.61) или ЛК (1.60) – ДНТ (1.60), ЯБК (1.29) – ТНП (1.29), ВК (1.24) – октоген (1.24),

ЩК+ЯБК (1.47 и 1.29) – ТНТ (1.47) и ТНП (1.29), ЛК+ЯБК (1.60, 1.29 и 1.21) – ДНТ (1.60), ТНП (1.29) и гексоген+МК (1.21).

При высокой интенсивности пика ионов ЯБК с $K_0 = 1.29 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ образующиеся при анализе смеси ЛК+ЯБК аддукт-анионы с $K_0 = 1.20 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ не вызывали сигнал “тревога”, однако по мере уменьшения интенсивности пика ионов ЯБК подвижность аддукт-анионов ЛК+ЯБК возрастала до $K_0 = 1.21 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, что приводило к выработке сигнала “тревога” гексоген+МК с $K_0 = 1.21 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Пики ионов, образуемых бензойной, молочной, салициловой, щавелевой и янтарной кислот, сигнал “тревога” не вызывали.

Следует отметить, что хотя присутствие некоторых ОК и вызывало сигнал “тревога”, времена дрейфа ионов этих веществ несколько отличались от времен дрейфа ионов соответствующих ВВ. В частности, экспериментально установлено, что разница времен дрейфа ионов таких ВВ и ОК (для каждой пары при идентичных атмосферных условиях) составила: $t_d(\text{ДНТ}) - t_d(\text{АК}) = 0.18 \pm 0.05 \text{ мс}$; $t_d(\text{ТНП}) - t_d(\text{ЩК} + \text{ЯБК}) = 0.20 \pm 0.05 \text{ мс}$; $t_d(\text{ЯБК}) - t_d(\text{ТНП}) = 0.15 \pm 0.05 \text{ мс}$; $t_d(\text{ЛК} + \text{ЯБК}) - t_d(\text{гексоген} + \text{МК}) = 0.30 \pm 0.13 \text{ мс}$. Для остальных пар ВВ и ОК значения t_d лежат в пределах погрешности определения $\pm 0.05 \text{ мс}$. Необходимо также упомянуть, что наличие интенсивных пиков может вызывать смещение расположенных близко к ним других ионных пиков вследствие кулоновского расталкивания. Величина смещения может достигать $\sim 0.2 \text{ мс}$.

Содержание органических кислот в пробе, вызывающее ложноположительные сигналы. Регистрировали зависимости амплитуды вызывающих ложноположительный сигнал пиков ионов от времени пребывания салфетки t_h в камере термодесорбции для различных масс ОК в пробе. Установили, что наличие в пробе $\geq 1 \text{ мкг}$ аскорбиновой или $\geq 2 \text{ мкг}$ лимонной кислоты, $\geq 0.15 \text{ мкг}$ яблочной кислоты, $\geq 0.2 \text{ мкг}$ винной кислоты, смеси $\geq 0.2 \text{ мкг}$ яблочной и $\geq 0.2 \text{ мкг}$ щавелевой кислот, а также смеси $\geq 0.3 \text{ мкг}$ лимонной и $\geq 0.3 \text{ мкг}$ яблочной кислот вызывали ложноположительные сигналы, характеризующиеся превышениями уровней срабатывания сигнала “тревога” (I_a , пА): ДНТ 15, ТНП 4.5, октоген 3, ТНТ 4.5 и гексоген 4.5 соответственно.

Анализ проб показал, что в 2 мкл высушенной мякоти:

– клюквы, облепихи или калины содержание яблочной кислоты может существенно превышать 1 мкг;

Таблица 3. Типы отрицательных ионов взрывчатых веществ и органических кислот или полярность, а также значения подвижностей K_0 этих ионов, приведенные в литературе и установленные в данной работе

Взрывчатые вещества				Органические кислоты				
Тип иона ВВ	m/z	$K_0, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	литература	$K_0, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, данная работа ¹	Тип или полярность ионов ОК	m/z	$K_0, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	Литература
[ДНТ–Н] [–]	181	1.67	[23], [24]	ДНТ, 1.60 АК, 1.61	[АК–Н] [–]	175.02		[30, 31]
[ДНТ–Н] [–]	181	1.68	[25]	ЛК, 1.64, 1.60	ЛК, (–)		1.43	[8]
[ТНП+NO ₃] [–]	289	1.35	[25]	ТНП, 1.29	[ЛК–Н] [–]	191.02		[14, 30, 31]
[ТНП+NO ₃] [–]	289	1.37	[26]		[ЯБК–Н] [–]	133.01		[14, 30, 31]
[Октоген+NO ₃] [–]	358	1.25	[27]	Октоген, 1.24, 1.21	[ВК–Н] [–]	149.01		[31]
[ТНТ–Н] [–]	226	1.54	[23], [25]	ТНТ, 1.53, 1.47, 1.40 ТНР, 1.46				
[ТНТ–Н] [–]	226	1.53	[24]					
[Гексоген + NO ₂] [–]	268	1.49	[28]	Гексоген + МК, 1.39, 1.34, 1.21				
[Гексоген + NO ₃] [–]	284	1.436						
[Гексоген+МК–Н] [–]	311		[29]					
[Гексоген + NO ₂] [–]	268							
				МК, 1.53, 1.51	[МК–Н] [–]	89.02		[31]
				БК, 1.72, 1.62, 1.57	МК, (–)		1.524	[21, 22]
								СК, 1.77
				ЯнК, 1.87, 1.63, 1.34	[СК–Н] [–]		³ 1.75	[34]
								ЩК, 2.17, 1.84, 1.68
					[ЩК–Н] [–]	89		[35]

¹ Жирным шрифтом выделены подвижности ионов, вызывающих сигнал “тревога” ИДД; ²тип ионов определяли на основе расчетов; ³ K_0 в азоте предположительно пика ионов [СК–Н][–] (химический стандарт $K_0(\text{ТНТ}) = 1.52 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$).

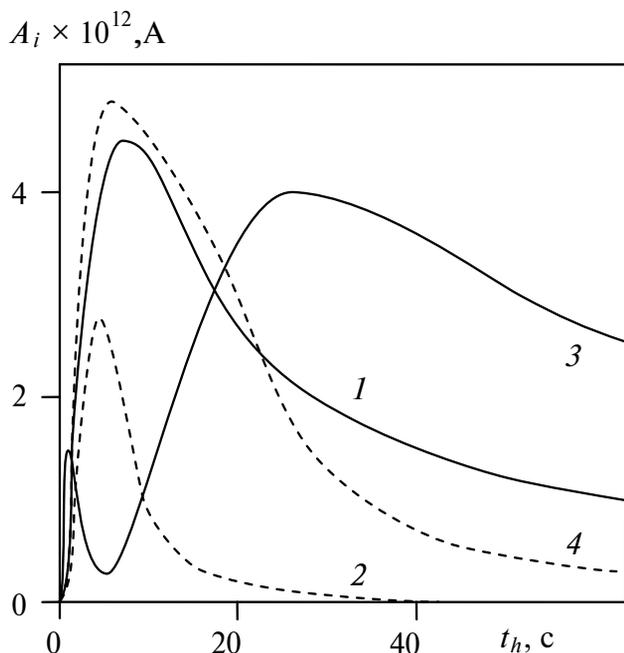


Рис. 2. Зависимости амплитуды ионных пиков яблочной кислоты от времени пребывания в камере термодесорбции $A_i(t_h)$ салфетки, содержащей это вещество массой: 0.1 мкг (1) и (2); 0.4 мкг (3) и (4). Ионы приведенной подвижностью $K_0 = 1.85$ и $1.29 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ — сплошная и пунктирная линии соответственно.

— лимона содержание яблочной кислоты может достигать 1 мкг, а лимонной кислоты существенно превышать эту величину;

— спелого винограда содержание винной кислоты может достигать 1 мкг.

Данные из представленных выше примеров хорошо согласуются с результатами исследований других авторов (см. выше), где использованы другие методы анализа.

После касания пальцем плодов, тщательного обтирания пальца сухой бумажной салфеткой, нанесения отпечатка на алюминиевую фольгу и его анализа установлено, что:

— в ОП после касания пальцем мякоти клюквы или облепихи содержание яблочной кислоты может превышать 0.5 мкг;

— в ОП после касания пальцем мякоти спелого винограда содержание винной кислоты может достигать 1 мкг.

Содержание в отпечатке и амплитуда ионных пиков в спектре указанных ОК после касаний данных видов плодов преобладают, поэтому не вызывают затруднений при их определении. Содержание органических кислот в отпечатке после касания других плодов не удалось установить

вследствие более сложного характера их спектров по ионному составу и более сильного взаимного влияния различных ОК, в том числе молочной кислоты, содержащейся в потожировых отложениях отпечатка.

Таким образом, содержание органических кислот в реальных объектах можеткратно превышать предельно малое содержание органических кислот в пробе, вызывающее ложноположительные сигналы.

Зависимость амплитуды пиков взрывчатых веществ и органических кислот от времени пребывания салфетки с пробой в камере термодесорбции $A_i(t_h)$. Помимо спектрометрических данных по подвижности существенным признаком для идентификации ВВ и ОК может служить зависимость амплитуды пиков ионов веществ от времени пребывания салфетки с пробой в камере термодесорбции $A_i(t_h)$. Такие зависимости приведены на рис. 3. Из рис. 3а видно, что за время $t_s = 6$ с при массе в пробе АК или ЛК 1 мкг амплитуды пиков их ионов не успевают достичь уровня срабатывания сигнала “тревога” $I_a = 15$ пА, задаваемого для ДНТ. В то же время амплитуда пика ионов ДНТ при его массе в пробе 4 нг доходит до этого уровня примерно за 1 с. Это связано с существенными отличиями термодинамических свойств данных веществ. Во-первых, отличием скорости термодесорбции с поверхности салфетки веществ с разной летучестью (давлением насыщенного пара). Во-вторых, отличием в сорбционной емкости поверхностей входного тракта СИП для веществ с разной летучестью. В частности, давление насыщенного пара (p) ДНТ при 180°C , примерно равно $p_{180}(\text{ДНТ}) \approx 2.6$ кПа, на три порядка больше давления насыщенного пара аскорбиновой ($p_{180}(\text{АК}) \approx 2.7$ Па) или лимонной кислот ($p_{180}(\text{ЛК}) \approx 4$ Па) при той же температуре [38].

Амплитуда пиков ионов ТНТ и аддукт-анионов ЩК + ЯБК (рис. 3б), ионов ТНП и ЯБК (рис. 3в), а также амплитуда пиков аддукт-анионов гексоген + МК и ЛК + ЯБК (рис. 3г) по скорости нарастания при некоторых соотношениях масс этих веществ в пробе может полностью совпадать и достигать задаваемого уровня $I_a = 4.5$ пА сигнала “тревога” для указанных ВВ за время $t_s \leq 6$ с. Величины p_{180} сравниваемых ВВ и ОК отличаются не более чем на порядок: $p_{180}(\text{ТНТ}) \approx 2.4$ кПа, $p_{180}(\text{ТНП}) \approx 8.5$ кПа, $p_{180}(\text{ЩК}) \approx 1.4$ кПа [38], $p_{180}(\text{ЯБК}) \sim 102\text{--}103$ Па [39], а также $p_{180}(\text{гексоген}) \approx 60$ Па [40] и $p_{180}(\text{ЛК}) \approx 4$ Па.

Иное соотношение наблюдается для амплитуд пиков ионов октогена и ВК (рис. 3д) подвижностью $K_0 = 1.24 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. В то время как амплитуда пика ВК, идентифицируемого как октоген, достигает

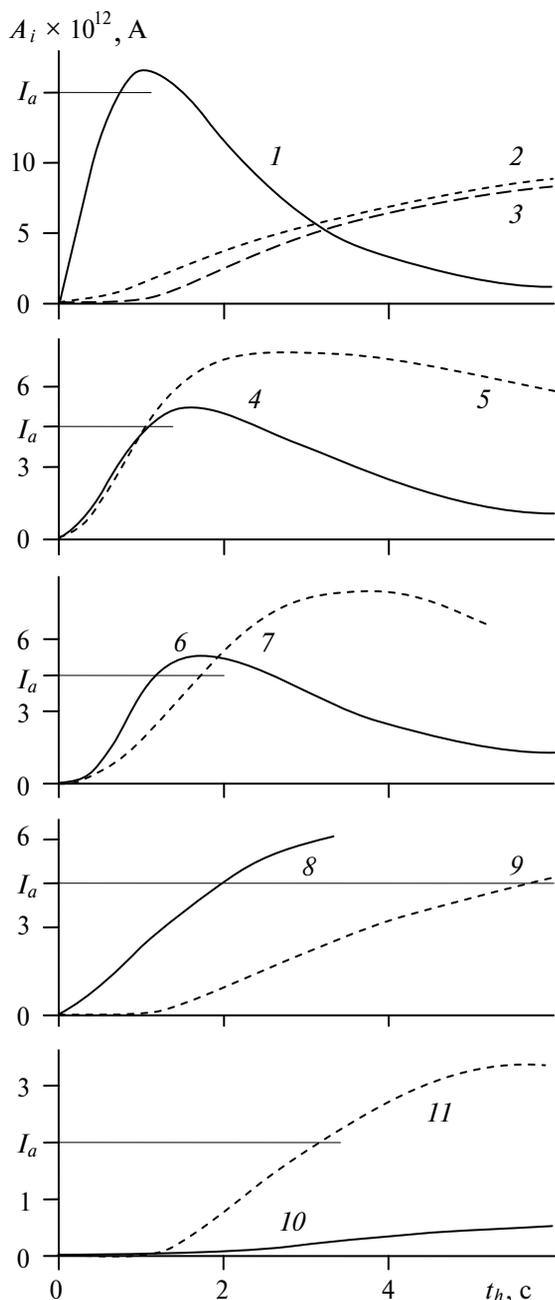


Рис. 3. Зависимость амплитуды ионных пиков веществ от времени пребывания салфетки с пробой в камере термодесорбции $A_i(t_h)$: (а) 4 нг 2,4-динитротолуола (1), 1 мкг аскорбиновой (2) и 1 мкг лимонной кислот (3) ($K_0 = 1.60-1.61 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$); (б) 0.5 нг 2,4,6-тринитротолуола (4) и смеси 0.2 мкг шавелевой и 0.2 мкг яблочной кислот (5) ($K_0 = 1.47 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$); (в) 5 нг 1,2,3-тринитроксипропана (6) и 0.2 мкг яблочной кислоты (7) ($K_0 = 1.29 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$); (г) 1 нг гексогена в отпечатке пальца (8) и смеси 0.3 мкг лимонной и 0.3 мкг яблочной кислот (9) ($K_0 = 1.21 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$); (д) 10 мкг октогена (10) и 0.15 мкг винной кислоты (11) ($K_0 = 1.24 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$). Сплошная линия – взрывчатые вещества, пунктир – органические кислоты. I_a – указанные в экспериментальной части уровни срабатывания сигнала “тревога” для соответствующих взрывчатых веществ.

уровня срабатывания сигнала “тревога” $I_a = 3 \text{ Па}$ за 3 с ($p_{180}(\text{ВК}) \approx 1.6 \text{ Па}$ [38]), пик собственно октогена не достигает этого уровня даже за 10 с. Это объясняется низкой летучестью октогена, у которого даже при температуре 180 °С, используемой во входной части ИДД “Кербер-Т”, давление насыщенного пара $p_{180}(\text{октоген}) < 0.02 \text{ Па}$ [40]. Для эффективной регистрации октогена необходима температура всего тракта от десорбера до камеры ионизации существенно выше 180 °С.

В работе [7] введен параметр, количественно характеризующий ионизационную эффективность регистрации вещества, испаряемого с поверхности салфетки, – интеграл амплитуды пика ионов этого вещества A_i по времени пребывания салфетки в камере термодесорбции t_h , отнесенный к массе вещества m_i в пробе: $e_i = \int A_i(t_h) dt_h / m_i = q_i / m_i$. При наличии в пробе 3 нмоль АК, 1 нмоль ЛК, 1.5 нмоль ЯБК, 1 нмоль ВК, смеси 2.2 нмоль ЩК + 1.5 нмоль ЯБК, смеси 1.6 нмоль ЛК + 2.2 нмоль ЯБК ионизационные эффективности регистрации этих веществ и смесей по ионам, выделенным жирным шрифтом в табл. 3, примерно составили 1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.2, 0.3 Кл/моль соответственно. Для сравнения: ионизационные эффективности ДНТ, ТНП, ТНТ и гексоген + ОП составили 4, 4, 11 и 15 соответственно. Видно, что значения e_i ВВ примерно на порядок выше, чем указанных типов ионов ОК. Однако содержание ОК в реальных объектах может на 2–3 порядка превышать пределы обнаружения соответствующих ВВ и, как следствие, часто вызывать ложноположительные сигналы “тревоги”, существенно снижая эффективность поиска.

* * *

Таким образом, исследовано 20 разновидностей плодов (фруктов, ягод, овощей), следовые количества которых в пробе приводят к формированию ложноположительных сигналов обнаружителя взрывчатых веществ на основе метода спектроскопии ионной подвижности. Показано, что эти сигналы обусловлены наличием в составе плодов органических кислот, эффективно образующих отрицательные ионы. Подвижности некоторых типов ионов органических кислот близки или совпадают с подвижностями ионов взрывчатых веществ ($K_0, \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$): АК (1.61) или ЛК (1.60) с ДНТ (1.60); ЯБК (1.29) с ТНП (1.29); ВК (1.24) с октогеном (1.24), ЩК + ЯБК (1.47 и 1.29) с ТНТ (1.47) и ТНП (1.29); ЛК + ЯБК (1.60, 1.29 и 1.21) с ДНТ (1.60), ТНП (1.29) и гексоген + МК (1.21). Хотя ионизационные эффективности регистрации

взрывчатых веществ примерно на порядок выше, чем органических кислот, содержание последних в реальных объектах может на 2–3 порядка превышать пределы обнаружения соответствующих ВВ, часто вызывая ложноположительные сигналы “тревоги” и существенно снижая эффективность поиска.

Необходимо также отметить, что сигнал “тревога” могут вызывать не только рассмотренные в данной работе органические кислоты, но и другие содержащиеся в плодах вещества, например хинная или фумаровая кислоты, фенолы и т.п. [13].

При оперативном поиске следов ВВ одним из возможных путей снижения частоты ложноположительных сигналов, вызванных присутствием ОК, является повышение разрешения СИП, использование веществ-реагентов, улучшающих селективность ионизации, а также применение тандемных и гибридных методов, например спектрометрии приращения ионной подвижности совместно с описанной в данной статье времяпролетной спектрометрией ионной подвижности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГУП “Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова”. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stellman J.M.* Encyclopaedia of Occupational Health and Safety. 4th Ed. Geneva: International Labour Office, 1998. V. 4. P. 104.334.
2. *Twibell J.D., Home J.M., Smalldon K.W., Higgs D.G.* Transfer of nitroglycerine to hands during contact with commercial explosives // *J. Forensic Sci.* 1982. V. 27. № 4. P. 783.
3. *Eiceman G.A., Schmidt H.* Advances in ion mobility spectrometry of explosives / *Aspects of Explosives Detection* / Eds. Marshall M., Oxley J.C. Elsevier, 2009. P. 171.
4. *Буряков И.А.* Обнаружение взрывчатых веществ методом спектрометрии ионной подвижности // *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66. № 8. С. 788. (*Buryakov I.A.* Detection of explosives by ion mobility spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2011. V. 66. № 8. P. 674.)
5. *Eiceman G.A., Rajapakse R., Stone J.A.* Ion mobility spectrometry of explosives, the stability of gas phase ions, and perspectives for future explosive trace detectors / *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*. 2nd Ed. / Eds. Kagan A., Oxley J.C. Elsevier, 2022. P. 1.
6. *DeBono R., Lareau R.T.* Trace detection of explosives by ion mobility spectrometry / *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*. 2nd Ed. / Eds. Kagan A., Oxley J.C. Elsevier, 2022. P. 163.
7. *Буряков Т.И., Буряков И.А.* Обнаружение следовых количеств взрывчатых веществ в присутствии молочной кислоты методом спектрометрии ионной подвижности // *Журн. аналит. химии.* 2022. Т. 77. № 1. С. 28. (*Buryakov T.I., Buryakov I.A.* Detection of trace amounts of explosives in the presence of lactic acid by ion mobility spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2022. V. 77. № 1. P. 43.)
8. *Sedwick V., Massey M., Codio T., Kanu A. B.* Method validation parameters for drugs and explosives in ambient pressure ion mobility spectrometry // *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.* 2017. V. 20. P. 75.
9. *Kanu A.B., Wu C., Hill H.H.Jr.* Rapid prepreparation of interferences for ion mobility spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 610. P. 125.
10. *Chiluwal U., Lee G., Rajapakse M.Y., Willy T., Lukow S., Schmidt H., Eiceman G.A.* Tandem ion mobility spectrometry at ambient pressure and field decomposition of mobility selected ions of explosives and interferences // *Analyst.* 2019. V. 144. № 6. P. 2052.
11. *Cook G.W.* Improving Ion Mobility Spectrometry Detection Methods for Trace Forensics and Military Field Applications. Dis. ... PhD. Bethesda, MD USA: The Uniformed Services University of the Health Sciences, 2006. 117 p.
12. *Cook G.W., LaPuma P.T., Hook G.L., Eckenrode B.A.* Using gas chromatography with ion mobility spectrometry to resolve explosive compounds in the presence of interferences // *J. Forensic Sci.* 2010. V. 55. № 6. P. 1582.
13. *Kelebek H.* Sugars, organic acids, phenolic compositions and antioxidant activity of Grapefruit (*Citrus paradisi*) cultivars grown in Turkey // *Ind. Crops Prod.* 2010. V. 32. P. 269.
14. *Fernández-Fernández R., López-Martínez J.C., Romero-González R., Martínez-Vidal J.L., Flores M.I.A., Frenich A.G.* Simple LC-MS determination of citric and malic acids in fruits and vegetables // *Chromatographia.* 2010. V. 72. № 1/2. P. 55.
15. *Scherer R., Rybka A.C.P., Ballus C.A., Meinhart A.D., Filho J.T., Godoy H.T.* Validation of a HPLC method for simultaneous determination of main organic acids in fruits and juices // *Food Chem.* 2012. V. 135. P. 150.
16. *Khosravi F., Rastakhiz N.* Determination of oxalic, citric, tartaric and malic acids in whole fruits by UPLC // *Int. J. Life Sci.* 2015. V. 9. № 5. P. 50.

17. Walker R. P., Famiani F. Organic acids in fruits: Metabolism, functions and contents / Horticultural Reviews / Ed. Warrington I. John Wiley & Sons, Inc., 2018. V. 45 P. 371.
18. Zhang X., Wang X., Liu L., Wang W., Liu Y., Deng Q., Zhang H., Wang X., Xia H. Evaluation of the comparative morphological and quality in fig (Sichuan, China) with different colors under different ripening stages // Sci. Hortic. 2020. V. 265. Article 109256.
19. Pan T., Ali M.M., Gong J., She W., Pan D., Guo Z., Yu Y., Chen F. Fruit physiology and sugar-acid profile of 24 pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) cultivars grown in subtropical region of China // Agronomy. 2021. V. 11. P. 2393.
20. Александрова Д.А., Меламед Т.Б., Баберкина Е.П., Коваленко А.Е., Кузнецов Вл. В., Кузнецов Вит. В., Фенин А.А., Шалтаева Ю.Р., Беляков В.В. Спектрометрия ионной подвижности имидазола и возможности его определения // Жур. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 11. С. 989. (Aleksandrova D.A., Melamed T. B., Baberkina E. P., Kovalenko A. E., Kuznetsov V. Vit., Kuznetsov Vit. Vl., Fenin A. A., Shaltaeva Yu. R., Belyakov V. V. Ion mobility spectrometry of imidazole and possibilities of its determination // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. P. 1282.)
21. Головин А.В. Спектрометр ионной подвижности с источником ионизации на основе импульсного коронного разряда. Дис. ... канд. техн. наук. М.: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 2010. 196 с.
22. Громов Е.А. Система регистрации и управления спектрометрическим каналом двухполярного спектрометра ионной подвижности. Дис. ... канд. техн. наук. Москва: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 2018. 160 с.
23. Spangler G.E., Lawless P.A. Ionization of nitrotoluene compounds in negative ion plasma chromatography // Anal. Chem. 1978. V. 50. P. 884.
24. Huang S.D., Kolaitis L., Lubman D.M. Detection of explosives using laser desorption in ion mobility spectrometry/mass spectrometry // Appl. Spectrosc. 1987. V. 41. № 8. P. 1371.
25. Kozole J., Levine L.A., Tomlinson-Phillips J., Stairs J.R. Gas phase ion chemistry of an ion mobility spectrometry based explosive trace detector elucidated by tandem mass spectrometry // Talanta. 2015. V. 140. P. 10.
26. Waltman M.J. Atmospheric pressure chemical ionization sources used in the detection of explosives by ion mobility spectrometry. Dis. ... PhD. Socorro, New Mexico USA: New Mexico Tech., 2010. 81 p.
27. Lee J., Park S., Cho S.G., Goh E.M., Lee S., Koh S.-S., Kim J. Analysis of explosives using corona discharge ionization combined with ion mobility spectrometry-mass spectrometry // Talanta. 2014. V. 120. P. 64.
28. Ewing R.G., Waltman M.J. Mechanisms for negative reactant ion formation in an atmospheric pressure corona discharge // Int. J. Ion Mobil. Spectrom. 2009. V. 12. P. 65.
29. Takada Y. Mass spectrometry in homeland security / Mass Spectrometry Handbook / Ed. Lee M.S. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. P. 477.
30. Zhao D., Yu P., Han B., Qiao F. Study on the distribution of low molecular weight metabolites in mango fruit by air flow-assisted ionization mass spectrometry imaging // Molecules. 2022. V. 27. P. 5873.
31. Liu J., Wang H., Cooks R. G., Ouyang Z. Leaf spray: Direct chemical analysis of plant material and living plants by mass spectrometry // Anal. Chem. 2011. V. 83. P. 7608.
32. Valadbeigi Y., Azizmohammadi S., Ilbeigi V. Small host-guest systems in the gas phase: Tartaric acid as a host for both anionic and cationic guests in the atmospheric pressure chemical ionization source of ion mobility spectrometry // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. № 17. P. 3386.
33. Huang D., Wang M., Wu J., Chen Y. Ionization of volatile organics and nonvolatile biomolecules directly from a titanium slab for mass spectrometric analysis // Molecules. 2021. V. 26. P. 6760.
34. Jafari M.T., Badihi Z., Jazan E. A new approach to determine salicylic acid in human urine and blood plasma based on negative electrospray ion mobility spectrometry after selective separation using a molecular imprinted polymer // Talanta. 2012. V. 99. P. 520.
35. Carlton A. G., Turpin B. J., Altieri K. E., Seitzinger S., Reff A., Lim H., Ervens B. Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments // Atmospheric Environ. 2007. V. 41. P. 7588.
36. Hill C. A., Thomas C. L. P. A pulsed corona discharge switchable high resolution ion mobility spectrometer-mass spectrometer // Analyst. 2003. V. 128. P. 55.
37. Ross S.K., Bell A.J. Reverse flow continuous corona discharge ionization applied to ion mobility spectrometry // Int. J. Mass Spectrom. 2002. V. 218. P. L1.
38. Antoine coefficients for vapor pressure. URL: https://www.academia.edu/41335958/ANTOINE_COEFFICIENTS_FOR_VAPOR_PRESSURE (дата обращения 07.12.2022).
39. Yaws C. L. Handbook of Vapor Pressure: C1 to C4 Compounds. Houston: Gulf Publishing Co., 1994. 347 p.
40. Cundall R.B., Palmer T.F., Wood C.E.C. Vapour pressure measurements on some organic high explosives // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. P. 711.

FALSE POSITIVE SIGNALS IN THE DETECTION OF EXPLOSIVES USING ION MOBILITY SPECTROMETRY: ORGANIC ACIDS

T. I. Buryakov^{a,*}, I. A. Buryakov^{a,**}

^a *Alexandrov Research Technological Institute, 188540 Sosnovy Bor, Russia*

^{*}*e-mail: buryakovti@gmail.com*

^{**}*e-mail: buryakovia@gmail.com*

Abstract. Twenty varieties of fruits (fruits, berries, vegetables) were studied, the presence of trace amounts of which in samples causes false positive signals in explosives detectors based on the ion mobility spectrometry method. These signals are due to the presence of organic acids in the fruits, which effectively form negative ions. The mobilities of some types of these acid ions are close to or coincide with the mobilities of explosive substance ions. Specifically, ions of ascorbic or citric acid, malic acid, tartaric acid, adduct anions of oxalic and malic acids, adduct anions of citric and malic acids are identified by the detector as ions of 2,4-dinitrotoluene, 1,2,3-trinitroxypropane, octogen, and 2,4,6-trinitrotoluene, adduct anions of hexogen and lactic acid, respectively.

Keywords: *ion mobility spectrometry, explosives, false positive signal, organic acids.*

УДК 543.544

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ПОВЫШЕННОЙ ГИДРОФИЛЬНОСТИ С ПРИВИТЫМ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ И ПОЛИГЛИЦИДОМ

© 2024 г. А. В. Горбовская^а, Е. К. Попкова^а, А. С. Ужель^{а, *}, О. А. Шпигун^а

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

* E-mail: anna_uzhel@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 01.09.2023 г.

Предложено два способа повышения степени гидрофилизации и экранирования матрицы сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола с привитым полиэтиленимином, кватернизованным глицидом. Первый заключается в полимеризации глицидола в функциональном слое за счет варьирования pH реакционной среды, а второй — в модифицировании матрицы за счет окисления двойных связей на её поверхности для получения якорных эпоксигрупп. Продемонстрировано, что в первом случае оптимальным подходом является двукратное добавление глицидола до и после добавления щелочи, так как в этом случае первая добавка глицидола расходуется на кватернизацию полиамина, а вторая — на полимеризацию в ионообменных центрах. Новый метод модифицирования матрицы в совокупности с разработанным способом создания гидрофильных слоев позволил значительно снизить удерживание оксогалогенидов, галогенуксусных кислот и поляризуемых анионов в режиме ионной хроматографии с подавлением фоновой электропроводности и аминокислот в режиме гидрофильной хроматографии вплоть до изменения порядка элюирования. Полученные неподвижные фазы пригодны для одновременного определения стандартных неорганических анионов, оксогалогенидов и анионов галогенуксусных или алкилфосфоновых кислот в режиме ионной хроматографии, а также для разделения аминокислот, сахаров и витаминов в режиме гидрофильной хроматографии.

Ключевые слова: ионная хроматография, сорбент с привитым полимером, полиглицидол, гидрофилизация, полистирол-дивинилбензол, гидрофильная хроматография, эпоксидирование.

DOI: 10.31857/S0044450224040063, EDN: vjqogv

Ионная хроматография (ИХ) — чувствительный, надежный и простой метод определения как неорганических, так и низкомолекулярных органических анионов. Одним из приоритетных направлений развития этого метода является разработка новых неподвижных фаз для расширения границ применимости метода и соответствия постоянно повышающемуся уровню хроматографического оборудования. Например, в связи с широким распространением систем онлайн генерации гидроксидного элюента, обеспечивающих удобство в работе, лучшую воспроизводимость и чувствительность по сравнению с приготовленными вручную карбонатными элюентами, актуальной задачей является разработка сорбентов, устойчивых в широком диапазоне pH [1, 2]. Гидроксид является слабым элюентом, поэтому требует разработки более гидрофильных анионообменников,

обеспечивающих повышение силы подвижной фазы [2].

В настоящий момент в области дизайна неподвижных фаз для ИХ активно создаются сорбенты на основе ароматических полимеров, устойчивых во всем диапазоне pH, с ковалентно закрепленными функциональными слоями [1–8]. Однако неионообменные взаимодействия между поляризуемыми и слабо гидратированными анионами и гидрофобной поверхностью матрицы приводят к их длительному удерживанию, низкой эффективности и симметрии пиков. Решение данной задачи может быть достигнуто за счет экранирования матрицы высокогидрофильными полимерными слоями, к которым можно отнести гиперразветвленные, обеспечивающие высокую степень экранирования матрицы [3, 4, 8]. Тем не менее при их создании, уже начиная со второго цикла, образуются сшивки

соседних цепей, приводящие к снижению гидратации ионообменного слоя. В итоге гидрофильность фаз с ковалентно привитым гиперразветвленным слоем ограничена. Другим типом фаз с повышенной гидрофильностью и высоким экранированием матрицы являются сорбенты с привитыми полиэлектролитными цепями [5]. Они характеризуются высокими эффективностями по поляризуемым анионам и обеспечивают достаточно экспрессное разделение стандартных и сильнополяризуемых анионов. Перспективным также является подход, состоящий в экранировании матрицы с помощью полиаминов [6, 9]. Так, фаза, полученная на основе полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) с привитым полиэтиленимином (ПЭИ), аминокруппы которого кватернизовали глицидолом, обладает достаточно высокими степенями гидрофилизации и экранирования матрицы [6]. Влияние условий реакции алкилирования ПЭИ глицидолом на свойства сорбентов изучено в работе [10], показана возможность применения таких фаз в режиме гидрофильной хроматографии (ГИХ).

Известно, что глицидол способен к полимеризации в щелочной среде с образованием гиперразветвленных дендримеров [11, 12]. Полимеризация глицидола в функциональном слое сорбента может привести к повышению гидрофильности и обеспечить дополнительное экранирование поверхности матрицы. Ранее эффект полимеризации глицидола в функциональном слое коммерчески доступных сорбентов изучен автором работы [13]. Установлено, что обработка анионообменников глицидолом приводит к значительному изменению селективности. Так, для сорбента с привитым полимером такая процедура привела к снижению удерживания оксоалогенидов вплоть до изменения порядка элюирования, что автор связывает со снижением влияния ароматической матрицы за счет закрепления глицидола в ионообменном слое. Полимеризацию глицидола применяли также при синтезе фаз для ГИХ на основе силикагеля [14, 15] и поли(глицидилметакрилат-дивинилбензола) [16].

Другой способ повышения степени гидрофилизации неподвижных фаз – использование более гидрофильных матриц, например метакрилатных [9, 17]. Однако сорбенты на их основе зачастую устойчивы лишь в диапазоне рН от 1 до 12, что ограничивает их применение в режиме ИХ с подавлением карбонат-гидрокарбонатным элюентом [1]. Авторы работы [18] получили фазы на основе высокогидрофильных монодисперсных углеродсодержащих наносфер, одна из которых позволила разделить сильнополяризуемые анионы

за приемлемое время с хорошей формой пиков с использованием в качестве элюента КОН низкой концентрации. Однако анионообменники на основе углеродсодержащих наносфер не получили широкого распространения в ИХ, что может быть связано с отсутствием данных об их гидролитической и механической устойчивости и о влиянии на них органических растворителей. В то же время ПС-ДВБ с высокой степенью сшивки широко используется как матрица для сорбентов в ИХ в связи с его устойчивостью во всем диапазоне рН, механической прочностью и возможностью использовать со 100%-ными органическими растворителями. Перспективным способом повышения его гидрофильности представляется окисление остаточных двойных связей на поверхности полимера, например, мета-хлорпербензойной кислотой (мХПБК), с образованием эпоксидных колец [19]. Образующиеся в результате якорные эпоксигруппы легко подвергаются аминированию с целью дальнейшего закрепления ионообменного слоя необходимой структуры. Кроме того, данный способ модифицирования позволяет дополнительно экранировать поверхность матрицы и повысить степень ее гидрофилизации за счет гидролиза непрореагировавших с амином эпоксигрупп [17].

Таким образом, в данной работе предложено повышение гидрофильности функционального слоя сорбентов с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, за счет полимеризации глицидола в нем, а также увеличение гидрофильности матрицы путем окисления остаточных двойных связей на поверхности ПС-ДВБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и материалы. В качестве матрицы для синтеза сорбентов использовали ПС-ДВБ со степенью сшивки 50%, средним диаметром зерен 5.5 ± 0.5 мкм, площадью поверхности $650 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром пор 4 нм, идентичный использованному в работах [10, 20–22].

Для синтезов использовали следующие реактивы и растворители: дихлорметан (99.9%) (Acros Organics, Бельгия), соляную кислоту х.ч., гидроксид натрия х.ч. (“Химмед”, Россия), метиламин (40%-ный раствор в метаноле) (TCI, Япония), этанол ч.д.а., метанол ч.д.а. (“Лабтех”, Россия), нитрат натрия (>99.0%) (Merck, Германия), хлорид алюминия (99%), уксусный ангидрид ($\geq 99.0\%$), цианоборогидрид натрия (99.9%), гидрохлорид метиламина (99.9%), глицидол (>96.0%), 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (>96.0%), триметиламин

(45%-ный водный раствор), полиэтиленмин ($M_w \sim 800$), мета-хлорпербензойную кислоту (77%), гидроксид калия (водный раствор, 45 мас. %) (Sigma-Aldrich, США).

Для приготовления подвижных фаз и растворов аналитов использовали деионизованную воду и реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. компаний “Компонент-Реактив”, “Реахим”, “Химмед” и “Лаб-тех” (Россия), Panreac (Испания), Merck (Германия), Sigma-Aldrich (США), TCI (Япония).

Для проведения экспериментов использовали жидкостной хроматограф Dionex ICS-3000 (ThermoFisher Scientific, США), укомплектованный градиентным насосом, кондуктометрическим детектором, генератором элюента и электромембранным подавителем фонового сигнала; жидкостной хроматограф 850 Professional IC (Metrohm, Швейцария), укомплектованный изократическим насосом, кондуктометрическим детектором и системой химического подавления фонового сигнала; жидкостной хроматограф Dionex Ultimate 3000 (Thermo Scientific, США), состоящий из двухканального насоса высокого давления, автоматической системы ввода пробы, термостата для колонок и детектора на диодной матрице; жидкостной хроматограф Vanquish Flex с флуоресцентным детектором (FLD) и диодно-матричным детектором (DAD). Объем дозирующей петли составлял 25 мкл.

Для сбора и обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение Chromeleon 6.8, Chromeleon 7.3 (ThermoFisher Scientific, США), MagIC Net 3.0 (Metrohm, Швейцария).

В процессе синтезов применяли следующее оборудование: термостат (Mettert, Германия), химический реактор (Akiko, Китай), вакуумный насос серии Laboport (KNF Neuberger, Германия), ультразвуковую ванну Сапфир 6580 (“Сапфир”, Россия), механическую мешалку Eurostar (IKA-Werke, Германия), универсальный шейкер LOIP LS-120 (ЛОИП, Россия).

В работе использовали стальные колонки размером 100×4 мм. Для получения суспензии сорбента применяли деионизованную воду (20 мл на 1 г сорбента), а для упаковки колонок – 15 мМ раствор Na_2CO_3 . Введение суспензии в хроматографическую колонку, упаковку и уплотнение частиц сорбента осуществляли при давлении 400 бар при помощи насоса Knauer K-1900 (Knauer, Германия). Колонки в режиме ИХ тестировали при 25 °С, если не указана другая температура, а в режиме ГИХ – при 30 °С.

Синтез сорбентов. Для синтеза сорбентов ВРЕI-GI использовали аминированный ПС-ДВБ с вторичными аминогруппами, полученный по методике, аналогичной описанной в работе [23]. Затем проводили обработку 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (1,4-БДДГЭ) и ПЭИ в соответствии с методикой, описанной в работе [6]. С целью получения более гидрофильных сорбентов дальнейшую обработку глицидолом осуществляли при 80 °С [10], при этом варьировали рН реакционной среды за счет добавления 100 мкл 45%-ного раствора КОН, а также количество глицидола и продолжительность синтеза (табл. 1).

Для получения эпоксицированной матрицы остаточные двойные связи на поверхности ПС-ДВБ окисляли мХПБК. Для этого суспендировали ПС-ДВБ в дихлорметане (на 1 г ПС-ДВБ 9 мл дихлорметана), добавляли мХПБК (на 1 г ПС-ДВБ 0.0012 моль мХПБК). Реакционную смесь перемешивали на шейкере при комнатной температуре в течение 18 ч. После завершения реакции продукт промывали этанолом и водой. Сорбенты ВРЕI синтезировали в дистиллированной воде (20 мл на 1 г матрицы), для чего сначала последовательно осуществляли обработку полученного продукта метиламином (МА), а затем 1,4-БДДГЭ (при 60 °С, каждая стадия занимала 24 ч). Дальнейшую обработку ПЭИ и глицидолом проводили аналогично описанному выше синтезу. Условия обработки глицидолом и предполагаемые доминирующие процессы, в которых он расходуется, приведены в табл. 1. Схему синтеза и предполагаемую структуру полученных путем эпоксицирования сорбентов иллюстрирует рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Впервые сорбенты на основе ПС-ДВБ с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, были описаны в работе [6]. Позже авторы работы [10] изучили влияние на степень гидрофилизации и экранирования матрицы таких фаз условий реакции алкилирования ПЭИ глицидолом (его количества, температуры и продолжительности синтеза). Показано, что в основном условия синтеза влияют на ёмкость и селективность сорбентов, в то время как гидрофильность и степень экранирования значительно изменить не удастся. В связи с этим представляет интерес оценка возможности повышения степени гидрофилизации за счет активации процесса полимеризации глицидола и изменения способа модифицирования ПС-ДВБ. Сорбенты, полученные в данной работе, характеризовали

Таблица 1. Обозначения сорбентов, условия обработки глициолом и предполагаемые доминирующие процессы

Сорбент	Количество глицидола, моль	Время синтеза, ч	Добавление КОН	Доминирующий процесс
ВРЕИ-G1 1	0.02	3	—	Кватернизация
ВРЕИ-G1 2	0.02	4	Через 3 ч после добавления глицидола	Кватернизация в первые 3 ч, затем полимеризация оставшегося глицидола
ВРЕИ-G1 3	0.02	3	Одновременно с глициолом	Полимеризация
ВРЕИ-G1 4	0.02 моль в начале синтеза и 0.02 моль через 4 ч	10	Через 3 ч после добавления первой порции глицидола	Кватернизация в первые 3 ч, затем полимеризация оставшегося и второй порции глицидола
ЕВРЕИ-G1 1	0.06	10	—	Кватернизация
ЕВРЕИ-G1 2	0.1 моль в начале синтеза и 0.1 моль через 4 ч	10	Через 3 ч после добавления первой порции глицидола	Кватернизация в первые 3 ч, затем полимеризация оставшегося и второй порции глицидола

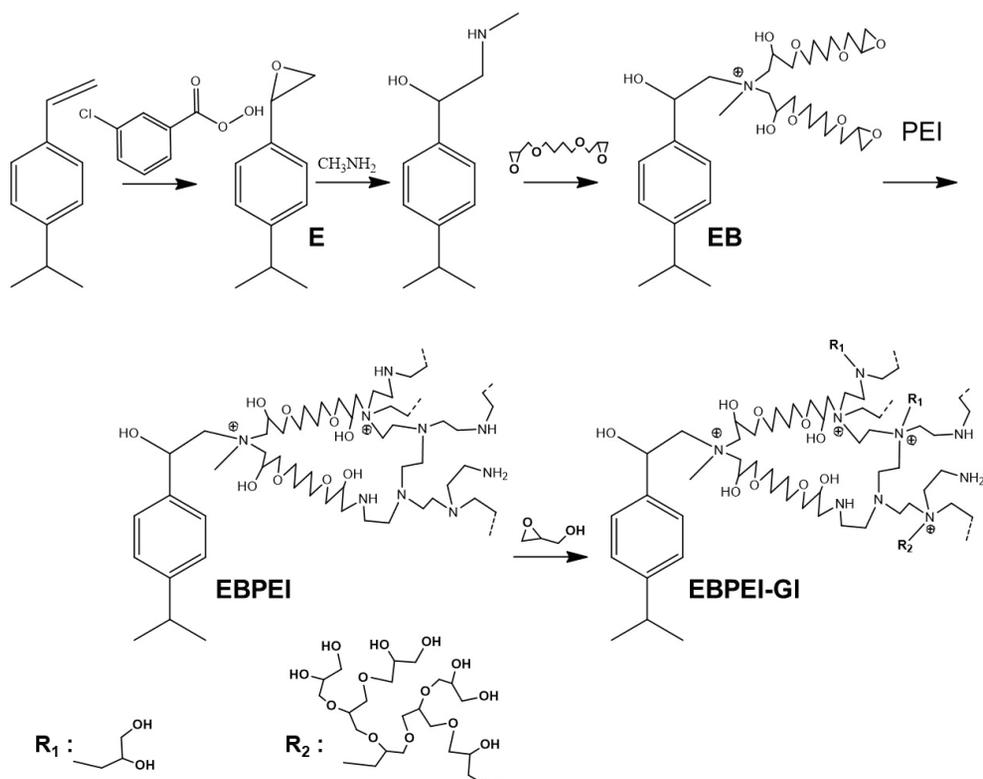


Рис. 1. Схема получения и предполагаемая структура сорбентов на основе эпоксицированного ПС-ДВБ: R_1 — заместитель у атома азота ПЭИ для фаз ЕВРЕИ-G1 1 и ЕВРЕИ-G1 2, R_2 — для фазы ЕВРЕИ-G1 2.

с помощью параметров, использованных в статье [10]: уменьшение $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$, $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$ свидетельствует о снижении степени сшивки функционального слоя и повышении степени гидрофилизации сорбента, снижение $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$ – об уменьшении влияния неионообменных взаимодействий, а уменьшение $\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$ – о повышении степени экранирования матрицы.

Влияние полимеризации глицидола при повышении pH реакционной среды на хроматографические свойства сорбентов. Влияние добавления щелочи в реакционную среду на хроматографические параметры неподвижных фаз оценивали с помощью четырех сорбентов, при синтезе которых варьировали количество глицидола, pH реакционной среды в разные моменты, а также продолжительность синтеза (табл. 1). При разделении стандартных неорганических анионов и оксогалогенидов концентрации элюента подбирали для экспрессного элюирования смеси (рис. 2а).

В ряду от ВРЕI-GI 1 к ВРЕI-GI 4 почти все предложенные для оценки гидрофильности параметры уменьшались, что говорит о ее росте (табл. 2). При сравнении с сорбентом ВРЕI-GI 1, полученным без добавления щелочи, наибольшее снижение отмечено по $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$ для фазы ВРЕI-GI 4 – на 16 и 22% соответственно. Данный сорбент также характеризовался максимальной эффективностью по поляризуемым анионам (27 000 тт/м по нитрату) и лучшей симметрией пика иодида ($A_s = 1.5$ при использовании 30 мМ раствора КОН в качестве элюента). Таким образом, анионообменник ВРЕI-GI 4 показал наименьшие значения по всем параметрам, характеризующим гидрофильность и степень экранирования, среди сорбентов данной серии, а также оказался сопоставимым по этим параметрам с наиболее гидрофильными ковалентно привитыми анионообменниками, описанными в литературе [5, 17]. Так, для фазы, полученной в работе [17], оцененные исходя из хроматограмм величины $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$ (≈ 3.3 и 1.3) не превышают, а $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$, $\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$ не отличаются от таковых для ВРЕI-GI 4.

Фаза ВРЕI-GI 4 характеризовалась не только наименьшими параметрами гидрофильности, но и самым маленьким значением $k'(\text{Cl}^-)$ из полученных при использовании 8 мМ раствора КОН в качестве элюента и позволяющих приблизительно оценить емкость фаз (табл. 2). Безусловно, на удерживание хлорида влияет не только емкость сорбентов, но и их гидрофильность. Для сорбентов с повышенной гидрофильностью функционального слоя элюирующая сила гидроксид-иона

возрастает [24]. Но, как показано выше, наибольшее изменение параметров гидрофильности наблюдалось для сорбента ВРЕI-GI 4 и не превышало 22%, при этом $k'(\text{Cl}^-)$ уменьшился в пять раз (табл. 2). Такое существенное снижение удерживания хлорид-иона на фоне менее выраженного роста гидрофильности свидетельствует о несомненном уменьшении ионообменной ёмкости.

Во всех случаях при повышении pH реакционной среды $k'(\text{Cl}^-)$, а следовательно, и ёмкость фаз снижались. Это можно объяснить активацией процесса полимеризации глицидола в щелочной среде, в результате чего снижается процент кватернизованных групп (табл. 1). Образующиеся полимерные фрагменты могут неравномерно закрепляться на поверхности полиамина, а также изолировать часть ионообменных центров, что приводит к снижению динамической ёмкости. Несмотря на использование двукратного количества глицидола, сорбент ВРЕI-GI 4 обладает наименьшей величиной $k'(\text{Cl}^-)$ среди изученных сорбентов. Предположительно, это связано как со стерическими затруднениями, возникшими из-за дополнительной полимеризации глицидола вокруг ионообменных центров, так и с повышением гидрофильности фазы.

Гидрофильность полученных сорбентов также оценивали в режиме ГИХ согласно тесту Танака с использованием воды в качестве маркера мертвого времени [20]. Повышение pH реакционной среды не оказало влияния на фактор удерживания уридина $k(U)$ в случае фазы ВРЕI-GI 3, полученной при одновременном добавлении щелочи и глицидола, а для двух других сорбентов привело к его снижению (табл. 2). Таким образом, показано, что добавление КОН после глицидола обеспечивает повышение гидрофильности сорбентов в режиме ИХ, в то время как в режиме ГИХ наблюдается противоположная тенденция. На остальные параметры теста Танака повышение pH реакционной среды почти не влияет. Наиболее заметное изменение – уменьшение на 25% – наблюдали для анионообменной селективности $\alpha(\text{AX})$ для фазы ВРЕI-GI 4 (табл. 2), что, вероятно, связано с лучшим экранированием матрицы и снижением гидрофобных взаимодействий между ней и п-толуолсульфонатом. Фазы, полученные в данной работе, характеризуются наименьшими значениями $k(U)$ и $\alpha(\text{AX})$ по сравнению с сорбентами, описанными в работе [10]. Предположительно, снижение гидрофильности сорбентов связано с использованием в большинстве случаев меньшего количества глицидола при синтезе, а также с его

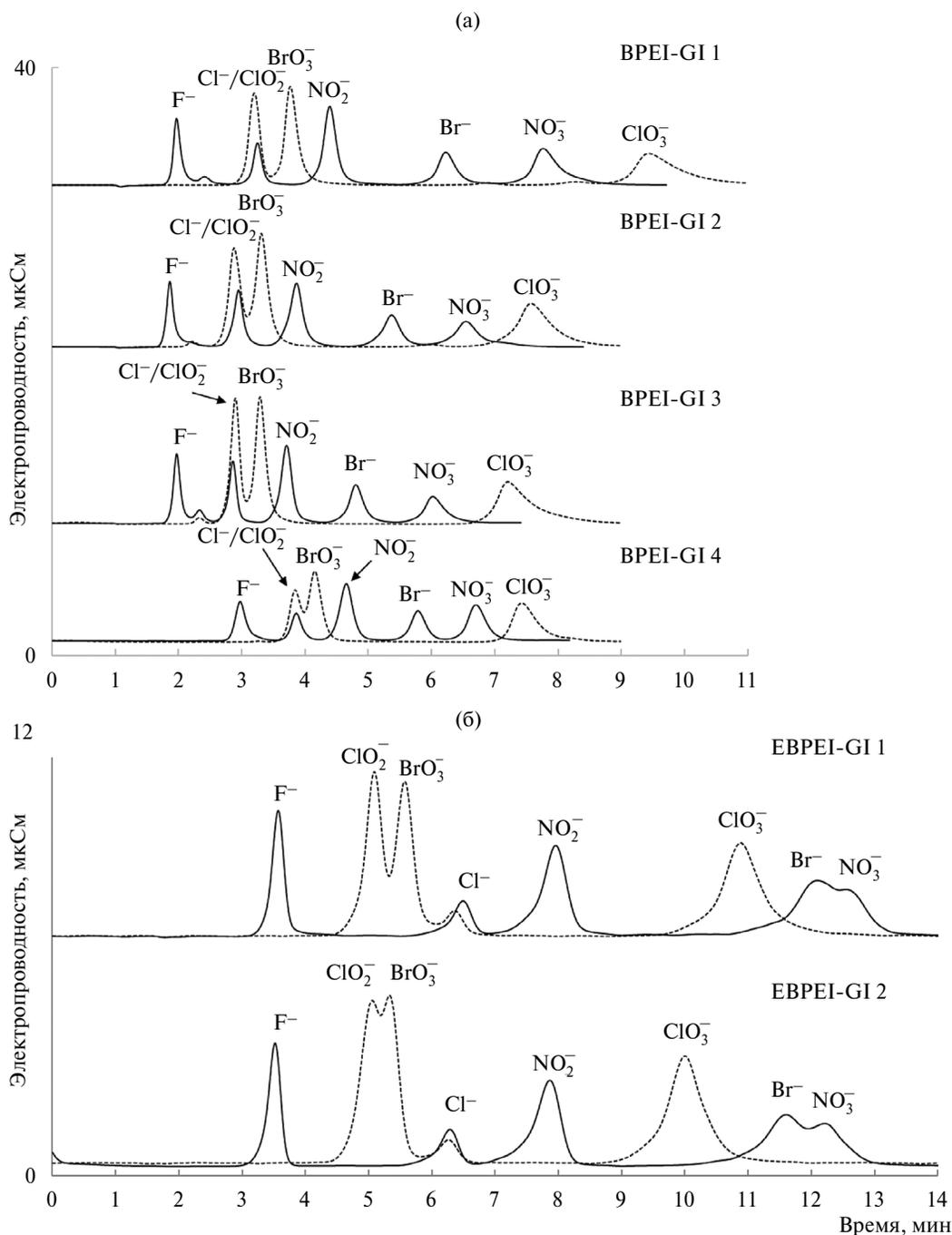


Рис. 2. Хроматограммы стандартных однозарядных анионов и оксогалогенидов на сорбентах, полученных для оценки влияния (а) полимеризации глицидола при повышении pH реакционной среды и (б) способа модифицирования матрицы. Условия: (а) — элюент: ВРЕИ-Г1 1, ВРЕИ-Г1 2 — 8 мМ раствор КОН, ВРЕИ-Г1 3 — 3 мМ раствор КОН, ВРЕИ-Г1 4 — 4 мМ раствор КОН. Скорость потока: 0.95 мл/мин; (б) — элюент: ЕВРЕИ-Г1 1 — 4 мМ раствор КОН, ЕВРЕИ-Г1 2 — 2 мМ раствор КОН. Скорость потока: 1 мл/мин.

расходом на полимеризацию, в особенности в случае активации этого процесса за счет добавления щелочи. В результате сорбенты обладают более низкой ионообменной ёмкостью, а также образуется меньшее число неполностью замещенных аминогрупп ПЭИ, способных к протонированию в условиях теста Танака. Все это, вероятно, ведет

к образованию более тонкого водного слоя на поверхности неподвижной фазы, в котором уридин удерживается меньше в режиме ГИХ. Таким образом, повышение числа заряженных групп за счет повышения ионообменной ёмкости, либо за счет повышения числа замещенных аминогрупп ПЭИ ведет к увеличению толщины водного слоя [10],

Таблица 2. Коэффициенты селективности по парам, отражающим степень гидрофилизации функционального слоя для полученных фаз, факторы удерживания хлорида в режиме ионной хроматографии, фактор удерживания уридина и анионообменная селективность в условиях теста Танака

Сорбент	$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$	$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{ClO}_3^-/\text{NO}_3^-)$	$k'(\text{Cl}^-)^*$	$k(\text{U})^{**}$	$\alpha(\text{AX})^{**}$
ВРЕI-GI 1	3.09	1.24	1.30	3.87	1.25	2.0	1.01	57.0
ВРЕI-GI 2	2.91	1.19	1.27	3.46	1.19	1.8	0.88	56.2
ВРЕI-GI 3	2.76	1.24	1.33	3.42	1.24	0.5	1.02	55.6
ВРЕI-GI 4	2.60	1.16	1.25	3.00	1.16	0.4	0.77	41.8
ЕВРЕI-GI 1	2.40	0.85	1.07	2.02	0.84	1.3	1.71	24.5
ЕВРЕI-GI 2	2.34	0.78	1.07	1.84	0.79	0.6	1.47	14.1

Условия: элюент: ВРЕI-GI 1, ВРЕI-GI 2 — 8 мМ раствор КОН, ВРЕI-GI 3 — 3 мМ раствор КОН, ВРЕI-GI 4 — 4 мМ раствор КОН, ЕВРЕI-GI 1 — 10 мМ раствор КОН, ЕВРЕI-GI 2 — 2 мМ раствор КОН.

* Элюент: 8 мМ раствор КОН.

** Элюент: CH_3CN — 20 мМ ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4.7 (90:10, по объему), скорость потока 0.5 мл/мин, УФ-детектирование при 254 нм.

в то время как внедрение полиглицидола в структуру сорбента уменьшает или не влияет на нее.

Наиболее гидрофильный в режиме ИХ сорбент из полученных на данном этапе — ВРЕI-GI 4 позволяет разделить такие гидрофобные аналиты, как галогенуксусные или алкилфосфоновые кислоты в присутствии семи стандартных анионов и оксогалогенидов за 23 мин в градиентном режиме элюирования при использовании КОН в качестве элюента (рис. 3). Определение галогенуксусных кислот — важная задача при анализе вод, подвергшихся хлорированию [25], а алкилфосфоновые кислоты, представляющие собой неселективные гербициды и их метаболиты, а также регуляторы роста растений, необходимо определять в объектах окружающей среды [26]. Условия градиентного элюирования подобраны таким образом, чтобы участки хроматограммы, содержащие пики матричных компонентов (хлорид, сульфат, фосфат) при возможности и необходимости можно было вырезать для последующего высокочувствительного масс-спектрометрического детектирования.

Таким образом, показано, что в режиме ИХ наиболее гидрофильным среди полученных анионообменников является сорбент ВРЕI-GI 4, а его функциональный слой обеспечивает лучшее экранирование ароматической матрицы. Подход, в котором последовательно проводятся этапы

кватернизации ПЭИ глицидолом в нейтральной среде, а затем полимеризация в щелочной, показал себя лучшим среди рассмотренных с точки зрения повышения степени гидрофилизации сорбентов. Однако такой анионообменник можно охарактеризовать как фазу средней гидрофильности, и необходимы дальнейшие исследования для ее повышения. Вероятно, ограничение в повышении степени гидрофильности этих фаз связано со способом модифицирования ПС-ДВБ, приводящим к созданию якорных аминогрупп не только на поверхности, но и внутри частиц, в результате чего часть ионообменных центров оказывается в слабо гидратированном окружении [1]. Предположительно, изменение способа модифицирования ПС-ДВБ может благоприятно сказаться на гидрофильности фаз.

Влияние способа модифицирования матрицы на хроматографические свойства сорбентов. На следующем этапе работы изменили способ модифицирования матрицы. Так, впервые предложено использовать окисление остаточных двойных связей на поверхности ПС-ДВБ с помощью мХПБК для получения эпокси групп. Поскольку остаточные двойные связи расположены в основном на поверхности, а не в глубине частиц [27], образующиеся впоследствии ионообменные центры не локализируются внутри частиц сорбента и не попадают

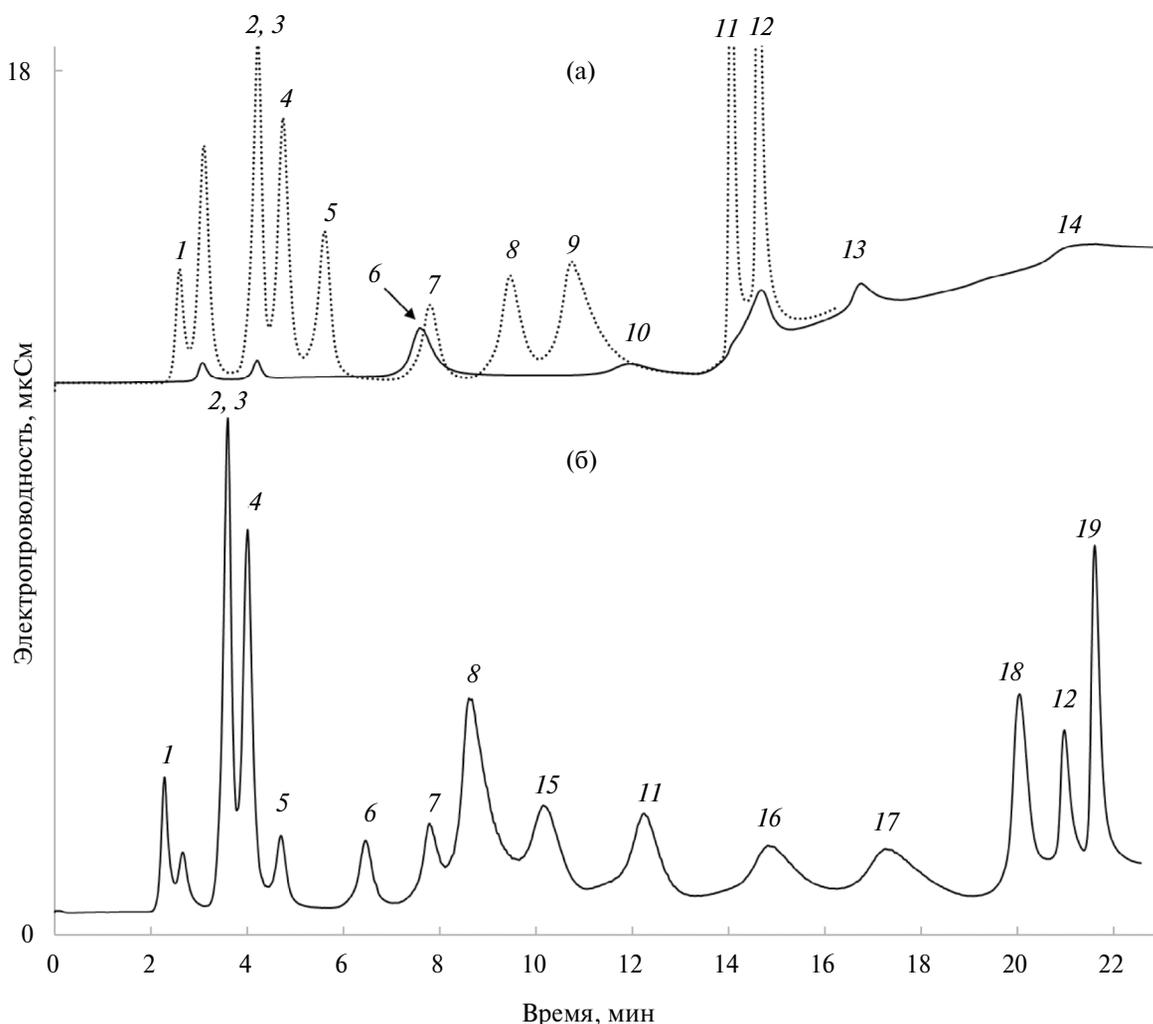


Рис. 3. Хроматограммы смеси стандартных неорганических анионов, оксогоалогенидов и анионов (а) галогенуксусных или (б) алкилфосфоновых кислот на колонке ВРЕИ-GI 4: 1 – фторид, 2 – хлорид, 3 – хлорит, 4 – бромат, 5 – нитрит, 6 – монохлорацетат, 7 – бромид, 8 – нитрат, 9 – хлорат, 10 – монобромацетат, 11 – сульфат, 12 – фосфат, 13 – дихлорацетат, 14 – дибромацетат, 15 – 3-[гидрокси(метил)фосфинил]пропионат, 16 – *трет*-бутилфосфонат, 17 – этефон, 18 – бутилфосфонат, 19 – глифосат. Элюент: (а): 0–12 мин: 2 мМ раствор КОН, 12–15 мин: 2–40 мМ раствор КОН, 16–20 мин: 40–60 мМ раствор КОН; (б): 0–17.5 мин: 2.5 мМ раствор КОН, 17.5–27.5 мин: 2.5–40 мМ раствор КОН. Скорость потока: 0.95 мл/мин. Температура колонки: 20°

в гидрофобное окружение, что помогает избежать недостатков классических способов химического модифицирования [1]. На основе эпоксицированной матрицы получены сорбенты ВРЕИ-GI 1 и ВРЕИ-GI 2 (табл. 1).

Для сорбента ВРЕИ-GI 2, полученного с добавлением КОН, значение $k'(Cl^-)$ оказалось в два раза меньше (табл. 2), несмотря на большее количество добавленного глицидола, что подтверждается данными по динамической емкости (120 и 69 мкмоль/г для сорбентов ВРЕИ-GI 1 и ВРЕИ-GI 2 соответственно) и согласуется с результатами, представленными выше. Такая разница в ёмкости обусловила различный выбор элюентов для тестирования сорбентов. Как и ожидалось на основании

результатов предыдущего раздела, степень гидрофилизации и экранирования матрицы сорбента, полученного с добавлением КОН, в режиме ИХ несколько выше, чем у фазы ВРЕИ-GI 1, о чем свидетельствует снижение $\alpha(BrO_3^-/Cl^-)$, $\alpha(ClO_3^-/Cl^-)$ и $\alpha(ClO_3^-/NO_3^-)$ (табл. 2). При сравнении фаз, полученных на эпоксицированной матрице, с наиболее гидрофильным сорбентом ВРЕИ-GI 4, полученным ранее в работе, отмечено существенное снижение всех предложенных параметров, что говорит о значительном повышении степени гидрофилизации фаз. Приведенные параметры являются самыми низкими среди всех фаз с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, и сравнимы с наиболее гидрофильным ковалентно привитым

анионообменником [5], для которого оцененные величины $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$, $(\text{BrO}_3^-/\text{Cl}^-)$ и $\alpha(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)$ приблизительно равны 2.1, 0.9 и 1.1.

Особенно стоит отметить изменение порядка элюирования оксогоалогенидов относительно стандартных анионов при замене способа модифицирования матрицы. При осуществлении ацилирования и восстановительного аминирования вне зависимости от структуры функционального слоя сорбентов бромат всегда удерживался дольше хлорида, а хлорат дольше нитрата [3, 6, 8, 10, 20], поэтому такие сорбенты невозможно было использовать для определения следовых количеств оксогоалогенидов. В то же время за счет закрепления гидрофилизованного ПЭИ на поверхности эпоксицированного ПС-ДВБ впервые удалось элюировать бромат до хлорида, а хлорат до бромидов на ковалентно привитых фазах на основе ПС-ДВБ (рис. 2б). Это дополнительно свидетельствует о лучшем экранировании матрицы и гидрофилизации ее поверхности за счет диольных функциональных групп и более гидрофильных якорных аминогрупп, расположенных на поверхности частиц. Сорбенты на основе эпоксицированного ПС-ДВБ по эффективности в режиме ИХ сопоставимы с сорбентом ВРЕИ-Г1 4, однако характеризуются более высокой симметрией пиков хлората, иодида, роданида и перхлората ($A_s = 1.0, 1.3, 1.4$ и 1.6). Таким образом,

использование нового способа модифицирования матрицы позволило получить сорбенты с минимальными значениями A_s для сильнополярных анионов среди сорбентов на основе ПС-ДВБ с привитым ПЭИ.

За счет повышения степени гидрофилизации сорбента и экранирования матрицы удалось также значительно снизить удерживание галогенуксусных кислот (рис. 4а). Переход к эпоксицированной матрице привел к значительному снижению селективности по отношению к моно- и дигалогенацетатам: изменился порядок их элюирования относительно неорганических анионов. Например, если на сорбенте ВРЕИ-Г1 4 время удерживания монохлорацетата сопоставимо с временем удерживания бромидов, то на сорбенте ЕВРЕИ-Г1 2 он элюируется до хлорида и совместно с хлоритом. Такое снижение относительного удерживания галогенуксусных кислот является подтверждением перспективности эпоксицирования матрицы с точки зрения повышения степени гидрофилизации фаз на основе ПС-ДВБ.

Сорбент ЕВРЕИ-Г1 1 обладает более высоким значением $k(U)$ в условиях теста Танака по сравнению с фазой ЕВРЕИ-Г1 2 (табл. 2), что согласуется с результатами, описанными выше, и говорит о слабых перспективах использования реакции полимеризации глицидола в функциональном

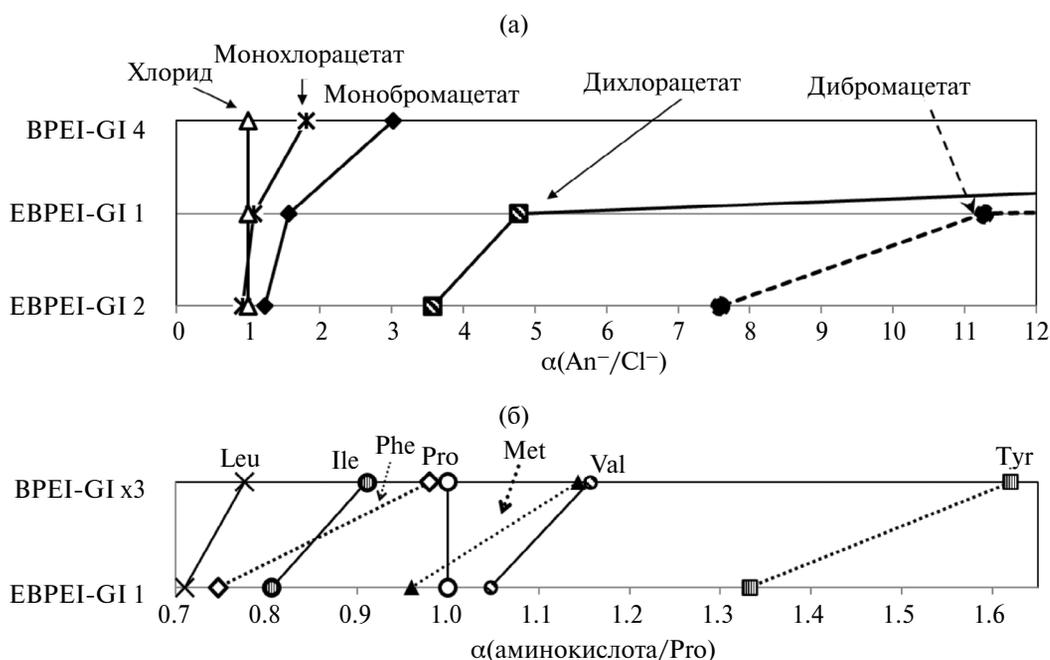


Рис. 4. Селективность фаз по отношению к (а) галогенуксусным кислотам, (б) аминокислотам. Условия: (а) элюент: ЕВРЕИ-Г1 1 – 10 мМ раствор КОН, ЕВРЕИ-Г1 2 – 2 мМ раствор КОН для моногалогенацетатов, 10 мМ раствор КОН для диалогенацетатов, ВРЕИ-Г1 4 – 4 мМ раствор КОН для моногалогенацетатов, 20 мМ раствор КОН для диалогенацетатов. Кондуктометрическое детектирование. Температура колонки: 20 °С. (б): Элюент: CH_3CN –5 мМ фосфатный буферный раствор (85:15, по объему). УФ-детектирование при 210 нм.

слое сорбента для повышения его гидрофильности в режиме ГИХ. По остальным параметрам обе фазы оказались близки, за исключением параметра $\alpha(\text{AX})$, который для сорбента ЕВРЕИ-G1 2 с меньшей ионообменной емкостью оказалась примерно на 70% ниже. В целом оба сорбента отличаются минимальными значениями анионообменной селективности в сравнении с фазами, описанными выше и полученными в работах [10, 20]. При сравнении фаз ЕВРЕИ-G1 1 и ВРЕИ-G1 х3 [10], обладающих одинаковым значением $k'(\text{СГ})$, можно отметить для первой на 30% большее значение $k(\text{U})$ и меньшее в 2.4 раза значение $\alpha(\text{AX})$. Такое существенное снижение удерживания гидрофобного п-толуолсульфоната для неподвижных фаз на основе эпоксицированной матрицы является свидетельством эффективного экранирования ароматической основы сорбента. Сорбент ЕВРЕИ-G1 1 выигрывает или сопоставим по гидрофильности в режиме ГИХ с многофункциональными фазами на основе аминированного ПС-ДВБ с разветвленным слоем и привитым эремомицином (значения $k(\text{U})$ лежат в диапазоне 0.39–1.15) [22] и катионообменниками на основе ПС-ДВБ со слабыми и сильными катионообменными группами (значения $k(\text{U})$ в диапазоне 0.06–1.88) [28].

Наиболее гидрофильный по тесту Танака сорбент ЕВРЕИ-G1 1 исследовали в режиме ГИХ. Ниже приведены эффективность (N , тт/м) и асимметрия пиков (As) для колонки ЕВРЕИ-G1 1 для сахаров ($\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (85:15, по объему)):

Сахар	Рибоза	Ксилоза	Фруктоза	Глюкоза	Сахароза	Лактоза	Мальтоза	Рафиноза
N , тт/м	6000	3000	6500	3500	5500	4000	4500	7000
As	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	1.2	0.9

аминокислот ($\text{CH}_3\text{CN}-5$ мМ фосфатный буферный раствор (85:15, по объему)):

Аминокислота	Phe	Ile	Met	Pro	Val	Leu	Tyr	Thr	Asn	Ala	Ser
N , тт/м	4500	7000	6000	9000	8000	6500	5500	8500	14 500	13 000	11 000
As	1.5	1.0	1.2	0.9	1.0	1.2	1.2	1.1	1.0	0.9	1.0

витаминов ($\text{CH}_3\text{CN}-100$ мМ аммонийно-формиатный буферный раствор с рН 3.0 (93:7, по объему, для В1, никотинамида, В6 и В2; 70:30, по объему, для В12, С и никотиновой кислоты)):

Витамин	В1	Никотинамид	В6	В2	В12	С	Никотиновая кислота
N , тт/м	2500	5500	5500	3500	4000	7000	9500
As	1.1	1.0	1.1	1.3	1.3	0.9	0.9

(скорость потока подвижных фаз: 1 мл/мин).

На сорбенте ЕВРЕИ-G1 1 удалось разделить смесь семи аминокислот за 20 мин с эффективностью до 14 500 тт/м и высокой симметрией пиков

(рис. 5а). Исключение составили наиболее гидрофобные аминокислоты (фенилаланин, метионин и тирозин), которые характеризовались худшей формой пиков и наименьшей эффективностью. Однако по сравнению с фазой ВРЕИ-G1 х3 [10], демонстрировавшей близкую эффективность, значительно снизилось их относительное удерживание вплоть до изменения порядка элюирования (рис. 4б). В результате фенилаланин и метионин на новом сорбенте элюировались раньше пролина. В то же время для всех аминокислот возросли факторы удерживания, что согласуется с большим значением $k(\text{U})$ для фазы ЕВРЕИ-G1 1. Полученный порядок удерживания аминокислот характерен для гидрофильных фаз на основе силикагеля и говорит о снижении влияния гидрофобных взаимодействий этих аналитов с матрицей. Также при сравнении с сорбентом с привитым гиперразветвленным слоем на основе ПС-ДВБ, полученным авторами работы [20], можно отметить, что фаза ЕВРЕИ-G1 1 обеспечивает элюирование большего числа аминокислот за в три раза меньшее время с лучшей формой пиков.

Неподвижная фаза ЕВРЕИ-G1 1 также обеспечила разделение пяти сахаров за 9 мин с эффективностью до 6 500 тт/м и позволила элюировать рафинозу за 20 мин (рис. 5б). По селективности к сахарам сорбенты ЕВРЕИ-G1 1 и ВРЕИ-G1 х3 [10] оказались близки, однако полученная в данной работе фаза характеризуется лучшей симметрией пиков, а также более высокой эффективностью.

В отличие от фазы ВРЕИ-G1 х3 [10], положительно заряженный тиамин (В1) удерживается на сорбенте ЕВРЕИ-G1 1, хотя он и элюируется

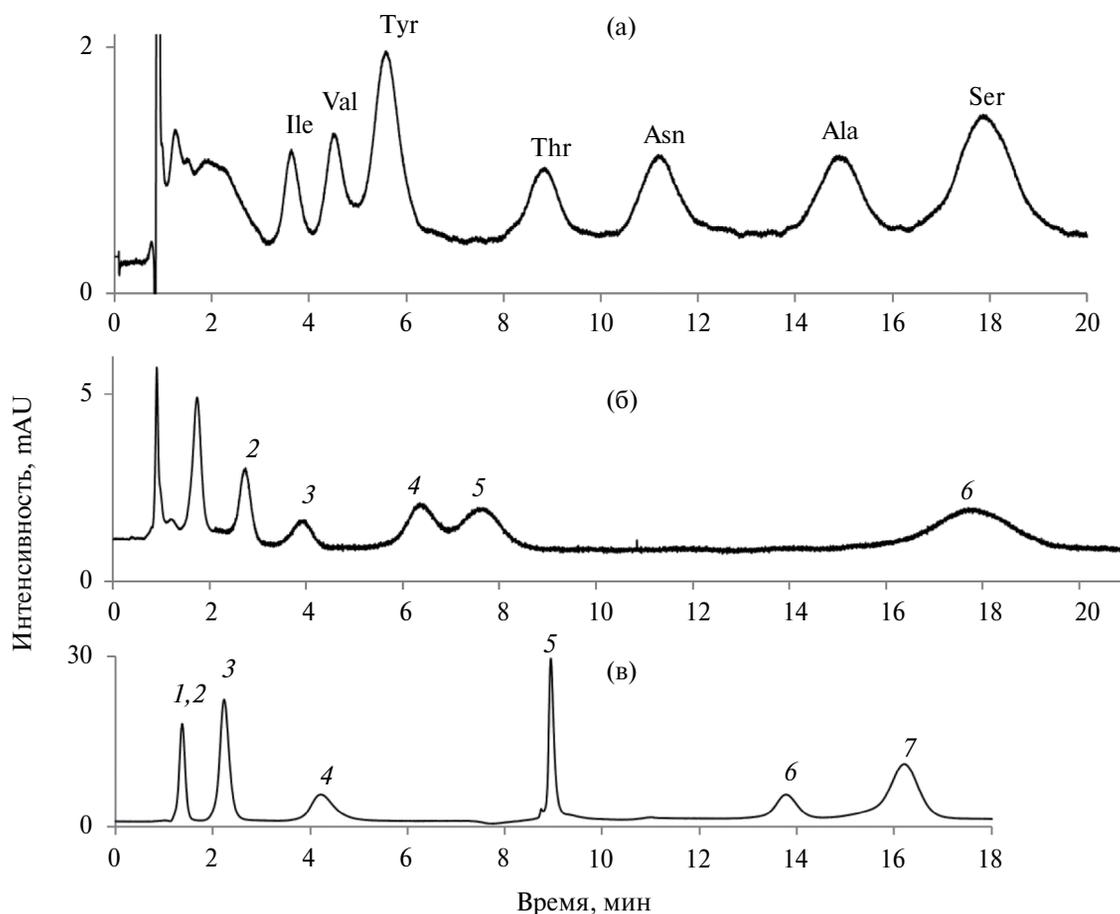


Рис. 5. Хроматограммы модельных смесей на сорбенте EBPEI-G1 1: (а) — аминокислот, (б) — сахаров, (в) — витаминов. Условия: (а): элюент см. рис. 4б; скорость потока: 1 мл/мин; (б): элюент: $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (85 : 15, по объему); скорость потока: 1 мл/мин; УФ-детектирование при 190 нм. 1 — рибоза, 2 — фруктоза, 3 — глюкоза, 4 — сахароза, 5 — лактоза, 6 — рафиноза. (в): Элюент: $\text{CH}_3\text{CN}-100$ мМ аммонийно-формиатный буферный раствор с pH 3.0; градиентное элюирование: 0–5.5 мин — 7% буферного раствора, 5.5–8.0 мин — 7–30% буферного раствора; скорость потока: 1 мл/мин, УФ-детектирование при 270 нм; 1 — никотинамид, 2 — В₁, 3 — В₆, 4 — В₂, 5 — В₁₂, 6 — С, 7 — никотиновая кислота

совместно с никотинамидом. В результате полученный в данной работе сорбент позволил разделить смесь шести водорастворимых витаминов за 18 мин в градиентном режиме (рис. 5в). Предположительно, удерживание тиамина возрастает из-за повышения гидрофильности сорбента, а также из-за появления на поверхности матрицы карбоксильных групп, до которых могут частично окисляться оксирановые кольца. Сорбент EBPEI-G1 1 характеризуется меньшей эффективностью по витамину, чем фаза ВРЕI-G1 x3, что может быть связано с качеством упаковки колонки, так как, например, в режиме ИХ с подавлением он также проигрывает в абсолютной эффективности по хлориду (18 500 против 31 000 тг/м). По сравнению с фазой с гиперразветвленным слоем [20] новый сорбент обеспечивает более экспрессное разделение витаминов с лучшей формой пиков.

Таким образом, замена способа модифицирования ПС-ДВБ на эпоксицирование приводит к резкому снижению удерживания слабо гидратированных оксогалогенидов и поляризуемых анионов и к росту симметрии их пиков в режиме ИХ, а в режиме ГИХ к снижению относительного удерживания гидрофобных аминокислот, а также к улучшению симметрии пиков для большинства исследованных аналитов. Повышение степени гидрофилизации сорбентов за счет эпоксицирования ПС-ДВБ оказалось более действенным способом по сравнению с полимеризацией глицидола в щелочной среде. Сорбенты, полученные в данной работе, по гидрофильности сравнимы с наиболее гидрофильными ковалентно привитыми анионообменниками, описанными в литературе [5, 17]. Следовательно, эпоксицирование ПС-ДВБ с последующим ковалентным

закреплением гидрофилизованного ПЭИ является перспективным подходом к получению высокогидрофильных неподвижных фаз, которые подходят как для определения сильно удерживаемых и слабо гидратированных анионов в режиме ИХ, так и для определения различных полярных аналитов в режиме ГИХ.

* * *

Предложены два способа повышения гидрофильности сорбентов на основе ПС-ДВБ с привитым ПЭИ, кватернизованным глициолом: полимеризация глицидола в функциональном слое в щелочной среде и новый способ модифицирования ПС-ДВБ за счет окисления двойных связей на его поверхности. Показано, что оптимальным в первом случае является двукратное добавление глицидола до и после добавления щелочи, так как в этом случае первая добавка глицидола расходуется на кватернизацию ПЭИ, а вторая — на полимеризацию в ионообменных центрах. В то же время выявлено, что на гидрофильность фаз в режиме ГИХ полимеризация глицидола влияет слабо и скорее негативно по сравнению с повышением числа заряженных групп в структуре функционального слоя. Сочетание двух предложенных подходов к гидрофилизации позволило снизить относительное удерживание оксогалогенидов, галогенуксусных кислот и поляризуемых анионов в режиме ИХ, а также некоторых аминокислот в ГИХ вплоть до изменения порядка элюирования. Впервые продемонстрирована возможность одновременного определения стандартных анионов, оксогалогенидов и анионов алкилфосфоновых или галогенуксусных кислот на ковалентно привитых анионообменниках на основе ПС-ДВБ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20-13-00140.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”, приобретенного МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта “Наука” и Программы развития МГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu X., Wang Y., Cong H., Shen Y., Yu B.* A review of the design of packing materials for ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1653. Article 462313. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462313>
2. *Weiss J.* Handbook of Ion Chromatography. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. 1576 p. <https://doi.org/10.1002/9783527651610>
3. *Uzhel A.S., Ztirakha A.V., Shchukina O.I., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Covalently-bonded hyperbranched poly(styrene-divinylbenzene)-based anion exchangers for ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1470. P. 97. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.10.009>
4. *Zhang K., Lou C., Zhu Y., Zhi M., Zeng X.* Hyperbranched anion exchangers prepared from thiol-ene modified polymeric substrates for suppressed ion chromatography // *Talanta.* 2018. V. 184. P. 491. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.046>
5. *Zhang K., Lou C., Zhu Y., Zhi M., Zeng X., Shou D.* Covalently grafted anion exchangers with linear epoxy-amine functionalities for high-performance ion chromatography // *Talanta.* 2019. V. 194. P. 485. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.062>
6. *Shchukina O.I., Ztirakha A.V., Uzhel A.S., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Novel polymer-based anion-exchangers with covalently-bonded functional layers of quaternized polyethyleneimine for ion chromatography // *Anal. Chim. Acta.* 2017. V. 964. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.062>
7. *Kaltz A., Bohra L., Tripp J.S., Seubert A.* Influencing the selectivity of grafted anion exchangers utilizing the solubility of the radical initiator during the graft process // *Anal. Chim. Acta: X.* 2019. V. 2. Article 100019. <https://doi.org/10.1016/j.acax.2019.100019>
8. *Uzhel A.S., Ztirakha A.V., Smirnov K.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Anion exchangers with negatively charged functionalities in hyperbranched ion-exchange layers for ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1482. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.12.066>
9. *Chen D., Shi F., Zhou Y., Xu W., Shen H., Zhu Y.* Hyperbranched anion exchangers prepared from polyethylene polyamine modified polymeric substrates for ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1655. Article 462508. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462508>
10. *Горбовская А.В., Попкова Е.К., Ужель А.С., Шпигун О.А., Затиракха А.В.* Сорбенты на основе полистирол–дивинилбензола с привитым гидрофилизированным полиэтиленимином для ионной и гидрофильной хроматографии // *Журн. аналит. химии.* 2023. Т. 78. С. 507. <https://doi.org/10.31857/>

- S0044450223060063 (*Gorbovskaya A.V., Popkova E.K., Uzhel A.S., Shpigun O.A., Zatirakha A.V.* Resins based on polystyrene–divinylbenzene with attached hydrophilized polyethyleneimine for ion and hydrophilic interaction liquid chromatography // *J. Anal. Chem.* 2023. V. 78. P. 748. DOI: 10.1134/S1061934823060060)
11. *Abbina S., Vappala S., Kumar P., Siren E.M.J., La C.C. Abbasi U., Brooks D.E. Kizhakkedathu J.N.* Hyperbranched polyglycerols: recent advances in synthesis, biocompatibility and biomedical applications // *J. Mater. Chem. B.* 2017. V. 5. P. 9249. <https://doi.org/10.1039/c7tb02515g>
 12. *Khan M., Huck W.T.S.* Hyperbranched polyglycidol on Si/SiO₂ surfaces via surface-initiated polymerization // *Macromolecules.* 2003. V. 36. P. 5088. <https://doi.org/10.1021/ma0340762>
 13. *Pohl C.A.* Novel method for manipulation of anion-exchange selectivity by derivatizing hydroxyl groups in the proximity of quaternary nitrogen ion-exchange sites with glycidol // *Talanta.* 2018. V. 177. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.042>
 14. *Li H., Zhang X., Zhang L., Cang H., Kong F., Fan D., Wang W.* Hyperbranched polyglycerol functionalized silica stationary phase for hydrophilic interaction liquid chromatography // *Anal. Sci.* 2018. V. 34. P. 433. <https://doi.org/10.2116/analsci.17P486>
 15. *Geng H., Jing J., Zhang F., Zhang F., Yang B.* A polar stationary phase obtained by surface-initiated polymerization of hyperbranched polyglycerol onto silica // *Talanta.* 2020. V. 209. Article 120525. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120525>
 16. *Geng H., Wang Z., Zhang F.F., Li Z., Yang B.* A hyperbranched polyglycerol-functionalized polymer polar stationary phase // *J. Chromatogr. A.* 2022. V. 1670. Article 462946. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462946>
 17. *Li Z., Chen X., Zhang F., Zhang S., Yang B.* A strong anion exchanger of poly(glycidyl methacrylate-divinylbenzene) substrate functionalized with cationic quaternary ammonium monomer // *J Sep Sci.* 2022. V. 45. P. 3995. <https://doi.org/10.1002/jssc.202200166>
 18. *Zhao Q., Wu S., Zhang P., Zhu Y.* Hydrothermal carbonaceous sphere based stationary phase for anion exchange chromatography // *Talanta.* 2017. V. 163. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.10.069>
 19. *Hubbard K.L., Finch J.A., Darling G.D.* Epoxidation of the pendant vinylbenzene groups of commercial poly(divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene) // *React. Funct. Polym.* 1999. V. 42. P. 279. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(98\)00087-X](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(98)00087-X)
 20. *Popov A.S., Spiridonov K.A., Uzhel A.S., Smolenkov A.D., Chernobrovkina A.V., Zatirakha, A.V.* Prospects of using hyperbranched stationary phase based on poly(styrene-divinylbenzene) in mixed-mode chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1642. Article 462010. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462010>
 21. *Uzhel A.S., Gorbovskaya A.V., Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.* Manipulating selectivity of covalently-bonded hyperbranched anion exchangers toward organic acids. Part I: Influence of primary amine substituents in the internal part of the functional layer // *J. Chromatogr. A.* 2019. V. 1589. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.12.052>
 22. *Чикурова Н.Ю., Просунцова Д.С., Ставрианиди А.Н., Староверов С.М., Ананьева И.А., Смоленков А.Д., Чернобровкина А.В.* Новые многофункциональные сорбенты для ВЭЖХ на основе различных матриц, модифицированных эремочином // *Журн. аналит. химии.* 2023. Т. 78. С. 438. <https://doi.org/10.31857/S0044450223050031> (*Chikurova N.Y., Prosuntsova, D.S., Stavrianiidi A.N., Staroverov S.M., Ananieva I.A., Smolenkov A.D., Chernobrovkina A.V.* Novel Mixed-Mode Adsorbents for HPLC Based on Different Substrates Modified with Eremomycin // *J. Anal. Chem.* 2023. V. 78. P. 592. <https://doi.org/10.1134/S1061934823050039>)
 23. *Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Nesterenko P.N., Shpigun O.A.* Preparation and characterization of anion exchangers with dihydroxy-containing alkyl substitutes in the quaternary ammonium functional groups // *J. Chromatogr. A.* 2014. V. 1323. P. 04. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.11.013>
 24. *Liang C., Lucy C.A.* Characterization of ion chromatography columns based on hydrophobicity and hydroxide eluent strength // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 8154. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.065>
 25. *Slingsby R., Saini C., Pohl C.* The Determination of haloacetic acids in real world samples using IC-ESI-MS-MS // *J. Chromatogr. Sci.* 2009. V. 47. P. 523. <https://doi.org/10.1093/chromsci/47.7.523>
 26. *Geerdink R.B., Hassing M., Ayarza N., Bruggink C., Wielheesen M., Claassen J., Epema O.J.* Analysis of glyphosate, AMPA, Glufosinate and MPPA with ion chromatography tandem mass spectrometry using a membrane suppressor in the ammonium form application to surface water of low to moderate salinity // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1133. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.05.058>
 27. *Davankov V., Pavlova L., Tsyurupa M., Brady J., Balsamo M., Yousha E.* Polymeric adsorbent for removing toxic proteins from blood of patients with kidney failure // *J. Chromatogr. B.* 2000. V. 739. P. 73. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(99\)00554-X](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(99)00554-X)
 28. *Schmitt M., Egorycheva M., Frerichs D., Fiedler S., Graumann P.L., Seubert A.* Factors affecting mixed-mode retention properties of cation-exchange stationary phases // *J. Chromatogr. A.* 2023. V. 1695. Article 463934. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463934>

MULTIFUNCTIONAL POLYMERIC STATIONARY PHASES WITH ENHANCED HYDROPHILICITY GRAFTED WITH POLYETHYLENEIMINE AND POLYGLYCIDOL

A. V. Gorbovskaya^a, E. K. Popkova^a, A. S. Uzhel^{a,*}, O. A. Shpigun^a

^a *M. V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Russia, Moscow*

**e-mail: anna_uzhel@mail.ru*

Abstract. Two methods for increasing the degree of hydrophilization and screening of the sorbent matrix based on a copolymer of styrene and divinylbenzene grafted with polyethyleneimine quaternized with glycidol are proposed. The first method involves the polymerization of glycidol in the functional layer by varying the pH of the reaction medium, and the second method involves modifying the matrix by oxidizing the double bonds on its surface to obtain anchor epoxy groups. It was demonstrated that in the first method, the optimal approach is the twofold addition of glycidol before and after the addition of alkali, as in this case, the first addition of glycidol is consumed for the quaternization of polyamine, and the second for polymerization in ion-exchange centers. The new method of matrix modification, combined with the developed method of creating hydrophilic layers, significantly reduced the retention of oxyhalides, haloacetic acids, and polarizable anions in ion chromatography with suppressed background conductivity and amino acids in hydrophilic chromatography up to the point of changing the elution order. The obtained stationary phases are suitable for the simultaneous determination of standard inorganic anions, oxyhalides, and anions of haloacetic or alkylphosphonic acids in ion chromatography, as well as for the separation of amino acids, sugars, and vitamins in hydrophilic chromatography.

Keywords: *ion chromatography, polymer-grafted sorbents, polyglycidol, hydrophilization, polystyrene-divinylbenzene, hydrophilic chromatography, epoxidation.*

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА TAILOR & FRANCIS – CRC PRESS

1. *Thomas R.* Practical Guide to ICP-MS and Other Atomic Spectroscopy Techniques. A Tutorial for Beginners. 4th Ed. Taylor & Francis – CRC Press, 2024. 460 p.
2. *Srinivasan R., Fasmin F.* An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy. Taylor & Francis – CRC Press, 2024. 262 p.
3. Mass Spectrometry–Based Glycoproteomics and Its Clinic Application / Ed. Lu H. Taylor & Francis – CRC Press, 2024. 258 p.
4. *Gosser D. K.* R for Quantitative Chemistry. Taylor & Francis – CRC Press, 2024. 124 p.
5. Quantitative and Qualitative Determination Technologies of Counterfeit Drugs / Ed. Priefer R. Taylor & Francis – CRC Press, 2023. 126 p.
6. *Bruno T. J., Robinson J. W., Frame II G. M., Skelly Frame E. M.* Undergraduate Instrumental Analysis. 8th Edition. Taylor & Francis – CRC Press, 2023. 1026 p.
7. *Burgot G., Burgot J.-L.* General Analytical Chemistry. Separation and Spectral Methods. Taylor & Francis – CRC Press, 2023. 546 p.
8. *Goswami A. K.* Spectrophotometric Determination of Palladium & Platinum. Methods & Reagents. Taylor & Francis – CRC Press, 2023. 138 p.
9. Green Chemistry in Agriculture and Food Production / Eds. Kumar V., Tsatsaragkou K., Asim N. Taylor & Francis – CRC Press, 2023. 324 p.
10. *Kovanic P.* Mathematical Gnostics. Advanced Data Analysis for Research and Engineering Practice. Taylor & Francis – CRC Press, 2023. 342 p.
11. Advances in Chromatography. V. 59 / Eds. Grinberg N., Carr P. W. Taylor & Francis – CRC Press, 2023. 206 p.
12. Multi-Dimensional Liquid Chromatography. Principles, Practice, and Applications / Eds. Stoll D. R., Carr P. W. Taylor & Francis – CRC Press, 2023. 400 p.
13. *Seidman L. A., Kraus M. E., Brandner D. L., Mowery J.* Laboratory Manual for Biotechnology and Laboratory Science. The Basics, Revised Edition. Taylor & Francis – CRC Press, 2023. 444 p.
14. Chemometrics and Authenticity of Foods of Plant Origin / Eds. Agriopoulou S., Tarapoulouzi M., Varzakas T. Taylor & Francis – CRC Press, 2023. 362 p.
15. Microplastics. Analytical Challenges and Environmental Impacts / Ed. Kim H. Taylor & Francis – CRC Press, 2023. 276 p.
16. High-Resolution Mass Spectrometry and Its Diverse Applications. Cutting-Edge Techniques and Instrumentation / Eds. Gopi S., Thomas S., Amalraj A., Jude S. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 276 p.
17. Statistical and Multivariate Analysis in Material Science / Ed. Luciano G. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 290 p.
18. *Seidman L., Moore C.J., J. Mowery J.* Basic Laboratory Methods for Biotechnology and Basic Laboratory Calculations for Biotechnology Bundle. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 1788 p.
19. *Kumar S., Sahoo P. R., Macwan V. R., Kaur J. T., Mukesh, Sahney R.* Macrocyclic Receptors for Environmental and Biosensing Applications. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 474 p.
20. Analytical Pyrolysis Handbook. 3rd Ed. / Eds. Sam K. D., Wampler T. P. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 326 p.
21. *Bruno T. J., Svoronos P. D. N.* CRC Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis. Data-Driven Methods and Interpretation. 4th Ed. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 932 p.
22. *Prichard J., Hall W., Kirkbride P., O'Brien J.* Wastewater Analysis for Substance Abuse Monitoring and Policy Development. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 178 p.
23. *SanMartin R., Herrero M. T.* Structure Determination By Spectroscopic Methods. A Practical Approach. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 250 p.
24. Single-Molecule Tools for Bioanalysis / Ed. Huang S. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 278 p.
25. Biosensors in Food Safety and Quality. Fundamentals and Applications / Eds. Mishra P., Sahu P. P. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 273 p.
26. *Loconto P. R.* Laboratory Experiments in Trace Environmental Quantitative Analysis. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 168 p.
27. Pure and Functionalized Carbon Based Nanomaterials. Analytical, Biomedical, Civil and Environmental Engineering Applications / Ed. Zarzycki P. K. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 382 p.
28. Canines. The Original Biosensors / Eds. DeGreeff L. E., Schultz C. A. Taylor & Francis – CRC Press, 2022. 814 p.

Н.Б.Зоров

Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова

ХРОНИКА

IV ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С 24 по 29 сентября 2023 г. в пос. Ольгинка недалеко от Туапсе состоялась IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии. Было зарегистрировано 266 человек, из которых более половины – молодые ученые, аспиранты, магистранты и студенты. Участвовали ученые из Москвы и Московской области (92 участника), Краснодара (28), Санкт-Петербурга (24), Саратова (19), Екатеринбурга (18), Иркутска (13), Воронежа (11), Новосибирска (9), Самары (8) и Дагестана (7). Были представлены 31 университет, 26 академических и отраслевых научных институтов, а также работники реального сектора экономики. Организацию конференции взяла на себя комиссия по спектроскопии научного совета РАН по аналитической химии в тесном контакте с кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета и Институтом спектроскопии РАН.

На конференции сделано 10 пленарных докладов (фото 1), 12 ключевых секционных, 53 устных и 192 стендовых сообщения (фото 2). Были представлены практически все методы инструментального спектрального анализа – оптическая спектроскопия (элементная и молекулярная), рентгеновская спектроскопия, масс-спектроскопия с различными источниками ионизации образца.

В отдельные секции были выделены доклады по анализу природных (особенно биологических) и техногенных объектов, а также по математической обработке результатов определений (хеометрике). С приветственным словом к участникам конференции обратился председатель Научного совета РАН по аналитической химии академик РАН Ю.А. Золотов.

В пленарном докладе В.К. Карандашева и А.Ю. Лейкина был представлен обзор состояния метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Отмечены основные тенденции развития метода и основные проблемы – матричные и спектральные влияния, ограничения, связанные с подготовкой образцов к анализу. Весьма интересными были статистические данные о развитии метода в различных странах, а также анализ публикационной активности зарубежных и российских авторов в области МС–ИСП за этот период. Важной информацией был обзор текущего состояния приборной базы и производителей, указаны приборы, доступные в настоящее время в России.

В очень интересном сообщении Б.Б. Дзантиева охарактеризованы спектрометрические биоаналитические системы с использованием наночастиц,



Фото 1. Пленарное заседание.



Фото 2. На стендовой сессии.

принципы их функционирования и задачи новых разработок. В докладе А.А. Камнева рассмотрены наиболее значимые особенности пробоподготовки бактериальных клеток (в составе различных образцов бактериальных культур), а также интерпретация экспериментальных спектроскопических данных для неразрушающего анализа (*in situ* и *in vivo*) методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. М.А. Большовым представлен обзор относительно мало известного многим аналитикам метода диагностики с использованием компактных перестраиваемых по длине волны генерации диодных лазеров. Кратко охарактеризованы физические основы метода абсорбционной спектроскопии с диодными лазерами и приведены примеры конкретного его применения. В докладе И.В. Кубраковой приведены примеры использования атомно-спектральных методов для исследования свойств и поведения малоразмерных магнитных материалов в биологических системах (в естественных условиях). А.А. Пупышев представил детальнейший обзор литературы по атомному спектральному анализу (АСА). Рассмотрено более 5 000 книг, опубликованных в период с 1870 г. до нашего времени, отмечены книги, наиболее интересные для развития АСА. Практически все книги обзора реально присутствуют в Интернете, и к ним имеется прямой доступ.

В докладе С.Н. Штыкова дан обзор наноспектроскопии как нового направления, объединяющего различные методы спектроскопии,

позволяющие исследовать или характеризовать объекты с нанометровым пространственным разрешением. Отмечено, что наноматериалы являются сложными объектами, для их характеристики требуется как химическая, так и физическая информация. В докладе А.З. Темердашева рассмотрены аспекты применения современных методов хромато-масс-спектрометрии в целях проведения биоаналитических исследований, включая способы подготовки проб к анализу, а также различные подходы к детектированию аналитов. Особое внимание было уделено нецелевому скринингу с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения. Показаны возможности и ограничения, связанные с инструментальными особенностями современного аналитического оборудования. В докладе А.Ю. Богомолова обсуждались основные отличия оптических мультисенсорных систем от использующихся в традиционной лабораторной спектроскопии систем, рассмотрены тенденции развития мультисенсорного подхода в спектральном анализе. Приведены примеры действующих систем и их использования в различных практических областях. В докладе А.Г. Ревенко и Г.В. Пашковой обсуждены результаты исследований в традиционных областях применения РФА (геология, биология, археология, металлургия) и тенденции развития в некоторых новых областях исследования (переоценка значений фундаментальных параметров, применение в нанообласти и в космохимии). Рассмотрены особенности применения



Фото 3. Экспозиция фирм.

варианта РФА с полным внешним отражением – РФА–ПВО. Представлены результаты применения метода РФА для анализа наночастиц.

Интересные результаты были представлены в докладах В.П. Колотова (роль пробоподготовки при определении элементов методами на основе ИСП), А.И. Сапрыкина (использование комплекса атомно-спектральных, масс-спектрометрических и электронно-микроскопических методов для разработки новых методов очистки веществ и синтеза материалов и тонких пленок с заданными физико-химическими свойствами), В.Б. Барановской (возможности ААС с использованием источника непрерывного спектра), А.А. Гречникова (новый вариант детектирования различных соединений методом “мягкой” ионизации молекул лазерным излучением с регистрацией отрицательных ионов), и многие другие.

Подводя итог этому краткому обзору, можно утверждать, что на конференции отчетливо проявились две общемировые тенденции – значительное увеличение числа новых методов анализа биологических образцов и методов анализа наночастиц. При этом наночастицы являются как объектом исследований, так и инструментом в аналитических исследованиях. Достаточно сказать, что

из 10 пленарных докладов в пяти (Б.Б. Дзантиева, А.А. Камнева, С.Н. Штыкова, И.В. Кубраковой и А.З. Темердашева) обсуждались различные варианты анализа нанообъектов и их использования для характеристики биологических образцов. Это показывает, что российская аналитика находится в русле общемирового развития науки.

Состоялись доклады фирм – спонсоров конференции, производящих и продающих спектральное аналитическое оборудование и компоненты (фото 3). Оргкомитет конференции очень благодарен всем фирмам, принявшим приглашение и поддержавшим финансово конференцию: ООО “НКЦ “ЛАБТЕСТ”; ООО “ВМК-Оптоэлектроника”; ООО “Альгимед”; ООО “НПО “СПЕКТРОН”; BioinnLabs; ООО “Экросхим”; ООО “Мелитэк”; ООО “Энерголаб”; ООО “Химмед”; ООО “Сибирские Аналитические Системы”; ООО “Группа Ай-Эм-Си”; АО “ТВЭЛ”. Ряд фирм представили образцы поставляемых единиц оборудования, расходных материалов.

М.А. Большов, З.А. Темердашев