

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI
TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

844

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В САНИТАРНОЙ ХИМИИ

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a. VIINIK 844 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В САНИТАРНОЙ ХИМИИ

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

Посвящается 100-летию санитарного контроля в Эстонии

TARTU 1989

Редакционная коллегия: Т.Илометс, И.Коппель, Х.Лаанпере,
У.Пальм, В.Пальм, В.Паст, А.Туул-
метс

Ответственный редактор: В.Паст

Ученые записки Тартуского государственного университета.

Выпуск 844.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ В САНИТАРНОЙ ХИМИИ.

Труды по химии.

На русском языке.

Резюме на английском языке.

Тартуский государственный университет,
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Оликооли, 18.

Ответственный редактор В. Паст.

Подписано к печати 20.03.1989.

МВ 01411.

Формат 60x90/16.

Бумага писчая.

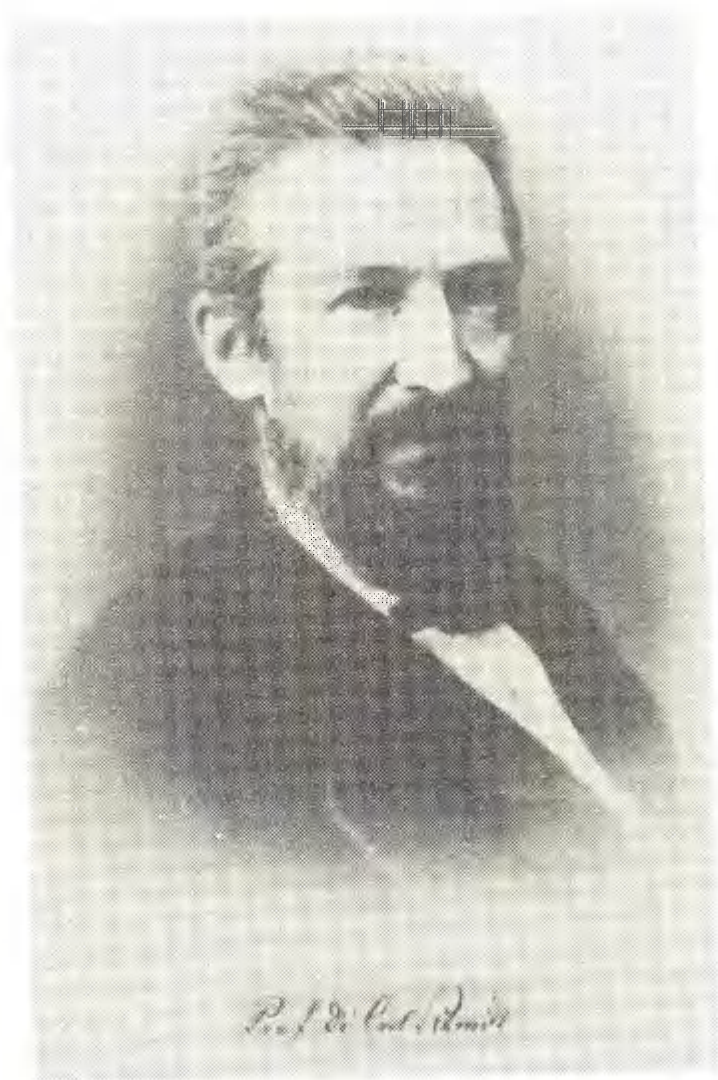
Машинопись. Ротапринт.

Учетно-издательских листов II, I4. Печатных листов II, 5+0,25 п. л.

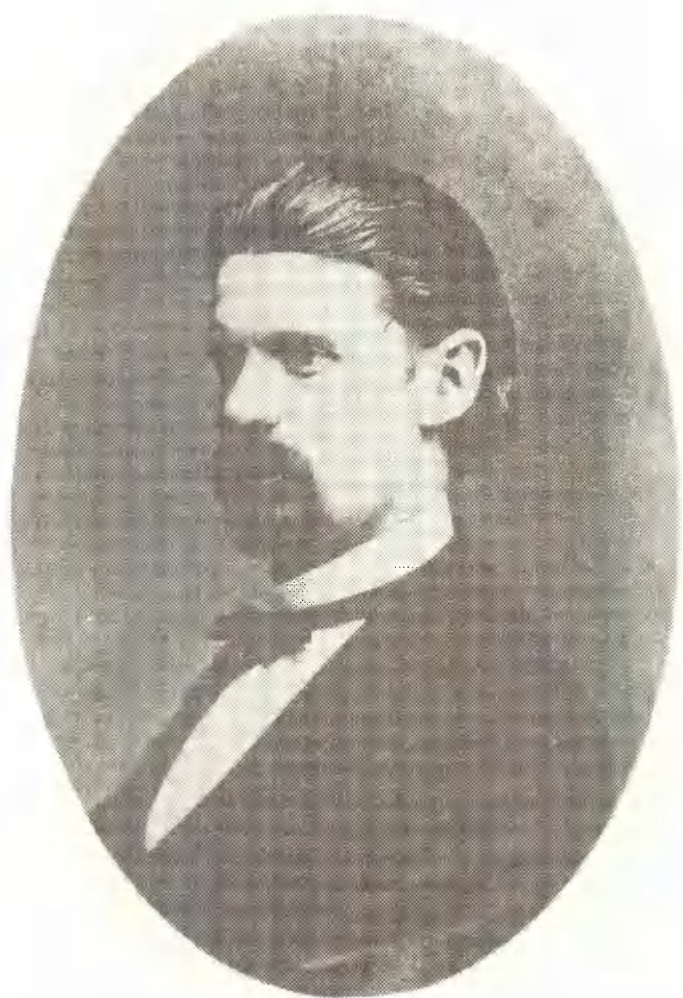
Заказ № 40. Тираж 550.

Цена 2 руб. 20 коп.

Типография ТТУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.



Профессор К.Шмидт



Профессор Г. Драгѣндорфъ

О РОЛИ КАРЛА ШМИДТА И ГЕОРГА ДРАГЕНДОРФА В ИССЛЕДОВАНИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Т.Илометс

Тартуский госуниверситет

В настоящей статье на фоне развития аналитической химии в XIX в. рассматриваются значение деятельности по исследованию окружающей среды профессора химии Карла Шмидта и профессора фармации Георга Драгендорфа в Тартуском университете в 1860–1900 гг., а также обстоятельства открытия Георгом Драгендорфом в 1888 г. Тартуской городской санитарной лаборатории, одной из первых в России.

В связи с усиливающимся загрязнением окружающей среды с каждым днем всё более актуальными становятся наблюдение за ее состоянием, изучение происходящих процессов, количественное определение растущего числа компонентов загрязненности, а также повышение точности измерений.

Получение необходимых знаний о состоянии почвы, воды и воздуха, качестве пищевых продуктов, влиянии промышленности на окружающую среду и человека, оценка санитарного состояния места жительства всегда находятся в прямой зависимости от развития двух наук – химии (особенно аналитической химии) и микробиологии.

Основоположниками аналитической химии в духе идей А.Л.Лавуазье являются три выдающихся химика / 1, 2 / – во-первых, Р.Кирван (1735–1812), классическая работа которого о химическом анализе минеральных вод была опубликована в Лондоне в 1799 г. / 3 /; во-вторых, первый профессор химии Берлинского университета М.Х.Клапрот (1743–1817), чей капитальный шеститомный справочник по анализу был опубликован в 1795–1815 гг. / 4 / и, в-третьих, Л.Н.Воклен (1763–1822), он проанализировал огромное количество минералов и усовершенствовал многие методы анализа / 1, 2 /.

Настоящим реформатором весового анализа стал И.И.Верцелиус (1779–1848), один из величайших химиков XIX в., повысивший точность анализа. Если Клапроту для анализа требовалось 5–10 г вещества, то Верцелиусу достаточно было одного

грамма / 2 /. Количественный метод определения углерода и водорода, используемый до сих пор, предложил в 1831 г. И.Либих (1803-1873). С того времени и до сегодняшнего дня применяется метод определения азота Ю.Б.Дюма (1800-1884). Метод анализа определения общего азота в биологических объектах обосновал в 1883 г. Я.Г.Кьелдал (1849-1900) / 2 /.

Первым справочником современного анализа в XIX в. следует считать " *Handbuch der analytischen Chemie* " С.Х.Пфафа, изданный в 1821 г. Эта книга оказалась примером для всех последующих, в том числе и для пособия Г.Розе " *Handbuch der analytischen Chemie* " (1829 г.), которое стало настоящей энциклопедией по анализу. В 1834 г. было издано ее продолжение, посвященное количественному анализу. Основоположником классического систематического анализа является К.Р.Фрезениус (1818-1897), чей труд " *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse* " впервые был издан в 1841 г. а 16-е издание вышло в 1877 г. Часть этого труда, относящаяся к количественному анализу, впервые была опубликована в 1846 г.

Объемный анализ или титриметрия возник во Франции в конце XVIII в. как практический метод контроля в текстильной промышленности / 2 /. В развитии методов объемного анализа велики заслуги Ж.Л.Гей-Люссака (1778-1850), чья первая работа в этой области появилась в 1824 г. Впервые здесь применялись понятия "бюретка" и "пипетка". В 1832 г. Ж.Л.Гей-Люссак опубликовал свою известную впоследствии работу по аргентометрии, которая нашла широкое применение во всем мире. Перманганометрию основал в 1846 г. Ф.Маргеритт, а йодометрию значительно усовершенствовал в 1853 г. Р.Бунзен (1811-1899).

Первым практическим руководством к объемному анализу была изданная в 1853 г. книга " *Praktische Anleitung zu Massanalysen (Titrimethode)* " К.Х.Шварца (1823-1890). Эта книга издавалась только один раз, поскольку в 1855 г. было опубликовано более основательное и детальное пособие Ф.Мора (1806-1879) " *Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode* ". Этот учебник был составлен на основании предыдущих изысканий и путем усовершенствования методов и аппаратуры. Книгой Мора завершается длительный этап развития объемного анализа / 2 /.

В 1838 г. Р.Бунзен (1811-1899) начинает исследование процессов горения доменных печей и приступает к анализу газов. В 1857 г. публикуется его итоговая монография " *Gasometrische Methoden* ", ставшая впоследствии основой современного

промышленного анализа газов. Его последователем становится В.Гемпель (1851-1916) / 2 /.

В 1860 г. Р.Бунзен и Г.Р.Киргоф (1824-1887) опубликовали свои первые результаты по спектроскопии, положив начало новому направлению в аналитической химии. Их заслугой является превращение спектроскопии в практический аналитический метод.

Первые сведения об определении количества вещества на основании интенсивности окраски приходится на 1838-1853 гг. Первый колориметр был сконструирован в 1853 г. А.Мюллером (1828-1900), детально описавшим его устройство и использование. Совершенный колориметр создал французский оптик Ю.Дюбоск (1817-1886), сообщивший об этом в своей статье 1870 г. издания. Впоследствии колориметр становится известен как колориметр Ю.Дюбоска. В 1870 г. К.Бирорт (1818-1884) обосновывает метод фотометрии / 2 /.

М.фон Петтенкофер (1818-1901) впервые стал широко применять физические и химические методы для получения данных об окружающей среде. Получив медицинское и химическое образование и будучи учеником Ю.Либиха, он с дотошной тщательностью приступает к изучению влияния воздуха, земли, воды, одежды, среды обитания и качества пищи на здоровье человека. Петтенкофер основательно занимается проблемами гигиены помещений, воздуха в них, влажностью стен, почвенными газами, вентиляцией, отоплением и освещением. С 1847 г. он становится профессором медицинской химии Мюнхенского университета. В 1876 г. здесь же создается первый институт гигиены, влияние которого на широкое изучение состояния среды и проблем гигиены было очень велико.

Основателем современной микробиологии является Л.де Пастер (1829-1895), чьи исследования 1860-64 гг. буквально перевернули взгляды гетерогенистов о самовозникновении низших организмов. Он разработал технику стерильного эксперимента (пастеризацию) и доказал существование в окружающей среде микроорганизмов, которые являются причиной брожения и гниения. Непосредственным выводом из работ Пастера в бактериологии было выдвижение рабочей гипотезы о том, что причиной многих процессов являются микроорганизмы. Что это именно так, доказали классические работы Ю.Листера (1827-1912) в 1867 г. и Р.Коха в 1876 г. Ю.Листер оказался первым, кто понял значение работ Пастера и его новые идеи. Он использовал при дезинфек-

ции в больницах карболовую кислоту (фенол). Листер выработал первый принцип антисептики - уничтожение возбудителей болез-ней химическими средствами / 9, 10 /.

На фоне приведенного исторического обзора рассмотрим далее объем, уровень и результаты исследований по гигиене и окружающей среде в Тарту в прошлом веке.

В нынешнем году исполняется сто лет с момента создания при Институте фармации университета первой в Эстонии город-ской лаборатории контроля пищевых продуктов. Инициатором ее создания был проф. Г. Драгендорф / 11, 12, 13 /.

Тартуская химия, начиная с возрождения университета в 1802 году, шагала в ногу с развитием всей новейшей химии. Со-образно тому, как развивалась химия, ее могли применять для исследования состояния воды, воздуха, земли, для анализа пи-щевых продуктов, разрешения различных проблем гигиены. Вода была тем объектом, анализом состава которого занималась боль-шинство химиков и фармацевтов первой половины XIX века / 16, 17, 18 /. Основоположником изучения химического состава во-ды в Тарту был Карл Эрнст Шмидт (1822-1894). Он изучал есте-ственные науки, химию и медицину в университетах Берлина, Гис-сена и Гэттингена. Его учителями были химики Г. Розе, Ю. Либих и Ф. Вэлер. Шмидт прибыл в Тарту в 1846 г. и достиг в области физиологической химии выдающихся результатов. С 1852 г., став профессором только что созданного отделения химии, он начал заниматься исследованиями вод и ископаемых / 14, 15 /. Гео-графический размах его гидрологических исследований был очень широк - от вод Таллинского залива, реки Эмайги и колодцев в Тарту до вод Камчатки, Сибири и Мертвого моря. Материал для исследования он получал из Петербургской академии наук, от экспедиций Русского географического общества, Миддендорфа, Пржевальского и т.д. / 20 /. За работы по исследованию вод в 1873 г. его избрали членом-корреспондентом Академии наук Петербурга. Его прозвище было "Wasserschmidt".

Первым объемным и основательным исследованием был труд "Die Wasserversorgung Dorpats-eine hydrologische Untersuchung", опубликованный в 1864 г. / 21 /. За ним в 1876 г. пос-ледовало "Die Wasserversorgung Dorpats II" / 22 /. В пер-вой части был приведен анализ вод 124 колодцев, двух родников, одного пруда и реки Эмайги. Объяснялась зависимость соста-ва воды в колодцах от местоположения, глубины, а также от деятельности человека. Шмидт вычисляет ежедневную загрязнен-

ность и исследует, какое количество ее попадает в колодезную воду. Он основательно анализирует состояние колодезных вод с точки зрения общественного здравоохранения. Сравнивает воды Эмайги и Даугавы с приведением состава всех крупных Европейских рек. Шмидт связывает различия в составе с геологическими и минералогическими особенностями бассейнов рек. При анализе концентрировали выпариванием 7-10 литров воды в больших платиновых чашках. Отдельные компоненты определяли главным образом весовыми методами, и только лишь аммиак и нитраты определяли объемными методами. Для этого концентрировали 3 литра воды. После этого аммиак отгоняли в специальном приборе и количественно определяли титриметрически. Нитраты определяли таким же образом, но предварительно восстанавливали их до аммиака при помощи железа в токе водорода в присутствии марганцовой кислоты / 21 /. Во второй части исследования (1876) Шмидт приводит данные об изменениях, которые произошли с водами тартуских колодцев за десять лет / 22 /. Он разделил колодцы в группы и объяснил причины различий. Во второй части он также приводит анализы вод озера Юлемисте и других мест Таллина.

Исследования Шмидта о водах Тарту создали фундамент для местной гидрохимии и указали на необходимость проведения точных анализов для выяснения состояния среды, решения социально-гигиенических проблем.

На основании исторического обзора можно сказать, что к началу шестидесятых годов прошлого века химический анализ достиг такой точности, что результатами К.Шмидта в качестве сравнительного материала можно пользоваться даже теперь. Его работы по гидрологии и гидрохимии приобрели особый размах в 1870-е гг. По этой тематике опубликовано более 60 работ / 20 /. Они глобально охватывают гидросферу Евразии, включая озера, реки, пустыни, горы, соленые озера, термальные минеральные источники и другие воды Восточной Европы, Азии, Дальнего Востока, Ближнего Востока и Кавказа. Все это было необходимо для того, чтобы получить обзор о "теллуральном обмене веществ" на этой огромной территории. Гидрологические и гидрохимические исследования Шмидта имеют мировое значение в развитии этих наук, а также в развитии гидрохимии царской России.

Почти в то же время с профессором Шмидтом в Тарту работал известный фармацевт, токсиколог и аналитик профессор Георг Драгендорф (1836-1898) / 12 /. В отличие от Шмидта поми-

мо анализа неорганических соединений он занимался также проблемами анализа природных органических соединений.

В 1864 г. Г. Драгендорф прибыл в Тарту, где работал в качестве профессора фармации на протяжении 30 лет. Кроме фармацевтических исследований, он широко занимался проблемами анализа пищевых продуктов, вод, воздуха, а также исследованием ядовитых примесей в них. В сотрудничестве с профессорами химии и гигиены он создал в этой области целую школу / II, 12 /.

Бурное развитие микробиологии в шестидесятые годы и особенно - исследование патогенных бактерий вносило различные изменения в установки социальной гигиены. Началось распространение и развитие идей Петтенкофера в Тарту. Вспышки холеры в Тарту в 1871 и 1893 гг. послужили поводом для того, что здесь начали интенсивно заниматься выяснением путей распространения источников инфекций. Актуальным становится точное определение соединений, характеризующих микробиологический состав и загрязненность (аммиак, нитрит, нитрат, фосфат, органическое вещество, сероводород). Проводились многочисленные бактериологические исследования вод / 23, 24, 25 /. Совместному исследованию химического и бактериологического состава воды посвящены диссертации Т.Циммерманна (1893), Е.Зегрена (1895), А.Браше (1898) / 25, 26, 27 /. Темы исследования предложил проф. Б.Кэрбер, но работы по части химии проводились в 1888 году созданной городской санитарной лаборатории под руководством Г. Драгендорфа. При анализе вод наряду с весовыми методами довольно много применяли новые современные объемные и колориметрические методы. Так, хлорид-ионы определяли титрованием по Мору, аммиак - колориметрически реактивом Несслера, нитрат-ионы - методом Маркс-Тромсдорфа по цветной реакции с индиго, нитрит-ионы - по цветной реакции с метафенилендиамином, сероводород - по цветной реакции нитропруссиднатрием. Эти результаты анализов, особенно содержание хлоридов, органического вещества, аммиака и нитрата, дают достаточно исходных данных для оценки качества колодезной воды и знание тех процессов, которые происходят в воде. Т.Циммерманн / 25 / нашел, что содержание аммиака в большинстве колодцев было малым. А.Браше в своей работе / 27 / отмечал, что вода забирает с поверхности почвы все, что может, и отдает нижним слоям все, что там может удерживаться. Воду из источников и колодцев изучают в разное время года, чтобы ви-

деть изменения. Т.Циммерманн отмечает, что в последнее время по праву особое внимание уделяют воде, поскольку известно, что через воду распространяются такие опасные заразные заболевания, как холера и тиф, что и показал Р.Кох.

Впервые на необходимость исследования происходящих в почве процессов с точки зрения гигиены и эпидемиологии обратил внимание в 1870 г. М.Петтенкофер / 9 /. Он нашел, что в определенных местах заметна связь между повышением и понижением уровней грунтовых вод и вспышками холеры. Это привело его к мысли исследовать почвенный воздух, возникающий в результате процессов, происходящих в почве. Посредством газов вместе с водой возбудители могут попасть в землю или же развивающиеся в земле возбудители болезней попадают на поверхность и оттуда снова в воздух, т.е. в единое целое объединялись воздух, грунтовые воды, поверхностные воды, почва с происходящими в ней химическими и биологическими процессами. Изучением почвенного воздуха в Тарту начали заниматься под руководством Драгендорфа в 1890 г; исследования по этой тематике позже продолжил Институт гигиены. Следует отметить три наиболее интересные диссертации: докт.мед.наук И.Фрея / 28 /, докт.мед.наук В.Каппа / 29 /, магистра фармации В.Граумана / 31 /. Местом исследования выбрали сад Драгендорфа, который располагался за нынешним банком на правом берегу на расстоянии 74 м от Эмайги. В саду построили пункт исследования и павильон, в котором установили необходимую для анализа газов технику и реактивы. Зимой и в холодное время образцы анализировались в институте. Как известно, Драгендорф усовершенствовал свои знания в Гейдельбергском университете у ведущего исследователя анализа газов Р.Бунзена / 13 /. Исследованием анализа газов Драгендорф занимался уже в Петербургский период и продолжил в Тарту. Поскольку состояние почвы, грунтовых вод, осадков, загрязненность органическими веществами в разных местах различны, представляло интерес выявить эти соотношения в местных условиях. Драгендорф выбрал низину долины реки Эмайги, чтобы изучить происходящие здесь химические процессы. Поскольку выделяемый почвой углекислый газ является продуктом жизнедеятельности находящихся в почве организмов, то гниение должно проявляться в увеличении или уменьшении количества CO_2 . Как предполагал Петтенкофер, происходит разложение органических веществ, с чем связан респирационный процесс организмов в низинах (поймах рек). Это было доказано

в 1879-1880 гг. / 29 /. Таким образом, почва является местом обитания несметного количества микробов.

Наиболее ясное описание методики опыта и системы исследования приведено в работе И.Фрея / 28 /, поскольку он определял содержание азота и кислорода в почвенном воздухе. В.Капп / 29 /, как и В.Грауманн / 30 /, определял только содержание углекислого газа. На расстоянии 1,5 м от опытного места брали образцы почвы, определяли характер слоев и делали их химический анализ на протяжении всей глубины пробных труб. В почвенном воздухе содержание сероводорода определяли по Мору, аммиак - реактивом Несслера колориметрически, кислород - в ртутном эвдиометре щелочным раствором пирогаллола, углекислый газ - методом титрования Петтенкофера, азот - из разниц газов. Определяли температуру почвенного воздуха и содержание влаги аппаратом Рюдорфа, использование которого изучал в своей кандидатской работе А.Рабинович. На основании сотен полученных результатов выяснили динамику изменения состава почвенного воздуха на протяжении месяцев и пришли к выводу, что обмен газов является достаточно быстрым процессом. С точки зрения практической гигиены можно сделать вывод о состоянии подвальных этажей и подвалов, куда почвенный воздух проникает под действием природной вентиляции. В данной статье мы не приводим подробных данных об опытах, но можно отметить, что содержание углекислого газа в почвенном воздухе может подняться до очень высокого уровня.

В 1887 г. Драгендорф получил из Америки предложение определить содержание углекислого газа в воздухе Тарту. Он выделяет на это год и предлагает три темы для докторских диссертаций по медицине: В.Фельдт (1887) / 31 /, И.Хейманн (1888) / 32 /, Е.Фрей (1889) / 33 /.

Прежде углекислый газ определяли весовым методом. Однако в 1857 г. Петтенкофер, по совету Мора, усовершенствовал метод определения углекислого газа, а именно: начал использовать титриметрический метод, который проще, быстрее, точнее и требует меньше времени / 32 /. Методом титрования Хейманн провел 601 определение и получил среднее дневное содержание 0,0258 ^{х)} и ночное среднее 0,0286 (в июне 0,0250, в июле 0,0261, в августе 0,0283, в сентябре 0,0268) / 32 /. Фельдт провел всего 377 определений и получил среднее содержание углекислого газа днем 0,0266 и ночью 0,0267. По месяцам: февраль 0,0281, март 0,0279, апрель 0,0250, май 0,0257 / 31 /.

^{х)} об.ж

Фрей делает 556 определений и получает среднее значение 0,0266. Драгендорф посоветовал сделать 100 определений за чертой города. Содержание углекислого газа в Раади немного меньше, чем в воздухе с Тооме. На Раади - 0,0253 / 33 /. Опонентами всех этих работ являлись Р.Коберт, Б.Кэрбер и Г.Драгендорф. Точность определения CO_2 в воздухе в 80-х гг. прошлого столетия была достаточно велика, чтобы делать вывод об определенных районах земли. Таким образом, определение в Тарту важной составной части воздуха - CO_2 - может отметить свой столетний юбилей.

Определение мышьяка в обоях, в крашеной ткани и других бытовых предметах, покрытых краской, а также в минеральных красках стало актуальным в Институте фармации с поступлением на работу в 1864 г. Г.Драгендорфа и продолжалось при Кондакове, как видно из отчетов Института за 1896-1901 гг. Драгендорф и его сотрудники основательно изучали методы определения мышьяка и усовершенствовали их / 12 /. Проблема мышьяка, как видно из архивных материалов, имела актуальность вплоть до 1858 г. Сохранилось объемистое дело канцелярии Лифляндского губернатора, с перепиской об обоях, содержащих мышьяк / 34, 35 /. Существует документ от 11 апреля 1858 г., в котором содержится доклад Лифляндского отдела здравоохранения губернатору об обоях, покрытых зеленой краской, содержащей мышьяк. Рижские врачи неоднократно отмечали опасные нарушения здоровья у пациентов, соприкасавшихся с такими обоями. И в Тарту имели место случаи отравления. По распоряжению отдела здравоохранения об этом информировали практикующих врачей. Анализ, проведенный профессором химии Тартуского университета Карлом Шмидтом, показал, что 80% таких обоев содержат мышьяк / 35 /.

Драгендорф выработал модифицированную методику определения мышьяка и опубликовал ее в своем справочнике по токсикологии / 12 /. Основательный обзор о положении с определением мышьяка в конце века и сравнение с методом Драгендорфа приводит Н.Йорбан в 1889 г. в своей докторской диссертации / 37 /. В работе анализируются те критерии, на основании которых решают, находится ли содержание мышьяка в исследуемом предмете в пределах нормы или нет. Соответствующие законы, в которых была определена норма и дана методика определения, существовали только в Швеции и Германии.

В течение двух лет в Тартуской городской санитарной ла-

боратории Н.Йорбан исследовал более 600 различных проб:обои, ткани, крашеные предметы. Он приходит к выводу, что при определении мышьяка должны быть определены размеры аппарата Марша, скорость протока водорода, размеры измерительной трубки и методика подготовки пробы. Результаты следует проверить, и систему калибровать веществами с точным содержанием мышьяка. Нужно исследовать по возможности свободные от мышьяка вещества, чтобы получить исходный уровень, поскольку понятие "свободное от мышьяка" с точки зрения химика абсурдно. Йорбан сравнивал девять используемых в то время методик с методикой Драгендорфа. Он показал, что официальная шведская методика не годится, а немецкая слишком длительная для массового анализа. Законом не предусмотрены границы, выше которых не должно подниматься содержание мышьяка. Микроорганизмы могут даже малые количества мышьяка в обоях привести в легкораспространенную форму. В итоге Йорбан приходит к выводу, что при всей привлекательности метода Шмельке, метод Драгендорфа лучше с точки зрения стабильности результатов.

Таким образом научная и практическая работа тартуских химиков была направлена на исследование окружающей среды и была тесно связана с решением практических задач.

Литература

1. Джуа М. История химии. М.: Мир, 1975, с.477.
2. а) Szabadvary F. Geschichte der analytischen Chemie. - Akad. Kiado: Budapest, 1966, 410 s.
б) Сабадвари Р., Робинсон А. История аналитической химии. М.: Мир, 1984, с.33.
3. Kirwan R. An Essay on the Analysis of Mineral Waters. London, 1799.
4. Klaproth M.N. Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper. - 1795-1815, I-VI.
5. Bunsen R. Gasometrische Methoden. - Braunschweig, 1857.
6. Müller A. - J.prakt.chem. 1853, vol.60, p.474.
7. Duboscq J. - Chem. News. 1870, vol.21, p.31.
8. Vierordt K. Die Anwendung des Spektralapparates zu Photometrie der Absorptionsspektren und Quantitativen Analyse. - Pogg. Ann. Tübingen, 1873, Bd.140, 172 s.
9. Mette A., Winter J. Geschichte der Medizin. Berlin, 1968, 554 s.

10. Käbin J. Die medizinische Forschung und Lehre an der Universität Dorpat/Tartu 1802-1940. Sydsvenska medicinhistoriska sällskapetets Örsskrift. - Supplementum, 1986, N 6, 628 s.
11. Тамм О.М., Сикк М.К., Калнин В.В., Ильмоя К.А. К 90-летию Тартуской городской санитарной лаборатории. Материалы симпозиума "Современные методы санитарно-гигиенических исследований и применение их в практике санитарного контроля". Тарту, 1978, с.5-17.
12. Илометс Т.Я. К 150-летию И.Г.Н.Драгендорфа. - Уч. зап. Тарт.ун-та, Тарту, 1986. Труды по химии, вып.743, с.3-18.
13. История Тартуского университета 1632-1982 Под ред.К.Сийливаска. Таллин: Периодика, 1982.
14. Palm U. Keemia arenguajooni Tartu ülikoolis 1802-1918: Tartu Riikliku Ülikooli keemiasakond 1947-1972. Tartu, 1972, 238 lk.
15. Пальм У.В. Значение научного наследия Карла Шмидта для развития химии. Из истории естествознания и техники Прибалтики. Рига: Зинатне, 1970, т.II (VIII), с.169-177.
16. Биографический словарь профессоров и преподавателей Императорского Юрьевского бывшего Дорпатского университета. Под ред. Г.В.Левицкого. Юрьев, 1903, т. I-II.
17. Simon F. Heilquellen Europas, -1839.
18. Raspe F. Heilquellen Analysen. Dresden, 1885, 510 s.
19. Jennus A., Uibo M. Vee hügieeniliste omaduste uurimiseest Tartu ülikooli hügieeni kateedris. Tartu ülikooli ajaloo küsimusi. Tartu, 1987, XXI.
20. Zaleski St., Carl Schmidt. Ber. Deutsch. chem. Gesellsch. 1894, Bd.27 - IV 963, 962-978 s.
21. Schmidt C. Die Wasserversorgung Dorpats. Eine hydrologische Untersuchung. Archiv für die Naturkunde Liv - Ehst- und Kurlands. Erste Serie III Band Dorpat.-1864, 205-420 s.
22. Schmidt C. Die Wasserversorgung Dorpats II. Eine hydrologische Untersuchung. Archiv für die Naturkunde Liv - Ehst- und Kurlands. Erste Serie VIII Band Dorpat.-1879, 1-144 s.
23. Keck E. Ueber des Verhaltens der Bakterien im Grundwassers Dorpats: Diss. - Dorpat, 1890.
24. Heymann K. Bakteriologische Untersuchungen einigen Gebrauchswasser Dorpats: Diss. - Dorpat, 1892.

25. Wolochinsky T. Bakteriologische Brunnenwasseruntersuchungen: Diss. - Dorpat, 1892.
26. Zimmermann Th. Chemische und bakteriologische Untersuchungen einigen Brunnenwasser Jurjevs (Dorpat): Diss. - Jurjev, 1893.
27. Seegrön Ed. Chemische und bakteriologische Brunnenwasseruntersuchungen im I Stadttheil (Techelfersche Bezirk) zu Jurjev (Dorpat): Diss. - Jurjev, 1895.
28. Brasche A. Chemische und bakteriologische Brunnenwasseruntersuchungen im Hospitalbezirk (II Stadttheil zu Jurjev (Dorpat): Diss. - Jurjev, 1898.
29. Frey J. Untersuchung von Bodenluft in Dorpat. Ausgeführt in der Monaten Juli bis September 1890: Diss. - Dorpat, 1890.
30. Kapp W. Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt von Bodenluft. Ausgeführt in Dorpat von Mitte Juli bis Mitte October 1890 n. St.: Diss. - Dorpat, 1890.
31. Graumann W. Untersuchungen von Bodenluft in Dorpat Ausgeführt in der Monaten Oct. 1890 bis Juni 1891 n. St.: Diss. - Dorpat, 1891.
32. Feldt V. Der Kohlensäuregehalt der Luft in Dorpat. Bestimmt in den Monaten Februar bis Mai 1887: Diss. - Dorpat, 1887.
33. Heimann J. Der Kohlensäuregehalt der Luft in Dorpat. Bestimmt in den Monaten Juni bis September 1888: Diss. - Dorpat, 1888.
34. E.v.Frey. Der Kohlensäuregehalt der Luft in und bei Dorpat. Bestimmt in den Monaten September 1888 bis Januar 1889: Diss. - Dorpat, 1889.
35. RAKA F. 296, nim 4, s.ü. 2108 (1858).
36. Hermann L. Veel kord hukutavast tapeedist. Edasi. -1984 16. mai.
37. Jorban N. Vergleichende Untersuchungen der wichtigeren zum Nachweise von Arsen in Tapeten und Gespinnsten empfohlenen Methoden: Diss. - Dorpat, 1889.

THE CONTRIBUTION OF CARL SCHMIDT AND GEORG DRAGENDORFF TO
ENVIRONMENTAL STUDIES IN TARTU

T. Ilomets

S u m m a r y

Obtaining necessary data about earth, water and air; the influence of industrial production on the man and the surroundings, estimation of food quality and sanitary conditions of dwelling-places as well as solving several problems of hygiene have been closely linked with the development of two sciences - chemistry, analytical chemistry in particular, and microbiology.

The present paper deals with the state of environmental studies at Tartu University in the 19th century against the background of the historical development of analytical chemistry.

Carl Schmidt, professor of chemistry at Tartu University was the initiator of thorough environmental research in the 1860s. His water studies were often directly connected with the problems of sanitation and hygiene. He studied the influence of environment on the properties of water. C. Schmidt's work in studying earth has yielded outstanding results.

In 1864, professor of pharmacy Georg Dragendorff laid the foundation of the intense sanitary-hygienic studies. In 1888, on his initiative, a laboratory of sanitation hygiene was organized at the University. In the present paper we dwell on the studies of water, air, earth air and arsenic conducted under the supervision of G. Dragendorff.

**НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ РАБОТА ТАРТУСКОЙ ГОРОДСКОЙ
САНЭПИДСТАНЦИИ ПО САНИТАРНОЙ ХИМИИ**

Л.И.Маргна, Л.Т.Роотсмяэ, В.О.Пихл

Тартуская городская санэпидстанция, Тартуский
госуниверситет

Дается обзор тематики публикаций сотрудников Тартуской городской санэпидстанции за последние 30 лет, подробно анализируется работа по санитарно-химическому анализу. Успешно проведена работа по хроматографическим методам анализа, в последнее время – по ионной хроматографии. Хорошие результаты дало также применение электрохимических методов анализа. Дается обзор об участии сотрудников лаборатории в работе всесоюзных постоянно действующих комиссий и советов, об организации научных заседаний и совещаний и об издательской деятельности в области санитарной химии.

Предшественницей Тартуской городской санэпидстанции была Тартуская городская санитарная лаборатория, первое санитарное учреждение в Эстонии, основанная 1 февраля 1888 года при институте фармации Тартуского университета. Основоположником и заведующим этой лабораторией являлся известный учёный, профессор, заведующий институтом фармации Георг Драгендорф. Под его руководством эта лаборатория на уровне мировой науки занималась анализами вредных и ядовитых веществ в окружающей среде: в пищевых продуктах, воде, предметах домашнего обихода и т. / 1, 2, 3 /.

Практическая деятельность санитарной лаборатории была тесно связана с научно-исследовательской работой. Профессор Г.Драгендорф как талантливый учёный применял методы исследования, которые разрабатывались на кафедре и отражались в новейшей научной литературе. Профессор Г.Драгендорф высоко ценил работу с литературными источниками всего мира, он был в курсе с обширным научным материалом по определению вредных и ядовитых веществ в разных средах. Им составлен и опубликован ряд справочных изданий для практиков-аналитиков по определению ядов, которые с успехом использовались и в практической работе санитарной лаборатории. На базе лаборатории были выполнены докторские диссертации по определению мышьяка в

предметах домашнего обихода и об аналитике мышьяка, о химическом составе вод местных колодцев, источников и реки Эмалыги, а также по анализу атмосферного и почвенного воздуха / 4 /.

Санитарная лаборатория достигла высокого методического уровня, оперативно внедрялись новые методы в аналитической химии второй половины прошлого века – колориметрические методы и методы объемного анализа / 4 /.

В настоящее время коллектив Тартуской городской санэпидстанции, основанной 1 октября 1944 года, продолжает поддерживать передовых практических и научных традиций санитарной лаборатории профессора Г. Драгендорфа. Для успешного выполнения повседневной работы сотрудники санэпидстанции занимаются повышением своей квалификации, проводя научно-методическую работу по специальности. Первая научная статья в советское время вышла из печати в 1958 году. Вслед за этим в последующие 30 лет работниками Тартуской городской санэпидстанции опубликовано 146 наименований разных научных публикаций, из них 26 – по санитарии, 19 – по эпидемиологии, 28 – по истории медицины и 73 – по методическим вопросам лабораторного анализа (см. табл. I) / 5, 6, 7 /. Среди этих публикаций следует особо отметить одну монографию по истории медицины.

Таблица I

Научно-практические работы, выполненные работниками Тартуской городской санэпидстанции за 1958–1988 годы

	1958–1967	1968–1977	1978–1988	Всего
Санитария	11	11	4	26
Эпидемиология	8	10	1	19
История медицины	5	17	6	28
Методика лабораторных исследований	1	21	51	73
Всего	25	59	62	146

Как видно из таблицы I, до 1968 года в публикациях Тартуской городской санэпидстанции доминируют работы по эпидемиологии и санитарии. Начиная с 1965 года появляются первые статьи по санитарной химии. Публикации по санитарно-химическому анализу составляют в период 1968–1977 гг. 36% и

в период 1978–1988 гг. – 82% от всех публикаций Тартуской городской санэпидстанции. Возрастание числа работ по санитарной химии начиная с 1968 года свидетельствует о повышении актуальности проблем химического загрязнения окружающей среды, обусловившем увеличение числа санитарно-химических исследований. Обзор тематики работ по санитарной химии и изданий, в которых они опубликованы, приведен в таблице 2.

Таблица 2

Научно-практические публикации Тартуской городской санитарной лаборатории по санитарно-химическим анализам 1965–1988 гг.

Метод анализа	Республиканские издания	Всесоюзные издания	Международные издания	Всего
Тонкослойная хроматография	3	1	-	4
Газовая хроматография	18	13	-	31
Применение ионо-селективных электродов	4	-	-	4
Ионная хроматография	14	5	3	22
Прочие методы	8	4	-	12

Перечень применяемых методов указывает на то, что для контроля химических загрязнителей в настоящее время лучше всего подходят физико-химические методы анализа, особенно хроматографические.

В развитии аналитической химии 50–60-х годов произошли резкие изменения, которые связаны с внедрением в аналитическую практику методов газовой хроматографии, хроматографии в тонком слое сорбента и атомно-абсорбционной спектроскопии. Эти новые методы анализа внедрены и в практику нашей лаборатории.

Начиная с 1966 года проводится научно-практическая работа по внедрению метода газовой хроматографии. Вначале он применялся при контроле загрязнения воздуха рабочих мест, а с 1968 года – для анализа остатков пестицидов в пищевых продуктах и в воде. В сфере санэпидслужбы нашей страны метод газовой хроматографии мы внедряли в практику одними из первых, поэтому не хватало опыта и специфических для санитар-

ной химии методических подробностей, не удовлетворяла серийно выпускаемая хроматографическая аппаратура. Эти проблемы решались в виде научно-практических исследований, а результаты публиковались начиная с 1970 года. К настоящему времени вышла из печати 31 статья по газовой хроматографии, в которых рассматривались вопросы организации работы по хроматографическому анализу, свойства селективных детекторов и их применение в санитарной химии, модификации газохроматографической аппаратуры для анализа вредных примесей загрязняющих воздух и для определения остатков пестицидов. В 1977 году совместно со специалистами Тартуского госуниверситета мы модифицировали газовый хроматограф "Вырухром" для анализа окиси углерода в виде метана при помощи пламенно-ионизационного детектора. Названное реакционно-газохроматографическое устройство позволило успешно провести анализ столь важного загрязнителя воздуха как окись углерода. Далее совершенствовали этот прибор автоматическим устройством для введения проб воздуха.

В начале 60-х годов расширилась работа лаборатории по определению остатков пестицидов с целью проведения этой работы кроме города Тарту ещё в пяти районах Южной Эстонии. В эти годы внедрялись газохроматографические методы определения хлорорганических пестицидов и хлорированных бифенилов в пищевых продуктах и в грудном молоке. Вместе с Таллинским институтом эпидемиологии, микробиологии и гигиены и кафедрой гигиены Тартуского госуниверситета велись исследования по выяснению динамики содержания хлорорганических пестицидов и хлорированных бифенилов в пищевых продуктах и в грудном молоке. Обзоры о результатах по пищевым продуктам публиковались в 1968, 1973 и 1976 году, а о динамике этих же загрязнителей в грудном молоке - в 1970, 1975 и 1982 году. Наши исследования показали снижение содержания хлорорганических соединений в Эстонии.

В 1979 году в лаборатории начались методические работы по внедрению газохроматографического метода определения нитратов. Эти исследования публиковались в 1980 году в двух статьях и в 1982 году в одной статье.

Использование ионо-селективных электродов в лабораторной практике началось в 1980 году. В 1982-1984 годах сотрудники лаборатории опубликовали 4 статьи, где обсуждались вопросы определения хлоридов, фторидов и нитратов в пищевых продуктах и воде. Интересные результаты получены при анали-

зе доступных для нас сортов отечественных и зарубежных сортов чая на содержание фторидов. Большая методическая работа проведена сотрудниками лаборатории при внедрении ионометрического метода определения нитратов в картофеле и овощах и при составлении автоматической ионометрической системы анализа из отечественных устройств на базе ЭВМ ДЗ-28.

В конце семидесятых годов был внедрён в практику аналитической химии новый удобный вариант жидкостной хроматографии - ионная хроматография. Первая статья в разделе ионной хроматографии вышла в Советском Союзе в 1982 году. К внедрению ионной хроматографии приступили у нас в 1983 году в сотрудничестве с Институтом химии АН ЭССР, где в это же время был синтезирован новый хроматографический сорбент с хорошими свойствами разделения анионов. Первые статьи сотрудников нашей лаборатории по этой теме были опубликованы в 1984 году. В них рассматривались возможности использования названного нового хроматографического сорбента и использование ионной хроматографии при анализе пищевых продуктов и воды. Затем наши сотрудники опубликовали методические статьи по ионной хроматографии, в которых рассматривалось определение окислов азота и серы и содержания неорганических кислот в дымовых газах; ионный состав питьевой воды; применение одно- и двухколоночных систем при анализе пищевых продуктов и воды; определение органических кислот в биологических объектах. Благодаря внедрению метода ионной хроматографии проводили сопоставляющие определения нитратов в овощах и готовых блюдах ионохроматографически с применением кондуктометрического и оптического детекторов и ионометрическими методами. Совместно с лабораторией экосистем Тартуского госуниверситета наша лаборатория проводит анализ химического состава осадков на территории Эстонии. К настоящему времени нашими сотрудниками опубликовано всего 22 статьи по ионной хроматографии, из них две в международном журнале *Journal of Chromatography*.

В 1978 году для лаборатории приобрели отечественные программируемые ЭВМ марки I5 ВСМ 5, в 1980 году пополнился наш вычислительный парк приборами ДЗ-28 и в 1982 году получена система для подготовки программ I5 ИПП. В лаборатории составлены программы для вычисления калорийности готовых блюд, опираясь на фактические данные анализов и таблиц химического состава пищевых продуктов; статистические программы для обработки результатов анализов воздуха; для вычисления

содержания нитратов ионометрическим методом; для составления калибровочных графиков при хроматографическом анализе воздуха рабочих мест и т.д.

Определенные трудности доставляет организация повышения квалификации химиков и лаборантов. Необходимо, чтобы каждый специалист по меньшей мере 1/3 из своего рабочего времени посвящал усовершенствованию своих профессиональных знаний. При институтах усовершенствования врачей имеются циклы по лабораторной тематике, однако не по всем узким специальностям и не на уровне современной аналитической химии. Поэтому наши сотрудники выступают с докладами на конференциях, семинарах и совещаниях по аналитической химии и гигиене, или участвуют в них организаторами, а также принимают участие в работе комиссии и советов по специальности.

В 1970 году Тартуская городская санэпидстанция вместе с кафедрой гигиены Тартуского госуниверситета организовала конференцию и издала сборник материалов в честь 75-летия кафедры гигиены и 30-летия санэпидстанции. На этой конференции работала впервые в Советском Союзе секция газовой хроматографии в санитарной химии.

В 1971 году Тартуская городская санэпидстанция принимала участие в организации II-го Всесоюзного совещания в Таллине по определению остатков пестицидов и в редактировании двухтомного сборника материалов совещания. В 1972 году в Минске проводился I-ый Всесоюзный семинар по газохроматографическому анализу остатков пестицидов. Наши сотрудники принимали участие в организации семинара и редактировали в Тарту сборник материалов семинара.

В 1976 году в Тарту проводилась конференция "Актуальные вопросы гигиены пищевых продуктов и воды", в которой наша лаборатория принимала участие как организатор и ответственный за редактирование материалов конференции.

В 1978 году в Тарту отмечали 90-летие Тартуской санитарной лаборатории симпозиумом "Современные санитарно-гигиенические методы анализа и их применение в практике санитарного контроля". Был издан сборник материалов симпозиума, включающий и 6 статей наших сотрудников.

В 1983 году отметили 95-летие Тартуской санитарной лаборатории организацией семинара "Применение селективных электродов для исследования загрязнения окружающей среды". В 1986 году силами нашей лаборатории редактировался выпуск

№ 743 Ученых записок Тартуского госуниверситета – труды по химии "Электрохимические и хроматографические методы исследования окружающей среды". В этом сборнике были опубликованы материалы семинара 1983 года, кроме того в него включена глава об ионном обмене и ионной хроматографии. Наши сотрудники опубликовали там 6 статей.

В 1985 году провели в Тарту пленум лабораторного совета Санэпидуправления Министерства здравоохранения СССР по теме "Физико-химические методы анализа в практике санэпидстанции". В работе пленума принимали участие представители всех союзных республик и ведущие специалисты Министерства здравоохранения. От Тартуской городской санэпидстанции было представлено 3 доклада об опыте применения физико-химических методов анализа в нашей лаборатории.

Тартуская городская санэпидстанция активно участвует в работе нескольких всесоюзных постоянно действующих комиссии и советов:

1) Комиссия по хроматографии Научного совета АН СССР по аналитической химии и Научного совета по хроматографии. В 1986 году в Тарту проводилось выездное заседание этой комиссии по теме "Хроматографические методы анализа и их использование в санитарно-эпидемиологической службе", где обсуждались актуальные проблемы использования хроматографии, в частности ионной хроматографии в санитарно-гигиенических исследованиях;

2) Секция анализа объектов окружающей среды Северо-Западного отделения Научного совета по аналитической химии АН СССР. Она принимала участие в работе семинара "Применение селективных электродов при анализе объектов окружающей среды", проводимого в Тарту в 1983 году, где в это же время состоялось и собрание секции;

3) Комиссия по анализу биологических и медицинских объектов Научного совета по аналитической химии;

4) Комиссия по применению хроматографии для анализа загрязнения окружающей среды Научного совета по хроматографии АН СССР;

5) Секция промышленной токсикологии проблемной комиссии "Научные основы гигиены труда и профпатологии" при АМН СССР. В 1982 году проводилось в Тарту заседание этой комиссии, где наряду с прочими вопросами обсуждалась работа по промышленно-санитарной химии в нашей республике.

6) Комиссия по унификации методов анализа нитратов, нит-

ритов и нитрозаминов в пищевых продуктах АМН СССР. Третье всесоюзное совещание этой рабочей группы провели в марте 1987 года в Тарту, так как в нашей лаборатории занимаются в течение ряда лет методическими проблемами определения нитратов, в том числе и выработкой потенциметрического метода анализа. С 1 июня 1987 года утвержден потенциметрический метод определения нитратов в овощах и в картошке в виде официального. На собрании рабочей группы в октябре 1987 года в Астрахани сотрудниками нашей лаборатории предложено два варианта ионохроматографического определения нитратов в пищевых продуктах;

7) Группа экспертов Государственной комиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками. По заданию данной комиссии работниками лаборатории в течение многих лет апробирован ряд методов по анализу остатков пестицидов. В лаборатории выработано 13 методических указаний по анализу в воздухе остатков феромонных препаратов, синтезированных в Институте химии АН ЭССР. В 1982 году группа экспертов вместе с Научным советом по хроматографии АН СССР организовала в Тарту совместное заседание для обсуждения использования хроматографических методов в анализе остатков пестицидов.

Литература

1. Калнин В.В., Вессар В.Х. Предыстория Тартуской санитарно-эпидемиологической станции. Научная конференция, посвященная 75-летию кафедры гигиены Тартуского государственного университета и 30-летию Тартуской городской СЭС, 1970, с.56-60.
2. Тамм О.М., Сикк М.К., Калнин В.В., Ильмяя К.А. К 90-летию Тартуской городской санитарной лаборатории. Материалы симпозиума "Современные методы санитарно-гигиенических исследований и применение их в практике санитарного контроля". Тарту, 1978, с.5-17.
3. Калнин В.В., Тамм О.М. 100 лет санитарно-лабораторному контролю в Эстонии. Тезисы совещания, посвященного 100-летию санитарного контроля в Эстонии "Перспективные хроматографические и электрохимические методы в санитарной химии". Таллин-Тарту, 1988, с.5-8.
4. Илометс Т.Я. К 150-летию И.Г.Н.Драгендорфа. Ученые записки Тартуского государственного университета. № 743. Труды по химии. "Электрохимические и хроматографические ме-

- тоды анализа, их применение в охране окружающей среды". Тарту, 1986, с.3-17.
5. Роотсмяз Л. Библиография работ Тартуской городской санитарно-эпидемиологической станции 1940-1970. "Научная конференция, посвященная 75-летию кафедры гигиены Тартуского государственного университета и 30-летию Тартуской городской СЭС". Тарту, 1970, с.348-360.
 6. Роотсмяз Л. Библиография работ Тартуской городской санитарно-эпидемиологической станции 1971-1978. Материалы симпозиума "Современные методы санитарно-гигиенических исследований и применение их в практике санитарного контроля". Тарту, 1978, с. 192-198.
 7. Роотсмяз Л.Т. Библиография работ Тартуской городской санитарно-эпидемиологической станции. Ученые записки Тартуского государственного университета. Труды по химии. "Перспективные хроматографические и электрохимические методы в санитарной химии". Тарту, 1988, с.25-33.

SCIENTIFIC AND METHODOICAL WORK OF TARTU PUBLIC HEALTH
SERVICE CENTRE IN THE FIELD OF SANITARY CHEMISTRY

L.J.Margna, L.T.Rootsmäe, and V.O.Pihl
Tartu Public Health Service Centre,
Tartu State University

S u m m a r y

A survey of the topics of the publications by Tartu Public Health Service Centre researchers issued during the last 30 years is made. A detailed discussion concerning sanitary-chemical analysis is presented. Progress has been made in the chromatographic analysis methods and recently, in ionic chromatography. The application of electrochemical analysis methods has also yielded fairly good results. There is a survey of the participation of the laboratory staff in the work of several permanent all-Union commissions and boards, of arranging scientific sessions and conferences as well as of publishing scientific papers on sanitary chemistry.

Библиография работ Тартуской городской санитарно-
эпидемиологической станции
1979-1988

Составил Л.Роотсмяэ

1979

1. Marutõbi inimestel arhiivianalüüs. - Nõukogude Eesti Tervishoid. 1979, nr. 4, lk. 315-316. Bibl. - 1 nim.
2. Пенчук Я.О., Пихл В.О. Некоторые проблемы разделения сложных смесей на насадочных колонках с бинарными сорбентами. - Хроматографические процессы и автоматизация измерений. Тезисы докл. II Всесоюз. конф. г.Тарту, 15-18 мая 1979 г. М., 1979, с.62.
3. Пихл В.О., Пенчук Я.О., Ильмоя К.А., Маргна Л.И., Орав И.П. Автоматическая газохроматографическая установка определения окиси углерода в атмосферном воздухе. - Хроматографические процессы и автоматизация измерений. Тезисы докл. II Всесоюз. конф. г.Тарту, 15-18 мая 1979 г. М., 1979, с.61.
4. Роотсмяэ Л. Противооспенная вакцинация в Эстонии в первой половине XIX века. - Вопросы медицины и биологии Прибалтики. Тезисы докл. XII Прибалт. конф. по истории науки и техники. Вильнюс, 1979, с.43-46.

1980

5. Ильмоя К.А., Пихл В.О., Пенчук Я.О., Иваск М.Р., Орав И.П., Уус Х.К. Газохроматографическое определение нитратов в тканях животных. - Тезисы докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. "Проблемы защиты кормов и продуктов животноводства от загрязнения токсическими веществами" (Токсикология пестицидов, тяжелых металлов и других токсических веществ) 4-6 дек. 1980 г. М., 1980, с.59-60.
6. Роотсмяэ Л. О распространении некоторых детских инфекционных болезней в Эстонии в первой половине XIX века. - Итоги и перспективы исследований по истории медицины. Матер. II Всесоюз. съезда историков медицины. Ташкент, 1980, с.521-523.

7. Сакодынский К.И., Ильмоя К.А. /Рец./ - Журнал аналитической химии. М., 1980, т.35, вып. 9, с. . - Рец. Хроматографический анализ окружающей среды. Под ред. Р.Гроба. Пер. с англ. М., "Химия", 1979.
8. Юриссон Э.Э., Ильмоя К.А., Иваск М.Р. О токсичности хлор-холохлорида. - Тезисы докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. "Проблемы защиты кормов и продуктов животноводства от загрязнения токсическими веществами" (Токсикология пестицидов, тяжелых металлов и других токсических веществ) 4-6 дек. 1980 г. М., 1980, с.43-44.
9. Ильмоя К.А., Пенчук Я.О., Иваск М.Р., Орав И.П., Уус Х.К. Газохроматографическое определение нитратов в пищевых продуктах. - Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов. Тезисы докл. респ. симп. в г. Таллине 25-26 сент. 1982 г. Таллин, 1980, с.66-70. Табл. Библ. - 5назв.

1981

10. Рейнару И.К., Белокоп В.Н., Май Р.И., Дуценко Л.П., Пыльд А.И., Рауд С.К., Павловский Г.В. Эпидемиология и профилактика сывороточного гепатита. - Актуальные вопросы эпидемиологии. Сб. науч. трудов. Таллин, Валгус, 1981, с.113-117. Рис.

1982

11. Ильмоя К.А., Кангро А.В., Пихл В.О. О содержании фтора в чае. - Сб. тез. докл. IV респ. съезда эпидемиологов, микробиологов, инфекционистов и гигиенистов Эстонской ССР, 12-13 окт. 1982 г. Таллин, 1982, с.213-214. Табл.
12. Ильмоя К.А., Пихл В.О., Пенчук Я.О., Вельс Э.Э., Уус Х.К., Орав И.П., Иваск М.Р. Газохроматографическое определение нитратов в воде и пищевых продуктах. - Четвертая науч. конф. по аналитической химии Прибалт. республик, Белорусской ССР и Калининградской области. - Тезисы докл. Таллин, 1982, Ч.1, с.99.
13. Маргна Л.И., Ильмоя К.А., Арр Т.В., Пихл В.О., Пенчук Я.О. Некоторые методические проблемы в промышленно-санитарной химии. - Роль и перспективы профессиональной медицины в повышении производительности и культуры труда. Тезисы науч.-практической конф. Таллин, 1982, с.64-67. Табл.

14. Уйбо М.П., Ильмоя К.А., Иваск М.Р. Содержание хлорорганических пестицидов в грудном молоке как показатель их нахождения в окружающей среде и в организме человека. - Сб. тез. докл. IV респ. съезда эпидемиологов, микробиологов, инфекционистов и гигиенистов Эстонской ССР, 12 - 13 окт. 1982 г. Таллин, 1982, с.171-173. Табл.
15. Эрм А.Ю., Хярсинг И.В., Пенчук Я.О., Ильмоя К.А. Определение некоторых аттрактантов в растворах и в воздухе методом газовой хроматографии. - Четвертая науч. конф. по аналитической химии Прибалт. республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Тезисы докл., Таллин, 1982, ч.2, с.307.

1983

16. Tedrema H. Epidemiologia üldkursus. - Ülevahtend meditsiinkoolidele. Tallinn, 1983, 100 lk. Bibl. lk. 99.
17. Ефременко А.А., Роотсмяэ Л.Т. Жизнь и деятельность воспитанника Тартуского университета Вольдемара Громана (1858-1918) - Вопросы истории Тартуского университета. 1983, т.15: О развитии медицины и физкультуры в Тартуском университете, с.130-137. Ил. Рез. - эст., нем. Библ. - 25 назв.
18. Кангро А.В., Пенчук Я.О. Ионметрическое определение фторид-иона в водных экстрактах чая. - 5-ая респ. конф. молодых ученых-химиков, Таллин, 1983, с.185-186.
19. Пенчук Я.О. Определение коэффициентов распределения некоторых ароматических углеводов в системе вода-воздух. - 5-ая респ. конф. молодых ученых-химиков, Таллин, 1983, с.71.
20. Пенчук Я.О., Ильмоя К.А., Пихл В.О., Вельс Э.А. Определение остатков некоторых биологически активных дитиокарбоматов парофазным газохроматографическим методом. - Хроматография в биологии и медицине. Тезисы докл. I Всесоюз. конф., 21-25 ноября 1983 г. М., 1983, с.69.

1984

21. Пенчук Я.О., Халдна Ю.Л., Ильмоя К.А., Кангро А.В. Применение ионной хроматографии для определения нитрат- и хлоридионов в пищевых продуктах. - Матер. респ. конф. "Научные достижения химиков - народному хозяйству". Вильнюс, 22-23 ноября 1984 г. Вильнюс, 1984, с.79-80. Ил. Библ. - 3 назв.
22. Халдна Ю., Ильмоя К., Уус Х., Талькон Р. Улавливание паров ртути из дымовых газов, содержащих диоксид серы. - Изв. АН ЭССР. Химия. 1984, т.33, № 3, с.192-193. Рез. - англ. Библ. - I назв.

1985

23. Haldna Ü., Palvadre R., Pentshuk J., Kleemeier T. Preparation of low-capacity anion-exchange resins for ion chromatography on a methacrylic copolymer matrix.-Journal of Chromatography. Amsterdam, 1985, Nr.350, p.296-298. Fig. Bibl. - 3 ref.
24. Pentchuk J., Ilmoja K., Haldna Ü. Determination of nitrate and chloride ions in food by single column ion chromatography. - V Danube Symposium on Chromatography. Jalta, Nov.11-16, 1985. Abstracts. M. Nauka, 1985, p.247.
25. Временко А.А., Роотсмяэ Л.Т. О некоторых сторонах деятельности Е.М.Земмера. - Становление науки и научных коллективов Прибалтики. Тезисы докл. XIV Прибалт. конф. по истории науки. Рига, 1985, с.272-273.
26. Халдна Ю.Л., Егоров Д.М., Ильмоя К.А. Одновременное определение окислов азота и серы в газовых выбросах. Тезисы докл. конф. "Применение хроматографии в химической и нефтехимической промышленности. Перм, 1985, с.128.

1986

27. Pentchuk J., Haldna Ü., Ilmoja K. Determination of nitrate and chloride ions in food by single-column ion chromatography. - Journal of Chromatography. Amsterdam, 1986, Nr.364, p.189-192. I11. Bibl. - 4 ref.

28. Sanitaarminimum iluteeninduse töötajatele ja ruumidele. - Koost. M.Aria, P.Raudkivi. Tln., 1986, 91 lk.
29. Sanitaarminimum pesu- ja saunateeninduse töötajatele ja ruumidele. - Koost. P.Raudkivi, M.Aria. Tln., 1986, 65 lk.
30. Егоров Д.М., Халдна Ю.Л., Лоосаар Ю.М., Пенчук Я. О., Леммик А.Л. Использование одноколоночной ионной хроматографии при исследовании состава запыленных потоков дымовых газов. - Горючие сланцы, 1986, т.3, № 4, с.432 - 436. Рез. - англ. Библ. - 6 назв.
31. Пенчук Я.О., Пихл В.О. О применении методов добавок в ионометрии. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. 1986. Вып. 743. Труды по химии, с.90-97. Ил. Рез. - англ. Библ. - 8 назв.
32. Пенчук Я.О., Пихл В.О., Ильмоя К.А., Вельс Э.А. Определение органических кислот ионохроматографическим и газохроматографическим методом в некоторых биологических объектах. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. 1986. Вып. 743. Труды по химии, с.153-159. Ил. Рез. - англ. Библ. - 9 назв.
33. Пенчук Я.О., Пихл В.О., Ильмоя К.А., Пармас Э.Э., Кангро А.В. Определение нитрат-иона в блюдах и овощных консервах методом ионной хроматографии. Пятая науч. конф. по аналитической химии Прибалт. республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Вильнюс, 2-3 окт.1986 г. Тезисы докл., Вильнюс, 1986, ч. 2, с.337.
34. Пенчук Я., Халдна Ю., Ильмоя К. Анализ смесей анионов методом одноколоночной ионной хроматографии. Испытание сорбента типа ВАКС. - Изв. АН ЭССР. Химия, 1986, т. 35, № 4, с.288-292. Табл. Рез. - эст., англ. Библ. - 1 назв.
35. Пенчук Я.О., Халдна Ю.Л., Ильмоя К.А., Вельс Э.А. Ионохроматографическое определение некоторых монокарбоновых и оксикислот в биологическом материале. - Хроматография в биологии и медицине. Междунар. симп., Москва, 15 - 19 дек. 1986 г. Тезисы докл. М., 1986, с.203-204.
36. Пенчук Я., Халдна Ю., Ильмоя К., Иваск М. Сравнение результатов ионометрического и ионохроматографического определения нитрат- и хлоридионов в овощах. - Изв. АН ЭССР.

Химия, 1986, т.35, № 2, с.149-153. Ил. Рез. -эст.,англ.
Библ. - 4 назв.

37. Пенчук Я.О., Халдна Ю.Л., Кангро А.В., Маргна Л.Ю., Орав И.П. Ионохроматографическое определение анионов в питьевой воде. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. 1986. Вып. 743. Труды по химии, с.160-167. Ил. Рез. - англ. Библ. - 17 назв.
38. Пенчук Я.О., Халдна Ю.Л., Пихл В.О., Ильмоя К.А. Ионохроматографическое определение нитратов в овощах и картофеле. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. 1986. Вып.743. Труды по химии, с.168-175. Ил. Рез. - англ. Библ. - 12 назв.
39. Пихл В.О., Пенчук Я.О., Ильмоя К.А., Иваск М.Р., Вельс Э.А., Уус Х.К. Ионметрическое определение нитрат-иона в картофеле и овощах. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. 1986. Вып. 743. Труды по химии, с.103-116. Ил. Рез. - англ. Библ. - 10 назв.
40. Пихл В.О., Пенчук Я.О., Маргна Л.И., Ильмоя К.А., Орав И.П. Применение ионной хроматографии при анализе загрязненности воздуха. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. 1986. Вып. 743. Труды по химии, с.176-180. Ил. Рез. - англ. Библ. - 6 назв.
41. Халдна Ю.Л., Егоров Д.М., Пенчук Я.О., Лоосаар Ю.М. Определение концентрации окислов азота и серы, а также соединений хлора и фтора в дымовых газах энергетических котлоагрегатов методом ионной хроматографии. - Пятая науч. конф. по аналитической химии Прибалт. республик, Белорусской ССР и Калининградской области. Вильнюс, 2-3 окт. 1986 г. Тезисы докл. Вильнюс, 1986, ч. 2, с.357.
42. Халдна Ю.Л., Ильмоя К.А., Иоханнес И.К., Пенчук Я.О., Вельс Э.А. Ртуть в диктионемовых сланцах Эстонской ССР. - Горючие сланца. 1986, т. 3, № 3, с.290-292. Рез. - англ. Библ. - 11 назв.
43. Ploom L., Uus H. Herbitsiidi 2,4-diklorofenoksüädikhape jääkontsentratsioonid loomasõdas. Veterinaaria suurfarmides. - Teaduslike tööde kogumik. Tln. Valgus, 1986, nr. 57, lk. 81-86. Рис. Табл. Рез. - русск.,англ. Библ. - 5 назв.

1987

44. Frey T., Pentšuk J., Rästa E., Sallo A., Frey J. Esi-
algseid andmeid sademeteioonilisest koostisest Eestis.
- Keskkonnakaitse. 1987, nr. 3, lk. 1-8. Таб. Рез. -
русс. Библи. - 2 назв.
45. Rootsmäe L. Nakkushaigused surma põhjustena Eestis
1711-1850. - Tln. Valgus, 1987, lk. 296. Рис. Табл.
46. Пихл В.О., Пенчук Я.О., Халдна Ю.Л., Ильмоя К.А. Приме-
нение жидкостной хроматографии для определения нитратов
в готовых блюдах и овощных консервах. - IУ Всесоюз. симп.
по молекулярной жидкостной хроматографии. Алма-Ата, 16-
20 июня 1987 г. Тезисы докл. М., 1987, с.56-57.

1988

47. Пенчук Я.О., Кангро А.В., Пихл В.О., Ильмоя К.А. Опре-
деление анионов в питьевой воде методом ионной хромато-
графии с применением кондуктометрического и ультрафио-
летового детекторов. - "Перспективные хроматографиче-
ские и электрохимические методы в санитарной химии" Тар-
ту 8-10 сент. 1988. Тезисы докл., Таллин-Тарту, 1988,
с.55. Табл. I.
48. Пенчук Я.О., Фрей Я.М., Ряста Е.Я.-А., Ильмоя К.А.,
Пихл В.О. Определение анионов в атмосферных осадках ме-
тодом ионной хроматографии. - "Перспективные хроматогра-
фические и электрохимические методы в санитарной химии"
Тарту 8-10 сент. 1988. Тезисы докл., Таллин-Тарту, 1988,
с.56.
49. Ягел И.А., Ягел А.А., Пихл В.О., Паст В.Э. Об определе-
ний свинца методом безтоковой инверсионной хронопотнцио-
метрии. - "Перспективные хроматографические и электро-
химические методы в санитарной химии" Тарту 8-10 сент.
1988. Тезисы докл., Таллин-Тарту, 1988, с.72-73.
50. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Милли В.Э.В., Курочкин В.К.,
Ильмоя К.А. Хроматомасс-спектрометрия и контроль загряз-
нений окружающей среды. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та.
1989. Вып. 844. Труды по химии, с.155-169. Рез. - англ.
Библи. - 8 назв.

51. Паст В.Э., Ильмоя К.А. Электрохимические методы анализа в санитарной химии. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. 1989. Вып. 844. Труды по химии, с.121-125. Рез. -англ. Библи. - 10 назв.
52. Пенчук Я.О., Халдна Ю.Л., Пихл В.О., Ильмоя К.А. Кангро А.В. Проблемы определения нитрат-ионов в продуктах питания. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. 1989. Вып. 844. Труды по химии, с.104-114. Ил. - 5. Табл. - 1. Рез. - англ. Библи. - 15 назв.
53. Иваск Ю.В., Пенчук Я.О., Пихл В.О. Выбор элюента для определения анионов в воде ионохроматографическим методом. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. 1989. Вып. 844. Труды по химии, с.115-120. Ил. - 2. Табл. - 2. Рез. - англ. Библи. - 10 назв.
54. Маргна Л.И., Ротсмяз Л.Т., Пихл В.О. Научно-методическая работа Тартуской городской санэпидстанции по санитарной химии. - Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. 1989. Вып. 844. Труды по химии, с.16-24. Табл. - 1. Рез. - англ. Библи. - назв.
55. Frey J., Frey T., Rästa E., Pentšuk J. Vihmavete saastatusest 1986...1987. aastal ja selle võimalikust mõjust metsadele. - Keskkonnakaitse. 1988, nr. 1, lk. 3-10. Табл. - 6. Рез. - русск. Библи. - 3 назв.
56. Пенчук Я., Халдна Ю., Ильмоя К., Иваск М. Проблемы определения нитрат-иона в овощах физико-химическими методами. - Изв. АН Эст.ССР. Химия, 1988, т. 37, № 3, с.201-209. Ил. - 2. Табл. - 3. Рез. - эст., англ. Библи. - 21 назв.

Ранее опубликованы библиографии:

1. Ротсмяз Л. Библиография работ Тартуской городской санитарно-эпидемиологической станции 1940-1970. "Научная конференция, посвященная 75-летию кафедры гигиены Тартуского государственного университета и 30-летию Тартуской городской СЭС". Тарту, 1970, с.348-360.
2. Ротсмяз Л. Библиография работ Тартуской городской санитарно-эпидемиологической станции 1971-1978. Материалы симпозиума "Современные методы санитарно-гигиенических исследований и применение их в практике санитарного контроля". Тарту, 1978, с. 192-198.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ЗАПАХА ПИЩЕВЫХ
ПРОДУКТОВ

Р.В.Головня

Институт элементоорганических соединений АН СССР, г.Москва

Рассмотрены варианты термодинамически равновесного и неравновесного "head space" анализа. Показано, что летучие компоненты природных объектов относятся к термодинамически неравновесным системам. Исследованы впервые летучие амины пищевых микроорганизмов. Установлено, что ГХ-профиль аминов специфичен для каждой культуры и может быть рекомендован для контроля процессов ферментации в промышленности и для оценки качества конечного пищевого продукта.

При исследовании компонентов запаха пищевых продуктов фактически решается общая проблема анализа следовых количеств органических веществ в сложных смесях неизвестного состава, находящихся в виде паров над образцом. Концентрат запаха - это смесь нескольких сотен компонентов в количествах от нескольких микрограмм до долей пикограмм. Термодинамический подход позволяет выделить два варианта head space (HS) анализа, т.е. анализа летучих веществ, выделяемых объектом исследования в окружающее пространство.

Первый вариант HS анализа осуществляется в том случае, если объект исследования представляет собой термодинамически равновесную систему, например соки, напитки, вино, воды природных источников и т.д. В этом случае мы имеем дело с парофазным анализом, т.к. пары каждого компонента находятся в непосредственном контакте с его конденсированной (жидкой или твердой) фазой, присутствующей в образце. Возможности парофазного анализа описаны в монографиях / 1,2 /. В термодинамически равновесных системах состав паровой фазы над образцом зависит от коэффициентов распределения, концентрации и структуры компонентов, а также от температуры и давления, но не зависит от массы образца. Результатом анализа термодинамически равновесных систем может быть не только качественный, но и количественный состав летучих веществ как в парах, так и в самом образце.

Исследование компонентов запаха структурированных пищевых продуктов относится к области изучения термодинамически неравновесных систем, имеющих ряд существенных отличитель-

ных особенностей, которые влияют на результаты НС анализа. В этом случае компоненты запаха образуются в результате совокупности химических и ферментативных реакций и транспортируются из образца пищевого продукта в окружающее пространство. Прямая пропорциональная зависимость между количеством летучих веществ в парах над образцом и их содержанием в нем отсутствует. В силу этого результаты НС анализа компонентов запаха не могут дать исчерпывающей информации о содержании летучих веществ в самом структурированном образце или о количестве предшественников, из которых они образуются.

Результатом НС анализа термодинамически неравновесных систем будет только качественный состав и соотношение компонентов в парах над исследуемым объектом. Кроме того, следует иметь в виду, что в случае структурированных пищевых продуктов результаты определения компонентов запаха будут зависеть от целостности структуры. Частичное или полное разрушение целостности объекта (очистка от кожуры, корки, измельчение и т.д.) существенно влияют на качественный состав и количественное соотношение летучих компонентов. В этом смысле мы имеем зависимость результатов от массы образца. Заметное влияние на результаты анализа оказывает время, выбранное для изучения объекта: будет он свежеприготовленным или взят после хранения, имеет ли стадию созревания и т.д. Ясно, что НС анализ неравновесных систем требует специальной методологии.

Термодинамический подход к классификации НС анализа, методологические аспекты идентификации компонентов запаха и алгоритм ГХ/ЭВМ идентификации даны в обзорах / 3,4 /.

Развитие общей методологии анализа сложных смесей следовых количеств органических веществ биологического происхождения открывает широкие возможности наиболее эффективно использования результатов исследования компонентов запаха для решения ряда практических задач. Исследование компонентов запаха позволяет:

- различать три категории существующих пищевых ароматизаторов - природные, идентичные природным и имитирующие природные;
- осуществлять стандартизацию и проводить контроль качества специй, пряностей, эссенций и природных экстрактов;
- определять сроки хранения и оптимальные сроки реализации пищевых продуктов, как свежих, так консервированных и замороженных;

- стандартизировать органолептические показатели качества натуральных, традиционных и новых форм пищевых продуктов;
- определять состав компонентов запаха натуральных продуктов и использовать данные для поиска модельных реакций, продуцирующих пищевые запахи;
- оптимизировать процессы получения пищевых ароматизаторов на основе модельных реакций.

Основные ингредиенты пищи представляют собой нелетучие соединения без запаха и вкуса. Это белки, жиры и углеводы. Накопленные данные по исследованию запаха позволяют, с нашей точки зрения, рассматривать летучие компоненты, как результат большого числа реакций, характеризующихся малой степенью превращения. Предшественниками многих из них являются продукты расщепления полимерных и высокомолекулярных веществ - основных составляющих пищи. Конечные продукты одних реакций могут служить исходными для других превращений. При этом не исключено образование промежуточных соединений, среди которых могут быть катализаторы и ингибиторы целой серии реакций. В пищевом продукте может быть несколько сотен различного вида превращений, поставляющих летучие вещества. Они не могут быть полностью независимыми, между ними должна существовать своеобразная согласованность. Именно термодинамически неравновесная в целом система согласованных реакций продуцирует смесь летучих веществ, формирующих запах. Пока состав и количественное соотношение компонентов такой смеси способны изменяться в достаточно ограниченных пределах, это не влияет существенно на качество запаха. В случае незначительного нарушения системы состав летучих компонентов способен к самовосстановлению в определенных пределах, поскольку в исходном образце есть предшественники, и система согласованных реакций не претерпела необратимых изменений. Запах отражает некую "стабильность" происходящих химических, биохимических, ферментативных процессов превращения основных составляющих пищевого продукта. В силу этого, состав летучих компонентов может служить критерием "гармоничности" процессов, протекающих в доброкачественном продукте. Процессы порчи продукта под влиянием внешних воздействий и микробиологической зараженности влияют на систему согласованных превращений, нарушают ее стабильность. Выведение системы согласованных реакций за пределы, позволяющие восстановить равновесие, приводит к необратимым результатам, накоплению отдельных компонентов, появлению новых, что сказыв-

вается на изменении характера запаха и информирует нас об изменении качества продукта, его пищевой ценности.

Такой подход позволяет рассматривать состав летучих компонентов как ценный источник информации о процессах, происходящих не только в готовых продуктах, но и на стадиях их приготовления. Эту информацию можно использовать для осуществления контроля глубины процессов на отдельных стадиях получения традиционных пищевых продуктов промышленными способами для обеспечения высокого качества готового продукта.

В настоящей работе основное внимание будет уделено исследованиям, которые открывают новые возможности практического использования результатов анализа компонентов запаха. Ранее нами было высказано предположение, что органические основания в запахе, предшественниками которых являются продукты превращений белковых молекул должны изменяться в зависимости от глубины этих превращений / 3 /.

Впервые летучие азотсодержащие основания, выделяемые пищевыми микроорганизмами, изменение их состава от фазы развития исследовали на примере бактерии *Strept. lactis-670₆* / 5,6 /. Газохроматографически было установлено, что развитие культуры молочнокислых бактерий сопровождается выделением большого числа летучих аминов, концентрация которых становится максимальной в логарифмической фазе. Это исследование имело принципиальное значение, т.к. впервые в 1969 г. было показано, что состав летучих аминов изменяется в процессе роста культуры, т.е. на стадиях развития живого организма. Был высказан ряд предположений.

1. Амины, в том числе вторичные и третичные, вероятно, способны синтезироваться в процессе роста микроорганизмов.
2. Состав летучих аминов может быть специфичен для каждого вида микроорганизмов и служить таксономическим признаком.
3. Хроматографический профиль аминов, как продуктов метаболизма, может быть использован для определения стадии развития микроорганизмов и оценки их продуктивности.

Идеи оказались плодотворными. За последние годы появилось много данных, которые подтвердили высказанные предположения. Выполнено большое число исследований по патогенным бактериям. Показано, что летучие амины являются метаболитами бактерий и могут служить их хемотаксономическим признаком / 7-13 /.

За этот период проведен ряд исследований на чистых культурах молочнокислых бактерий, применяемых в пищевой про-

мышленности / I4-I6 /.

Изучались молочнокислые бактерии *Str. lactis* 127, *Str. acetoinicus* 28943, *Lbc. acidophilus* / 16 /, используемые в промышленности и *Str. lactis* шт. МГУ-продуцент пищевого антибиотика низина / I4 /. Летучие амины определяли в начальной стадии, логфазе, стационарной фазе и на стадии гибели. Идентифицировано, в зависимости от культуры, от ЗI до 44 органических азотсодержащих оснований, принадлежащих к разным группам аминов. Хроматографические профили 8 штаммов молочнокислых бактерий, используемых в сыроделии, определены в работе / I7 /. На рис. I в качестве примера даны хроматограммы летучих аминов на различных стадиях развития штамма *Str. lactis* -МГУ / I4 /. Отчетливо прослеживается увеличение количества аминов-продуктов метаболизма (пики № 7, I0, I6, 22 и 25) в процессе роста вплоть до стационарной фазы развития. Оказалось, что на стадии гибели хроматографический профиль аминов также изменяется. Характер изменения специфичен для каждой культуры / I4-I7 /. Штамм *Str. lactis* -продуцент низина в стадии максимальной продуктивности выделяет наибольшее количество *N* -метилпирролидина, что хорошо видно из сопоставления данных в таблице I. В этом случае по количеству *N* -метилпирролидина можно определять стадию максимальной продуктивности штамма *Str. lactis* -МГУ, которая совпадает со стадией максимального накопления биомассы (см. табл. I). Обнаруженная зависимость изменения состава аминов от продуктивности бактерий в процессе культивирования может быть использована для контроля производства низина. Величина пика *N* -метилпирролидина может служить косвенным индикатором накопления низина / I4 /.

Хроматографические профили летучих аминов оказались полезными и для контроля отдельных стадий технологических процессов производства различных продуктов, включающих ферментацию.

В виноделии исследовались ферментативные процессы промышленного производства некоторых виноградных вин. Изучались процессы хересования двух видов виноматериалов, заспиртованных до I5-I6 об. % и пленкованных расами аэробных хересных дрожжей В-4I и 96-K / I8 /.

В летучих компонентах хересных виноматериалов идентифицировано 85 аминов, из них 46 соединений впервые обнаружено в виноградных винах. В работе / I8 / сделан вывод о том, что состав летучих органических оснований может слу-

Таблица 1

Изменение количества низина, продуцируемого бактериями *Str. lactis* шт.МГУ в процессе развития и корреляция продуктивности с накоплением N-метилпирролидина

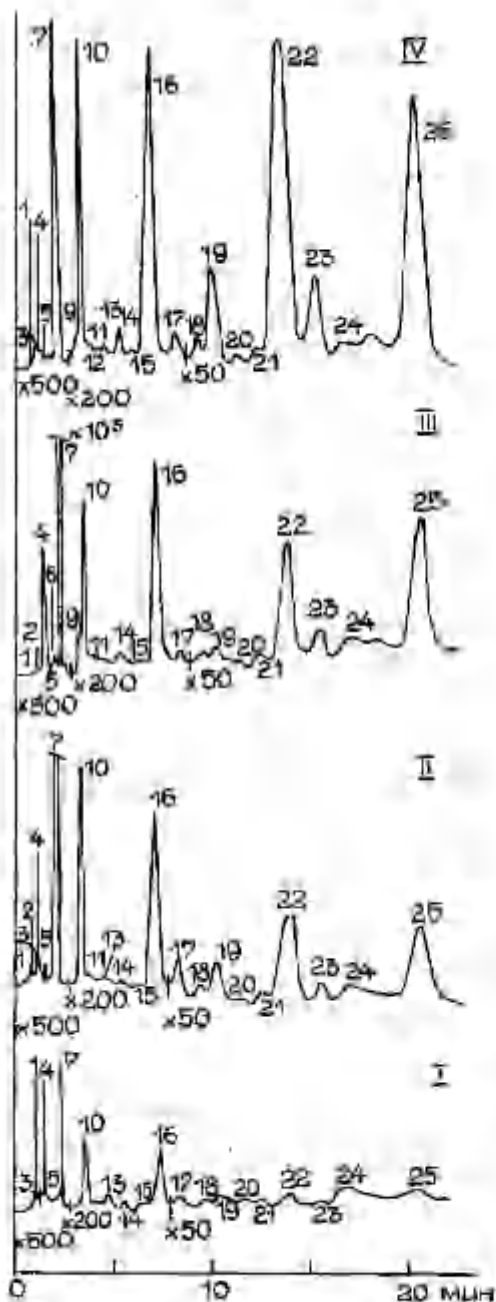
Измеряемые параметры	Фазы развития					
	Логфаза Часов				Стацио- нарная фаза 24 часа	Фаза от- мирания 10 суток
	0	6	9	13		
Биомасса (мг/л)	60	160	720	1330	1250	1100
Низин (МЕ/мл)	-	-	1850	3300	2600	2200
N-метил- пирролидин- индикатор продуктив- ности (отн.%)	23,2 \pm 2	24,7 \pm 4	38,5 \pm 2	48,5 \pm 5	17,1 \pm 2	5,2 \pm 2

Таблица 2

Количественные соотношения (% отн.) некоторых летучих органических оснований густой опары, теста и готового пшеничного хлеба на колонке с апиэзон Л при 100°C

Амин	Опара	Тесто	Хлеб	
	в конце брожения	в конце брожения	мякиш	корка
Метил-, этил-, диметил-, триметил-, метилэтил-	48,5	30,1	24,7	21,5
Пропилциклопентил-, триметилпиразин	1,5	1,0	0,9	5,1
2,3-диметилпиразин	1,4	0,4	4,3	9,6
Диметилизопентил-, этилбутил-	6,2	2,4	-	-
Метилпентил-, N-этилпиррол-пропил- втор-бутил-	6,0	6,0	-	-
Диэтил втор-бутил-, ди- фтор-бутил-, метил-втор- гептил-	2,6	0,6	-	-
Метил-втор-бутил-, диме- тилциклогексил-, диметил- гептил-	1,4	11,6	-	-
Этилизопентил-, α -пиколин	-	-	5,0	14,9
Пирролидин, изоопентил-, диизобутил-	-	-	22,6	1,8

Рис. I.
Хроматограммы
летучих аминов
Str.lactis-МГУ
произдента ни-
зина через 6
(I), 9 (II),
13 (III) и 24
(IV) часа куль-
тивирования. Колонка ПЭГ-1000/
 Na_3PO_4 , темпе-
ратура анализа
 100°C / 14 /.



жить характеристикой расы дрожжей, а также быть своеобразным тестом глубины протекания процессов хересования и формирования органолептических качеств вина.

В отличие от хересования, процесс шампанизации виноматериала осуществляется в результате ферментации в анаэробных условиях. Сопоставление результатов изучения качественного и количественного состава летучих азотсодержащих оснований в процессе непрерывной шампанизации виноматериала культурой дрожжей *Saccharomyces vini* в производственных условиях позволило впервые обнаружить в шампанском более 60 аминов и расширило наши представления о формировании вкуса и аромата вина / 19 /.

Результаты этих работ позволили сделать вывод о том, что качественный и количественный состав летучих азотсодержащих оснований служить своеобразным тестом глубины прохождения процесса шампанизации и хересования в производственных условиях. Полученные данные позволяют связать наличие и характер изменения азотсодержащих оснований с направленностью технологического процесса и открывают возможность его контроля для получения высококачественных продуктов виноделия.

В хлебопечении проведены исследования по изучению состава летучих органических оснований в процессе приготовления пшеничного хлеба / 20,21 /.

Следует отметить, что ранее газохроматографически изучались летучие карбонильные соединения и изменение их состава в процессе приготовления пшеничного хлеба, но четкой связи со стадиями его получения обнаружено не было / 20,21 /. Исследование летучих аминов показало, что этот класс соединений играет важную роль в формировании запаха хлеба / 21-25 /. Авторы, исходя из представлений о том, что органические основания могут служить своеобразным индикатором глубины протекания биохимических и микробиологических процессов, исследовали газохроматографически состав летучих органических оснований и его изменение в процессе приготовления пшеничного хлеба традиционным опарным способом. Определяли амины на следующих стадиях: после замеса опары, после ее созревания, приготовления теста, после его брожения, после расстойки теста и после выпечки хлеба / 25 /. Количественное соотношение аминов изменяется существенно на всех стадиях и, особенно, тестоведения (см.табл.2). В целом, на всех стадиях процесса получения хлеба газохроматографически об-

наружено около 100 органических оснований, из них идентифицировано 56 и условно 43.

Опираясь на представления о том, что хроматографические профили аминов несут информацию о процессах, происходящих при хлебопечении, полученные хроматограммы на стадиях производства пшеничного хлеба традиционным способом были использованы в качестве стандартных, а образцы хлеба – в качестве контрольных, при разработке нового сокращенного технологического процесса получения пшеничного хлеба на дрожевом сыпучем полуфабрикате / 24,25 /.

В заключение хотелось бы отметить, что накопленные данные свидетельствуют о перспективности исследования состава летучих аминов в производстве пищевых продуктов, включающих ферментацию. Использование хроматографических профилей аминов для контроля традиционных и целенаправленного поиска новых технологических процессов позволяет обеспечить высокие органолептические свойства конечных пищевых продуктов. Термодинамический подход к исследованию компонентов запаха структурированных пищевых продуктов, как к термодинамически неравновесной системе множества согласованных реакций, продуцирующих летучие вещества, является перспективным.

Хроматографические профили летучих аминов пищевых продуктов позволяют также получить ценную информацию о составе аминов – предшественников канцерогенных *N*-нитрозосоединений.

Литература

1. Kolb В. Applied Headspace Gas Chromatography. L.:Heiden, 1980, p.186.
2. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия, 1982, с.279.
3. Головня Р.В. Прикладная хроматография. М.: Наука, 1984, с. 253.
4. Golovnya R.V. Talanta, 1987, vol.34, N 1, p.51.
5. Головня Р.В., Журавлева И.Л., Харатян С.Г. Летучие биологически активные соединения биогенного происхождения. М.: МГУ, 1971, с.84.
6. Golovnya R.V., Zhuravleva I.L., Kharatyan S.G. - J.Chromatog., 1969, vol.44, p.262.
7. Brooks J.B., Moore W.E. Can. J.Microbiol., 1969, vol.15, p.1433.
8. Thacker L., Brooks J.B. Infect.Immun., 1974, vol.9, p.6648.

9. Dunn S.R., Simenhoff M.L., Wesson L.G. Anal.Chem., 1976, vol.48, p.41.
10. Larsson L., Mårdh P.A., Odham G. Acta Pathol. Microbiol. Scand., 86B, 1978, p.207.
11. Brooks J.B., Kellogg D.S., Shepherd Jr.M.E., Alley C.C., J.Clin.Microbiol., 1980, vol.11, p.52.
12. Davis T.Y., Hayward N.J. J.Chromatog., 1984, vol.307, p.11.
13. Brondz, Olsen J. J.Chromatog., 1986, vol.379, p.367.
14. Головня Р.В., Журавлева И.Л., Теренина М.Б., Полин А.Н., Грушина В.А. Биотехнология, 1985, № 5, с.51.
15. Головня Р.В., Журавлева И.Л., Теренина М.Б. Прикл. биохимия и микробиол., 1986, т.22, № 2, с.217.
16. Теренина М.Б., Головня Р.В., Журавлева И.Л. Биотехнология, 1986, № 1, с.35.
17. Морина Г.В., Уманский М.С. Прикл. биохимия и микробиол., 1987, т.27, № 2, с.275.
18. Кижковский З.Н., Паламарчук Л.Ф., Головня Р.В., Журавлева И.Л. Прикл. биохимия и микробиол., 1980, т.16, №3, с.446.
19. Володарская Н.С., Паламарчук Л.Ф., Кижковский З.Н., Журавлева И.Л., Теренина М.Б. Тез.докл. У Всесоюзной конф. по Аналит. химии орг. соединений., Москва, 1986, с.66.
20. Rothe M. Hadbuch der Aromaforschung. Aroma von Brot. Berlin: Akademie-Verlag, 1974, S.104.
21. Golovnya R.V., Enikeeva N.G., Zhuravleva I.L., Zjuzko A.S. Nahrung, 1974, v.18, N 2, p.143.
22. Зюзько А.С., Еникеева Н.Г., Журавлева И.Л., Головня Р.В. Изв. ВУЗОВ, пищевая технология, 1973, № 3, с.161.
23. Зюзько А.С., Еникеева Н.Г., Головня Р.В., Журавлева И.Л., Прикл. биохимия и микробиол., 1974, т.10, № 3, с.443.
24. Кичаева Т.Г., Еникеева Н.Г., Пучкова Л.И., Головня Р.В., Журавлева И.Л., Теренина М.Б. Изв. ВУЗОВ, пищевая технология, 1984, № 4, с.101.
25. Кичаева Т.Г., Еникеева Н.Г., Журавлева И.Л., Головня Р.В., Пучкова Л.И. Прикл. биохимия и микробиол., 1987, т.23, № 3, с.418.

THERMODYNAMIC APPROACH TO THE INVESTIGATION OF FOOD
PRODUCTS FLAVOUR

R.Golovnya

S u m m a r y

The approach considering the flavour concentrations as thermodynamically non-equilibrium systems is described. The composition of volatile amines is discussed as a valuable source of information on microbiological fermentation because amine's precursors are the products of protein proteolytic transformations. The results of a number of studies of volatile amines of pure microbiological cultures used in food industry are given. The findings show that GC-profile of amines may serve as a chemotaxonomic marker of microbiological cultures and may be recommended in control of fermentation processes in food production.

ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В АНАЛИЗЕ
 ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ И ОБЪЕКТОВ БИОЛОГИЧЕСКОГО
 ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Б.А.Руденко

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических
 и натуральных душистых веществ г.Москва

Капиллярные колонки из металла, стекла или кварца с эффективностью 50-100 тыс. теор. тарелок могут оказать неопенимую помощь в решении задач анализа многокомпонентных смесей, связанных с проблемами оценки качества технологических продуктов, в том числе фармпрепаратов, проведением медико-биологических и санитарно-химических исследований, изучением загрязнений окружающей среды.

Применение газовой хроматографии для анализа многокомпонентных смесей, часто встречающихся при оценке качества технологических продуктов, при изучении состава фармацевтических препаратов и объектов биологического происхождения требует эффективности разделения порядка 50-100 тысяч теоретических тарелок / 1 /. В настоящее время наиболее распространенным способом достижения такой эффективности является использование полых капиллярных хроматографических колонок длиной от 10 до 150-200 м и диаметром 0,1-1мм. Такие колонки могут быть изготовлены из различных металлов, полимерных материалов, стекла или плавленого кварца.

Отсутствие заполнения в таких колонках определяет их малое сопротивление потоку газа-носителя. Поэтому даже при длине 100 м и более перепад входного и выходного давлений не превышает 0,1-0,5 МПа.

С помощью таких колонок можно достигать очень высокую эффективность разделения до нескольких сотен тысяч и даже до миллиона т.т., что дает возможность разделять близкие по строению и свойствам изомеры, вещества с разным изотопным составом, проводить анализ смесей, содержащих десятки и сотни компонентов / 6 /.

Как известно, в газовой хроматографии достигаемое в колонке разделение двух веществ характеризуется степенью разделения:

$$R = R_{in} \cdot \sqrt{n} / 4, \quad (1)$$

где: R - степень разделения, равная отношению расстояния между максимумами пиков на хроматограмме, к средней ширине пика;

R_{in} - внутренняя степень разделения, равная отношению разницы объемов удерживания двух веществ к среднему значению их объемов удерживания;

n - эффективность применяемой колонки, выраженная числом теоретических тарелок.

Величина R_{in} не связана с эффективностью колонки, но целиком определяется природой неподвижной фазы (т.е. её селективностью) и разделяемых веществ. Из соотношения (I) следует, что достаточно большое число теоретических тарелок может обеспечить достаточную степень разделения R даже при очень малой селективности применяемой жидкой фазы, определяющей значение R_{in} .

Возможности капиллярной хроматографии разделять близкие по свойствам вещества и многокомпонентные смеси в настоящее время достаточно широко известны и оценены весьма высоко. Тем не менее, ниже будут приведены некоторые примеры разделения достаточно сложных объектов, иллюстрирующих современные возможности этого метода.

Типичным примером из области синтетической органической химии является разделение всех изомеров метилциклогексанола, достигнутое на медной капиллярной колонке длиной 150 м с эффективностью более 100 тыс. т.т. (рис. 1) / 3 /.

В настоящее время часто предпочитают использовать преимущественно стеклянные и кварцевые капиллярные колонки. Однако при использовании аналитического метода непосредственно в анализе продуктов химических производств и в повседневном санитарно-химическом контроле применение металлических капиллярных колонок имеет определенные преимущества. Металлические колонки из медных сплавов или из нержавеющей стали обычно имеют меньшую эффективность, чем стеклянные или кварцевые колонки (до 1000-1200 теор. тар. на 1 м длины). Это связано с их весьма неоднородной внутренней поверхностью, определяемой техникой их изготовления путем протяжки через постепенно уменьшающиеся фильтры.

Однако тщательное изучение процесса приготовления металлических капиллярных колонок, выполненное в работах /3-5 /, позволило выявить способы предварительной подготовки металлических капилляров и нанесения жидкой фазы, которые позволяют с высокой воспроизводимостью получать достаточно

эффективные колонки как обычного типа (со стенками, покрытыми плёнкой неподвижной фазы), так и со слоем твёрдого носителя на стенках.

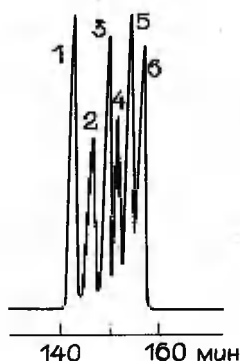


Рис. 1. Хроматограмма смесей изомерных метилциклогексанолов на медной капиллярной колонке размером 0,25мм x 180 м с диоктилсебацнатом, при 140°C и входном давлении 0,12 МПа, эффективность разделения 120тыс. теор.тар.: 1 - цис-1,2; 2 - транс-1,2; 3 - цис-1,4; 4 - транс-1,3; 5 - цис-1,3; 6 - транс-1,4.

С использованием таких колонок были осуществлены анализы хлорсодержащих загрязнений в питьевой воде после её очистки хлорированием (рис. 2) / 5 /, а также сложных по своему составу природных эфирных масел (рис. 3) / 3 /.

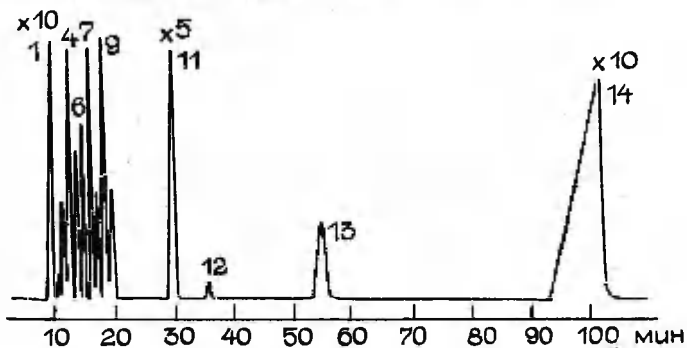


Рис. 3. Хроматограмма эфирного масла фенхеля на медной капиллярной колонке размером 0,25 мм x 50 м с полипропиленгликолем при 120°C и входном давлении 0,14 МПа. Эффективность разделения 40000 теор.тар.

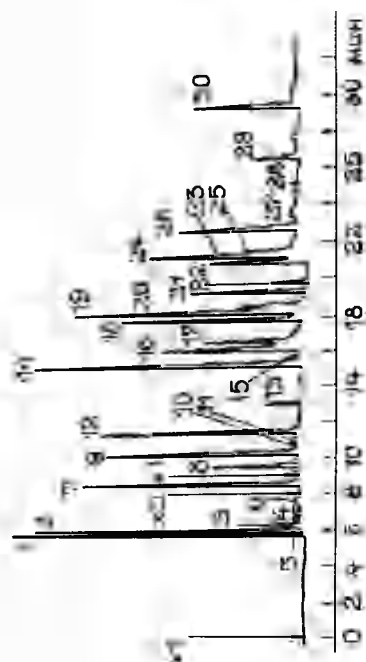


Рис. 2. Хроматограмма в лучах ультрафиолета (детекторная лампа вольфрамовая), полученная при анализе смеси веществ, содержащих в своем составе следующие соединения: 1 - бензол; 2 - толуол; 3 - ксилол; 4 - метилбензол; 5 - этилбензол; 6 - стирол; 7 - винилбензол; 8 - дивинилбензол; 9 - пинен; 10 - лимонен; 11 - цитронеллол; 12 - цитронеллол; 13 - цитронеллол; 14 - цитронеллол; 15 - цитронеллол; 16 - цитронеллол; 17 - цитронеллол; 18 - цитронеллол; 19 - цитронеллол; 20 - цитронеллол; 21 - цитронеллол; 22 - цитронеллол; 23 - цитронеллол.

- 3 - ацетон; 4 - пентан; 5 - гексан; 6 - гептан; 7 - октан; 8 - н-декан; 9 - изобутан; 10 - метилпропан; 11 - метилэтан; 12 - диэтан; 13 - бензол; 14 - метилбензол; 15 - диэтан; 16 - п-тетралин; 17 - метилпропан; 18 - метилпропан; 19 - бензол; 20 - бензол; 21 - метилпропан; 22 - метилпропан; 23 - метилпропан.

Приведенный пример показывает, что при анализе загрязнений природной среды приходится сталкиваться с исключительно сложными аналитическими задачами. Это иллюстрируют и хроматограммы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), присутствующих в выхлопных газах автомобильных двигателей (рис. 4).

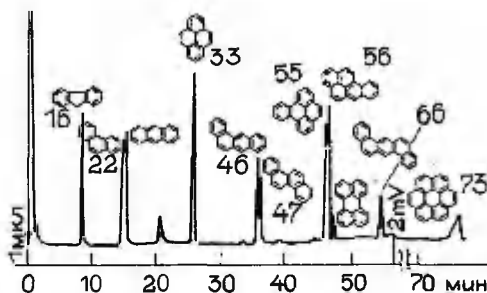


Рис. 4. Хроматограмма стандартной смеси полициклических ароматических углеводородов, присутствующих в выхлопных газах автомобильных двигателей, полученная на капиллярной колонке размером 0,25 мм x 10 м из плавленого кварца с полисилоксаном OV-17, при давлении на входе 0,08 МПа и программировании температуры от 115 до 270°C со скоростью 3 град/мин. Газ-носитель — водород.

Хотя с помощью капиллярной хроматографии достигается полное разделение основных ПАУ на хроматограмме смеси стандартных соединений, далеко не полностью разделяются компоненты фракции выхлопных газов, содержащих многие десятки соединений, даже при эффективности колонки 70–80 тыс.т.т. / 6 /. В идентификации компонентов столь сложных смесей ПАУ оказывают помощь корреляции между структурными индексами связанности молекул ПАУ и их индексами удерживания / 7 /.

Весьма сложные задачи разделения возникают также при решении проблем фармацевтической химии, физиологии человека, клинической медицины. Так например, с помощью стеклянных капиллярных колонок удалось осуществить разделение ряда новых физиологически активных соединений ряда адмантана (рис. 5) / 8 /.

Наиболее трудные аналитические задачи, решаемые в настоящее время с помощью капиллярных колонок, связаны с анализом объектов биологического происхождения, таких как жирные кислоты плазмы крови (рис. 6) / 9 / или летучие компонен-

ты биологических жидкостей / 10 /.

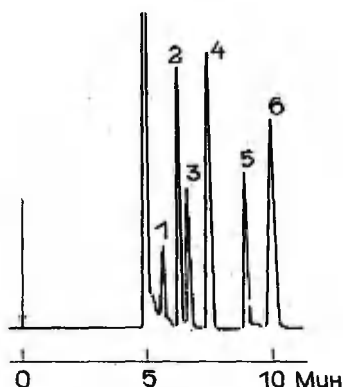


Рис. 5. Хроматограмма производных адамантана на стеклянной капиллярной колонке размером 0,3 мм x 50 м с полисилоксаном OV-101 при 200°C и скорости газа-носителя 2 мл/мин: 1 - адамантан; 2 - I-оксидамантан; 3 - 2-оксидамантан; 4 - I-ацетоксиадамантан; 5 - I-ацетокси-4-кетoadамантан; 6 - I-карбоксиметил-4-кетoadамантан.

Важность получения детальной информации о составе таких объектов определяется тем, что изменение их состава сопряжено с такими серьезными заболеваниями как ишемическая болезнь сердца, ожирение, сахарный диабет, различные интоксикации химической этиологии и др.

Определение содержания летучих компонентов на уровне 10^{-6} - 10^{-8} г/л в последней работе осуществлено с использованием техники динамической газовой экстракции сорбционного концентрирования, разработанной нами ранее / II /. С использованием аналогичной техники осуществляется определение микропримесей летучих токсических примесей, содержащихся в полимерных материалах (герметиках), применяемых в жилищном и гражданском строительстве.

Приведенные примеры наглядно показывают весьма широкие возможности использования капиллярной хроматографии для решения разнообразных сложных аналитических задач, в том числе возникающих в области медико-биологических исследований.

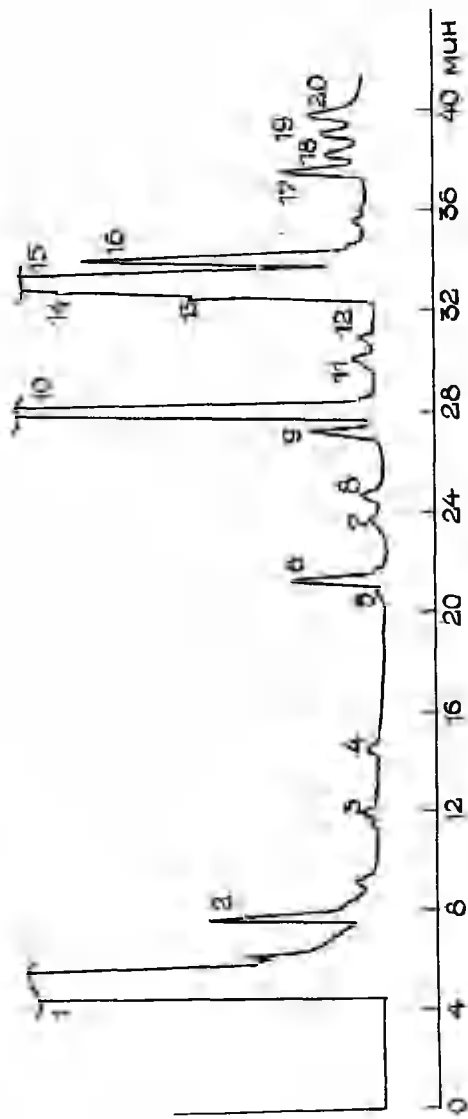


Рис. 5. Хроматограмма смеси металлов адсорбированная на активированном угле. Степень загрузки 0,25 мг и 50 м с паромолоном DV-101. Программирование температуры 120-260°C со скоростью 4 град/мин, давление газа-носителя при давлении 0,15 МПа.

Обозначение пиков:

I - растворитель; 2 - 10:0; 3 - 14:1; 4 - 14:0; 5 - 14:1; 6 - 14:0; 7 - 14:0; 8 - 15:0; 9 - 16:1; 10 - 16:0;
 II - 17:0; 12 - 16:0 (OH); 13 - 16:3; 14 - 15:3; 15 - 16:1; 16 - 16:0; 17 - 20:4; 18 - 20:3;
 19 - 20:2 + 20:1; 20 - 20:0.

Литература

1. Руденко Б.А. Капиллярная хроматография. - М.: Наука, 1978, с.215.
2. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии. - М.: Мир, 1987, с.222.
3. Пауков В.Н., Руденко Б.А., Кучеров В.Ф. Анализ эфирных масел с применением капиллярной хроматографии. - Известия АН СССР, Сер.хим., 1968, № 1, с. 15-19.
4. Хромченко Я.Л., Руденко Б.А. Капиллярные колонки со стенками, покрытыми новыми силикатными носителями. - Ж.аналит. химии, 1982, т.37, № 1, с.99-105.
5. Хромченко Я.Л., Руденко Б.А. Определение летучих органических соединений в питьевых и природных водах методом капиллярной газовой хроматографии. - Ж.аналит.химии, 1982, т.37, № 5, с. 924-931.
6. Булычева З.Ю., Руденко Б.А., Кутенев В.Ф., Топунов В.Н. Капиллярная хроматография полициклических ароматических углеводородов на стеклянных и кварцевых колонках. - Ж.аналит.химии, 1985, т.40, № 2, с.330-335.
7. Булычева З.Ю., Руденко Б.А., Дылевская Л.В. Взаимосвязь газохроматографических индексов удерживания и параметров связанности для полициклических хроматографических углеводородов. - Ж.аналит.химии, 1984, т.39, № 2, с.344-348.
8. Суслов И.А., Руденко Б.А., Арзамасцев А.П. Капиллярная хроматография производных адамантана. - Ж.аналит.химии, 1988, т.43, № 2, с.328-332.
9. Зорин А.Е., Руденко Б.А., Джабаров Д.Н., Кулебакина В.В., Помазонов В.В. Газохроматографическое определение высших жирных кислот плазмы крови на стеклянных капиллярных колонках. - Ж.аналит.химии, 1986, т.41, № 4, с.713-716.
10. Инглик Т.Н., Руденко Б.А. Газохроматографический анализ летучих компонентов биологических жидкостей. - Ж.аналит. химии, 1988, т.43, № 6, с. 1100-1104.
11. Руденко Б.А., Руденко Г.И., Мальцев В.В. Работа сорбционного концентратора при анализе загрязнений атмосферы. - В сб.: Современные методы санитарно-гигиенических исследований и применение их в практике санитарного контроля. - Тарту, Тартуский государственный университет, 1978, с.134-139.

THE APPLICATION OF OPEN TUBULAR COLUMN IN THE ANALYSIS
OF PHARMACEUTICAL PREPARATIONS AND OBJECTS OF BIOLOGICAL
ORIGIN

B. Rudenko

S u m m a r y

Open tubular column of metals, glass and fused silica with separating power up to 50-100 thousands of theoretical plates can be extremely useful in solving the problems of multicomponent mixture analysis, connected with the quality estimation of technology products including pharmaceutical, medical, biological, sanitary investigations and environmental pollution research.

НОВЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Л.И.Панина, К.И.Сакодинский, И.П.Юдина

Научно-исследовательский институт химических реактивов
и особо чистых химических веществ, г.Москва

Дано описание некоторых новых хроматографических материалов — пористых полимерных сорбентов и неподвижных фаз на основе силоксанов. Отмечены их селективные свойства к определенным классам соединений, применения для анализа газов и высококипящих соединений. Показана возможность использования их в санитарном контроле загрязненного воздуха и сточных вод.

В решении экологических задач и задач санитарного контроля важная роль принадлежит полимерным сорбентам и неподвижным фазам, которые прочно вошли в практику аналитической хроматографии. Они обеспечивают хорошую воспроизводимость и высокую чувствительность анализа.

Достаточно высокая термостойкость полимерных сорбентов и силоксановых неподвижных фаз позволяют использовать их в комплексе с высокочувствительными детекторами, необходимыми для определения низких концентраций органических соединений.

В области изучения пористых полимерных сорбентов основное внимание в последнее время было направлено на создание сорбентов повышенной селективности /1/.

В этом отношении большой интерес вызвало исследование газохроматографических свойств ионообменных смол макропористой структуры в различных ионных формах. Обладая развитой удельной поверхностью и большим объемом пор, обеспечивающими доступность функциональных групп при газохроматографическом разделении, эти сорбенты, содержащие катионы H^+ или металлов, способные к проявлению донорно-акцепторных межмолекулярных взаимодействий с молекулами сорбатов, проявляют высокоселективные свойства к отдельным соединениям или классам соединений в условиях газовой хроматографии. Их применение для газохроматографического анализа является перспективным, т.к. позволяет оптимизировать порядок удерживания компонентов при решении определенных задач охраны среды.

Так макропористые сульфокатиониты в H^+ -форме селективны к ароматическим соединениям (таблица I.). Удерживание ароматических углеводородов на них более чем в 7 раз превы-

Таблица I

Относительные времена удельного сжигания в н-пентану на микропористых сульфатокониятах.
Температура колонны 150°C.

Сорбент	КУ-23 в формах				Сульфированный полисорб-1 в металлических формах						
	H ⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺			
Вода	51,3	538,4	155,0	417,0	430,5	552,3	348,5	823,0			
Метанол	-	489,5	162,4	242,0	279,3	405,7	178,5	735,0			
Ацетон	66,3	19,9	15,7	257,0	134,3	31,7	9,5	170,5			
Ацетонитрил	26,0	158,4	99,4	277,0	219,3	199,0	248,5	270,5			
Диэтиловый эфир	27,0	5,0	6,8	9,0	9,8	13,7	7,9	9,5			
Хлористый метилен	6,9	10,4	3,0	64,0	19,3	19,7	22,5	24,0			
Хлороформ	11,0	3,3	2,9	11,0	2,7	2,3	3,0	4,0			
Углерод четыреххлористый	1,5	2,3	1,7	3,0	1,3	1,5	2,4	3,0			
Циклогексан	1,3	1,7	1,6	5,0	1,5	1,6	1,7	1,5			
Циклогексен	2,0	1,9	2,2	8,0	2,3	2,4	30,6	2,5			
Бензол	15,0	3,0	3,4	10,0	5,4	3,3	6,4	4,5			
Толуол	20,7	5,1	7,1	16,0	5,9	5,9	14,0	7,0			

шает удерживание олефинов и более чем в 15 раз – парафинов, удерживание кетонов на этих сорбентах более чем в 2 раза больше удерживания простых эфиров.

Сульфокатиониты в K^+ - и Ca^{2+} -формах высокоселективны к спиртам, нитрилам и кетонам, а сульфокатиониты в форме переходных металлов – Co , Cu , Ni , Zn , Fe – формах – к кислотам, аминам, спиртам, нитрилам и кетонам. Все указанные катиониты характеризует очень высокая селективность к воде. Причем на катионитах в Co , Zn , Ni – формах она на порядке выше, чем на сульфокатионитах в H -форме. Высокое удерживание на указанных сорбентах воды и полярных соединений и сравнительно малое удерживание парафиновых, полиядерных галогенсодержащих углеводородов позволяет использовать эти сорбенты для определения указанных неполярных или слабополярных соединений в сточных водах.

По избирательной способности и очень высокому значению удерживания полярных соединений макропористые сульфокатиониты отнесены к высокоселективным сорбентам. Газохроматографические свойства этих сорбентов существенно зависят от природы и валентности иона металла ионогенной группы. Замена одного катиона на другой в катионите приводит к изменениям характеристик удерживания сорбатов и последовательности их элюирования, к появлению особенностей удерживания соединений на этих сорбентах.

В этом отношении интересен сульфокатионит в Cu – форме, проявляющий высокоселективные свойства к олефиновым соединениям /2/. Эти свойства связаны со способностью ионов Cu катионита образовывать в результате донорно-акцепторного взаимодействия прочные комплексные соединения с олефинами (π -комплексы) и менее прочные с ароматическими углеводородами. Это обуславливает следующий порядок элюирования углеводородов: парафины, ароматические углеводороды и олефины с равным числом атомов углерода в молекуле. При этом молекулы олефинов разветвленной структуры или олефины, содержащие заместители при двойной связи имеют меньшее удерживание, чем линейные молекулы.

Используя сульфокатионит в Cu – форме впервые удалось провести анализ воздуха и оксидов азота и углерода со следующим порядком элюирования газов: воздух, NO_2 , CO_2 , NO , CO и вода / 2 /.

Благодаря сильному донорно-акцепторному взаимодействию NO с сорбентом – появляется на хроматограмме после NO_2 ,

CO_2 и углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_6$. Это позволяет определять примеси указанных газов в NO , а также проводить анализ систем, содержащих углеводороды и NO , например в выхлопных газах.

Макропористый сульфокатионит в К-форме полезен для анализа серосодержащих газов в воздухе при повышенных температурах. Так при температуре 100°C времена удерживания газов составляют: воздух - 0,7 мин., CO_2 - 1,3, COS - 2,3, H_2S - 3,4 и SO_2 - 35 мин. Указанные газы элюируют на данном сорбенте перед H_2O (индекс её удерживания 1500) в отличие от полисорба-1. Это делает возможным определять серосодержащие соединения во влажных газах и сточных водах, а также проводить концентрирование SO_2 из газовых сред.

Важно отметить, что порядок элюирования многих соединений на сульфокатионитах отличается от элюирования на других известных сорбентах и неподвижных фазах, что облегчает идентификацию и анализ примесей органических соединений в водных и органических средах.

Представленные результаты свидетельствуют, что сульфокатиониты макропористой структуры существенно расширяют границы газохроматографического разделения.

В области изучения полимерных неподвижных фаз следует отметить новый класс полимеров для использования в газовой хроматографии.

Ранее /3/ нами сообщалось о возможностях применения высокотемпературных неподвижных фаз на основе отечественного силикоксанового каучука для анализа как остатков пестицидов, так и различных органических примесей, находящихся в воздухе или водных средах.

Исследование физико-химических свойств этих полимеров показало, что на их основе можно создать селективные неподвижные фазы, обладающие высокой термической стойкостью и селективностью и вследствие этого пригодные для разделения высококипящих органических и кремнийорганических веществ.

Циклолинейные силиксаны (ЦЛС) - новые материалы, не использованные ранее в качестве неподвижных фаз. ЦЛС представляют собой цикл, содержащий C_6H_5 -группы у атома кремния, который связан с линейной цепочкой полидиметилсилоксана (ПДС). ЦЛС аналогов по структуре не имеет. Основные хроматографические характеристики приведены в таблице 2.

Таблица 2

Хроматографические характеристики неподвижных фаз

№ п/п	Неподвижная фаза	Раствори- тель	ВТГ, °С	Константы Мак-Рейнольдса					
				X'	Y'	Z'	U'	S'	
1.	ПМС:	X, A, Г, Б	320						
	б ПМС-3			95	135	120	185	87	
	б ПМС-7			72	123	111	170	126	
	с ПМО-1,2			55	110	101	156	134	
	с ПМС-20			28	86	85	128	145	
2.	OV-3(10%ЭГ)	X, T	350	44	86	81	124	88	
3.	OV-7(20%ЭГ)	X, T	350	69	113	111	171	128	
4.	OV-11(30%ЭГ)	X, T	350	102	142	145	219	178	
5.	AE-550(25%ЭГ)	X	225	74	116	117	178	135	
6.	ДЭОК(27%ЭГ)	Г, T	400	106	160	164	151	184	
7.	SE-54(50%ЭГ)	X	300	33	72	66	99	67	
8.	Декорин(У; X):	X, MX, Б, T	400						
	5,6			65	110	120	160	168	
	2,8			79	126	190	184	262	
	2,0			102	170	151	211	239	

X-хлороформа, MX-метилхлорид, A-ацетон, Г-гексан, Б-бензол, T-толуол.

Значения констант Мак-Рейнольдса сильно зависят от содержания линейного ПДМС. Уменьшение содержания ПДМС приводит к увеличению полярности ЦЛС. Сравнение ЦЛС с неподвижными фазами на основе линейных силосанов с C_6H_5 -группами (SE-54, OV-7, ДС-550, ДФОК - содержание ФГ от 5 до 25%) показывает, что полярность ЦЛС перекрывает область полярностей сравниваемых полимеров. Это обусловило создание группы новых неподвижных фаз на основе ЦЛС. Из значений констант Мак-Рейнольдса и термостойкости ЦЛС очевидно, что они относятся к селективным термостойким полимерам, которые мы рекомендуем в качестве неподвижных фаз в газовой хроматографии / 4 /.

Очевидная специфичность ЦЛС к разделению ароматических соединений (X'), спиртов и аминов (Y', U', S'). На многочисленных примерах разделения показана область применения этой фазы. В частности, достигнуто хорошее разделение смеси трудноразделимых соединений (циклогексанол, циклогексиламин, фенол, анилин) при 100°C за 8 мин. на колонке с 20% ЦЛС на хроматоне N-Aw, 2 м x 2 мм, ПИД. Получены четкие симметричные пики, что свидетельствует о специфичности фазы к аминам и спиртам ароматического и нефтяного рядов. Гексан выходит перед циклогексаном, а соответствующие им спирты имеют тот же порядок элюирования. Спирты жирного ряда $C_{10}-C_{13}$ разделяются на ЦЛС без перевода их в ТМС-производные, наблюдается хорошее отделение n-спиртов от изоспиртов, пики - симметричны. Селективность фазы продемонстрирована на примере разделения технического изопропилдифенила, где достигнуто хорошее разделение изомеров бифенила.

Лестничные силосаны - также новые материалы, не использованные ранее в качестве неподвижных фаз. Выпускаются в СССР под торговой маркой - Лестосил (ЛС).

Лестосил - полимер на основе циклического силосанового тетрамера с C_6H_5 -группами у атома кремния (силсесквиоксан), связанного с линейной силосановой цепочкой через диметильные и метилфенильные группы. Основные хроматографические свойства ЛС приведены в таблице 2 и / 4 /.

Определены константы Мак-Рейнольдса при 120°C в зависимости от соотношения силсесквиоксана (Y) и линейной цепочки Полидиметилфенилсилосана - ПДМС - (X). Из значений констант следует, что полярность ЛС можно регулировать введением определенного количества силсесквиоксана, а также ПДМС, содержащего C_6H_5 -групп. Сравнение констант Мак-Рейнольдса НФ

на основе ЦДМС типа **OV** показало, что увеличение ФГ в линейной цепочке ЦДМС увеличивает полярность НФ. В отличие от линейных полимеров полярность ЛС с увеличением ФГ возрастает иначе, что объясняется его структурой. Из значений констант можно сделать заключение о преимуществах ЛС перед другими фазами: возможность проводить селективный анализ различных классов соединений, а главное — специфичность фазы к разделению ароматических (X') и полярных соединений. В хроматографии ЛС аналогов по структуре в качестве фазы не имеет. Исследование свойств ЛС проводили на газовом хроматографе с ПИД при различных изотермических режимах, а также в режиме программирования температуры. ЛС наносили на твердые носители (хромсорб, хроматон, цветохром) в количестве 5–20% (мас.) из раствора хлороформа.

Колонка — 2м x 3мм. Проведено разделение близкипящих соединений с одинаковым числом атомов углерода — C₆ (циклогексиламин, фенол, анилин, нитробензол) при 100°C на 10% ЛС на хроматоне **N-AW**. Хорошее отделение циклических аминов от ароматических (циклогексиламин от анилина), спиртов от аминов и нитросоединений от аминов и спиртов говорит о высокой специфичности фазы к этим соединениям, что позволяет рекомендовать ее для анализа технических продуктов, часто представляющих собой сложную смесь соединений различных классов / 5 /.

Из рассмотрения основных свойств и примеров разделения на ЛС можно сделать заключение о возможности высокотемпературного селективного анализа различных классов соединений. Особо следует отметить, что высокая селективность, разделительная способность и эффективность этой фазы удачно сочетаются с высокой термостойкостью, что дает возможность использовать эту фазу при исследовании высокотемпературных соединений, осуществляемом при программированном повышении температуры вплоть до 400°C без снижения чувствительности высокочувствительных детекторов. Обращает на себя внимание преимущества разделения на ЛС полярных соединений таких как высшие амины, спирты, жирные кислоты без перевода их в летучие производные. Показана возможность разделения и анализа хлор- и фосфорорганических пестицидов с 5% ЛС на хромсорбе **W** при 170–190°C на ЭЗД. Проведены исследования по использованию ЛС в капиллярной хроматографии, которые позволяют надеяться на получение высокоэффективных колонок с этой неподвижной фазой из стекла и кварца.

Представленные примеры разделения говорят о том, что рассмотренные хроматографические материалы расширяют границы санитарного контроля загрязненного воздуха и сточных вод.

Литература

1. Панина Л.И., Сакодынский К.И. Пористые полимерные сорбенты для газовой хроматографии. - Обзорная информация. Серия: Реактивы и особо чистые вещества. Москва.: НИИТЭХИМ, 1986, с. I-37.
2. Panina L.I., Terekhova G.P., Makarova S.B., Vlasovskaya O.N. Macroporous cation exchangers in gas chromatography. - J.Chromatogr., 1986, vol.364, p.447-454.
3. Юдина И.П., Пивоваров Г.А., Сакодынский К.И. Неподвижные фазы для анализа пестицидов. - В сб.: Газовая хроматография пестицидов. Таллин, 1972, с.83-88.
4. Юдина И.П., Сакодынский К.И. Силоксановые неподвижные фазы для газовой хроматографии, их свойства и применение. - Обзорная информация. Серия: Реактивы и особо чистые вещества. Москва.: НИИТЭХИМ, 1986, с.I-37.
5. Yudina I.P., Semina G.N., Sakodyskii K.I. High-temperature stationary phases based on ladder siloxane polymers. - J.Chromatogr., 1986, vol.365, p.19-25.

NEW MATERIALS FOR GAS CHROMATOGRAPHY

L.Panina, K.Sakodyskii, I.Yudina

S u m m a r y

Porous polymer sorbents capable of donor-acceptor interactions and high-temperature stationary phases based on cycloliner and ladder siloxane polymers are described. High selectivity of these materials to different classes of chemical compounds is noted. Analytical possibilities for the use of these materials for the analysis of water, air and pesticides are shown.

КАПИЛЛЯРНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ – ЭКСПРЕССНЫЙ
УЛЬТРАЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Б.Г.Беленький

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР,
Ленинград

Рассмотрены особенности капиллярной жидкостной хроматографии. Показано, что использование колонок из гибких кварцевых капилляров диаметром 0,2–0,25 мм, субмикронных сорбентов и электрохимического и лазерных флуориметрического и абсорбциометрического детекторов с субнанолитровым объемом измерительной ячейки, позволяет создать хроматографические системы экспресс-анализа с фемтомольной и аттомольной чувствительностью.

Важнейшими особенностями современной высокоэффективной жидкостной хроматографии – главного инструмента аналитической химии – являются высокая производительность, информативность и чувствительность. В этих направлениях ВЭЖХ получила в последние годы мощное развитие.

Особое значение в аналитической ВЭЖХ приобретает увеличение чувствительности анализа. Это в первую очередь связано с необходимостью анализа следовых количеств биологически активных веществ и лекарственных метаболитов в живом организме, продуктов загрязнения окружающей среды и контролем особо чистых материалов ядерной химии, полупроводниковой технологии и биоорганической химии. Наиболее чувствительным аналитическим вариантом ВЭЖХ, целью которого является получение только информации и притом наиболее экономичным способом является капиллярная жидкостная хроматография (КЖХ) с её возможностями ультрачувствительного, скоростного и сверхэффективного анализа / 1 /. Вместе с тем КЖХ до сих пор не находит широкого применения. Отсутствует и массовый выпуск для этих целей приборов и упакованных капиллярных хроматографических колонок, хотя сама КЖХ явилась предметом многих сотен работ, обобщенных в ряде монографий / 1–4 /.

В чем же причина этой ситуации?

Теоретические исследования и опыт экспериментальной работы последних лет показал, что на пути становления КЖХ, как главного инструмента ультрачувствительного анализа, стоят два препятствия:

1) Отсутствие принципиальных и конструкторских решений, обеспечивающих высокую воспроизводимость времен удерживания и достаточно полный ввод в колонку заполняющей дозатор микропробы.

2) Отсутствие высокочувствительного фотометрического (спектрометрического) детектора с объемом измерительной ячейки меньше 1 нл, т.е. совместимого с колонками из гибких кварцевых капилляров. Этому же мнению придерживаются M. Verzele и C. Dewaele в их выступлении на 8. Международном симпозиуме по капиллярной хроматографии, проходившем в Италии в 1987 г. / 5 /.

Действительно, несмотря на великолепные свойства колонок из гибких кварцевых капилляров, они практически не продаются, а выбор детекторов до сих пор используемых с капиллярными колонками ограничен электрохимическим и основанным на лазер-индуцируемой флуоресценции, объемы измерительных ячеек которых приближаются к нескольким нл, т.е. совместимых с колонками из гибких кварцевых капилляров внутренним диаметром 0,2-0,3 мм.

Достигнутые за последние годы успехи в развитии КЖХ позволяют надеяться на создание в ближайшем будущем полноценного капиллярного жидкостного хроматографа со спектрофотометрическим детектором.

1) Было обращено внимание на переходные процессы, связанные с ростом давления в камере шприцевого насоса при изменении сопротивления колонки или температуры. Необходимость уменьшения времени релаксации переходных процессов выдвинуло требования снижения объема камеры шприцевого насоса и её термостатирования. Реализация этих требований в микроколоночном жидкостном хроматографе "УЖ-1309М" (НТО АН СССР) с 0,5 мм хроматографическими колонками и лазерным рефрактометрическим детектором с объемом измерительной ячейки 0,1 мкл при чувствительности $5 \cdot 10^{-8}$ ед. рефракции, обеспечило стандартное отклонение времен удерживания $< 0,2\%$ и амплитуды сигнала детектора $< 0,5\%$ / 6 /.

2) Развита все виды ВЭЖХ с использованием капиллярных колонок, включая суперкритическую флюидную / 7 / и гидродинамическую хроматографию / 8 /.

3) Предложены новые виды высокоэффективных сепарационных капиллярных процессов, основанные на хроматографии с движением элюента за счет электроосмоса и электрофореза / 8 /.

4) Показаны реальность сорбентов субмикронных размеров и целесообразность их использования для упаковки капиллярных колонок / 5 /.

5) Наряду с усовершенствованием уже используемых в КЖХ электрохимического детектора и детектора, основанного на лазериндуцированной флуоресценции / 9 / в конце 1987 года был описан фотометрический детектор на основе лазериндуцируемой перекрестно-лучевой термолинзовой абсорбциометрии с объемом детектирования < 1 пл и с принципиальной чувствительностью на уровне < 1 амоль / 10 /. Этот детектор позволил провести анализ **DABSIL** -аминокислот на капиллярной колонке с внутренним диаметром 250 мкм с пределом детектирования < 1 фмоль. Очевидно, что разработанный детектор совместим не только с набивными капиллярными колонками с внутренним диаметром 100-200 мкм, но и открытыми капиллярными колонками с внутренним диаметром < 5 мкм.

Т.о. в настоящее время проблема КЖХ решается путем использования связи самых последних достижений в области ВЭЖХ: набивных капиллярных колонок с внутренним диаметром 0,1+0,25 мм, наиболее подходящих для заполнения этих колонок сорбентов диаметром 1-2 мкм и детекторов с субнанолитровым объемом измерительных ячеек - электрохимического и лазер-индуцируемых флюориметрического и перекрестно-лучевого термолинзового абсорбциометрического. Последний тип детектора основан на образовании в капилляре термолинзы в результате нагрева элюента модулированным лучом лазера накачки с длиной волны, поглощаемой детектируемым веществом. Образование термолинзы детектируется направленным перпендикулярно лучом зондирующего лазера по ослаблению его интенсивности, как абсорбциометрический сигнал.

К достоинствам колонок из гибких кварцевых капилляров относятся: (1) лучшая гидравлическая проницаемость, (2) меньшая оптимальная скорость, (3) хорошие возможности детектирования *"on column"* и *"in column"* (на слое сорбента), (4) химическая инертность, (5) возможность высокоэффективной упаковки длинных колонок (до 1 м) и удобство поддержания их эффективности путем периодической обрезки верхней части колонки, (6) экономия сорбента и элюента ("однокапельная" хроматография), (7) низкая стоимость. Отметим, что особенности (1) и (2) позволяют при заданном времени анализа использовать в несколько раз меньшее давление, а при лимитированном давлении получать в несколько раз большую эф-

фективность, чем у обычных колонок.

Неплохой эффективностью обладают колонки, изготовленные из фторопластовых капилляров с внутренним диаметром 0,5 мм. Однако предельное рабочее давление ограничивается 12-15 МПа, что препятствует использованию высокого давления при заполнении колонок необходимого для получения ВЭТТ Здр.

Однако могут быть приготовлены фторопластовые хроматографические колонки для эксклюзионной хроматографии и анализа аминокислот длиной до 35 см и эффективностью 12-20 тыс. т.т. и скоростного анализа белков методом селективной десорбции длиной 2-5 см.

Следует иметь ввиду, что использование капиллярных колонок малого диаметра предъявляет определенные требования к конструкции капиллярного жидкостного хроматографа. К ним относятся: (1) миниатюризация всех экстраколоночных источников размывания (инектора, соединительных капилляров, измерительной ячейки детектора) с тем, чтобы не допустить в хроматографе более чем 10% потери эффективности колонки; (2) термостатирование и уменьшение объема гидравлической системы (насоса, коммуникаций) с тем, чтобы время релаксации давления в насосе при изменении гидравлического сопротивления колонки и колебаниях температуры было бы много меньшим (< 10%) времени анализа; (3) концентрирование (обогащение) пробы в начальной части колонки или на предколонке, за счет растворения пробы в растворителе с большим k' .

На рис. 1-7 показаны полученные в ИВС АН СССР хроматограммы низко- и высокомолекулярных веществ с использованием капиллярных колонок: из гибких кварцевых капилляров с электрохимическим детектированием (эффективный объем измерительной ячейки ≈ 10 нл) - рис. 1, 2 и фторопластовых капилляров на микроколоночном жидкостном хроматографе "ХЖ-1309М" / 6 / с рефрактометрическим детектором (объем измерительной ячейки 0,1 мкл, предельная чувствительность $5 \cdot 10^{-8}$ ед. рефракции, σ времен удерживания < 0,2% и амплитуды сигнала < 0,5%) - рис. 3, 4, на микроколоночном жидкостном хроматографе "ХЖ-1311" / 11 / с флуориметрическим детектором (объем измерительной ячейки 0,1 мкл, максимальная чувствительность по сульфату хинина 10^{-14} г, спектральный диапазон возбуждения $\lambda = 200-650$ нм, флуоресценции $\lambda = 300-700$ нм, программирование состава элюента) - рис. 5, 6 и на градиентной хроматографической установке с УФ-детектором - рис. 7.

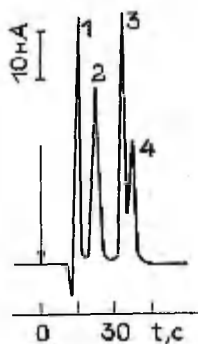


Рис. 1

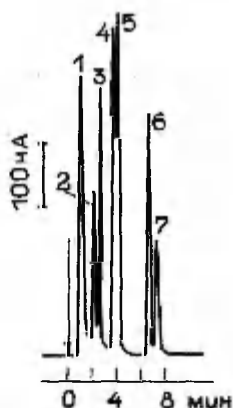


Рис. 2

Рис. 1. Скоростной анализ катехоламинов на колонке из гибкого кварцевого капилляра 0,32 x 60 мм с сорбентом "Nucleosil" С18, $d_p = 3$ мкм. Элюент 0,1M NaClO_4 , 10^{-3} M ЭДТА в воде, H_3PO_4 до pH 2, 11 мкл/мин. Проба 20 нл. Детектор электрохимический, $E = +1,5$ В (платина). (1) - норэдрелин (1 нг), (2) - 3,4-диоксифенилаланин (2 нг), (3) - адрелин (1,5 нг).

Рис. 2. Анализ фенола и его производных на колонке из гибкого кварцевого капилляра 0,32 x 60 мм с сорбентом "Nucleosil" С18, $d_p = 3$ мкм. Элюент 0,1M NaClO_4 в воде, H_3PO_4 до pH 3 - CH_3CN (4:1), 1,9 мкл/мин. Проба 12 нл. Детектор электрохимический $E = 1,2$ В (золото). (1) - NaNO_2 ($k' = 0$), (2) - фенол (120 нг), (3) - о-метоксифенол (108 нг), (4) - п-метилфенол (60 нг), (5) - о-метилфенол (108 нг), (6) - 3,4-диметилфенол (72 нг), (7) - 3,5-диметилфенол (60 нг).

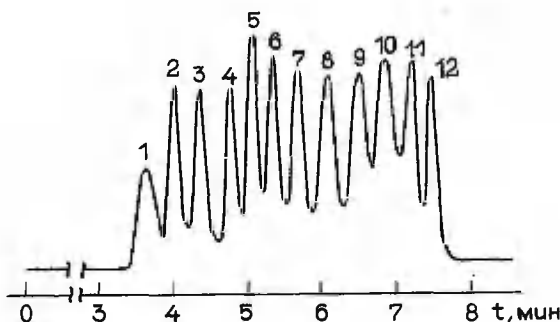


Рис. 3. Разделение смеси полистирольных стандартов на фтор-пластовой микроколонке 0,5 x 350 мм, $N = 2 \cdot 10^4$ т.т. Сорбент: смесь микросферических сорбентов "Nucleosil" $d_p = 5$ мкм. Элюент - МЭК, 7,5 мкл/мин. Молекулярные массы ПС-стандартов (1) $-3 \cdot 10^6$, (2) $-8.3 \cdot 10^5$, (3) $-4.02 \cdot 10^5$, (4) $-1.96 \cdot 10^5$, (5) $-9.72 \cdot 10^4$, (6) $-5.5 \cdot 10^4$, (7) $-2.6 \cdot 10^4$, (8) $-1.3 \cdot 10^4$, (9) $-5 \cdot 10^3$, (10) $-2.025 \cdot 10^3$, (11) $-4.8 \cdot 10^2$, (12) -бензол. Концентрация ПС-стандартов 0,1 мг/мл, объем пробы 0,06 мкл. Хроматограф "ХЖ-130ЭМ".

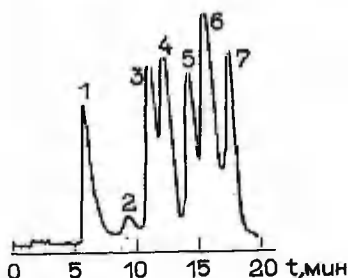


Рис. 4. Разделение белков на фторопластовой микроколонке 0,5 x 300 мм, $N = 10^4$ т.т. Сорбент-TSK-гель 3000 SW, $d_p = 10$ мкм, дополнительно обработанный глицидилпропилтри-метоксисилоном. Элюент: фосфатный буфер pH = 6,8, 0,2M NaCl, 3 мкл/мин.

1 - тироглобулин; 2 - БСА-димер; 3 - БСА; 4 - овалбумин; 5 - карбоангидраза; 6 - цитохром С; 7 - глицин.

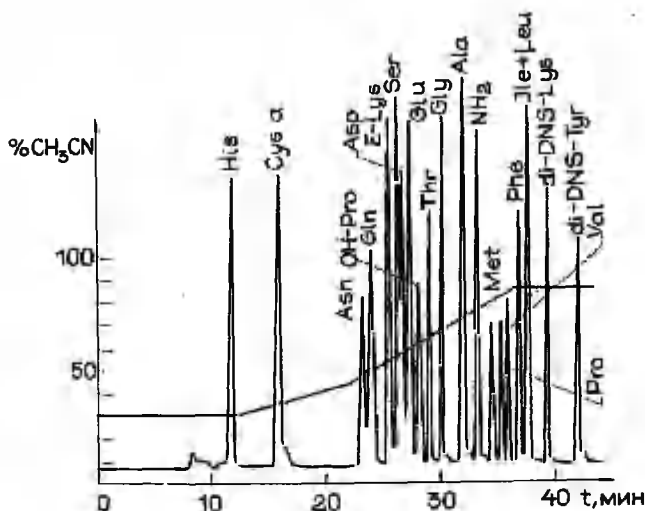


Рис. 5. Ультразвувствительный анализ ДНС-аминокислот на фторопластовой колонке 0,5 x 300 мм. Сорбент силасорбсфер С18, $d_p = 5$ мкм. Проба 10^{-13} моль каждой ДНС-аминокислоты. Объем пробы 1 мкл. Градиентная элюция CH_3CN в 0,01 М формиатном буфере, pH 3,5. Форма градиента показана на рисунке. Хроматограф "ХЖ-1311".

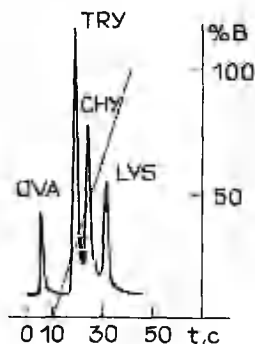


Рис. 6.

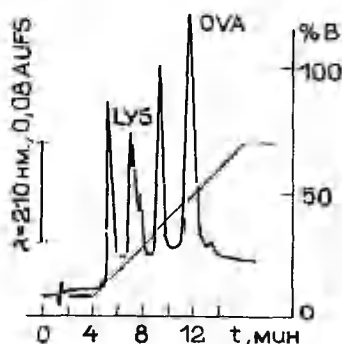


Рис. 7.

Рис. 6. Скоростной анализ смеси белков с помощью катионообменной КЖХ на фторопластовой колонке 0,5 x 70 мм. Сорбент МПС-350-сульфопропил-ДИОЛ (ИВС АН СССР). Градиентная элюция смешением растворов А-0,025М Na_2HPO_4 , pH 6,5, В-0,5М $NaCl$ в А, ск. 90 мкл/мин. Флуоресцентное детектирование ($\lambda_{exc} = 230$ нм, $\lambda_{em} = 240-400$ нм). OVA - овалбумин, TRY - трипсиноген,

СНУ -хинотрипсиноген, LYS -лизопим. Проба 0,5 мкл. Хроматограф "ХЖ-1311".

Рис. 7. Скоростной анализ яичного белка с помощью обращенно-фазовой КЖХ на фторопластовой колонке 0,5 x 20 мм. Сорбент МГС-500-С₄, $d_p = 5$ мкм (ИВС АН СССР). Градиентная элюция смешением растворов А - 0,1% трифторуксусная кислота (ТФУК) в воде, В - 0,1% ТФУК в ацетонитриле, ск. 30 мкл/мин. Проба - 1 мкл. Детектирование: УФ-детектор Shimadzu SPD - 2 АМ, $\lambda = 210$ нм, х0,32 OVA - овалбумин, LYS -лизопим.

В работе / 10 / описана капиллярная хроматография ДНС-аминокислот в условиях, указанных в подписи к рис. 5, но с детектированием, основанным на лазер-индуцированной флуориметрии с использованием He-Сd лазера, $\lambda = 325$ нм. При этом чувствительность анализа поднялась в 100 раз, до 1 фемтомоля. Т.о. удалось показать возможность ультрачувствительного анализа с использованием КЖХ, электрохимического и лазерного детектирования и продемонстрировать его возможности в анализе загрязнений окружающей среды, анализе полимеров и биохимическом анализе.

Литература

1. Беленький Б.Г., Ганкина Э.С., Мальцев В.Г. Капиллярная жидкостная хроматография. Ленинград, 1987, с. 207.
2. Kučera Ed.P. Microcolumn high-performance liquid chromatography. - J.Chromatogr.Library, Amsterdam, 1984, vol. 28, p. 302.
3. Novotny Ed.M.V., Ishii D. Microcolumn separations: columns, instrumentations and ancillary techniques. - J.Chromatogr. Library, Amsterdam, 1985, vol. 30, p. 336.
4. Scott Ed.R.P.W. Small bore liquid chromatography columns: their properties and uses. - Chem.analyt. ser., New York, 1984, vol. 42, p. 271.
5. Verzele M., Dewaele C. - HRC &CC, 1987, vol. 10, p. 280-287.
6. Лазерный микрохроматограф "ХЖ-1309М". Научно-техническое объединение АН СССР.
7. Novotny M.V. HRC &CC, 1987, vol. 10, p. 248-256.
8. Knox J.M., Grant I.H. - Chromatographia, 1987, vol. 24, p. 135-143.
9. Lobasov A.Ph., Mostovnicov V.A., Nechaev S.V., Belenkii B.G., Kever J.J., Koroleva E.M., Maltsev V.G. - J.Chromatogr., 1986, vol. 365, p. 321-327.

10. Nolan T.G., Dovichi N.J. - Anal.Chem., 1987, vol. 59, p. 2803-2805.

11. Хроматограф высокоэффективный микроколоночный "УЖ-1311".
Научно-техническое объединение АН СССР.

CAPILLARY LIQUID CHROMATOGRAPHY: A HIGH-SPEED
ULTRA-SENSITIVE METHOD OF ANALYSIS

B.G.Belenkii

S u m m a r y

The main features of capillary liquid chromatography have been considered. It was shown that by using columns made of flexible quartz capillaries 0,2-0,25 mm in diameter, submicron size sorbents and electrochemical and laser fluorimetric and absorptiometric detectors with the subnanoliter volume of the measuring cell, it is possible to develop chromatographic systems for high-speed analysis with femtomole and attomole sensitivity.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
В АНАЛИЗЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

К.И.Эллер

Институт питания АМН СССР, г.Москва

В обзоре рассмотрены основные области применения высокоэффективной жидкостной хроматографии в аналитической химии пищевых продуктов (показатели пищевой ценности, подлинности и безопасности), оценены перспективы использования метода в практике работы санитарно-химических лабораторий.

В последние годы пищевая химия и в частности аналитическая химия пищевых продуктов проходит период бурного развития. Наряду с растущими требованиями к качеству и безопасности пищевых продуктов одной из причин такого развития является широкое внедрение в практику анализа методов высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Если еще 20 лет назад применение жидкостной хроматографии ограничивалось в основном анализом состава аминокислот, то к настоящему времени этот метод стал мощным средством в определении таких важнейших показателей, характеризующих биологическую ценность и подлинность пищевых продуктов как состав углеводов, органических кислот, триглицеридный состав жиров и масел, содержание витаминов, ряда алкалоидов (кофеин, теобромин, теофиллин). В определении показателей безопасности развитие методов ВЭЖХ наиболее широко идет в анализе микотоксинов, биогенных аминов (гистамина, тирамина и др.), неорганических анионов (нитраты, нитриты, сульфиты), некоторых видов пестицидов (карбаматы, триазины, производные мочевины), различных пищевых добавок (консерванты, подслащивающие вещества, антиоксиданты).

Основными преимуществами ВЭЖХ по сравнению с газо-жидкостной хроматографией и классическими методами анализа пищевых продуктов являются: 1) быстрота, точность, воспроизводимость и селективность анализа; 2) минимальные требования к очистке образца перед анализом; 3) возможность анализа термолабильных и нелетучих соединений без предварительного получения производных. Цель настоящего сообщения - сделать обзор наиболее актуальных направлений применения ВЭЖХ для анализа различных компонентов пищевых продуктов.

I. Углеводы.

Состав углеводов плодовоовощных соков, нектаров, сиропов, меда является важным показателем их пищевой ценности и подлинности. В настоящее время методы ВЭЖХ практически полностью вытеснили в рутинном анализе углеводов газожидкостную хроматографию, где требуется предварительная дериватизация и есть возможность образования артефактов, тонкослойную и бумажную хроматографию / 1 /. При ВЭЖХ анализе моно- и дисахаридов используется в основном два типа неподвижных фаз: силикагель, химически связанный с пропиламином, и мелкодисперсные ионообменные смолы на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом. Разделение сахаров на колонках с аминопропилсиликагелем основано на распределении между неподвижной водной фазой и подвижной водно-ацетонитрильной. Порядок выхода углеводов для смесей воды с 65-85% ацетонитрила следующий: фруктоза, глюкоза, сахароза, мальтоза, лактоза. Увеличение содержания ацетонитрила увеличивает время удерживания, разделение проходит при комнатной температуре / 2 /. Среди ионообменных смол чаще всего применяются сульфокатиониты в литиевой или кальциевой формах. Достоинство этого метода - использование в качестве подвижной фазы воды, недостаток - необходимость проведения разделения при повышенных температурах от 60 до 90°C. Порядок выхода углеводов обратный: сначала дисахариды, затем глюкоза и фруктоза / 3 /.

Для обнаружения пиков применяется рефрактометрический детектор, средний предел обнаружения которого составляет величину порядка 10-20 мкг или 0,02-0,04% (в пересчете на содержание углевода в продукте), что соответствует требованиям большинства практических задач. Чувствительность может быть повышена за счет использования УФ-детектора в дальней УФ-области от 190-210 нм, однако, при этом резко возрастают требования к степени очистки растворителей и образца.

В нашей лаборатории ВЭЖХ метод используется для экспресс-определения содержания глюкозы, фруктозы и сахарозы в соках и меде (табл. I), подготовка пробы сводится к разбавлению и фильтрованию образца. ВЭЖХ позволяет выявлять частичную фальсификацию соков и меда сахарными сиропами, его следует широко использовать для пересмотра и уточнения данных по углеводному составу в таблицах "Химический сос-

тав пищевых продуктов", целесообразно также его внесение в качестве арбитражного метода в соответствующие ГОСТы на плодовоовощную продукцию и мед.

Одним из критериев качества богатых углеводами продуктов питания (соки, мед) является также содержание оксиметилфурфурола (ОМФ), образующегося при термической деструкции сахаров. В связи с тем, что он является индикатором нарушения температурных режимов обработки и длительных сроков хранения, содержание ОМФ лимитируется международными стандартами на уровне 10-40 мг/кг. ВЭЖХ дает возможность быстрого и однозначного определения ОМФ в напитках и меде. Обращенно-фазовая ВЭЖХ на силикагеле, химически связанном с октадецилсиланом, с подвижной фазой метанол-вода-уксусная кислота (15:85:1) и УФ-детектированием при длине волны 284 нм обеспечивает предел обнаружения ОМФ 1-2 мг/кг при общей продолжительности анализа менее 30 минут / 4 /.

Таблица I

Содержание углеводов в некоторых соках и меде

Вид продукта	Содержание углеводов в %		
	фруктоза	глюкоза	сахароза
Виноградный сок (Азерб.ССР)	11,6	10,4	-
Виноградный сок красный (Кипр)	11,0	10,9	-
Виноградный сок (НРБ)	8,7	7,6	-
Виноградный сок (Московский винзавод)	8,2	8,5	-
Яблочный сок (Молд.ССР)	7,6	3,9	0,6
Яблочно-виноградный напиток (Узб.ССР)	5,5	2,6	5,0
Сок грушевый (НРБ)	4,7	4,5	8,5
Томатный сок (Дагестан)	1,6	1,6	-
Мед натуральный (Краснодарский край)	42,9	38,1	-

2. Органические кислоты.

Данные о содержании и составе кислот цикла лимонной кислоты, хинной, шикимовой, молочной, а также кислот-консервантов: бензойной, сорбиновой и пропионовой необходимы как при определении пищевой ценности, так и состава соковых смесей, или для обнаружения их фальсификации и неправильного этикетирования. Сложность ранее применявшихся подходов к определению состава кислот приводила к замене этого показателя в ГОСТах на малоинформативный показатель суммарной кислотности.

Метод ВЭЖХ дает в настоящее время уникальную возможность быстрого и достоверного анализа состава этих кислот. Для разделения чаще всего используется ионообменная хроматография на сульфокатионитах в H^+ -форме с разбавленной серной кислотой в качестве элюента / 3 / или обращенно-фазовая ВЭЖХ по механизму "подавления ионизации" в подвижной фазе на основе фосфатных буферов с рН около 2,5 / 5 /, при этом в обоих случаях применялся $U\bar{F}$ -детектор при длине волны 200-215 нм.

В качестве примеров успешного использования ВЭЖХ можно привести принятый недавно официальный метод анализа Ассоциации официальных аналитических химиков (АОАС) напитков на основе клюквенного сока, где критерием подлинности является характеристическое содержание шикимовой, хинной и лимонной кислот / 6 /, или выявление фальсификации яблочного сока по повышенному содержанию фумаровой кислоты по отношению к яблочной / 7 /.

3. Глицеридный состав жиров и масел.

Анализ молекулярных форм триглицеридов является значительно более информативным подходом к определению аутентичности пищевых масел по сравнению с традиционным определением состава жирных кислот. ВЭЖХ позволяет разделить триглицериды в соответствии с эквивалентным углеродным числом, определяемым общим числом атомов углерода и суммарным количеством двойных связей в жирных кислотах / 8,9 /. ВЭЖХ проводят на силикагеле, химически связанном с октадецилсиланом, с подвижными фазами ацетон-вода / 1:1 / и рефрактометрическим детектором или метанол-гексан-ацетон (3:1:0,3) и $U\bar{F}$ -детектором с длиной волны 206 нм / 9 /. Метод позволяет, например, легко различать натуральное масло какао от его заменителей.

4. Загрязнители пищевых продуктов.

а) Микотоксины.

Микотоксины – группа высокотоксичных метаболитов микроскопических грибов (плесеней), загрязняющих продовольственное сырье и пищевые продукты. Содержание наиболее распространенных токсинов этой группы (афлатоксинов, патулина, дезоксиниваленола, зеараленона, ократоксина А) в пищевых продуктах регламентируется. В последние годы ВЭЖХ стала практически основным методом количественного анализа этих веществ в продуктах. Данные об условиях разделения и детектирования ряда микотоксинов приведены в таблице 2. Приведенные методы обеспечивают эффективное отделение микотоксинов от компонентов матрикса продукта, а также предел обнаружения ниже установленных ЦДК.

Таблица 2

ВЭЖХ анализ микотоксинов

Тип микотоксина	Сорбент	Подвижная фаза	Детектор	Ссылка
Афлатоксины группы В, G и М	силикагель	эфир-метанол-вода (95:4:1) или (90:8:2)	Флуориметр (кювета с силикагелем, возб. 360 нм, эмис. 420 нм)	10
Афлатоксины группы В, G и М	силикагель С18	вода-ацетонитрил-метанол (66:25:9)	Флуориметр (возб. 360 нм, эмис. 420 нм)	11
Дезоксиниваленол (вомитоксин) Ниваленол	силикагель	гептан-изо-пропанол-вода (75:25:1.5)	УФ, длина волны 215-225 нм	12
— " —	силикагель С18	метанол-вода (23:77)	— " —	13
Патулин	силикагель С18	ацетонитрил-вода (10:90)	УФ, длина волны 276 нм	14
Ократоксин А	силикагель С18	метанол-вода-уксусная к-та (75:25:1,5)	Флуориметр (возб. 333 нм, эмис. 410 нм)	15
Зеараленон	силикагель С18	метанол-вода (65:35)	Флуориметр (возб. 283 нм, эмис. 420 нм)	12

б) Биогенные амины.

Гистамин, образующийся вследствие микробиологической порчи рыбы, сыров и др. продуктов, является частой причиной пищевых отравлений. Его токсический эффект усиливается в присутствии других биогенных аминов (тирамина, путресцина, кадаверина и др.), что связано с их ингибирующим действием на ферменты метаболизма гистамина. Поэтому данные о составе биогенных аминов используются как один из критериев качества рыбы и оценки степени её микробиологической порчи.

Основным методом анализа аминов является ВЭЖХ. Амины разделяют либо в свободном виде на катионитах с кислотными фосфатными буферами в качестве подвижной фазы с последующей послекOLONОЧНОЙ дериватизацией и флуориметрическим детектированием / I6 /, либо в виде дансильных производных на силикагеле-С18 с подвижной фазой метанол-ацетонитрил-водная уксусная кислота и УФ- или флуориметрическим детектированием / I7 /. Возможно также использование аминокислотных анализаторов с после-колонОЧНОЙ дериватизацией фталевым диальдегидом и флуориметрическим детектированием /I8/.

Объем настоящей публикации не позволяет подробно разобрать целый ряд важнейших приложений метода ВЭЖХ в пищевой химии, таких как определение неорганических анионов, анализ пестицидов и др. Однако и приведенные примеры показывают растущее значение ВЭЖХ практически во всех областях аналитической химии пищевых продуктов. Задача обеспечения необходимого уровня исследований настоятельно требует для своего решения: дальнейшей разработки ВЭЖХ методов контроля качества и безопасности пищевых продуктов; внедрения этих методов в практику работы НИИ гигиенического профиля, лабораторий СЭС и контрольных служб Госагропрома; увеличение масштабов оснащения лабораторий оборудованием для ВЭЖХ-анализа.

Литература

1. Чалмс Ш. Углеводы. - В кн.: Хроматография. М., Мир, 1986, т.2, с.5.
2. Smith J.S., Villacobos M.C., Kottemann G.M. Quantitative analysis of sugars in different foodstuffs. - J.Food Science, 1986, vol.51, p.1373.
3. Schmuckler G. High performance liquid ion-exchange chromatography. - J.Liquid Chromatogr., 1987, vol.10, p.1887.

4. Эллер К.И., Пименова В.В., Музыченко Н.И. Содержание 5-оксиметилфурфузола как критерий качества напитков и меда. Тезисы докл. конференции : Перспективные хроматографические и электрохимические методы в санитарной химии, 1988, Тарту.
5. Coppola E.D., Starr M.S. Liquid chromatographic determination of the organic acids of apple juice and cranberry juice cocktail. - J.Assoc.Off.Anal.Chem., 1986, vol.69, p.594.
6. Changes in methods of analysis. - J.Assoc.Off.Anal.Chem., 1986, vol.69, p.359.
7. Evans R.H., Van Soestbergen A.W., Risison K.A. Evaluation of apple juice authenticity by organic acid analysis. - J.Assoc.Off.Anal.Chem., 1983, vol.66, p.1517.
8. Fiebig H.J. HPLC-Trennung von Triglyceriden, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1985, Bd87, p.53.
9. Ляпиков Б.Г., Меламед Д.Б., Войнов Д.И., Филатова Л.И. Критерий аутентичности масла какао по триглицеридному составу. Масло-жировая пром-сть, 1987, № 7, с. 8.
10. Эллер К.И., Рыбакова Н.В., Тутельян В.А. Применение ВЭЖХ при определении афлатоксинов группы В₁ и М и их метаболитов. ЖАХ, 1987, т. 42, с.322.
11. Gregory G.F., Manley D. HPLC determination of aflatoxins in animal tissues and products. - J.Assoc.Off.Anal.Chem., 1981, vol.64, p.144.
12. Тутельян В.А., Билай В.И., Эллер К.И. и др. Токсигенный потенциал некоторых видов *Fusarium* -продуцентов трихотеценов группы В. - Микробиол. журнал, 1987, т.49, с.49.
13. Chang H.L., De Vries J.W., Larson P., Patel H.H. Rapid determination of deoxynivalenol by LC using modified Romer column cleanup. - J.Assoc.Off.Anal.Chem., 1984, vol.67, p.52.
14. Geipel M., Baltee W., Krönert W., Weber R. Bestimmung von Patulin in Apfelerzeugnissen mit HPLC (HPLC). Chem. Microbiol.Technol.Lebensm., 1981, Bd. 7, s.93.
15. Тутельян В.А., Эллер К.И., Уркумбаева Т.Н. Методические указания по обнаружению, идентификации и определению содержания ократоксина А в пищевых продуктах № 3245 - 85 (Минздрав СССР).

16. Walters M.J. Determination of histamine in fish by LC with post-column reaction and fluorimetric detection,- J.Accos.Off.Anal.Chem.,1984, vol.67, p.1040.
17. Mietz J.L., Karmas E. Chemical quality index of canned tuna as determined by HPLC. - J.Food Science,1977, vol. 42, p.155.
18. Klausen N.K., Lund E. Formation of biogenic amines in herrings and mackerel. - Z.Lebensmittel. Unters.Forsch., 1986, Bd.182, p.459.

THE APPLICATION OF HPLC METHOD IN FOOD ANALYSIS

K.Eller

S u m m a r y

In this paper an attempt is made to review the most popular applications of HPLC method (carbohydrates, organic acids, triglycerides, mycotoxins, biogenic amines) to food analysis.

АНАЛИЗ ВИТАМИНОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

Л.М.Якушина, Е.Д.Бендер

Институт питания АМН СССР, Москва

Наиболее перспективным методом контроля за витаминной обеспеченностью населения является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). В данном обзоре рассмотрены методологические подходы к определению жирорастворимых витаминов в биологических объектах и пищевых продуктах с помощью ВЭЖХ. Проанализированы наиболее распространенные способы предварительной обработки объектов. Приведен ряд примеров одновременного определения витаминов в различных образцах.

Витамины являются важнейшими незаменимыми пищевыми веществами, необходимыми для осуществления механизмов ферментативного катализа, нормального течения обмена веществ, поддержания гомеостаза, биохимического обеспечения всех жизненных функций организма. Вопрос о витаминной обеспеченности населения и витаминизации пищевых продуктов постоянно находится в центре внимания ГКНТ СССР и Минздрава СССР. Контроль за витаминной обеспеченностью и проведением профилактической витаминизации населения органами здравоохранения и СЭС должен осуществляться путем прямого определения простейших биохимических и физиологических показателей витаминной обеспеченности, а также витаминов в биологических объектах и пищевых продуктах / 1 /. Для этих целей в последнее время все более широкое применение находит ВЭЖХ / 2-4 /.

По сравнению с традиционными колоночной, тонкослойной и газовой хроматографией ВЭЖХ обладает рядом несомненных преимуществ: высокой разделительной способностью и эффективностью колонок, уникальной селективностью и чувствительностью детекторов, возможностью проведения анализа без предколоночной дериватизации, а также быстротой, точностью и воспроизводимостью результатов. Мягкость условий ВЭЖХ, когда все разделения можно проводить при температурах, близких к комнатной, при отсутствии контакта с воздухом, делает ее особенно пригодным, а зачастую единственным методом исследования таких лабильных соединений как витамины, обла-

дающих высокой чувствительностью к воздействию воздуха, тепла и света.

Разделение жирорастворимых витаминов, их аналогов и метаболитов с помощью ВЭЖХ проводят как по адсорбционному механизму на силикагеле, так и в режиме распределительной хроматографии на химически привитых сорбентах в нормально-фазовом и обращенном режимах. В качестве полярных сорбентов в адсорбционной хроматографии используют силикагели различных торговых марок. Элюентом служат, в основном, алканы. Для уменьшения асимметрии пиков, повышения эффективности и емкости колонок, а также для изменения селективности разделяющей системы к неполярному элюенту добавляют различные органические модификаторы, такие как спирты, ацетонитрил, диоксан, эфир, дихлорметан и другие. Количество их зависит от природы разделяемых витаминов. Адсорбционная хроматография с успехом используется для разделения изомеров жирорастворимых витаминов. Разделяемые компоненты элюируются в порядке увеличения их полярности. Для анализа жирорастворимых витаминов с успехом применяются также силикагели с химически привитыми нитрильными и аминными группами в нормально-фазовом режиме / 5-12 /.

В обращенно-фазовой хроматографии, в основном, используются сорбенты с привитыми октадецильными группами. В качестве элюента применяются метанол или ацетонитрил с добавлением воды. В последнее время для разделения неполярных соединений все чаще используется неводная обращенная фаза, продливающая срок жизни колонки. Из-за более высокой растворимости образца возможна большая загрузка колонки и улучшение пределов детектирования. В качестве элюентов при этом используют смеси: этанол-метанол, ацетонитрил-дихлорметан, ацетонитрил-хлороформ и другие. Использование обращенной фазы имеет ряд преимуществ - лучше воспроизводятся времена удерживания разделяемых компонентов, быстро устанавливается равновесие системы, что особенно важно при градиентном элюировании, она идеально подходит для разделения гомологов, поскольку время удерживания определяется, в основном, числом углеродных атомов в молекуле разделяемых витаминов /10-13 /.

Для анализа водорастворимых витаминов также применяется обращенная фаза на силикагелях с привитыми октадецильными, реже - с нитрильными или аминными группами. Посколь-

ку большинство водорастворимых витаминов имеют заряженные группы, для их разделения применяется ионо-обменная хроматография. Иногда в качестве слабых анионо-обменников используются аминные и нитрильные привитые фазы. Некоторые витамины, например витамин B_2 , имеющие основные и кислотные группы в одной молекуле, могут разделяться как в анионо-, так и в катионо-обменных условиях. Хроматографическое разделение оптимизируется изменением pH и ионной силы водной подвижной фазы. В последнее время большое распространение получила ион-парная хроматография водорастворимых витаминов, объединяющая ионо-обменную и распределительную. Взаимодействие разделяемых витаминов с ион-парным реагентом, имеющим сродство к неполярной привитой фазе сорбента, приводит к увеличению адсорбционной способности анализируемых соединений. Оптимизация разделения осуществляется подбором ион-парного реагента (чаще всего - четвертичного аммониевого основания или алкилсульфата), изменением его концентрации, pH и ионной силы водно-метанольного или водно-ацетонитрильного элюента /14-17/.

Важную роль играет предварительная подготовка пробы. При анализе жирорастворимых витаминов в сыворотке или плазме подготовка пробы сводится к депротеинизации образца этанолом с последующей экстракцией гексаном. Для анализа в обращенно-фазовом режиме гексан испаряют в токе азота и остаток растворяют в полярном растворителе или элюенте. При определении жирорастворимых витаминов в биологических тканях или пищевых продуктах, как правило, образец предварительно омыляют и затем экстрагируют витамины неполярным растворителем. При определении водорастворимых витаминов депротеинизацию проводят трихлоруксусной или перхлорной кислотами, либо добавлением к сыворотке или плазме двойного объема метанола или ацетонитрила. Многие водорастворимые витамины ковалентно связаны с белком фосфорно-эфирными связями. Для их расщепления используют обработку ферментными смесями, обладающими фосфатазной и протеазной активностью /17/.

При оценке витаминной обеспеченности населения использование ВЭЖХ существенно экономит время, поскольку позволяет одновременно определять несколько витаминов из малого объема (50-100 мкл) одной пробы. Наибольшее распространение получил одновременный анализ ретинола и α -токоферола /6, 9, 11, 18/. Описано определение из одной пробы витаминов А, Е, К, каротиноидов и убихинонов /8, 10/, а также витаминов

V_1 , V_2 и V_6 /17/. При этом наиболее часто разделение проводят на параллельно соединенных колонках в условиях, оптимальных для каждого витамина. Для этих же целей используют и одну колонку с соединенными последовательно двумя различными детекторами, либо применяют градиентное элюирование, либо детекторы с автоматической сменой длин волн.

Литература

1. Спиричев В.Б. Метаболическая роль витаминов и оценка обеспеченности ими организма человека. - В сб.: Теоретические и клинические аспекты науки о питании. Москва, 1987, т. VIII, с.3-28.
2. Хефтман Э. Хроматография. Москва.: Мир, 1986, ч.1.
3. DeLeenheer A.P., Lambert W.E., DeRuyter M.G.M. Modern Chromatographic Analysis of the Vitamins. New York, Basel.: Marcel Dekker Inc., 1985, p.556.
4. Brubacher G., Müller-Mulot W., Southgate D.A.T. Methods for the Determination of Vitamins in Food. London, New York.: Elsevier Appl.Sci.Publ., 1985, p.166.
5. De Lumen B.O., Faid S. Tocopherols of Winged Bean Oil. - J.Agric.Food Chem., 1982, vol.30, p.50-53.
6. Besalski H., Greiff H., Brodda K., Hafner G., Bässler K.H. Rapid Determination of Vitamin A (Retinol) and Vitamin E (α -Tocopherol) in Human Serum by Isocratic Adsorption HPLC. - Int.J.Vit.Nutr.Res., 1986, vol. 56, p.319-327.
7. Mino M., Kasugai O., Nagita A. Relationship between Red Blood Cell and Liver Tocopherol Concentration after Administration and Depletion of Vitamin E. - Int.J. Vit. Nutr. Res., 1985, vol.55, p.47-51.
8. Vuilleumier J.-P., Keller H.E., Gysel D., Hunziker F. Clinical Chemical Methods for the Routine Assessment of the Vitamin Status in Human Populations. - Int.J. Vit. Nutr. Res., 1983, vol.53, p.265-272.
9. Williams A.T.R. Simultaneous Determination of Serum Vitamin A and E by Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. - J.Chromatogr., 1985, vol.341, p.198-201.
10. Abe K., Kusube K., Mukasa K., Ishiguro Y., Sato T., Ishikawa S., Hoahida H. Determination of Vitamins A, E, K and Ubiquinones in Plasma by Very High Speed Liquid Chromatography. - Bunseki Kagaku, 1984, vol.33, p.E309-E314.

11. Badcock N.R., O'Reilly D.A., Pinnock C.B. Liquid Chromatographic Determination of Retinol and α -Tocopherol in Human Buccal Mucosal Cells. - J.Chromatogr., 1986, vol.382, p.290-296.
12. Van Haard P.M.M., Engel R., Pietersma-de Bruyn A.L.J.M. Quantitation of trans-Vitamin K₁ in Small Serum Samples by off-line Multidimensional Liquid Chromatography. - Clin.Chim.Acta, 1986, vol.157, p.221-230.
13. Driskell W.J., Bashor M.M., Neese J.W. Beta-Carotene Determined in Serum by Liquid Chromatography with an Internal Standard. - Clin.Chem., 1983, vol.29/6, p.1042-1044.
14. Hefferan T.E., Chrisley B.M., Driskell J.A. Quantitation of B₆ Vitamers in Rat Plasma by HPLC. - J.Chromatogr., 1986, vol.374, p.155-161.
15. Light D.R., Walsh C., Marletta M.A. Analytical and Preparative HPLC Separation of Flavin and Flavin Analog Coenzymes. - Anal.Biochem., 1980, vol.109, p.87-93.
16. Ishinose N., Adachi K., Schwedt G. Determination of B₂ Vitamers in Serum of Fish Using HPLC with Fluorescence Detection. - Analyst, 1985, vol.110, p. 1505-1508.
17. Bötticher B., Bötticher D. A New HPLC-Method for the Simultaneous Determination of B₁, B₂ and B₆ Vitamers in Serum and Whole Blood. - Int.J.Vit.Nutr.Res., 1987, vol. 57, p.273-278.
18. Якушина Л.М., Бендер Е.Д., Вещиков В.В., Рындакова И.А. Определение некоторых жирорастворимых витаминов с помощью ВЭЖХ. В сб.: Теоретические и клинические аспекты науки о питании. Москва, 1987, т.VIII, с.134-144.

ANALYSIS OF THE VITAMINS WITH THE HELP OF HPLC METHOD

L.Yakushina, E.Bender

S u m m a r y

HPLC is the most perspective method of vitamin status control of the population. Methodological approaches of **fat- and water-soluble vitamins determination in the biological materials and food stuffs** with the help of HPLC are analysed in this paper. The most common methods of the objects preliminary treatment are discussed. A number of examples of simultaneous vitamins determination in different samples are given.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ФЕНОЛОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ

М.А.Клисенко, В.Ф.Демченко, Е.И.Давидюк

Всесоюзный научно-исследовательский институт гигиены и токсикологии пестицидов, полимеров и пластических масс,
Киев

Разработан способ разделения полихлорированных фенолов в многокомпонентной смеси методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на микроколоночном хроматографе "Милихром". С целью повышения производительности, селективности и надежности идентификации хлорфенолов различной степени хлорирования разделение проводят в два этапа на неподвижной фазе "Силасорб-600", 5 мкм, используя в качестве элюента I - смесь н-гексан:хлороформ, а затем элюента II - смесь н-гексан:изопропанол (в объемном соотношении 10:1 и 100:1), и обнаружения соединений по поглощению при 280 нм.

Разработка физико-химических инструментальных методов определения микроколичеств пестицидов и продуктов их трансформации в объектах окружающей среды и биологическом материале, внедряемых в практику санитарно-химического контроля, в настоящее время направлена на поиск новых технических решений, способствующих ускорению анализа сложных пестицидных смесей с учетом селективности и надежности идентификации индивидуальных компонентов. Одним из перспективных методов в области хроматографического анализа пестицидов является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), позволяющая решить многие аналитические задачи.

Примером возможного практического применения ВЭЖХ может служить разделение 17-компонентной смеси полихлорированных фенолов на микроколоночном жидкостном хроматографе "Милихром", снабженном переменнo-волновым спектрофотометрическим детектором.

Разделение многокомпонентной смеси проводится в два этапа на неподвижной фазе "Силасорб-600" с использованием в качестве элюента I - смесь н-гексана с хлороформом в объемном соотношении 10:1 (I этап) и элюента II - н-гексана с изопропанолом в соотношении 100:1 (2 этап); скорость элюирующего потока 200 мкл/мин; длина волны поглощения-280 нм, обеспечивающая селективность полихлорфенолов (ХФ-моноклорфенолы: ДХФ-дихлорфенолы, ТХФ-трихлорфеноль, ТеХФ-тетра -

хлорфенолы, ПХФ—пентахлорфенол) при определении их в присутствии многих хлорорганических пестицидов и метаболитов (ДДТ и его производные, альдрин, гептахлор, дилор, даконил, хлорбензолы и другие).

Хроматографический анализ хлорфенолов осуществляется следующим образом. Аликвотную часть раствора смеси в органическом растворителе упаривают в токе азота особой чистоты, сухой остаток растворяют в элюенте I, 20 мкл этого раствора вводят в хроматограф и с помощью элюента I проводят разделение в условиях, описанных выше. Объемы удерживания десяти соединений, регистрируемых на первом этапе анализа, возрастают в следующем порядке: 2,6-ДХФ < 2,3,5,6-ТехФ < 2-ХФ < 2,3,4,6-ТехФ < 2,3-ДХФ < 2,3,6-ТХФ < 2,3,5-ТХФ < 2,3,4,5,6-ПХФ < 2,4-ДХФ < 2,4,5-ТХФ. Сигналы остальных составляющих смеси при этих условиях не регистрируются, их зоны хроматографирования сильно размыты (рис.1).

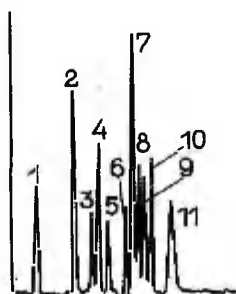


Рис. 1. Разделение смеси полихлорфенолов на первом этапе анализа: I - ГХБ; 2 - 2,6-ДХФ; 3 - 2,3,5,6-ТехФ; 4 - 2-ХФ; 5 - 2,3,4,6-ТехФ; 6 - 2,3-ДХФ; 7 - 2,3,6-ТХФ; 8 - 2,3,5-ТХФ; 9 - 2,3,4,5,6-ПХФ; 10 - 2,4-ДХФ; II - 2,4,5-ТХФ.

После проведения первого этапа анализа подвижную фазу в насосе заменяют на элюент II и, после промывки хроматографической системы, анализ смеси, растворенной в этом элюенте, повторяют. На втором этапе хроматографирования осуществляется разделение остальных семи соединений, объемы удерживания которых возрастают в следующей последовательности: 2,4,6-ТХФ < 2,3,4-ТХФ < 3,5-ДХФ < 3,4,5-ТХФ < 3-ХФ < 3,4-ДХФ < 4-ХФ. В этих условиях соединения, идентифицируе-

мые на первом этапе, имеют очень близкие и значительно меньшие объемы удерживания, что приводит к суммарному выходному сигналу (рис. 2).

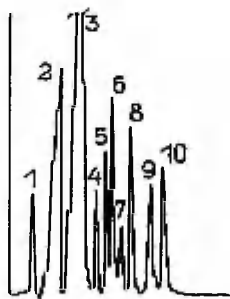


Рис. 2. Разделение смеси полихлорфенолов на втором этапе анализа: 1 - ГХБ; 2 и 3 - суммарные выходные сигналы десяти хлорфенолов; 4 - 2,4,6-ТХФ; 5 - 2,3,4-ТХФ; 6 - 3,5-ДХФ; 7 - 3,4,5-ТХФ; 8 - 3-ХФ; 9 - 3,4-ДХФ; 10 - 4-ХФ.

В таблице приведены относительные объемы удерживания полихлорфенолов при разных соотношениях компонентов смесей элементов I и II (объем удерживания гексахлорбензола (ГХБ) условно принят равным единице).

Надежность идентификации индивидуальных компонентов смеси может быть повышена путем снятия развернутого спектра поглощения (при автоматическом режиме работы детектора в диапазоне от 190 до 360 нм) в условиях остановки процесса хроматографирования в момент регистрации выходного сигнала.

Специфичность анализа разделяемой смеси полихлорированных фенолов в присутствии азот- и фосфорорганических пестицидов, а также примесей органических соединений природного происхождения достигается после предварительного перераспределения их из раствора в *n*-гексане в концентрированную серную кислоту (до хроматографирования).

Разработанный нами метод, в отличие от описанных /1-3/, можно отнести к экспрессным, так как он позволяет в короткий период времени идентифицировать и количественно определить присутствующие в исследуемой пробе хлорфенолы различной степени хлорирования. При использовании других аналити-

Относительные объемы удерживания полихлорфенолов при разделении ВЭЖ

Аналитический компонент	Э л е м е н т									
	I (смесь н-гексан-хлороформ)					II (смесь н-гексан-изопропанол)				
	10:2	10:1,5	10:1	12,5:1	15:1	100:2	100:1,5	100:1	125:1	150:1
2-ХФ	4,0	4,5	3,8	3,9	6,2					
2,3-ДХФ	4,7	4,3	5,0	6,6	5,8					
2,4-ДХФ	5,3	4,8	6,0	7,6	6,5					
2,5-ДХФ	2,3	5,3	2,7	3,0	2,9					
2,5,5-ТХФ	5,4	4,8	5,5	7,5	6,5					
2,3,6-ТХФ	5,3	4,7	5,2	7,4	6,5					
2,4,5-ТХФ	5,5	5,5	6,7	8,8	7,7					
2,3,4,6-ТехФ	4,0	3,5	4,1	5,9	5,0					
2,3,5,6-ТехФ	5,5	3,0	3,6	4,9	4,3					
2,3,4,5,6-ПХФ	4,5	4,0	5,6	7,7	6,0					
3-ХФ						3,2	3,9	4,9	6,3	7,3
4-ХФ						3,9	4,8	6,1	7,9	9,4
3,4-ДХФ						3,7	4,5	5,6	7,6	9,1
3,5-ДХФ						2,9	3,4	4,1	5,3	3,7
2,3,4-ТХФ						3,0	3,5	3,9	4,5	4,8
2,4,6-ТХФ						3,0	2,6	3,2	3,4	3,2
3,4,5-ТХФ						3,5	4,2	4,7	6,6	8,0
IXB	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

ческих методов (ГЖХ, ТСХ, СФ), такой положительный эффект может быть достигнут только при сочетании нескольких видов анализа (каждый из них позволяет получить лишь частичную информацию о составляющих смеси), что увеличивает продолжительность определения, требует дополнительных материалов, а также влияет на общую погрешность измерений.

Анализ хлорированных фенолов методом ВЭЖХ может быть использован в токсикологической, санитарно-эпидемиологической, ветеринарной, агрохимической и других службах как для научно-исследовательских целей (например, при изучении процессов метаболизма хлорорганических пестицидов, миграции и деградации хлорфенолов и т.д.), так и для санитарно-химического контроля за содержанием, распространением и трансформацией полихлорированных фенольных соединений в объектах окружающей среды и биологическом материале.

Литература

1. Dolan J.W. and Seiber J.N. - Anal.Chem., 1977, vol.49, p.326.
2. Whatman Bulletin, 1978, N 122,
3. Ланин С.Н., Лягаев А.Н., Никитин Ю.С. Определение фенолов в водных растворах высокоэффективной жидкостной хроматографией. - ЖАХ, 1986, т.41, № 8, с. 1411-1418.

THE DETERMINATION OF POLYCHLOROPHENOLS WITH THE HELP OF HPLC METHOD

M.Klisenko, V.Demchenko, E.Davidyuk

S u m m a r y

The conditions of division and identifications of the seventeen-component mixture of polychlorophenols with the help of HPLC method made on the "Milichrom" are worked out.

НОРМАЛЬНО-ФАЗНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КРЕЗОЛОВ

С.Н.Ланин, Ю.С.Никитин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Изучена зависимость удерживания и селективность разделения замещенных фенолов на гидроксилитированном силикагеле при использовании в качестве элюента гексана, модифицированного полярными добавками. Установлено, что для разделения изомеров крезолов и фенола оптимальным является элюент следующего состава: 40% об. СНСІ₃ в гексане.

Контроль за содержанием фенола и его производными, относящимися к приоритетным веществам-загрязнителям промышленных сточных и природных вод, имеет большое значение. Часто важно идентифицировать индивидуальные вещества и определить концентрацию каждого из них, так как предельно допустимые концентрации (ПДК) для разных производных фенола зависят не только от природы заместителя, но и от его положения и отличаются в десятки и сотни раз / I /.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) является особенно перспективным методом в анализе многокомпонентных смесей органических веществ, в частности фенолов / 2-5 /, причем для разделения о-, м- и п-изомеров более селективным является нормально-фазный вариант. Сорбенты для него дешевле, а их адсорбционные свойства более воспроизводимы по сравнению с обращенными стационарными фазами.

В работе использовали микроколоночный жидкостный хроматограф МИЛИХРОМ с электромеханическим поршневым насосом (емкость 2500 мкл, расход 2-600 мкл/мин) и спектрофотометрическим детектором (190-360 нм), стальные колонки 120x2 мм, заполненные силикагелем Силасорб 600 ($S = 600 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_p = 6 \text{ мкм}$), эффективностью 9000 - 10000 теоретических тарелок по п-крезолу.

Элюировали фенолы двухкомпонентными смесями (от 99:1 до 30:70) гексана или гептана (неполярная основа) с бутанолом, хлороформом, бромистым бутилом, хлористым бутилом, диэтиловым эфиром, дихлорметаном (полярная добавка).

Фенолы являются полярными соединениями и вследствие этого сильно удерживаются в нормально-фазном варианте жидкостной хроматографии при элюировании неполярным растворителем - гексаном. Поэтому с целью уменьшения удерживания

(увеличения экспрессности анализа) в гексан (элюирующая сила $\mathcal{E}^{\circ} = 0,01$) вводили полярные добавки: бутанол-I ($\mathcal{E}^{\circ} = 0,68$), хлороформ ($\mathcal{E}^{\circ} = 0,40$), диэтиловый эфир ($\mathcal{E}^{\circ} = 0,38$) и др. Полярные добавки дезактивируют поверхностные силанольные группы сорбента и уже при нескольких % об. бутанола-I в гексане время удерживания фенолов заметно уменьшается (табл.1). Особенно ярко это проявляется для наиболее полярных производных фенола (амино-, окси-, нитрофенолы), хроматографическое исследование которых при низких концентрациях бутанола-I в элюенте ($\leq 2,5\%$) затруднено, вследствие их сильного удерживания. В таблице 2 представлены результаты элюирования фенолов раствором 12,5% об. бутанола-I в гексане. В качестве относительной характеристики удерживания веществ выбрали разность свободных энергий адсорбции этих веществ и фенола:

$$-\Delta(\Delta G) = RT \ln(t'_R / t'_{R,Ph}).$$

Таблица 1

Зависимость исправленных времен удерживания (t'_R , мин) от содержания бутанола-I в гексане

Вещество	Содержание бутанола-I, % об.			
	1,0	1,5	2,0	2,5
Фенол	12,0	8,1	5,4	4,5
о-Крезол	8,6	5,4	4,0	3,4
м-Крезол	12,0	6,5	4,9	4,0
п-Крезол	12,5	8,1	5,3	4,5
м-Хлорфенол	9,2	6,4	4,2	3,3
п-Хлорфенол	12,7	8,7	5,7	4,4

Из табл. 1 и 2 видно, что удерживание фенолов зависит не только от природы заместителя, но и от его положения (возрастает в ряду $Cl < CH_3 < NO_2 < H < OH < NH_2$, и о- < м- < п-изомеров, соответственно). Удерживание о-, м- и п-изомеров фенолов хорошо коррелирует с их дипольными моментами (табл.2).

Кроме регулирования времени выхода анализируемых веществ, изменением состава элюента можно оптимизировать селективность хроматографической системы и разделить интересующих компонентов анализируемой смеси. В таблице 3 приведены такие составы для разделения смеси фенола и изомеров крезола. В зависимости от необходимости определять

все или некоторые компоненты смеси можно легко подобрать, пользуясь табл.3, подходящий элюент с максимальными значениями селективности и достаточными для хорошего разделения пиков коэффициентами емкости (рис.1).

Таблица 2

Влияние природы и положения заместителя на разность свободной энергии адсорбции $-\Delta(\Delta G)$ производных фенола и фенола

Элюент: 12,5% об. бутанола-I в н-гексане

Вещество	орто-		мета-		пара-	
	$-\Delta(\Delta G)$ Дж/моль	μ, D	$-\Delta(\Delta G)$ Дж/моль	μ, D	$-\Delta(\Delta G)$ Дж/моль	μ, D
I -Фенол	-	-	-	-	-462	2,21
Cl -Фенол	-2034	1,43	-956	2,17	-153	2,68
Br -Фенол	-1527	1,36	-180	-	-	-
CH ₃ -Фенол	- 919	1,44	-180	1,60	-25	1,64
NO ₂ -Фенол	- 848	3,11	-207	3,90	573	5,05
OH -Фенол	2020	2,58	2803	1,53	3928	0
NH ₂ -Фенол	7792	1,86	9703	2,19	11948	

Таблица 3

Зависимость селективности разделения (α) фенола и изомеров крезолол от состава элюента

Полярные добавки в элюент (гексан)	Селективность разделения		
	м/о	п/м	фен/п
15% об. CHCl ₃	1,75	1,07	1,08
1% об. <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH + 6% об. C ₄ H ₉ Br			
1% об. <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH + 6% об. CHCl ₃	1,36	1,05	1,12
1% об. <i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	1,29	1,06	1,04
40% об. CHCl ₃	1,60	1,05	1,08
50% об. CHCl ₃	1,60	1,05	1,08
60% об. CHCl ₃	1,76	1,05	1,09

Элюенты, в которых использовали один из наиболее распространенных модификаторов подвижной фазы в нормально-фазной хроматографии - метилендихлорид, уступали по селективности разделения крезолол элюентам хлороформ-гексан.

Природа и состав элюента оказывают существенное влияние на УФ-детектирование разделенных фенолов. Руководствуясь границей прозрачности элюента и УФ спектрами поглощения в нем интересующих компонентов анализируемого образца, следует выбирать состав элюента, обеспечивающий возможность

работы с длинами волн детектора, соответствующими макси -
 мальному поглощению. Изменяя длину волны детектирования,
 можно дополнительно повысить чувствительность определения
 крезолов, при этом появляется возможность идентифицирования
 компонентов смеси по изменению соотношения интенсивностей
 поглощения разделяемых компонентов (рис. 2).

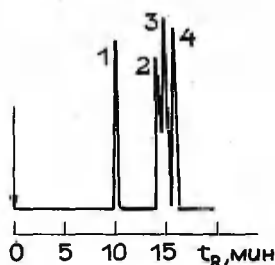


Рис. 1. Хроматограмма модельной смеси крезолов и фенола.
 Колонка - Силасорб 600 (6 мкм), 120 x 2 мм; 25°C.
 Детектор спектрофотометр (270 нм).
 Элюент: 40% CHCl_3 - 60% $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$.
 1- о-крезол, 2- м-крезол, 3- п-крезол, 4- фенол.

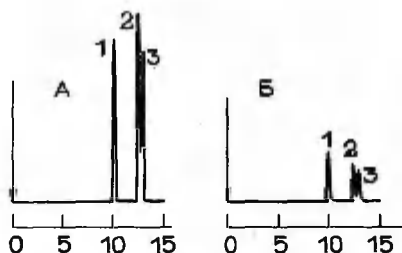


Рис. 2. Хроматограммы модельной смеси крезолов и фенола.
 Колонка - Силасорб 600 (6 мкм), 120 x 2 мм; 25°C.
 Детектор спектрофотометр: а - 218, б - 270 нм.
 Элюент: 1% изопропанола в н-гексане.
 1- о-крезол, 2- м- и п-крезолы, 3- фенол.

Литература

1. Сенявин М.М., Белоусова М.Я., Сафронова Н.С., Августль Т.В., Шлепнина Т.Г. О принципах определения нормируемых органических веществ в природных и сточных водах. - Ж.аналит. химии, 1980, т.35, № 6, с.1224.
2. Tesarova E., Pasakova V. Gas and high-performance liquid chromatography of phenols. - Chromatographia, 1983, vol.17, N 5, p.269.
3. Chang C.A., Wu O., Armstrong D.W. Reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of substituted phenolic compounds with a β - cyclodextrin bonded phase column. - J.Chromatogr., 1986, vol.354, p.454.
4. Nieminen E., Heikkila P. Simultaneous determination of phenol, cresols and xylenols in workplace air using a polystyrene - divinylbenzene column and electrochemical detection. - J.Chromatogr., 1986, vol.360, N 1, p.271.
5. Yoshikawa M., Taguchi Y., Arashidani K., Kodama Y. Determination of cresols in urine by high-performance liquid chromatography. - J.Chromatogr., 1986, vol.362, N 3, p.425.

NORMAL-PHASE LIQUID CHROMATOGRAPHY OF CRESOLS

S.Lanin, Yu.Nikitin

S u m m a r y

The influence of the nature and position of substituent on retention of phenol derivatives in normal-phase HPLC has been studied. The relationship between the retention and separation selectivity of phenol derivatives on hydroxylated silicagel has been studied when the hexane modified with polar additives was used as an eluent. It has been found that 40% vol CHCl_3 in hexane is optimal eluent composition for separation of cresol isomers and phenol.

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ - ВОЗМОЖНОСТИ И
ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Р.Калласорг, К.Пуннинг, Т.Сымер

Специальное конструкторское бюро АН ЭССР, г. Таллин

В сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) в качестве подвижной фазы используется не газ, не жидкость, а сверхкритический флюид. Благодаря уникальным свойствам сверхкритического флюида, СФХ занимает важное место среди хроматографических методов в анализе термически лабильных соединений, с высокой молекулярной массой и низкой летучестью. В настоящем обзоре рассматривается суть метода, история, аппаратура и область аналитического применения СФХ.

В последние годы интерес к СФХ исследователей, фирм разработчиков и потребителей возрос. Это объясняется рядом преимуществ метода, который будет рассмотрен ниже.

СФХ, как вариант хроматографического разделения, был впервые описан Клеспером с сотрудниками в 1962 г. / 1 /. Последующие в середине 60-х годов теоретические и практические работы, в первую очередь Гиддингса /2, 3/, Си и Рийндерса / 4, 5 / расширили сферу применения СФХ. Хотя метод существенно расширял возможности хроматографического метода, но увы, до начала 80-х годов, если судить по публикациям - в среднем 4 публикации в год - широкого развития и применения СФХ не получила. Существовали объективные трудности, с которыми СФХ сталкивалась в то время - достаточно сложная аппаратная реализация метода; круг неподвижных фаз и адсорбентов был ограничен. Свою роль в те годы, несомненно, играло и начало интенсивного развития жидкостной хроматографии.

Второе свое рождение СФХ пережила в 1981 году, когда вышла статья Новотни с сотрудниками в журнале "Analytical Chemistry" под названием "Капиллярная СФХ" / 6 /. Умелое сочетание СФХ с капиллярными колонками и вытекающими из этого новыми возможностями, открыли путь широкому развитию этого вида хроматографии.

С тех пор публикации по СФХ (обзоры, вопросы по технологии, механизма разделения, применения, по приборостроению) возросли экспоненциально. В 1985 году было опубликовано более 50 статей в хроматографических и близких к ним по

тематике журналах. Та же тенденция наблюдалась в 1986 году. Интерес не ослабевал и в прошлом году. Количество статей, посвященных СФХ, достигло сотни.

Сверхкритическая флюидная хроматография – это метод хроматографического разделения, в котором в качестве подвижной фазы применяется вещество в сверхкритическом состоянии. Характерные для него физические свойства, в сравнении с газами и жидкостями, приведены в таблице I.

Основная разница между газовой хроматографией (ГХ) и жидкостной хроматографией (ЖХ) вытекает из больших разниц значений плотностей, используемых в качестве подвижной фазы, газа и жидкости. По сравнению с жидкостью, низкая плотность и вязкость газа обуславливают высокий коэффициент диффузии и, следовательно, более высокую эффективность разделения и скорость анализа. С другой стороны, вследствие низкой плотности, газы практически не имеют растворяющей способности, что не позволяет использовать их для хроматографического анализа нелетучих соединений. По величине молекулярных масс анализируемых соединений, а также по их разнообразию ЖХ значительно превосходит ГХ. По мнению специалистов, только 15–20 (летучих и термостабильных) от общего числа соединений можно анализировать с помощью ГХ. Хотя в ЖХ и реализуется высокая растворяющая способность подвижной фазы, но общая эффективность и скорость анализа все же уступают ГХ. К тому же небольшой набор детектирующих устройств существенно ограничивает возможность анализа с высокой чувствительностью широкого круга веществ методом ЖХ. Благодаря уникальным свойствам флюида, СФХ как бы соединяет преимущества ГХ и ЖХ. Преимущества капиллярной СФХ относительно ВЭЖХ: 1. Используя растворяющую способность подвижной фазы, можно разделить соединения с высокой молекулярной массой ($< 10.000 D_n$). 2. Можно провести прямой анализ соединений с низкой молекулярной массой с малой летучестью, которые в анализе методом ГХ часто подвергаются дериватизации с целью повышения его летучести. 3. При соответствующем выборе подвижной фазы разделение может быть проведено при сравнительно низких температурах – это позволяет анализировать термически нестойкие соединения. Преимущества капиллярной СФХ относительно ВЭЖХ: 1. Возможность использования универсальных и чувствительных ГХ детекторов (пламенно-ионизационный, пламенно-фотометрический, термоионный). 2. Возможность прямого сочетания как масс-спектрометрического детектора, так и детектора инфра-

красной спектроскопии с преобразованием Фурье - наиболее селективных и информативных методов анализа компонентов сложных смесей. 3. Более высокая хроматографическая эффективность на единицу времени за счет более быстрой массопередачи в подвижной фазе. 4. Уменьшение продолжительности анализа вследствие меньшей вязкости подвижной фазы и большего значения коэффициента диффузии.

Таблица I
Физические свойства * газов, жидкостей и флюидов

Подвижная фаза	Плотность г/см ³	Вязкость г/см·сек	Коэффициент диффузии см ² /сек
Газ	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻¹
Сверхкритический флюид	3·10 ⁻¹	10 ⁻⁴	10 ⁻³
жидкость	1	10 ⁻²	5·10 ⁻⁵

* Приведен лишь порядок величин

Основным условием при проведении СФХ является возможность перевода подвижной фазы в сверхкритическое состояние и соблюдение стабильности этих условий. В таблице 2 приведены свойства некоторых веществ, применяемых обычно в СФХ в качестве подвижной фазы. Наиболее часто на практике в качестве подвижной фазы в СФХ применяют двуокись углерода. Преимущества его очевидны: относительно мягкие условия перевода его в сверхкритическое условие, он не токсичен, не воспламеняется, дешев, кроме того применяется как с ГХ детекторами (пламенные детекторы), так и с детекторами ЖХ(УФ,ИК). Но есть недостаток: поскольку молекула CO₂ является неполярной, то применение двуокиси углерода при анализе образцов с высокой полярностью ограничено.

Для расширения возможности применения неполярного CO₂ для анализа полярных соединений, в подвижную фазу добавляют полярные модификаторы (метанол, ацетонитрил, воду, метоксиэтанол и др., процент добавки 0,1-5). С добавкой модификатора можно менять растворяющую способность флюида, регулировать селективность разделения, варьировать продолжительность анализа, увеличивать эффективность разделения.

Интерес к СФХ обусловлен большими потенциальными возможностями его по сравнению с другими видами хроматографии. В этом методе регулирование селективности в хроматографичес-

кой колонке достигается с помощью программирования либо давления (плотности), температуры, либо состава подвижной фазы, или комбинируя одновременное программирование двух или даже трех вышеназванных параметров, что особенно важно при оптимизации условий сложных разделений, и осуществляемое в настоящее время только в многомерной хроматографии. Для сравнения: в ГХ для решения той же задачи можно использовать только программирование температуры, а в ВЭЖХ - градиента элюирования.

Таблица 2

Свойства некоторых веществ, применяемых в СФХ
в качестве подвижной фазы / 7 /

Подвижная фаза	$T_{кр}$ °C	$P_{кр}$ атм	$\rho_{кр}$ г·см ⁻³	$\sigma_{сф}$ кал ^{-1/2} ·см ^{-3/2}
Этилен	9,2	49,7	0,217	5,8
Ксенон	16,6	57,6	1,113	6,1
Двуокись углерода	31,05	72,9	0,466	7,5
Этан	32,2	48,2	0,203	5,8
Окись азота	36,4	71,5	0,452	7,2
Шестифтористая сера	45,5	37,1	0,738	5,5
Аммиак	132,4	111,3	0,235	9,3
н-Бутилен	134,9	36,0	0,221	5,2
н-Бутан	152,0	37,5	0,228	5,3
Диэтиловый эфир	193,5	35,9	0,265	5,4
н-Пентан	196,5	33,3	0,237	5,1

σ - растворяющая способность при сверхкритических параметрах $p=2p_{кр}$, $T=1,02 (T_{кр} + 273,15)$.

Развитие в современной аппаратурной реализации в СФХ обусловлено прогрессом приборостроения как ГХ, так и ВЭЖХ. Первые коммерческие приборы с насадочными колонками были выпущены фирмой " Hewlett-Packard " в 1982 году, с капиллярными колонками - фирмами " Lee Scientific " и " Suprex " в 1984 году. На сегодняшний день имеются данные по выпуску сверхкритических флюидных хроматографов около 10 фирмами.

В работе / 6 / представлена принципиальная аппаратурная схема СФХ. Для подачи элюента используют насосы, при-

меняемые в ВЭЖХ (для капиллярной СФХ – микронасосы шприцевого типа), их управление модифицировано с целью обеспечения программирования давления (плотности). Система из двух насосов обеспечивает работу по программированию состава подвижной фазы. Ввод пробы в колонку осуществляется инжекторами, применяемыми в ВЭЖХ. В СФХ нашли применение как капиллярные, так и насадочные колонки (в меньшей степени). Ограничением применения последних является перепад давления в колонке, что приводит к снижению эффективности разделения и может неблагоприятно влиять на воспроизводимость. Капиллярные колонки (внутренним диаметром < 100 мкм) обладают намного меньшим сопротивлением потоку подвижной фазы, следовательно, с увеличением длины существенно повышается их разделительная способность, что дает возможность анализировать сложные смеси или разделять родственные соединения. Большинство приборов комплектуется широким набором как ГХ, так и ЖХ детекторов. При использовании детекторов ГХ (пламенно-ионизационный, пламенно-фотометрический, термоионный) после колонки устанавливается рестриктор (сопротивление), в котором поток флюида переходит в газообразное состояние. Последующее детектирование происходит обычным для ГХ образом. Детектирование при использовании детекторов ЖХ (флуоресцентный, УФ) осуществляется как в состоянии флюида, так и в жидком состоянии после уменьшения давления и температуры. Одним из самых перспективных для капиллярной СФХ является использование масс-спектрометрического детектора и детектора ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Первое сочетание позволяет проводить как быстрые, так и высокоэффективные разделения соединений в пикограммовых количествах. Второе сочетание позволяет резко увеличить возможность независимой идентификации разделяемых соединений.

СФХ широко используется для анализа различных классов органических соединений. Из опубликованных обзоров и статей вырисовываются три основные области применения СФХ:

- в промышленности (анализ полимеров, олигомеров, пестицидов, красителей);
- в биохимии (анализ стероидов, липидов, антибиотиков, лекарственных, карбоксильных кислот, простагландинов, углеводов);
- для изучения ископаемых горючих (анализ продуктов крекинга, нефти, экстракта угольных смол, полиядерных ароматических соединений:).

С дальнейшим развитием технологии изготовления устойчивых капиллярных колонок, расширением номенклатуры неподвижных и подвижных фаз, решением некоторых инструментальных аспектов, как возможности контроля линейной скорости сверхкритического флюида при программировании давления, воспроизводимые рестрикторы, СФХ существенно расширяет область применения хроматографического метода и имеет большую перспективу, особенно в анализе относительно неустойчивых соединений, полимеров, высококипящих и нелетучих соединений.

Литература

1. Klesper E., Corwin A.H., Turner D.A. High pressure gas chromatography above critical temperature. - J.Org.Chem., 1962, vol.27, p.700-701.
2. Giddings J.C. Role of column pressure drop in gas chromatographic resolution. - Anal.Chem., 1964, vol.36, p.741-744.
3. Giddings J.C. High pressure gas chromatography of nonvolatile species. - Science, 1968, vol.162, p.67-73.
4. Sie S.T., Van Beersum W., Rijnders G.W.A. High pressure gas chromatography with supercritical fluids. - Separ. Sci., 1966, vol.1, p.459-490.
5. Sie S.T., Rijnders G.W.A. Chromatography with supercritical fluids. - Anal.Chem.Acta, 1967, vol.38, p.31-44.
6. Novotny M. et al. Capillary supercritical fluid chromatography. - Anal.Chem., 1981, vol.53, p.407A-411A.
7. Schoenmakers P.J., Uunk L.G.M. Supercritical fluid chromatography - recent and future developments. - Eur.Chromatogr. News, 1987, vol.1, N 3, p.14-22.

SUPERCritical FLUID CHROMATOGRAPHY - POSSIBILITIES AND PROBLEMS OF APPLICATION

R.Kallasorg, K.Punning, T.Sõmer

S u m m a r y

In supercritical fluid chromatography (SFC) the mobile phase is neither a gas nor a liquid, but is a supercritical fluid. As a result of the unique properties of supercritical fluids, SFC is rapidly becoming a prominent separation technique for the analysis of reactive, thermally labile, and nonvolatile compounds. This article reviews the position, history, instrumentation and practice of the technique.

ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ
СРЕДЫ

О.А.Шпигун, О.Н.Обрезков, И.Н.Волошик

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Рассмотрено применение двухколоночной ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием к анализу объектов окружающей среды. Исследуемыми образцами являлись природные и сточные воды различной минерализации. Оценена воспроизводимость и чувствительность определения.

Ионная хроматография — один из наиболее эффективных методов определения ионов в растворе. Этот метод основан на сочетании высокоэффективного ионообменного разделения с кондуктометрическим или другими способами автоматического детектирования разделенных ионов в потоке / 1, 2 /.

По сравнению с другими аналитическими методами ионная хроматография обладает рядом существенных преимуществ. К ним можно отнести высокую чувствительность, селективность, многокомпонентность, воспроизводимость результатов определения, малый объем анализируемой пробы, простоту и низкую стоимость аппаратуры, возможность автоматизации. Поэтому ионная хроматография находит все более широкое применение при решении многих задач, связанных с анализом объектов окружающей среды, а также с контролем качества продукции в различных отраслях народного хозяйства.

В настоящее время разработаны методики ионохроматографического определения более 100 ионов. Особенно часто и успешно метод используется при определении анионов.

Анионы определяют, как правило, в традиционном двухколоночном варианте с кондуктометрическим детектированием при элюировании водными растворами солей угольной кислоты.

Хорошие результаты дает применение ионной хроматографии к анализу объектов окружающей среды. В лаборатории концентрирования Химического факультета МГУ в течение ряда лет с помощью этого метода осуществляется анализ природных и сточных вод различного происхождения. Наиболее удобными для анализа являются объекты с низким содержанием анионов: от 1 до 200 мкг/мл (при объеме вводимой пробы до 100 мкл). В этом случае положение максимума пика на хроматограмме удовлетворительно описывается аппаратом равновесной динамики и практически отсутствуют проблемы, связанные с мешающим влиянием

и нелинейными эффектами, наличие которых требует дополнительных экспериментов по идентификации пика. При анализе подобных объектов оптимизировать селективность разделения ионов можно с помощью модели равновесий в системе ионообменник - раствор / 3 /. К объектам низкой минерализации в большинстве случаев можно отнести питьевые воды (колодезные, водопроводные), речные воды и воды пресных водоемов, атмосферные осадки, некоторые сточные, геотермальные воды и почвенные вытяжки. Как правило в объектах такого типа содержатся обычные неорганические анионы - нитрат, сульфат, хлорид; реже - фосфат и фторид.

Метод ионной хроматографии хорошо зарекомендовал себя при анализе сточных вод Московского университета. Пробы для анализа периодически отбирались на различных участках территории МГУ, что позволяет идентифицировать место "выброса" и систематизировать результаты, характеризующие состав сточных вод того или иного подразделения.

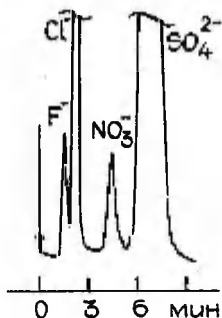


Рис. 1. Хроматограмма сточной воды

На рис. 1 приведена хроматограмма сточной воды Московского университета. Качественная идентификация пика осуществляется по времени удерживания, а количественное определение - по высоте (площади) пика. Основными анионными компонентами сточных вод МГУ являются сульфат и хлорид. Динамику изменения содержания этих анионов в сточной воде в различное время года (место пробоотбора - постоянно) характеризуют данные, представленные на рис. 2.

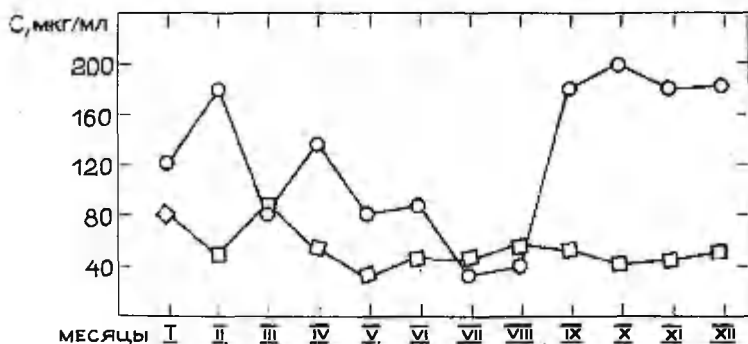


Рис. 2. Содержание хлорида (O) и сульфата (□) в сточной воде в различное время года

Применение ионной хроматографии для анализа сточных вод позволило существенно сократить ряд рутинных операций, повысить производительность и осуществлять в течение рабочего дня на одном приборе анализ примерно 20 проб сточной воды, содержащих неорганические анионы.

В табл. I представлены результаты определения неорганических анионов в некоторых объектах окружающей среды. Данные, приведенные в таблице, отражают высокую воспроизводимость результатов определения (относительное стандартное отклонение не превышает 0,06), которая повышается с увеличением концентрации определяемого иона. Пределы обнаружения неорганических анионов находятся на уровне 0,01-0,10 мкг/мл, что существенно ниже значений ПДК, установленных для природных вод. Кроме того, для повышения чувствительности можно использовать предварительное концентрирование или увеличение объема вводимой пробы до 1 мл.

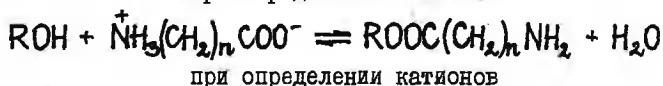
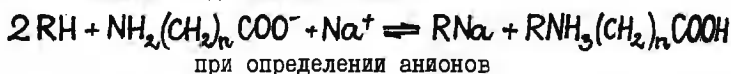
При анализе твердых и газообразных объектов окружающей среды требуется дополнительная пробоподготовка, связанная с переводом в раствор веществ ионного характера.

Таблица I

Результаты определения ($C \pm t_p \cdot s/\sqrt{n}$, мкг/мл) неорганических анионов в некоторых объектах ($n = 5$, $P = 0.95$)

Объект анализа	Анионы			
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻
Геотермальная вода	1,84 ± 0,01	133 ± 5		33 ± 1
Сточная вода	0,90 ± 0,03	65 ± 1	13 ± 1	157 ± 6
Почвенная вытяжка	0,70 ± 0,02	73 ± 2	2,3 ± 0,1	204 ± 8
Речная вода		25 ± 1	1,8 ± 0,2	66 ± 6

Перспективными в ионной хроматографии являются аминокислотные элюенты / 4 /. Основным достоинством этих элюентов является возможность определения ионов, анионов или катионов, на фоне деионизированной воды, благодаря сорбции аминокислоты на подавляющей колонке



Детектирование на фоне деионированной воды в некоторых случаях позволяет повысить чувствительность определения и его селективность, снизить мешающее влияние "ложных" пиков, а также осуществлять ступенчатое или градиентное элюирование при постоянном фоновом сигнале.

Для определения Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} в морской воде использовали зависимость элюирующей способности катионов аргинина и лизина от pH элюента. Катионы разделяли на разделяющей колонке Биотроник и отработанной анионной колонке Дионекс, соединенных последовательно, pH изменяли с помощью вспомогательной колонки, заполненной анионообменников высокой емкости в форме аниона слабой кислоты.

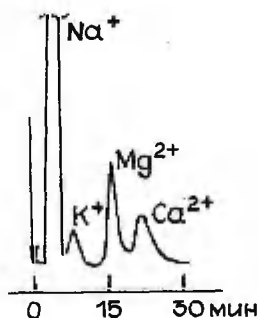


Рис. 3. Хроматограмма морской воды.
 Элюент: 1,5 мМ лизин/ 4 мМ HNO_3 (pH 3,03). Вспомогательная колонка заполнена анионообменником в CH_3COO^- -форме. Найдено катионов: Na^+ $11,15 \pm 0,08$; K^+ $0,38 \pm 0,01$; Mg^{2+} $1,40 \pm 0,02$; Ca^{2+} $0,58 \pm 0,01$ г/л.

Таким образом, представленные результаты показывают, что метод ионной хроматографии может с успехом использо -

ваться для определения катионов и анионов в интервале концентраций 0,001 - 10 г/л при анализе объектов окружающей среды.

Литература

1. Small H., Stevens T.S., Bauman W.C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection.- Anal.Chem., 1975, vol.47, N 11, p.1801-1809.
2. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография - метод быстрого и избирательного определения ионов. - Заводск. лаборатория, 1982, т.48, № 9, с.4-14.
3. Шпигун О.А., Обрезков О.Н., Рубинштейн Р.Н. Некоторые особенности ионообменных равновесий, используемых в ионной хроматографии анионов. - Уч.зап. Тартуского гос. ун-та, 1986, № 743, с. 185-191.
4. Shpigun O.A., Voloshik I.N., Zolotov Yu.A. Application of amino acids as eluents in ion chromatography. - Anal. Sci., 1985, vol. 1, N 10, p.335-339.

ION CHROMATOGRAPHY IN THE ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL POLLUTANTS

O.Shpigun, O.Obrezkov, I.Voloshik

S u m m a r y

Applications of suppressed ion chromatography with the conductivity detector are discussed. Nature waters and waste waters were investigated. The precision of determination of four anions and four cations were estimated.

ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТ-ИОНА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

Я.О.Пенчук, Ю.Л.Халдна, В.О.Пихл, К.А.Ильмоя, А.В.Кангро
Тартуская городская санэпидстанция, Институт химии АН ЭССР,
Тартуский госуниверситет

Обсуждаются проблемы определения нитрат-иона в пробах картофеля, овощах, овощных консервах и готовых блюдах ионохроматографическими (варианты с УФ-детектором и кондуктометрическим детектором), колориметрическим и ионометрическими методами. Рассмотрены причины появления систематических ошибок и возможности их устранения. Как перспективные рекомендуются варианты ионной хроматографии.

Для определения нитрат-иона широко применяется физико-химические методы / 1 /, колориметрические, электрохимические, хроматографические и т.д.

Колориметрические методы включают восстановление нитрат-иона до нитрита и определение последнего в виде диазосоединения либо продукта реакции нитрования ароматических углеводов / 1, 2, 3 /. Преимуществом этих методов является их универсальность, т.е. возможность использования применительно к различным пищевым продуктам, а также доступность аппаратуры. Однако они трудоемки и требуют дефицитных и токсичных реактивов.

Из электрохимических методов в практике санитарного контроля, благодаря экспрессности, рекомендуется шире использовать потенциометрический метод с ионселективным электродом / 4, 5 /. Метод можно использовать для определения нитратов в картофеле и овощах. В некоторых случаях наблюдается систематическая погрешность, связанная с ограниченной селективностью нитрат-селективного электрода. Кроме неорганических ионов (хлориды), определению мешает ряд непредельных кислот, а также аминокислоты, присутствующие в свободном виде в овощах.

Основными мешающими органическими кислотами являются непредельные ди- и монокарбоновые кислоты / 6 /, например фумаровая и яруковая (цис-13-докозеновая) кислоты. С помощью ионохроматографического метода установлено, что содержание фумаровой кислоты составляет: в картофеле 3-40; капусте 50-250 и в брюкве 100-500 мг/кг. Мешающее влияние непредельных кислот устраняется при обработке экстракта окислителями, например $KMnO_4$. Данный прием, однако, не позволяет освободиться

от аминокислот. На рис. 1А и 1Б приведены хроматограммы свободных аминокислот в экстракте брусники до (1А) и после обработки (1Б) пробы с $KMnO_4$. Изменения как в качественном, так и в количественном составе аминокислот минимальные.

Из хроматографических методов практическое применение нашли газохроматографические / 7 /, а также ионохроматографические методы / 8-10 /. В газохроматографических методах применяют реакцию нитрования ароматических углеводородов или их производных, при этом достигается высокая чувствительность и селективность, но методы эти трудоемкие и требуют использования H_2SO_4 без следов HNO_3 .

В ионохроматографических методах используют разделение анионов на ионообменной колонке с последующим определением их кондуктометрическим или детектором ультрафиолетовой абсорбции (УФ-детектором).

Преимуществами данных методов являются высокая селективность, несложный процесс подготовки пробы, универсальность и возможность их автоматизации. В СССР начался серийный выпуск отечественных ионных хроматографов / 11 /, а также разработан и внедрен в производство отечественный сорбент для ионной хроматографии / 12 /.

Основные погрешности при определении NO_3^- двухколоночным вариантом связаны с недостаточной селективностью и эффективностью разделяющей колонки. Основными мешающими ионами при анализе овощей являются фосфат- и малат-ионы, а также хлорид-ионы при анализе готовых блюд и овощных консервов / 10, 13 /. По данным работы / 6 / содержание яблочной кислоты в картофеле находится в пределах 360-1490 мг/кг, а фосфат-иона - 500-900 мг/кг / 14 /.

Для выбора элюента исследовали зависимость критерия разделения $R_{i,j}$ от концентраций элюента. Критерий разделения вычисляли по формуле:

$$R_{i,j} = \frac{2(t_j - t_i)}{w_i + w_j} \quad , \quad (I)$$

где t_j , t_i - время удерживания анионов, w_j , w_i - ширина пиков и основания.

В случае гауссовских пиков считается достаточным разделение $R_{i,j} = 1,5$. На рис. 2 и рис. 3 приведены зависимости критерия разделения от концентраций элюента для хлорид-, нитрат-, фосфат-, малат-, и сульфат-ионов.

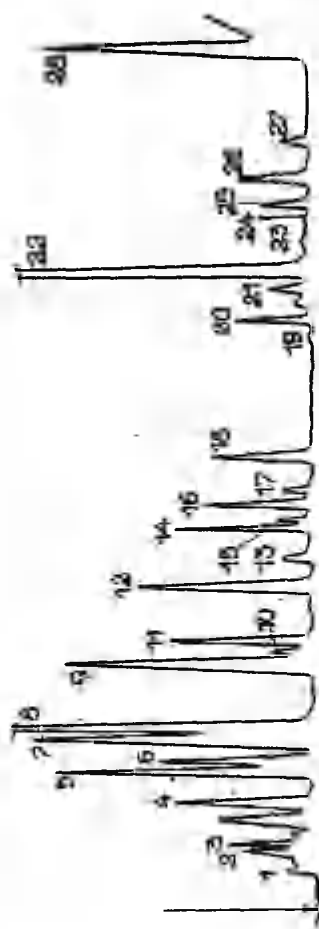


Рис. 1А. Хроматограмма разделенных свободных аминокислот в экстракте бурого. 1 - пантотеновая кислота, 2 - глицин, 3 - фобфугулициловый, 4 - ванадатидная кислота, 5 - пролин, 6 - аргинин, 7 - валин, 8 - глицерилсерин, 9 - пролин, 10 - тирозин, 11 - аланин, 12 - валин, 13 - метионин, 14 - изолейцин, 15 - лейцин, 16 - норлейцин, 17 - тирозин, 18 - фенилаланин, 19 - β -аминоизомасляная кислота, 20 - γ -аминомасляная кислота, 21 - глутамин, 22 - аспарагин, 23 - глутаровая, 24 - глицин, 25 - метилглутаровая, 26 - глутаровая, 27 - 2-метилглутаровая, 28 - аргинин.



Рис. 1Б. Хроматограмма разделенных свободных аминокислот в элюирате брэнки после обработки экстракта с $KMnO_4$. Обозначения см. на рис. 1А.
 Хроматограмма 1А и 1Б получены у Аллуэса (Институт экспериментальной биологии АН БССР) на амно-кислотном анализаторе ААА-339.

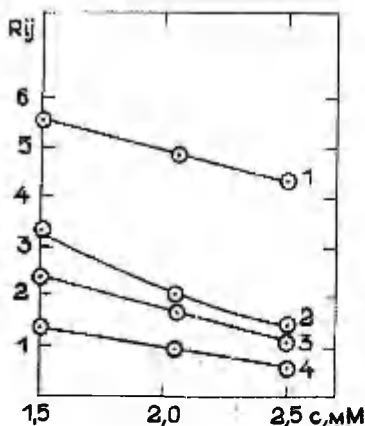


Рис. 2. Зависимость критерия разделения от концентраций элюента. Размеры колонки 150x4,0 мм, сорбент ХИКС-I, обменная емкость 0,08 мм/г, элюент Na_2CO_3 , скорость подачи 2,4 см³/мин. 1 - R нитрат/хлорид; 2 - R фосфат/нитрат; 3 - R малат/фосфат; 4 - R сульфат/малат

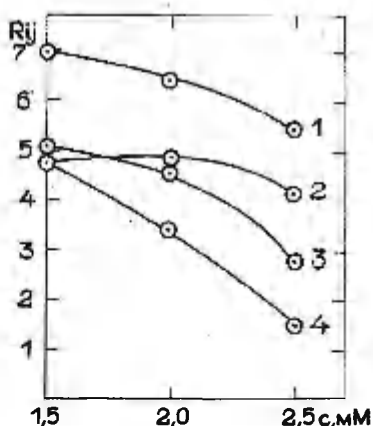


Рис. 3. Зависимость критерия разделения от концентраций элюента. Размеры колонки 100x4,0 мм, сорбент Биотроника. Остальные условия см. на рис.2.

Селективность использованных сорбентов различна. Использование же различных сорбентов повышает надежность идентификации ионов. Достаточное разделение основных анионов наблюдается в случае применения сорбента ХИКС-I при концентрации Na_2CO_3 2 мм. В случае использования сорбента Биотроник достаточное разделение анионов достигается при концентрациях элюента 1,5-2,2 мм. Селективность разделения увеличивается, если осадить фосфат-, малат- и сульфат-ионы при помощи $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или катионита в Ва-форме. Эффективность осаждения увеличивается при использовании добавок этилового спирта, в этом случае осаждаются белки и коллоидные частицы, чем обеспечивается увеличение срока службы колонки. Содержание хлорид-ионов в овощных консервах, а также в готовых блюдах колеблется в диапазоне 100-4000 мг/кг. Предложено удалять хлорид-ионы при помощи PbF_2 , а также пропусканием пробы через катионит в Ag-форме / 13 /. Эти приемы позволяют снизить концентрацию хлорид-иона в 10-200 раз.

Для двухколоночной системы с кондуктометрическим детектированием нами предложена следующая методика подготовки проб к анализу: из измельченного среднего образца берут навеску массой 5 г и помещают в коническую колбу или в стакан, добавляют 10 см³ дважды дистиллированной воды, 10 см³ этанола, 2 см³ раствора $Ba(OH)_2$ (4 г на 100 см³) и экстрагируют при температуре 50°C в течение 15 мин. Охлаждают и доводят массу содержимого в колбе до 25 г этанолом. Затем экстракт фильтруют через вату. В центрифужную пробирку помещают 5 см³ полученного фильтрата, добавляют 5 см³ раствора Na_2CO_3 с концентрацией 2,65 г/дм³ перемешивают и центрифугируют в течение 10 мин. при 2800 об/мин. Центрифугат используют после фильтрации для монохроматографического анализа. При определении NO_3^- в консервах и готовых блюдах из центрифугата удаляют хлорид-ионы / 13 /.

Условия проведения хроматографического анализа: элюент - 2,5 ММ Na_2CO_3 , скорость подачи элюента - 1,0 см³/мин, объем петли дозатора - 0,1 см³, колонка с сорбентом "ХИКС" - 250 x 3 мм, подавляющая колонка с катионитом КУ-2 (60-90 мкм) 300 x 4 мм, время удерживания в этих условиях (мин): нитрат-ион - 8,5; хлорид-ион - 4,5; фосфат-ион - 9,5; малат-ион - 12,2; сульфат-ион - 17,0 (рис.4).

Минимально определяемое количество нитрат-ионов при навеске образца массой 5 г составляет 2,0 мг/кг. Диапазон измеряемых концентраций равен 2,0-250 мг NO_3^- на кг. Погрешность определения нитрат-иона в диапазоне 10-10000 мг/кг составляет $\pm 5\%$. При концентрации нитрат-ионов выше 250 мг/кг экстракт, полученный после центрифугирования, разбавляют элюентом и учитывают кратность разбавления при обработке результатов.

При проведении серийных анализов одноколоночные варианты предпочтительнее, так как отсутствует подавляющая колонка, которая требует ежедневной регенерации. Ввиду использования селективного УФ-детектора фосфат- и малат-ионы не мешают определению нитрат-иона. Уменьшается время анализа, что существенно при проведении серийных анализов. Максимум поглощения нитрат-иона наблюдается при 193,6 нм / 1 /. Однако при этой длине волны значительно поглощают и другие неорганические (Cl^-) и органические (малат) анионы. Поэтому длину волны целесообразно выбирать таким образом, чтобы при умеренной потере чувствительности снижалось мешающее влияние малат- и

хлорид-ионов.

В данной работе использовался одноколоночный ионный хроматограф, состоящий из насоса (Milton Roy, США), дозатора с объемом 0,1 см³ (СКВ АН Эстонской ССР) и УФ-детектора ("Милихром-1"). Разработана методика анализа NO₃⁻ в овощах, картофеле, овощных консервах и готовых блюдах (рис.5).

Согласно методике из измельченного среднего образца берут навеску массой 1-20 г, помещают в мерные колбы на 200 см³ добавляют 5 см³ раствора Na₂B₄O₇ · 10H₂O (50 г/дм³) и 100 см³ горячей дважды дистиллированной воды (70°C). Колбы с пробами помещают в водяную баню и периодически встряхивают в течение 15 мин. Затем последовательно добавляют по 2 см³ раствора (K₄[Fe(CN)₆] · 3H₂O 50 г/дм³) и 2 см³ раствора Zn(CH₃COO)₂, который готовят следующим образом: 220 г Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O растворяют в дистиллированной воде, добавляют 30 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят объем до 1 дм³. Пробы перемешивают после каждого добавления реактивов, охлаждают, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр в сухую коническую колбу. Полученный фильтрат используют для ионохроматографического анализа. Условия проведения хроматографического анализа: температура колонки и детектора - комнатная, рабочая длина волны детектора - 214 нм, элюент (Na₂CO₃) - 2,5 мМ, скорость элюента - 1,5 см³/мин, объем петли дозатора - 0,1 см³, время удерживания нитрат-иона в этих условиях - 6,5 мин (рис.5).

Минимально определяемое количество нитрат-иона при навеске образца 20 г составляет 1,0 мг/кг, погрешность определения в диапазоне 10-10000 мг/кг ± 5%. При концентрации нитрат-иона выше 250 мг/кг экстракт разбавляют элюентом, учитывая кратность разбавления при обработке результатов.

В данной работе для определения NO₃⁻-ионов использовали следующие методы: колориметрический метод с применением кадмиевой колонки (1), одноколоночная ионная хроматография с УФ-детектором (2), двухколоночная ионная хроматография (3), ионометрический метод (4) / 4 /.

При использовании колориметрического метода пробы готовили так же, как и при методе одноколоночной ионной хроматографии (2). После восстановления нитрат-иона до нитрит-иона для цветной реакции применяли сульфаниламид и N-I-нафтилэтилендиамид. Оптические плотности растворов измеряли на спектрофотометре Spekol 10 (Karl Zeiss, ГДР):

Ионохроматографическое определение проводили по выше-

указанным методикам.

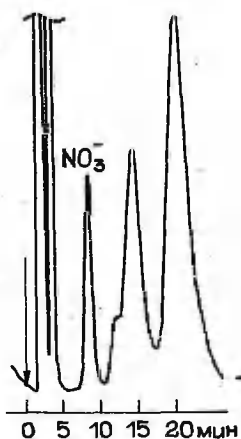


Рис. 4. Хроматограмма экстракта. Элюент 2 мМ Na_2CO_3 , $1,5 \text{ см}^3/\text{мин}$, кондуктометрический детектор 100 мСм. Разделяющая (250x3,0мм), сорбент ХИКС-25-40 мкм, подавляющая (300x4,0мм) КУ-20,09-0, II мМ колонки NO_3^- - 220 мг/кг.

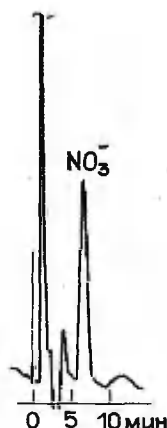


Рис. 5. Хроматограмма экстракта. Элюент 2,5 мМ Na_2CO_3 , $1,7 \text{ см}^3/\text{мин}$, УФ-детектор, 214 нм, 0,04 А разделяющая колонка 250x3мм, сорбент ХИКС-I (25-40 мкм) NO_3^- - 170 мг/кг.

Для ионометрического метода (метод 4) пробы картофеля и свеклы готовили и определяли по официальной методике / 4 /. Пробы капусты и брюквы готовили согласно дополнениям "Методические указания по определению нитратов в продукции растениеводства" / 4 /, утвержденным Министерством здравоохранения СССР 29.07.87, где используется буферный раствор с добавкой KMnO_4 с последующей обработкой с H_2O_2 . Потенциал ион-селективного электрода измеряли рН-метром типа ОР-208 (Radelskis, Венгрия). В качестве электродной системы использовали нитратный электрод ЭМ- NO_3^- - ОI и сравнительный электрод ЭВЛ-ПМЗ.

В таблице I приведены результаты определения нитрат-иона в овощах. Для сравнения полученных результатов вычисляли среднеквадратичное относительное расхождение:

$$S_{n,4} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m E_i^2}{(m-1)}} \quad (2)$$

где

$$E_i = \frac{2(C_4 - C_n)}{C_4 + C_n}$$

Здесь C_4 - обозначает концентрацию нитрат-иона, полученную ионометрическим методом, а C_n - концентрацию нитрат иона, полученную по методу n , m - число проб. $S_{n,4}$ составляли для проб капусты - $S_{14} = 0,038$, $S_{24} = 0,071$, $S_{34} = 0,073$; брюквы - $S_{24} = 0,31$, $S_{34} = 0,32$; свеклы - $S_{14} = 0,006$, $S_{24} = 0,033$, $S_{34} = 0,044$; картофеля - $S_{14} = 0,152$, $S_{24} = 0,22$, $S_{34} = 0,22$.

Таблица I

Результаты определения нитрат-иона физико-химическими методами

№	Объект анализа	Содержание NO_3^- (мг/кг), определенное по методу n ($n = 1, 2, 3, 4$)			
		I	2	3	4
I	капуста	210	250	260	210
2	- " -	230	250	240	265
3	- " -	675	760	780	607
4	- " -	677	770	790	764
5	- " -	1080	1400	1430	1110
6	- " -	1090	1350	1290	1280
7	брюква	-	73	69	160
8	- " -	-	63	60	144
9	- " -	-	66	70	84
10	свекла	1480	1540	1500	1460
11	- " -	1430	1500	1520	1400
12	- " -	2100	2280	2420	2070
13	- " -	1800	1830	1900	1800
14	- " -	2730	2800	2830	2730
15	картофель	64	47	53	80
16	- " -	60	50	50	85
17	- " -	120	110	110	150
18	- " -	100	100	100	150
19	- " -	180	160	150	180
20	- " -	160	170	160	190

Из таблицы следует, что результаты, полученные колориметрическим и ионохроматографическим методами, расходятся незначительно, однако для ионометрического метода наблюдаются

расхождения в случае анализа картофеля и брюквы.

Следует отметить, что проблема определения нитрат-иона в овощах, а также готовых блюдах требует разработки методик, где учитывался бы сложный состав этих объектов и исключались или минимизировались систематические погрешности. Наиболее перспективным методом можно считать одноколоночный вариант ионной хроматографии с УФ-детектором.

Литература

1. Уильямс У.Дж. Определение анионов. - М.: Химия, 1982, с. 118-142.
2. Роома М.Я. Метод определения нитратов, основанный на восстановлении их при помощи кадмиевой колонки. - В сб.: Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов. Тез. докл. республ. симп. 25-26 сент. 1980. Таллин, 1980, с.121-129.
3. Usher C.D., Telling G.M. Analysis of nitrate and nitrite in foodstuffs: a critical review. - J.Food Science, 1984, 49, 75-81.
4. Методические указания по определению нитратов в продукции растениеводства утв. Минздравом СССР № 4228-86, 24.II.86. М.: 1986.
5. Пихл В.О., Пенчук Я.О., Ильмоя К.А., Иваск М.Р., Вельс Э.А., Уус Х.К. Ионметрическое определение нитрат-иона в картофеле и овощах. - в сб.: Уч. зап. Тартуского гос.ун-та, 1986, вып. 743, с.103-116.
6. Bushway R.J., Bureau I.L., Mc.Gann D.F. Determination of organic acids in potatoes by high performance liquid chromatography. - J.Food Science, 1984, vol.49, p.75-77, 81.
7. Ильмоя К.А., Пенчук Я.О., Иваск М.Р., Орав И.П., Уус Х.К. Газохроматографическое определение нитратов в пищевых продуктах. - В сб.: Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов. Тез. докл. республ. симп. Таллин 25-26 сент. 1980. Таллин, 1980, с.66-70.
8. Пенчук Я.О., Халдна Ю.Л., Ильмоя К.А., Иваск М.Р. Применение ионной хроматографии для определения нитрат- и хлорид-иона в пищевых продуктах. - В сб.: Материалы республиканской конференции, Вильнюс, 1984, с.337.
9. Пенчук Я.О., Халдна Ю.Л., Ильмоя К.А., Иваск М.Р. Сравнение результатов ионметрического и ионохроматографического определения нитрат- и хлорид-ионов в овощах. - Извест. АН ЭССР, 1986, химия, т.35, с.149-153.

10. Пенчук Я.О., Халдна Ю.Л., Пихл В.О., Ильмоя К.А. Ионно-хроматографическое определение нитратов в овощах и картофеле. - В сб.: Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 1986, вып. 743, с.168-175.
11. Аратскова А.А., Орлов В.И., Яшин Я.И. Аналитические возможности ионного хроматографа Цвет 3006. - Журн. Анал. Хим., 1987, т.42, № 2, с.365-369.
12. Haldna Y., Palvadre R., Pentchuk J., Kleemeier T. Preparation low-capacity anion exchange resins for ion chromatography on a methacrylic matrix. - J.Chromatogr., 1985, 350, 296-298.
13. Пихл В.О., Пенчук Я.О., Халдна Ю.Л., Ильмоя К.А. Применение жидкостной хроматографии для определения нитратов в готовых блюдах и овощных консервах. - В сб.: Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума по молекулярной жидкостной хроматографии. Алма-Ата, 1987, с.56-57.
14. Hertz J. Baltensperger Determination of nitrate and other inorganic anions in salad and vegetables by ion chromatography. - Fresenius. Anal.Chem., 1984, 318, 121-123.

**ANALYTICAL PROBLEMS FOR THE DETERMINATION OF NITRATE IONS
IN VEGETABLE SAMPLES**

J.Pentchuk, U.Haldna, V.Pihl, K.Ilmoja, A.Kangro
S u m m a r y

Three methods - colorimetry after reduction of nitrate to nitrite, single and double column ion chromatography and ionometry with nitrate-selective electrode have been used for the determination of nitrate ions. The agreement between the results obtained by those methods, was found to be satisfactory, except the results obtained by ionometry for potatoe and cabbage samples. The problems of interfere caused by the presence of malate and other unsaturated acids has been discussed.

Авторы выражают искреннюю благодарность за выполнение анализа аминокислот У.Аннусу.

ВЫБОР ЭЛЮЕНТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОНОВ В ВОДЕ
ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ю.В.Иваск, Я.О.Пенчук, В.О.Пихл
Тартуский государственный университет
Тартуская городская санэпидстанция

Изучено влияние состава и концентраций элюента на разделение хлорид-, нитрат-, сульфат- и фосфат-ионов. В качестве элюента использованы 0,1–10 мМ водные растворы Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH . Разделение ионов проведено на двухколоночном ионном хроматографе с кондуктометрическим детектором. Использование элюента с составом 2 мМ Na_2CO_3 + 4 мМ NaOH позволило разделять 5 ионов за 17 мин на разделяющей колонке с сорбентом ХИКС-1. В случае использования элюента 2 мМ Na_2CO_3 + 0,1 мМ NaHCO_3 время анализа сократилось до 14 мин.

Вследствие активной хозяйственной деятельности человека повышается степень загрязнения природных вод. В связи с этим все большее внимание уделяется разработке методик и аппаратуры для анализа воды, в том числе ионного состава воды. ПДК анионов в питьевой воде установлены и контроль ионного состава вод осуществляется главным образом химическими и фотометрическими методами / 1,2 /, которые требуют больших затрат времени и позволяют определять только один анион за один анализ. Поэтому в последние годы много внимания уделяется методу ионной хроматографии (ИХ), который позволяет селективно и с большой точностью из одной пробы определять одновременно несколько анионов, время анализа при этом исчисляется в минутах / 2–4 /.

Несмотря на то, что основы ИХ разработаны, к решению практических задач в большинстве случаев подходят эмпирически.

Для одноклоночного варианта ИХ / 2,5 / проблемы выбора концентрации элюента изучены. Для двухколоночного варианта ИХ аналогичные исследования опубликованы / 6 /, но в них использовались импортные сорбенты.

Цель настоящей работы – найти оптимальные условия определения анионов в воде при использовании двухколоночного варианта ИХ. Исследовали влияние состава и концентрации элюента на разделение хлорид-, нитрат-, сульфат- и фосфат-ионов и на время анализа. При этом использовали зависимость между

временем удерживания анионов и концентрацией элюента / 5 /. В качестве сорбента применяли разработанный в Институте Химии АН ЭССР анионит типа ХИКС / 7 /.

Исследование проводили на ионном хроматографе, который состоял из насоса (скорость подачи элюента 1,7 мл/мин); дозатора (объем петли 0,1 мл); разделяющей колонки (4x55 мм), заполненной анионитом типа ХИКС (с обменной емкостью 0,065 ммоль/г) / 6 / и зернением 40-63 мкм; подавляющей колонки (4x300 мм) с катионитом КУ-2; кондуктометрического детектора фирмы ("Кнауер", ФРГ) и самописца К 201 ("Карл Цейсс", ГДР).

Известно, что при значениях pH элюента около 10-11, фосфат-ионы присутствуют в основном виде ионов HPO_4^{2-} , которые удерживаются сорбентом слабее, чем сульфат и элюируются раньше; при более высоких значениях pH фосфат-ионы присутствуют в основном в виде сильнее удерживаемых сорбентом ионов PO_4^{3-} , которые элюируются после сульфата.

С целью выявления влияния состава элюента на удерживание ионов приготовили 11 растворов элюента различного состава (таблица 1):

Таблица 1

Состав и концентрация компонентов использованных элюентов

№ элюента	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na_2CO_3 , мм	3,0	3,0	3,0	3,0	2,5	2,0	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0
NaHCO_3 , мм	1,0	0,7	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-
NaOH , мм	-	-	-	-	-	-	-	10,0	8,0	6,0	2,0

Для испытания каждого элюента использовали два стандартных раствора:

1. хлорид (4 мг/л), нитрат (20 мг/л), сульфат (25 мг/л) и
2. хлорид (4 мг/л), фосфат (40 мг/л).

Содержащиеся в стандартных растворах ионы элюировали каждым из 11 элюентов. Из полученных таким образом хроматограммы определяли времена удерживания ионов с точностью 5 сек (таблица 2).

Для выявления эффективности разделения ИХ системы, определяли высоту эквивалентной теоретической тарелке (h) для ионов при каждом элюенте с использованием метода 5б / 8 /. В этом случае высоту эквивалентной теоретической тарелке вычисляли по формуле:

$$h = \frac{L}{25} \cdot \frac{(w_k)^2}{(t_A)^2} \quad (1)$$

где w_k ширина пика на высоте 4,4% от максимальной; t_A время удерживания аниона; L - длина колонки.

Найдено, что h не зависит от концентрации и состава элюента. Получены средние значения $h \pm \sigma_{n-1}$, где σ_{n-1} - стандартное отклонение для ионов: хлорида $h = 0,71 \pm 0,32$ мм; нитрата $h = 0,44 \pm 0,04$ мм; сульфата $h = 0,42 \pm 0,04$ мм. Для фосфат-ионов h изменяется в пределах 0,50-1,95, причиной является изменение равновесия $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ при изменении pH элюента.

Для оценки разделяющей способности ИХ системы вычисляли относительное удерживание $(\alpha_{A/B}^{A_1/A_2}) / \vartheta /$ элюируемых рядом анионов (таблица 3).

Таблица 2

Времена удерживания ионов в зависимости от концентрации и состава элюента

№ элюента	Времена удерживания ионов, сек			
	хлорид	нитрат	сульфат	фосфат
I	120	275	535	305
2	125	275	535	325
3	125	285	565	300
4	130	270	520	305
5	125	285	605	345
6	145	320	800	470
7	150	360	1140	580
8	115	245	450	1090
9	120	255	485	1090
10	115	250	480	940
11	115	245	465	690

Рассчитанное относительное удерживание ионов показывает, что хлорид-, нитрат- и сульфат-ионы хорошо разделены. Для элюентов I-7 проблемой является разделение нитрат- и фосфат-ионов, а для элюентов 8-11 сульфат- и фосфат-ионов. Для выявления оптимального состава элюента для полного разделения этих ионов вычисляли критерии разделения этих ионов и строили график зависимости логарифма критерия разделения от логарифма концентрации Na_2CO_3 (А) и NaOH (Б) в элюенте (рис. I). На рис. I видно, что полное разделение ($\ln R=0$) достигнуто при использовании элюентов состава:

1. 2 мМ Na_2CO_3 + 0,1 мМ NaHCO_3 и
2. 2 мМ Na_2CO_3 + 4,0 мМ NaOH .

Таблица 3

Относительное удерживание ионов в зависимости от концентраций и состава элюента

№ элюента	α_{A_1} α_{A_2}			
	нитрат/ хлорид	сульфат/ нитрат	фосфат/ нитрат	сульфат/ фосфат
I	3,58	2,21	1,14	1,94
2	3,31	2,20	1,23	1,79
3	3,46	2,25	1,07	2,10
4	3,00	2,20	1,17	1,88
5	3,46	2,43	1,27	1,91
6	3,25	2,84	1,58	1,80
7	3,33	3,66	1,73	2,08
8	3,36	2,11	5,54	0,38
9	3,25	2,18	5,28	0,42
10	3,45	2,26	4,63	0,49
II	3,36	2,19	3,41	0,64

Для подтверждения сделанных нами выводов проводили контрольный опыт с использованием стандартного раствора содержащего хлорид-ионы (3,5 мг/л), нитрат-ионы (20 мг/л), сульфат-ионы (25 мг/л) и фосфат-ионы (40 мг/л) элюируя его элюентами оптимального состава (рис. 2).

В первом случае (рис. 2А) полное разделение достигнуто за 14 мин, во втором случае (рис. 2Б) за 17 мин. На основе рис. 2А можно сделать вывод, что применение первого элюента можно рекомендовать при определении низких концентрации фосфат-иона, либо при отсутствии в определяемых пробах воды сульфат-ионов. При этом срок службы подавляющей колонки по сравнению с применением стандартного элюента (2,4 мМ Na_2CO_3 + 3,0 мМ NaHCO_3) увеличивается, что важно при проведении серийных анализов. В случае применения второго элюента предел обнаружения фосфат-иона 2,1 раза ниже, что существенно при анализе проб воды с большим содержанием фосфат-иона. В отсутствии фосфат-иона в воде анализ сокращается до 10 мин. В данном случае предел обнаружения сульфат-иона понижается на 36%, что важно при малых содержаниях сульфат-иона.

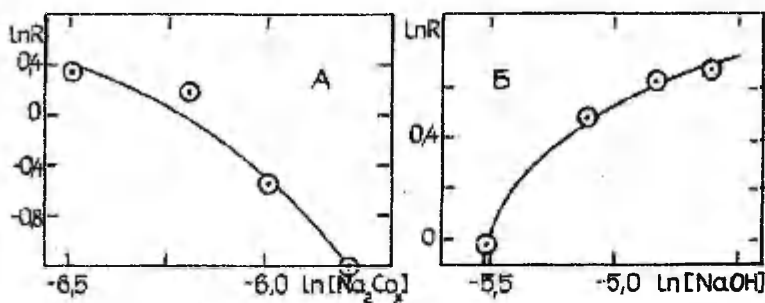


Рис. 1. Зависимость логарифма критерия разделения (А - R (фосфат/нитрат); Б - R (фосфат/сульфат) от логарифма концентрации в элюенте А - Na_2CO_3 ; Б - NaOH .

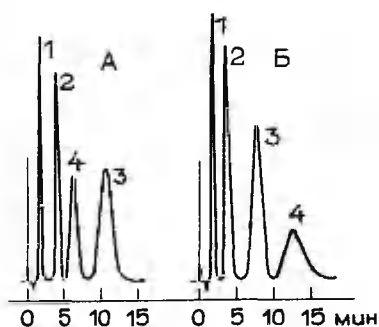


Рис. 2. Хроматограммы стандартного раствора.

А - элюент: 2,0 мМ Na_2CO_3 + 0,1 мМ NaHCO_3

Б - элюент: 2,0 мМ Na_2CO_3 + 4,0 мМ NaOH

1 - хлорид (3,5 мг/л); 2 - нитрат (20 мг/л); 3 - сульфат (25 мг/л); 4 - фосфат (40 мг/л).

Литература

1. Вода питьевая: методы анализа. М., 1984, с.239.
2. Фриц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография. М., 1984, с.224.

3. Small H., Stevens T.S., Bauman W.S. Novel ion exchange chromatographic method using conductometric detection. - *Anal. Chem.*, vol.47, p.1801-1809.
4. Gjerde D.T., Fritz J.S., Schmuckler G. Anion chromatography with low conductive eluents. - *J. Chromatogr.*, 1979, vol.186, p.509-519.
5. Gjerde D.T., Schmuckler G., Fritz J.S. Anion chromatography with low conductive eluents II. - *J. Chromatogr.*, 1980, vol. 187, p.35-45.
6. Шпигун О.А., Обрезков О.Н., Волощик И.Н., Золотов Ю.А.
Влияние состава элюента на ионохроматографическое определение неорганических анионов. - *Журн. Анал. Хим.*, 1985, т.40, № II, с.1925-1929.
7. Haldna U., Palvadre R., Pentchuk J., Kleemeier T. Preparation of low-capacity anion-exchange resins for ion chromatography on a methacrylic copolymer matrix. - *J. Chromatogr.*, 1985, vol.350, p.296-298.
8. Bidingmeyer B.A., Warren F.V. Column efficiency measurement. - *Anal. Chem.*, 1984, vol.56, p.1583A-1590A.
9. Пенчук Я.О., Халдна Ю.Л., Ильмоя К.А. Анализ смесей анионов методом одноколоночной ионной хроматографий: испытание сорбента типа ВАКС. - *Извест. АН ЭССР*, 1986, 35, 4, с. 288-292.
10. Сеньявин М.М., Веницианов Е.В., Долгоносков А.М. Расчет процесса разделения смесей методом ионной хроматографий. - *Журн. Анал. Хим.*, 1987, т.42, № I, с.82-88.

THE ELUENT SELECTION FOR THE ION CHROMATOGRAPHIC
ANALYSIS OF WATER SAMPLES

I.Ivask, J.Pentchuk, V.Pihl

S u m m a r y

A suppressed ion chromatographic system (ICS) was used for the determination of chloride, nitrate, sulfate and phosphate ions in water. In separator column was used a BAKC-type anion exchange resin of low capacity (0,065 mmol/g). The influence of the composition and concentration of the eluent on the efficiency and selectivity of the ICS has been studied to find out the optimum analysis conditions. The sodium carbonate-bicarbonate and sodium carbonate-hydroxide eluents were used. The varied concentrations were: 1,5-3,0 mM sodium carbonate; 0,1-1,0 mM sodium bicarbonate and 4,0-10,0 mM sodium hydroxide. The best results were achieved using the eluent which consisted of 2,0 mM sodium carbonate and 0,1 mM sodium bicarbonate mixture - four anions were separated during 14 minutes.

В.Э.Паст, К.А.Ильмоя

Тартуский государственный университет

Тартуская городская санэпидстанция

Электрохимические методы анализа (потенциометрия, кондуктометрия, кулонометрия, полярография и вольтамперометрия) заслуживают большего внимания при анализе вод и продуктов питания. Есть скрытые возможности в применении вольтамперометрических, в том числе и инверсионных методов для определения малых количеств неорганических и органических веществ. Электрохимические детекторы перспективны для применения в жидкостной хроматографии.

В настоящее время значительно возрастает выброс токсических и вредных веществ в атмосферу, гидросферу и почву. Увеличение опасности загрязнения окружающей среды заставляет осуществлять всесторонний контроль над состоянием воды и продуктов питания. В практике контроля химического состава природных объектов широко применяются различные электрохимические (потенциометрические, кондуктометрические, кулонометрические, полярографические и вольтамперометрические) методы. Анализ публикаций в области аналитической химии свидетельствует о том, что по электрохимическим методам ежегодно публикуется весьма значительное количество статей, которое уступает лишь числу публикаций по хроматографическим и спектроскопическим методам анализа / 1 /. Известно, что электрохимические методы позволяют определять состав системы без предварительного разделения компонентов. Методы электрохимического анализа по большей части просты, и применяемая аппаратура недорога. Глубокое исследование кинетики и механизма электродных процессов с участием различных электрохимически активных веществ, применение новых электродных материалов, развитие инструментальной базы — все это является предпосылкой для более широкого применения электрохимических методов анализа в практике. Электрохимические методы могут дать для санитарной службы информацию, получение которой с помощью других методов затруднено или вообще невозможно.

Среди электрохимических методов анализа особого внимания заслуживает вольтамперометрия. Это наиболее современная

область электроанализа, она основана на знании закономерностей протекания электродных процессов. Электродный процесс — гетерогенная реакция на поверхности электрода, заключающая в себе стадию переноса заряда между электродом и реагирующей частицей. На общие кинетические закономерности оказывают влияние также процессы транспорта реагирующих веществ и продуктов реакции, а также наличие медленных химических стадий электродного процесса.

Классическим методом электрохимического анализа служит полярография, открытая в 1922 г. Я. Гейровским и основанная на изучении зависимости силы тока электролиза от разности потенциалов в цепи электролизера с индикаторным ртутным каплящим электродом и постоянным электродом сравнения. Ввиду существования тока заряжения ртутного электрода методом классической полярографии невозможно надежно определять более низкую концентрацию электрохимически активного компонента, чем 10^{-5} М / 2 /. В связи с необходимостью применения вольтамперометрии для анализа веществ высокой чистоты в 1950-х годах было предложено два варианта методик, которые позволяли сохранить вольтамперометрию в арсенале средств высокочувствительного анализа.

Первый путь состоит в усовершенствовании инструментальной части метода с применением различных форм поляризующего напряжения. Данное направление привело к созданию различных видов нестационарных методов вольтамперометрии и сложной измерительной аппаратуры. В оптимальных условиях при использовании нестационарных методов измерения (например, переменноточковая полярография, квадратноволновая полярография, импульсная полярография) предел определения снижается на 2–3 порядка, и разрешающая способность значительно повышается по сравнению с классической полярографией / 2,3 /. Широкое применение в вольтамперометрии нашли различные твердые электроды, а также пленочные электроды / 4 /.

Второй путь понижения предела обнаружения данного компонента заключается в предварительном электрохимическом концентрировании определяемого вещества на поверхности или в объеме индикаторного электрода с последующей регистрацией вольтамперной характеристики электрохимического растворения накопленного компонента. В результате возник перспективный электрохимический метод для определения малых количеств компонентов — инверсионная вольтамперометрия. Чувствительность

данного метода достаточно высока (10^{-6} – 10^{-9} М), он весьма селективен и сравнительно прост в применении / 5 /. Интересным достижением инверсионной вольтамперометрии является использование ртутно-графитового электрода, что представляет собой графитовую или стеклоуглеродную подложку, покрытую ртутью в процессе осаждения определяемого металла. Отмечено / 4 /, что поверхность электрода, сформированная в режиме электролиза, отличается равномерным распределением ртутных капель по всей поверхности. Благодаря этому обстоятельству ртутно-графитовый электрод удачно сочетает преимущества твердого и жидкого электродов.

Первые статьи об инверсионном методе появились в 1957–1958 гг., но значительный рост числа публикаций в этой области начался с 1960-х годов. Изучение динамики роста числа публикаций по инверсионной вольтамперометрии позволило сделать вывод / 6 /, что замедление скорости роста числа соответствующих публикаций в середине 1970-х гг. было связано с развитием некоторых спектроскопических методов анализа, особенно метода атомной абсорбции, которые стали конкурировать с методом инверсионной вольтамперометрии при определении следовых количеств элементов. Однако в 1980-х гг. появились новые возможности инверсионной вольтамперометрии и новые области ее приложения (анализ объектов окружающей среды и др.). Опыт показал, что инверсионная вольтамперометрия является очень подходящим методом для определения многих тяжелых металлов на ртутных электродах или на твердых электродах, покрытых ртутью, а также для определения электроположительных металлов на твердых электродах / 5,7 /. С помощью данного метода можно успешно определять указанные элементы в природных и сточных водах, в сплавах и чистых реактивах, в продуктах питания, в крови, моче и других объектах биосферы / 8,9 /. Преимуществом инверсионного метода перед атомной абсорбционной спектроскопией является в ряде случаев более высокая чувствительность, экономия времени (анализу подвергается раствор в целом), простота метода и аппаратуры.

Наконец следует указать еще на одну важную область применения методов электрохимического анализа. Разговор идет об электрохимических детекторах, которые нашли широкое применение в установках жидкостной хроматографии. Электрохимические детекторы привлекали внимание исследователей благо-

даря их селективности, низкому пределу обнаружения, дешевизне и возможности применения их непосредственно в проточных системах / IO /. В работах этих детекторах применялись практически все электрохимические методы (кондуктометрия, кулонометрия, потенциометрия, полярография и вольтамперометрия). Для повышения селективности и уменьшения влияния мешающих факторов в детекторах использовались твердые электроды, покрытые специальной мембраной.

Литература

1. Стромберг А.Г., Ориент И.М., Каменева Т.М. Развитие аналитической химии в 1969-1977 гг. Наукометрический аспект. - Журн.аналит.химии, 1982, т.37, вып.12, с.2245.
2. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир, 1965, с.501.
3. Каплан Б.Я. Импульсная полярография. М.: Химия, 1978, с.231.
4. Ханшина Р.М., Татауров В.П., Брайнина Х.З. Электроды в инверсионной электроаналитической химии. - Заводская лаборатория, 1988, т.54, вып.2, с.1.
5. Выдра Ф., Штулик К., Клакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980, с.265.
6. Стромберг А.Г., Ориент И.М. Наукометрическое исследование развития инверсионной вольтамперометрии. - Журн.аналит.химии, 1988, т.43, вып.3, с.555.
7. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М.: Химия, 1972, с.164.
8. Brainina Kh.Z. Advances in Voltammetry. - Talanta, 1987, vol.34, N 1, p.41.
9. Павлов В.Н. Полярография органических загрязнений биосферы. В сб.: Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: 1985, с. 101.
10. Palmisano F., Zambonin P.G. Electrochemical detection techniques in high performance liquid chromatography. - Annali di Chimica, 1984, vol.74, p.633.

ELECTROCHEMICAL METHODS OF ANALYSIS IN SANITARY CHEMISTRY

V.Past, K.Ilmoja

S u m m a r y

Such electrochemical methods as potentiometry, conductometry, coulometry, polarography and voltammetry deserve more attention from the point of view of the analysis of foodstuff, natural water and wastes. Great possibilities gives the application of voltammetry in particular stripping methods for determination of small concentrations of inorganic and organic substances. Electrochemical detectors are widely used in liquid chromatography.

ИНВЕРСИОННЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ
НА СОДЕРЖАНИЕ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.И.Камёнев, П.К.Агасян, И.П.Витер

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Показана возможность одновременного определения цинка(II), кадмия(II), свинца(II), меди(II) в водах на фосфорнокислом фоне методом инверсионной вольтамперометрии. При определении $n \cdot 10^{-8} \text{M}$ металлов S_p составляет 0,03–0,04. В методе инверсионной хронопотенциометрии при определении $n \cdot 10^{-8} \text{M}$ Pb (II) и Cd (II) предложено использование отрицательных токов растворения для увеличения чувствительности анализа.

В последнее время большое внимание уделяется проблемам охраны окружающей среды. Оперативный контроль сточных и природных вод требует создания комплекса автоматизированных приборов и инструментальных методов, обеспечивающих высокую чувствительность и селективность. При этом следует учитывать как наличие большого числа компонентов неорганического и органического происхождения, сложный состав и разнообразие ионных форм, так и варьирование их содержания в широком диапазоне определяемых концентраций. Эти особенности, характерные для природных и сточных вод, существенно усложняют ход аналитического определения. При решении проблемы контроля уровня загрязнений в объектах окружающей среды все большее применение находят инверсионные электрохимические методы /1, 2, 5, 6/. Они основаны на электролитическом концентрировании металлов при постоянном потенциале и последующем окислении полученного электрохимического концентрата (ЭХК). Окисление ЭХК проводят при заданной величине тока (инверсионная хронопотенциометрия–ИХП), что сопровождается задержкой потенциала на кривой потенциал–время ($E-t$), или путем линейной развертки напряжения чаще всего в направлении менее отрицательных потенциалов, фиксируя анодные пики на кривых ток–потенциал ($I-E$) (инверсионная вольтамперометрия – ИВ). Получаемые аналитические сигналы: переходное время (τ) в ИХП или высота анодного пика (H_p) в ИВ дают информацию о составе исследуемого раствора.

По сравнению с другими аналитическими методами ИХП и ИВ обладают рядом преимуществ /1, 2/: 1) относительно низкая

стоймость и простота аппаратурного оформления; 2) сравнительно простой алгоритм аналитического измерения (соответственно упрощение автоматизации анализа и компьютеризации аппаратуры); 3) высокие метрологические характеристики; 4) низкие пределы обнаружения определяемого вещества; 5) возможность одновременного определения нескольких (5-7) компонентов без предварительной подготовки пробы; 6) использование малых количеств доступных реактивов для приготовления фоновых электролитов; 7) малая величина поправки на "холостой опыт". Вольтамперометрия является по сути единственным методом, позволяющим идентифицировать различные ионные формы компонентов в водном растворе при ультрамалых их содержаниях / 2 /. К некоторым недостаткам инверсионных методов относятся: взаимное влияние компонентов и ряда других факторов (например, поверхностно-активных веществ, адсорбции, химических взаимодействий) при образовании ЭХК и его растворении, обуславливающее нелинейный характер зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого компонента.

Вследствие роста загрязнения водного бассейна все более актуальным становится определение тяжелых металлов в водах кадмия, ртути, свинца, мышьяка, а также меди, таллия, хрома, никеля и цинка. Определению цинка, кадмия, свинца и меди в природных водах посвящен ряд работ /1,3,4,5/. Отмечено влияние ПАВ, присутствующих в водах, на аналитические сигналы определяемых компонентов, что приводит к искажению результатов анализа. Мешающее влияние ПАВ проявляется по-разному, но наибольшему воздействию подвержены пики меди /3/. Мешающее влияние ПАВ предложено устранять предварительной обработкой проб воды путем химического или электрохимического "озоления" /4/ или облучения ультрафиолетовым светом /2/. Однако в ряде случаев электрохимическое определение можно проводить и без предварительной обработки пробы.

Настоящая работа посвящена определению цинка(II), кадмия(II), свинца(II) и меди(II) в природных пресных водах методом ИВ, а также свинца(II) и кадмия(II) в питьевых и сточных водах методом ИХП. Работа выполнена на хронопотенциометре базовом МБХ с запоминающим осциллографом. Использовали трехэлектродную ячейку из кварца. Рабочим электродом служил вращающийся ртуть-стеклоуглеродный электрод ($\omega = 300$ рад/с; $S \approx 0,04$ см²), вспомогательным - платиновая проволока и электродом сравнения - хлоридсеребряный электрод ЭВЛ 1М4. Регенерацию рабочего электрода проводили при + 0,5 В в

течение 20-30 с. При использовании стеклоуглеродного электрода для формирования микрокапельного покрытия вводят в раствор ионы ртути(II). Стеклоуглерод имеет преимущества перед другими электродными материалами в качестве подложки для ртутного покрытия. Это - химическая инертность, низкая пористость, хорошая проводимость, низкий остаточный ток, высокое перенапряжение водорода и кислорода. Однако оптимальная концентрация ионов ртути зависит от определяемого элемента и для получения воспроизводимых четких аналитических сигналов изученных ионов металлов оставляет $n \cdot 10^{-6} M$. В методе ИВ в качестве фонового электролита использовали фосфорную кислоту, при этом на поверхности микрокапельного ртутного покрытия не образуются пленки труднорастворимых соединений ртути, искажающие аналитические сигналы при вольтамперометрическом определении ультрамалых содержаний примесей.

Увеличение скорости развертки напряжения приводит к возрастанию полезного аналитического сигнала, однако при определенных условиях ($v > 6$ В/с) возрастает и помеха, что приводит к искажению анодных пиков и их наложению. Одновременно ухудшается и воспроизводимость измерений. Поэтому дальнейшие измерения проводили при v от 2 до 6 В/с. В этих условиях соблюдалась линейная зависимость высоты анодного пика исследуемого деполяризатора от его концентрации в интервале $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6} M$. Потенциалы пиков окисления исследуемых деполяризаторов цинка, кадмия, свинца и меди соответственно равны: - 1,02, - 0,62, - 0,49 и - 0,08 В.

Вышеуказанные оптимальные условия проведения эксперимента были использованы при определении ионов металлов в модельном растворе и в природных (БПК не более 20 мг/л), питьевых и сточных водах (табл.1,2).

Таблица I

Правильность и воспроизводимость определения металлов в модельном растворе ($n = 5, R = 0,95$)

Определяемый ион	Введено мкг/л	Найдено мкг/л	S мкг/л	$C \pm \frac{S}{\sqrt{n}}$ мкг/л	S_r
Цинк (II)	1,50	1,43	0,04	$1,43 \pm 0,05$	0,03
Кадмий (II)	2,58	2,47	0,02	$2,47 \pm 0,03$	0,01
Свинец (II)	4,55	4,97	0,15	$4,07 \pm 0,19$	0,03
Медь (II)	1,46	1,27	0,04	$1,27 \pm 0,05$	0,03

Содержание токсичных металлов определяли методом добавок.

Таблица 2

Результаты определения токсичных металлов
в водах ($n = 5, P = 0,95$)

Исследуемая вода	Определяемый ион	Найдено мг/л	S мг/л	$\pm \frac{S}{\bar{x}}$ мг/л	S _r
Природная вода	Цинк (II)	0,020	0,0004	0,0005	0,02
	Кадмий (II)	0,001	0,00003	0,00004	0,03
	Свинец (II)	0,002	0,00006	0,00007	0,03
	Медь (II)	0,015	0,0003	0,0004	0,02
Питьевая вода	Цинк (II)	0,020	0,0004	0,0002	0,01
	Кадмий (II)	не обнаружен	-	-	-
	Свинец (II)	0,002	0,00008	0,00009	0,04
	Медь (II)	0,03	0,0009	0,001	0,03
Сточная вода (промсток)	Цинк (II)	0,019	0,0004	0,0005	0,02
	Кадмий (II)	0,031	0,0006	0,0007	0,02
	Свинец (II)	0,038	0,001	0,001	0,03
	Медь (II)	0,116	0,003	0,004	0,03

Полученные результаты показывают, что при времени электролитического концентрирования 100-200 с возможно определение 0,001 мг/л указанных металлов с погрешностью не более 3-4% (величина относительного стандартного отклонения S_r 0,03-0,04).

При хронопотенциометрическом определении свинца (II) и кадмия (II) в качестве фона использовали 0,1 М HCl. Потенциалы окисления металлов составляли соответственно - 0,47 и - 0,65 В. При совместном присутствии свинца и кадмия в растворе возможно раздельное измерение переходного времени при 100-кратном избытке одного из компонентов.

Градуировочные графики Cd (II) и Pb (II) линейны в интервале 10^{-7} - 10^{-5} М и угловые коэффициенты прямых остаются постоянными.

С целью увеличения чувствительности определений было исследовано влияние тока растворения на величину и форму сигналов. Известно, что растворение металлов с поверхности электрода происходит как под действием тока, так и химических окислителей [6]. При уменьшении величины тока с +10 до -1,0 мкА значение τ возрастает. Однако при использовании более отрицательных токов, чем -2 мкА, наряду с растворением амальгамы свинца (и увеличением сигнала) происходит процесс электровосстановления ионов свинца, что ухудшает форму хронопотенциограммы и воспроизводимость результатов.

Из полученных нами данных следует, что при определении содержания свинца и кадмия на уровне минимальных определяемых концентраций для повышения чувствительности целесообразно использование отрицательных токов до $-2,0$ мкА, а при определении $> 10^{-7}$ М металлов - анодных токов $+0,5$ + $3,0$ мкА. В интервале концентраций 10^{-8} - 10^{-7} М свинца(II) и $2 \cdot 10^{-8}$ - 10^{-7} М кадмия(II) при токе $-1,0$ мкА градуировочные графики линейны, но не проходят через начало координат. Поэтому хронопотенциометрический анализ проводили методом добавок, определяя сначала свинец, затем кадмий (табл.3).

Таблица 3
Хронопотенциометрическое определение Pb (II) и Cd(II)

Проба	Определяемый ион	$(\bar{c} \pm \frac{t_{0.99} S}{\sqrt{n}}) \cdot 10^8$ М	n	S _r
Очищенная сточная вода	Кадмий(II)	$13,4 \pm 0,3$	4	0,01
	Свинец(II)	$6,5 \pm 0,2$	4	0,02
Водопродная вода	Кадмий(II)	< 2	2	-
	Свинец(II)	< 1	2	-

Методика позволяет определять 10^{-8} - 10^{-5} М свинца(II) и $2 \cdot 10^{-8}$ - 10^{-5} М кадмия(II) в сточных и водопроводных водах при времени накопления 100-200 с с погрешностью 2-3%. Метрологическая оценка суммарной погрешности измерений при определении $2 \cdot 10^{-8}$ М свинца(II) составляет $4,2 \cdot 10^{-9}$ М.

Таким образом, использование инверсионных методов - вольтамперометрии и хронопотенциометрии с твердыми электродами с ртутным покрытием обеспечивает высокую чувствительность определения ионов токсичных металлов в различных водных объектах: поверхностных природных пресных водах, питьевой, водопроводной и сточных водах. При этом величина относительного стандартного отклонения определяемых на уровне 1 мкг/л ионов токсичных металлов (цинка, кадмия, свинца и меди) не превышает 0,04.

Литература

1. Ройтман Л.И., Павлович Ю.А., Брайнина Х.З. Использование инверсионных электрохимических методов в анализе природных вод. - Ж.аналит.химии, 1981, т.36, №5, с.1008.

2. Жданов С.И., Заринский В.А., Салихджанова Р.М.-Ф. Аналитические возможности современной вольтамперометрии. - Ж. аналит.химии, 1982, т.37, №9, с.1682.
3. Wang J., Den-Bai Luo. Effect of surface-active compounds on voltammetric stripping analysis at mercury film electrode. - Talanta, 1984, vol.31, N 9, p.703.
4. Брайнина Х.З., Ханина Р.М., Стожко Н.Ю., Чернышева А.В. Электрохимическая минерализация и выделение мешающих элементов в ИВ природных вод. - Ж.аналит.химии, 1984, т.39, № II, с.2068.
5. Agasyan P.K., Drapkin M.J., Kamenev A.I., Shestopalov G.N. Heavy metals determination by chronopotentiometric control of natural and industrial sewage waters. - Acta IMEKO (Budapest), 1979, p.577.
6. Доронин А.Н., Кабанова О.Л. Инверсионная бестоковая хронопотенциометрия. - В сб.: Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М., 1985, с.173.

ELECTROCHEMICAL STRIPPING CONTROL OF WATERS ON THE
CONTENTS OF TOXIC METALS

A.Kamenev, P.Agasyan, I.Viter

S u m m a r y

The possibility of simultaneous determination of zinc (II), cadmium(II), lead(II), copper(II) in waters on the phosphoric acid background by the method of anodic stripping voltammetry has been shown. The value s_r was 0,03-0,04 by determination of $n \cdot 10^{-8}$ M of metals. It has been proposed to use the negative current of dissolution for increasing the sensitivity analysis for the determination $n \cdot 10^{-8}$ M lead(II) and cadmium(II) by the method of stripping chronopotentiometry.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ТОКОВ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Е.А.Осипова, Г.В.Прохорова, П.К.Агасян

Московский государственный университет им. М.В.Домоносова

Сопоставлены возможности использования полярографических методов, основанных на регистрации каталитических токов с системах $\text{Co(II)}-2,2'$ -дипиридил, $\text{Ni(II)}-1,10$ -фенантролин и Co(II) - или Ni(II) -диметилглиоксим, для контроля содержания микроколичеств Co и Ni в природных водах без предварительного отделения и концентрирования определяемых элементов. Представлены результаты анализа минеральной и морской воды.

Контроль содержания биологически активных металлов в природных водах является актуальной экологической задачей. Среди чувствительных и селективных методов определения Co и Ni важное значение имеют метод осциллополярографии с использованием каталитических токов водорода в присутствии диметилглиоксиматов Ni(II) и Co(II) /1-5/ и метод переменноточковой полярографии с использованием каталитических токов электровосстановления Co(II) в присутствии $2,2'$ -дипиридила и Ni(II) в присутствии $1,10$ -фенантролина /6,7/.

Цель настоящей работы — сопоставление возможностей использования указанных двух методов для определения Co и в природных водах без предварительного концентрирования.

Работу проводили на полярографах ППТ-1 и ПО-5122 (модель 03). В качестве индикаторных применяли ртутные каплящие электроды (р.к.э.) с периодами капания 4-5 с при разомкнутой цепи и стационарный ртутный электрод (с.р.э.) из комплекта прибора ППТ-1 в виде висящей ртутной капли, величину поверхности которой регулировали индикатором часового типа. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Кислород из растворов удаляли током очищенного азота. Использовали диметилглиоксим, перекристаллизованный из спирта, $2,2'$ -дипиридил и $1,10$ -фенантролин, очищенные по методикам /6,8/. Растворы Co(II) и Ni(II) готовили из CoSO_4 и NiCl_2 х.ч. и стандартизировали электрогравиметрически. Для приготовления фонов применяли NH_3 и CH_3COOH , очищенные методом холодной дистилляции, KCl , K_2SO_4 ос.ч., NH_4Cl х.ч. Все растворы готовили на свежеперегнанной из кварцевого аппарата деионизованной воде.

2,2'-дипиридил и 1,10-фенантролин ускоряют процессы электровосстановления Co(II) и Ni(II) на ртутном электроде, что приводит к появлению на переменноточковых полярограммах четких по форме предволн, имеющих каталитическую природу и расположенных при менее отрицательных потенциалах по сравнению с разрядом Co(II) и Ni(II) в отсутствие лиганда-катализатора. Повышение степени обратимости электродного процесса в присутствии гетероциклических аминов и, как следствие, увеличение чувствительности определения Ni(II) и Co(II) методом переменноточковой полярографии обусловлено восстановлением их из полярографически активных комплексов, в состав которых входят адсорбированные на электроде молекулы лиганда-катализатора. Для нахождения оптимальных условий определения Co(II) в присутствии 2,2'-дипиридила и Ni(II) в присутствии 1,10-фенантролина изучено влияние следующих факторов: тип электрода (р.к.э. или с.р.э.), природа, концентрация и pH буферного раствора, концентрация лиганда-катализатора, ионная сила раствора, параметры регистрации полярограмм. Особенностью рассматриваемых каталитических систем является то, что введение 4-5-кратного избытка лиганда подавляет электрохимическую активность Ni(II) на р.к.э., а Co(II) в этих условиях восстанавливается с образованием предволны при $-0,75$ В. Увеличение концентрации Ni(II) в тройной системе $\text{Co(II)}-\text{Ni(II)}-2,2'$ -дипиридил при избытке лиганда приводит к заметному возрастанию высоты предволны Co(II) и является, таким образом, дополнительным фактором повышения чувствительности его определения. В присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ М Ni(II) и $1,2 \cdot 10^{-3}$ М 2,2'-дипиридила высота предволны Co(II) пропорциональна его концентрации в интервале от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_H = 6$ мкг/л. Определению Co(II) не мешает 2000-кратный молярный избыток Ni(II) , 500-кратный - Cu(II) .

Волны восстановления Ni(II) в присутствии 1,10-фенантролина более целесообразно регистрировать с использованием с.р.э. вместо р.к.э. В этом случае адсорбционные эффекты проявляются при меньших концентрациях 1,10-фенантролина, в результате чего уже при $1 \cdot 10^{-7}$ М Ni(II) на полярограмме наблюдается волна восстановления комплекса при $-1,12$ В, не имеющая аналога при регистрации полярограмм с р.к.э. Высота этой волны пропорциональна концентрации Ni(II) в интервале от $1 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ М при $4 \cdot 10^{-6}$ М 1,10-фенантролина,

$C_H = 6$ мкг/л. Определению Ni (II) не мешает 20-кратный избыток Cu (II) и 100-кратный – Co (II). Хотя величины C_H для Co (II) и Ni (II) несколько выше уровня их содержания в некоторых природных водах, определение во многих случаях возможно методом введено-найденно.

На основании проведенного исследования разработаны методики определения Ni (II) и Co (II) в природных водах, примененные для анализа двух образцов минеральных вод (на Ni) и образца воды из Бискайского залива Атлантического океана (на Co). Результаты анализа представлены в таблице. Для определения Ni в электролизер вводят 2,5 мл 2М ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH 7–8, 1,2 мл 4,2М раствора KCl , 0,6 мл стандартного (0,1 мкг/мл) раствора Ni (II), 0,4 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора 1,10-фенантролина и доводят объем до 10 мл анализируемой водой. Удаляют кислород пропусканием азота в течение 10 мин, устанавливают потенциал –0,5 В, выдерживают с.р.э. в анализируемой растворе в течение 30 с и регистрируют полярограмму (амплитуда 12 мВ, скорость изменения напряжения 5 мВ/с) от –0,5 до –1,3 В. Содержание Ni находят по методу добавок. Для определения Co к 3–4 мл анализируемой воды прибавляют 0,1 мл стандартного (1 мкг/мл) раствора Co (II), 0,2 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора Ni (II), 0,5–0,6 мл $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора 2,2'-дипиридила, 1 мл 2М ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH 7–8, 0,5 мл 0,65М раствора K_2SO_4 и доводят объем до 10 мл бидистиллированной водой. Удаляют кислород пропусканием азота в течение 5–10 мин и регистрируют полярограмму (амплитуда 12 мВ, скорость изменения напряжения 2 мВ/с) от –0,6 до –1,1 В. Содержание Co находят по методу добавок.

Таблица I

Результаты определения никеля и кобальта в природных водах

Образец воды	Определяемый элемент	Найдено, мкг/л ($n=5, P=0.95$)			
		методом перемножительной полярографии		методом осциллополярографии	
		$\bar{c} \pm \sigma$	$s, \cdot 10^*$	$\bar{c} \pm \sigma$	$s, \cdot 10^*$
Минеральная вода "Запорожская"	Ni	$2,4 \pm 0,22$	7	$2,3 \pm 0,18$	6
Минеральная вода "Зеленый город"	Ni	$1,6 \pm 0,15$	8	$1,6 \pm 0,12$	6
Морская вода (Бискайский залив)	Co	$0,67 \pm 0,06$	7	$0,64 \pm 0,06$	8
	Ni			$0,75 \pm 0,08$	7

* По данным атомно-абсорбционного метода содержание Ni в образце – 0,8 мкг/л

Каталитические токи водорода в присутствии диметилглиоксиматов Co(II) и Ni(II) имеют максимальную величину при использовании буферных растворов с pH 8-9 /5/. Наиболее четкие отдельные пики Co(II) и Ni(II) при совместном присутствии получены на дифференциальных осциллополярограммах на фоне 0,05М аммиачного буферного раствора с pH 9,0 (рис.). В этих условиях каталитические волны водорода наблюдаются уже при $n \cdot 10^{-8}$ М Co(II) и Ni(II) , $C_H = 0,6$ мкг/л. Определению Co(II) и Ni(II) не мешает 100-кратный молярный избыток Cu(II) , их одновременное определение возможно при соотношении концентраций от 1:25 до 25:1 /4/.

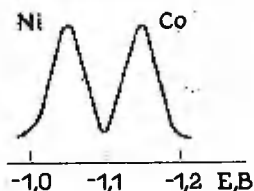


Рис. 1. Дифференциальная осциллополярограмма $5 \cdot 10^{-8}$ М Co(II) и Ni(II) в присутствии $3 \cdot 10^{-4}$ М диметилглиоксима на фоне 0,05 М аммиачного буферного раствора с pH 9,0.

Полученные данные использованы для определения Ni(II) в минеральных водах и одновременного определения Co(II) и Ni(II) в морской воде (таблица). Для их определения в электролизер вводят 0,5 мл 1М аммиачного буферного раствора, 0,3 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора диметилглиоксима и разбавляют до 10 мл анализируемой водой. Удаляют кислород пропусканием азота в течение 20 мин и регистрируют дифференциальную осциллополярограмму от -0,75 до -1,5 В. Содержание Co(II) и Ni(II) находят по методу добавок.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что оба полярографических метода с использованием каталитических токов пригодны для определения Ni(II) и Co(II) в природных водах без предварительного отделения и концентрирования. Метод, основанный на регистрации каталитических токов водорода в присутствии диметилглиоксима, обладает следующими преимуществами: позволяет проводить одновременное определение Co(II) и Ni(II) и более чувствителен по сравнению с методом, основанным на регистрации каталитических токов в присутствии гетероциклических аминов, хотя последний требует несколько меньших затрат времени на удаление растворенного кислорода из анализируемых растворов.

Литература

1. Агасян П.К., Осипова Е.А., Прохорова Г.В. Поляррографические и вольтамперометрические методы исследования и определения кобальта. - Заводск. лаборатория, 1983, т. 49, № 8, с. II.
2. Виноградова Е.Н., Прохорова Г.В. Быстрое поляррографическое определение микрограммовых количеств никеля и кобальта при совместном присутствии в природных водах и других объектах. - Ж. аналит. химии, 1968, т. 28, № 5, с. 711.
3. Виноградова Е.Н., Прохорова Г.В., Севастьянова Т.Н. Поляррографическое определение никеля и кобальта в почвах и природных водах. - Вестн. Моск. ун-та, Химия, 1968, № 5, с. 74.
4. Прохорова Г.В., Торочешникова И.И., Шпигун Л.К., Шерстобитова Е.И. Одновременное осциллополяррографическое определение меди, никеля и кобальта в морской воде. - В сб.: Научные доклады высшей школы. Биологические науки. М., 1974, № 9, с. 141.
5. Виноградова Е.Н., Прохорова Г.В., Шпигун Л.К. Использование каталитических токов водорода для определения микроколичеств никеля и кобальта. - В сб.: Успехи аналитической химии. М., 1974, с. 270.
6. Осипова Е.А., Прохорова Г.В., Агасян П.К., Рудометкин С.В. Определение кобальта в сталях и сплавах на никелевой основе методом переменноточковой поляррографии. - Ж. аналит. химии, 1983, т. 38, № 4, с. 689.
7. Прохорова Г.В., Осипова Е.А., Агасян П.К., Фадеева В.И. Электроаналитическая химия комплексных соединений 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина. - Ж. аналит. химии, 1987, т. 42, № 5, с. 787.
8. Осипова Е.А., Прохорова Г.В., Миночкина Л.Н. Поляррографическое изучение 1,10-фенантролина. - Вестн. Моск. ун-та, Химия, 1977, т. 18, № 2, с. 193.

THE APPLICATION OF CATALYTIC POLAROGRAPHIC CURRENTS FOR THE DETERMINATION OF NICKEL AND COBALT IN NATURAL WATERS

E. Osipova, G. Prokhorova, P. Agasyan

S u m m a r y

The possibilities of polarographic methods based on catalytic current registration in the systems Co(II)-2,2'-bipyridyl, Ni(II)-1,10-phenanthroline and Co(II)- or Ni(II)-dimethylglyoxime for the determination of microamounts of Co(II) and Ni(II) in mineral and seawater are discussed.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ ДАТЧИК КИСЛОРОДА И ПРОБЛЕМЫ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

А.Винне, А.А.Маширин, Т.Т.Тенно
Тартуский государственный университет, г.Тарту

Одной из основных проблем применения амперометрического датчика кислорода является компенсация его динамических погрешностей, т.е. инерционности. Учет и компенсация динамической погрешности датчика кислорода возможны на основе анализа нестационарных процессов в датчике. В настоящей работе рассматривается математическая модель нестационарных диффузионных процессов в двойном диффузионном слое датчика.

В известном математическом описании /1/ предложена математическая модель нестационарного диффузионного процесса в одинарном диффузионном /мембранном/ слое датчика кислорода. При этом влиянием диффузионного слоя раствора электролита пренебрегалось. Для случая, когда парциальное давление кислорода в измеряемой среде изменялось при времени $t = 0$ от нуля до некоторого значения p , получено выражение (1) зависимости диффузионного потока $J(t)_{x=0}$ от времени t .

$$J(t) = \frac{A}{l_m / p_m} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left[- \left(\frac{\pi n}{l_m} \right)^2 D_m t \right] \right\} p_{O_2}, \quad (1)$$

где A - площадь диффузионного слоя;

l_m - толщина диффузионного слоя мембрана;

p_m - проницаемость диффузионного слоя мембраны;

D_m - коэффициент диффузии мембраны;

x - координата толщины диффузионного слоя;

$x=0$ - координата поверхности катода.

Учет влияния диффузионного слоя раствора электролита выполнен в работе /2/ для частного случая равенства постоянных времени (2).

$$l_s^2 / D_s = l_m^2 / D_m, \quad (2)$$

где l_s - толщина диффузионного слоя раствора электролита;

D_s - коэффициент диффузии слоя раствора электролита.

В работах ТГУ применяются конструкции датчиков, в которых постоянная времени диффузионного слоя раствора электролита имеет значение около $l_s^2 / D_s \approx 1c$, и слоя мембраны-

около $l_m^2/D_m \approx 100 \text{ с}$. В этом случае нельзя пренебречь влиянием слоя раствора электролита, а условие (2) не выполняется.

Для учета влияния диффузионного слоя электролита на нестационарные диффузионные процессы датчика можно представить их в форме зависимости эффективной концентрации кислорода c_e /3/ от координаты эффективной толщины диффузионного слоя x_e и времени t . Указанная зависимость в координатах " c_e, x_e " для двойного диффузионного слоя имеет непрерывный вид. Эффективная толщина двойного диффузионного слоя l_e выражается уравнением (3).

$$l_e = \frac{l_s}{P_s} + \frac{l_m}{P_m}, \quad (3)$$

где P_s - проницаемость раствора электролита.

В выражении (3) значение $l_s/P_s \approx 0,2 l_e$, и, как показано выше, постоянная времени $l_s^2/D_s \approx 0,04 l_m^2/D_m$. Поэтому в данном случае общий вид зависимости " c_e, x_e " двойного диффузионного слоя имеет вид, близкий к виду зависимости " c_e, x_e " для одинарного диффузионного слоя /2/ с коэффициентом диффузии D_m . При этом эквивалентная толщина двойного диффузионного слоя l , учитывающая влияние слоя электролита имеет вид (4).

$$l = l_m + l_s \cdot \frac{P_m}{P_s} \quad (4)$$

В этом случае уравнение (1) принимает вид (5), учитывающий с некоторым приближением влияние обоих составляющих двойного диффузионного слоя датчика.

$$J(t) = \frac{A}{x_{e0} \left(\frac{l_s}{P_s} + \frac{l_m}{P_m} \right)} \cdot \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left[- \left(\frac{\pi n}{l_m + l_s \frac{P_m}{P_s}} \right)^2 D_m t \right] \right\} \bar{c}_e \quad (5)$$

где \bar{c}_e - эффективная концентрация кислорода в окружающей среде.

Предложенная форма (5) зависимости $J(t)_{x_{e0}}$ пригодна для случаев двойного диффузионного слоя, когда толщина диффузионного слоя раствора электролита достаточно мала по отношению к толщине мембраны, но достаточна для влияния на нестационарные процессы амперометрического датчика кислорода, на его инерционность при измерении динамических процессов.

Литература

1. Aiba S., Ohashi H., Huang S-Y. Rapid determination of oxygen permeability of polymer membranes. - Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1968, vol. 7, N 3, p. 497-502.
2. Benedek A.A., Heideger W.J. Polarographic oxygen response: the effect of instrument lag in the non-steady state re-aeration test. - Water Research, 1970, vol.4, N 9, p. 627-640.
3. Тенно Т., Раудсепп И., Паст В. Об определении некоторых характеристик амперометрических анализаторов концентрации кислорода в газах и жидкостях. - Уч. зап. Тарт. гос.ун-та, 1984, вып. 682, с. 72-79.

ON THE CHARACTERISTICS OF AMPEROMETRIC OXYGEN SENSOR

A.Vinne, A.Masirin, T.Tenno

S u m m a r y

A mathematical model of non-steady state diffusion processes of amperometric oxygen sensor (AOS) has been proposed.

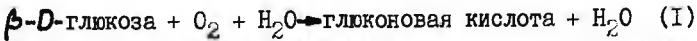
The paper discusses theoretically the influence of the parameters of polymer membrane and electrolyte solution layer on the output current of the AOS under non-steady state diffusion regime.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ИЗМЕРЕНИЯ
 КОНЦЕНТРАЦИИ ГЛЮКОЗЫ

Т.М.Лиху, А.В.Сепп, Т.Т.Тенно, Я.Л.Ярв
 Тартуский государственный университет, г.Тарту

Рассматривается измерение концентрации глюкозы системой включающей датчик глюкозы и ЭВМ "Искра I256". Датчик глюкозы сконструирован в Тартуском государственном университете на основе кислородного датчика Кларка с применением ферментной мембраны - носителя иммобилизированной глюкозооксидазы.

В системе используется фермент глюкозооксидаза (К.Ф. I.I.3.4.), который катализирует реакцию окисления β -D-глюкозы молекулярным кислородом:



Эта реакция является основой для измерения концентрации глюкозы. Измеряя концентрацию O_2 в реакционной смеси с помощью электрохимического датчика, можно контролировать кинетику реакции (I). Скорость этой реакции зависит непосредственно от концентрации глюкозы в растворе.

Использована глюкозооксидаза из *Penicillium vitale*. Иммобилизация выполнена на полиамидном носителе через глutarовый альдегид. Перед иммобилизацией носитель был активирован с использованием HCl, как описано в [1]. Носитель с иммобилизованным ферментом был закреплен на мембране электрохимического кислородного датчика. Полученный таким образом ферментный электрод сохраняет свои рабочие характеристики без дополнительной калибровки при активной эксплуатации не менее двух месяцев.

Все определения глюкозы проведены в закрытой термостабилируемой реакционной ячейке объемом 35 мл. В качестве реакционной среды использован 0,1 М ацетатный буферный раствор с pH 5,6, насыщенный воздухом при температуре 25°C. После стабилизации выходного тока ферментного электрода в реакционной среде в ячейку добавляли определенное количество исследуемого раствора. Реакционную смесь смешивали на магнитной мешалке и контролировали скорость реакции (I) по концентрации кислорода C в реакционной среде. Получена убывающая экспоненциально зависимость C от времени t. Эта зависимость описывается эмпирическим уравнением (2).

$$C = C_1 + C_2 \cdot \exp(-kt) \quad (2),$$

где C - эффективная концентрация кислорода в растворе;
 t - время; C_1 , C_2 и k эмпирические константы реакции, зависящие от концентрации глюкозы. Калибровочный график для определения концентрации глюкозы в растворе получен, используя величину C_2 , которая характеризует изменение концентрации кислорода при данной концентрации глюкозы. Калибровочный график для данного ферментного электрода сохраняет линейность в пределах концентрации глюкозы от 0 до 1,5 мМ и позволяет оценить концентрацию глюкозы до 2,5 мМ.

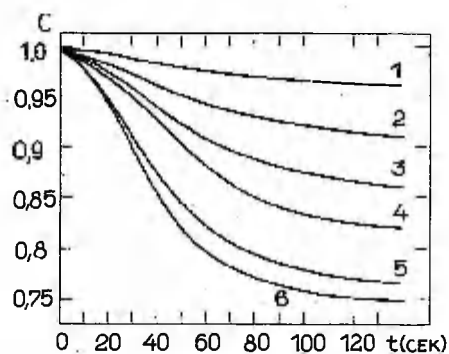


Рис. 1. Зависимость эффективной концентрации кислорода C от времени t при следующих концентрациях глюкозы: 1 - 0,2 мМ; 2 - 0,6 мМ; 3 - 1,2 мМ; 4 - 1,5 мМ; 5 - 3 мМ; 6 - 5 мМ.

Для автоматического подбора и анализа данных, ферментный электрод непосредственно был соединен с ЭВМ "Искра 1256". Принципиальная схема вычисления приведена на рис. 2.

Использование изложенной методики позволяет получить результат непосредственно в эксперименте. Это исключает промежуточные затраты времени на обработку данных эксперимента и позволяет выполнять массовый анализ.

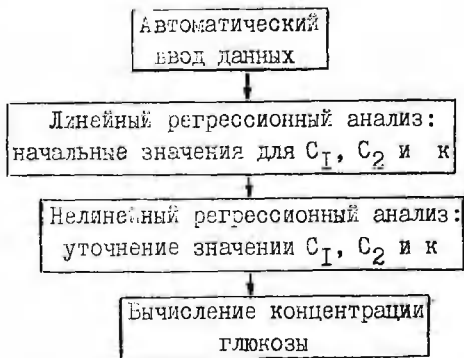


Рис. 2. Схема обработки данных

Литература

1. Hornby W.E., Goldstein L. Immobilization of Enzymes on Nylon. - В сб.: Methods in Enzymology. New York, San Francisco, London, 1976, vol.44, p. 118-134.

AUTOMATIC SYSTEM FOR DETERMINATION OF GLUCOSE

T.Lihu, A.Sepp, T.Tenno, J.Järv

S u m m a r y

The possibilities of automatical glucose determination using enzyme electrode were studied.

The used system consists of Clark type oxygen sensor, constructed in Tartu State University, polyamide carrier with immobilized glucose oxidase and personal computer "Iskra".

The determination is based on the reaction of oxydation of glucose by molecular oxygen. The kinetics of the reaction is controlled with the help of the oxygen sensor.

The data is processed according to the following equal:

$$C = C_1 + C_2 \cdot \exp(-kt)$$

Empirical constants C_1 , C_2 and k are in linear correlation with the concentration of glucose up to the glucose concentration 1,5 mM.

НОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ АППАРАТУРА

Л.Н.Коломиец, О.Г.Ларионов

Институт физической химии АН СССР, г.Москва

Рассмотрены принципы применения хроматографии для анализа загрязнений окружающей среды. Приведены сведения о выпускаемых в СССР для этих целей газовых, жидкофазных и ионных хроматографах.

Хроматография является важнейшим методом, используемым для анализа загрязнений окружающей среды. Это объясняется тем, что хроматография позволяет решать основные проблемы, стоящие перед аналитиком. Хроматография — это метод разделения веществ, в котором, благодаря многократному повторению актов распределения веществ между фазами в процессе его движения вдоль колонки происходит их разделение. Поскольку в основе единичного акта распределения могут лежать самые различные типы межмолекулярных взаимодействий или физические законы распределения в поле сил, и они могут повторяться миллионы раз, то хроматография является уникальным методом разделения любых, даже самых сложных смесей. Благодаря этому использование хроматографии позволяет аналитику получать вещество или группу веществ в относительно чистом виде. Последующее определение этих веществ может быть сделано любым из известных физико-химических методов: с помощью спектроскопии, масс-спектрометрии, флуориметрии, амперо- или вольтметрии и т.д., любой из известных физико-химических методов определения веществ, используемый в аналитической практике, может быть применен для их определения. Известно, что при использовании физико-химических характеристик для определения веществ, находящихся в смеси, очень трудно сказать, какое из веществ смеси ответственно за изменение измеряемого параметра. В случае использования хроматографии мы измеряем изменение этих величин для индивидуального вещества на фоне элюента, поэтому достоверность и точность определения многократно возрастают. Известно, что при анализе загрязнений окружающей среды аналитику приходится иметь дело с очень низкими концентрациями. Например, ПДК одного из изомеров диоксинов составляет 0,1 ррт. Поэтому очень часто необходимо использовать те или иные методы концентрирования. Хроматография зачастую позволяет производить такое концентрирование "он лайн";

что значительно упрощает подготовку образцов и сокращает время анализа. Таким образом предварительное концентрирование, последующее разделение веществ пробы на отдельные компоненты и использование высокочувствительных (и часто селективных) детекторов делает хроматографию уникальным методом для анализа загрязнений окружающей среды. Использование полностью автоматизированных хроматографических систем с автосамплерами позволяет значительно интенсифицировать рутинный анализ, сделать его дешевым и не зависящим от оператора. В последнее время начинают нормироваться не только предельно допустимые концентрации, но и предельно допустимые дозы веществ. В этом случае могут быть использованы колонки-накопители, которые затем помещаются в специальный автосAMPLер и анализируются в автоматическом режиме с помощью хроматографа.

В общем виде схема хроматографического разделения может быть представлена следующим образом. Необходимый объем пробы с помощью шприца или автосамплера вводится в хроматографическую систему и с помощью элюента подается в колонку для концентрирования. Путем смены режима элюирования сконцентрированная проба подается в аналитическую колонку. Если имеется необходимость более подробно проанализировать часть пиков, плохо разделенных на этой колонке, то путем переключения колонки эта часть пиков может быть "вырезана" и передана для разделения на следующую колонку. Перед этим также может быть использован метод предварительного концентрирования. В случае недостаточной эффективности колонки может быть организована рециркуляция интересующей нас части пиков с целью ее полного разделения и детектирования. На современных хроматографах весь процесс разделения и обработка получаемых данных осуществляется с помощью ЭВМ.

Как следует из сказанного выше, для мониторинга окружающей среды требуются достаточно сложные и надежные приборы, обладающие высокой чувствительностью, позволяющие применять методы многомерной хроматографии и имеющие широкие возможности. В настоящее время имеется лишь небольшое число моделей хроматографов, отвечающих этим требованиям. При наличии переключающих кранов режим многомерного хроматографа может осуществляться вручную или можно создать своими силами подходящую систему с использованием персональных компьютеров.

В настоящее время как по количеству, так и по качест-

ву выпускаемых приборов наша страна значительно отстает от мирового уровня, что в значительной степени объясняется и недостаточным вниманием к вопросам охраны окружающей среды.

Разработкой и выпуском хроматографов общего назначения занимается МПО "Манометр", в состав которого входят Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт хроматографии (ВНИИХром) и завод "Хроматограф". В настоящее время МПО "Манометр" выпускает только газовые хроматографы серии З700. С 1989 года планируется выпуск газовых хроматографов серии "Агат". ВНИИХром заканчивает разработку жидкостного хроматографа для рутинных анализов "Альфа". Жидкостные микроколоночные хроматографы серии "Милихром" выпускаются Орловским ПО "Научприбор". В ЛНПО "Буревестник" с 1980 г. ведется разработка жидкостных хроматографов серии "Охта". Дзержинское ОКБА НПО "Химавтоматика" Минхимпрома разрабатывает газовые, жидкостные и ионные хроматографы. Однако, выпускает, в основном, газовые хроматографы. Разработки жидкостных и ионных хроматографов переданы для доработки и производства в ОКБА приборов контроля и автоматике в г. Йошкар-Ола. Ответственным за научно-технический уровень приборов для газовой хроматографии является ВНИИХром, жидкостной — НТО АН СССР, разрабатывающее серию микроколоночных жидкостных и универсальных жидкостных хроматографов серии "ХЖ". Все серийно выпускаемые с 1989 г. газовые и жидкостные хроматографы должны соответствовать ГОСТу ОСТ-26703-87.

Газовые хроматографы

Базовой моделью в Минприборе на ближайшие годы станет хроматограф серии "Агат". Будет выпускаться 17 моделей прибора, различающиеся количеством и типом детекторов, системой обработки данных, наличием соответствующих приставок, автосамплера и т.д. Прибор позволяет работать с насадочным и капиллярными колонками, имеет оригинальный малоинерционный термостат, систему обработки данных. По аналитическим возможностям соответствует зарубежным хроматографам. Дзержинское ОКБА выпускает хроматографы серии "Цвет" моделей 530, 560, отличающиеся типами детекторов. Хроматограф позволяет определять состав сложных органических смесей с температурами кипения до 450°C с использованием насадочных и капиллярных колонок и имеет широкие аналитические возможности, так как снабжен всеми современными универсальными и селективными детекторами, а также рядом дополнительных уст-

ройств для концентрирования и анализа микропримесей, усилителем с дифференциальным выделением сигнала, дающим возможность анализировать плохо разделенные пики. Обработка выходной информации позволяет рассчитывать характеристики хроматографических пиков, градуировочные коэффициенты, рассчитывать концентрации. Готовится к выпуску модель "Цвет-600". Выпуск намечается в 1990 г. Переносный хроматограф Дзержинского ОКБА "ХИМ-4" предназначен для анализа органических и неорганических примесей в газовых смесях. Имеет автономную систему газоснабжения и питания от аккумулятора, снабжен детектором ионизации в пламени или по теплопроводности. ОКБА приборов контроля и автоматики совместно с ВНИИ БП и СКБ АН ЭстССР выпускает газовый хроматограф "Кристалл 2000", предназначенный для анализа на капиллярных и насадочных колонках газовых и жидких сложных смесей органических соединений, содержащих галоген, фосфор, серу. В составе хроматографа имеются дозаторы жидких и газовых проб с автоматическим приводом. Интересной особенностью является наличие мультидетектора, включающего детекторы: пламенно-ионизационный, электрозахватный, пламеннофотометрический двухканальный. Имеется возможность обработки информации всех пяти детекторов с расчетом площадей, высот и времен удерживания пиков, идентификации анализируемых соединений по имеющейся в памяти хроматографа или получаемой в процессе калибровки информации. Результаты анализа могут быть отображены на дисплее на различных этапах обработки сигналов детектора. Методики анализа можно хранить в памяти ЭВМ для последующего их воспроизведения по присвоенному коду. Высокий уровень автоматизации обеспечивает автоматическое управление всеми режимами анализа, в том числе, всеми газовыми потоками.

Жидкостные хроматографы

Единственной сравнительно массовой моделью жидкостных хроматографов, выпускаемых в СССР, является хроматограф "Миличром". Это микроколоночный хроматограф, снабженный шприцевым насосом и оригинальным спектрофотометрическим детектором, имеющим диапазон длин волн 190-360 нм. Гидравлический тракт хроматографа выполнен из коррозионностойких материалов и допускает работу в любых средах. Дозирование производится методом остановки потока "стоп-флоу", дозируемая проба может меняться от 0,1 до сотен микролитров. Предельное давление, развиваемое шприцевым насосом, имеющим

объем 2,5 мл, составляет 5+6 МПа, что позволяет использовать стандартные колонки 62x2 мм, заполненные 5 мкм сорбентом. Общая эффективность колонок 4+6 тысяч теор. тарелок. Модель "Милихром-1" снабжена автоматизированной системой обработки информации. "Милихром-1" позволяет решать 70% аналитических и около 90% всех задач, требующих фотометрического детектирования. Спектрофотометр имеет большой линейный динамический диапазон, что позволяет в ходе одного эксперимента определять микропримеси и основное вещество. Большим достоинством прибора является возможность работы в режиме многоволновой детекции, что обеспечивает регистрацию компонентов, поглощающих в разных участках спектра, идентификацию компонентов, по их спектральным характеристикам определение спектральной чистоты компонентов в пике. Проведенные сопоставительные испытания хроматографа "Милихром-1" с зарубежными хроматографами фирмы "Джилсон", "Алтекс", "Шимадзу", "Вариан" показали, что большинство задач, решаемых на этих приборах, могут быть решены с помощью хроматографа "Милихром-1".

С конца 1989 г. начинается выпуск принципиально новой модели хроматографа "Милихром"- "Милихром-2". Хроматограф имеет автосамплер, систему управления на микропроцессор, а также систему обработки данных. Это значительно расширяет возможности прибора. Во-первых, в автоматическом режиме может анализироваться около 30 проб, может выполняться работа в градиентном режиме. Во-вторых, автоматическое дозирование и создание преформированного градиента с помощью автоматизированной системы управления обеспечивает повышенную воспроизводимость результатов анализа. Простота управления прибором не требует высокой квалификации оператора. Разрабатываются новые варианты моделей "Милихрома", снабженные насосами высокого давления, более эффективными колонками, электрохимическим и флуориметрическим детекторами и т.д.

В НПО АН СССР, на Минском опытном заводе начат мелкосерийный выпуск микроколоночных гель-хроматографов "ХЖ-1309". При объеме кюветы 0,1 мкл чувствительность детектора составляет $5 \cdot 10^{-8}$ е.п.п. Это позволяет использовать колонки диаметром 0,5 мм. Имеется система обработки данных. При наличии соответствующих колонок его можно использовать как микроколоночный хроматограф с рефрактометрическим детектором. Там же выпускаются микроколоночные хроматографы

"ХЖ-1311" с флуориметрическим детектором, имеющим спектральный диапазон возбуждения 200-650 нм, флуоресценции - 300-750 нм. Максимальная чувствительность по сульфату хинина $1 \cdot 10^{-14}$ г, динамический диапазон измерения 10^6 , объем кюветы 0,1 мкл. Хроматограф снабжен шприцевым насосом, развивающим давление до 25 МПа и позволяющим работать в градиентном режиме. Объем вводимой пробы от 0,03 до 0,2 мкл, имеется возможность подключения интегратора. Предусматривается возможность использовать в работе заполненные стеклянные колонки фирмы Тессак (ЧССР, Дания).

ОКБ приборов и автоматики г. Йошкар-Ола совместно с Дзержинским ОКБА начали выпуск ионных хроматографов "Цвет-3006", предназначенных для качественного и количественного анализа водных растворов ионных неорганических и органических соединений. Хроматограф снабжен насосом с максимальным давлением 20 МПа, позволяющим работать с расходами от 0,05 до 5 см³/мин, содержит разделительные, подавительные и концентрирующие колонки, кондуктометрический детектор с пределом обнаружения $3 \cdot 10^{-6}$ мг/мл хлористого натрия. Прибор снабжен микропроцессорной системой обработки. В Дзержинском ОКБА готовится к выпуску переносный ионный хроматограф ХПИ-1, предназначенный для качественного и количественного анализа органических и неорганических катионов и анионов в различных объектах, в том числе, природных и сточных водах. Предел обнаружения по хлористому натрию $3 \cdot 10^{-6}$ мг/мл, насос способен развивать давление свыше 5 МПа, вес хроматографа 12 кг. Прибор имеет автономный источник питания. Выходным сигналом хроматографа является площадь или высота хроматографического пика. Блок обработки и управления формирует и запоминает параметры не менее 99 пиков, а также производит расчет концентраций анализируемых компонентов, имеется возможность вывода результатов на самописец и цифropечатающее устройство.

ВНИИХром заканчивает разработку массовой модели жидкостного хроматографа "Альфа". Он снабжен насосом, развивающим максимальное рабочее давление 30 МПа, обеспечивающим диапазон расхода элюента 0,1-10 см³/мин и создание градиента из трех компонентов. Прибор снабжен автосамплером, крапом-дозатором, фотометром с уровнем шумов не более $5 \cdot 10$ е.о.п. и рефрактометром.

Как видно из краткого обзора, в СССР практически отсутствуют приборы, позволяющие решать вопросы идентифика-

ции компонентов загрязнений, т.е. хроматомасс-спектрометры, ИК-Фурьеспектрометры, снабженные библиотеками спектров органических соединений.

Разработка таких приборов должна стать важнейшей задачей приборостроительных организаций.

ON NEW CHROMATOGRAPHIC APPARATUS

L.Kolomiets, O.Larionov

S u m m a r y

Principles of application of chromatography for the analysis of environmental pollution are discussed.

The information on Gas, Liquid and Ion Chromatographs produced in the USSR for this type of analysis is given.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ИОННЫЕ ХРОМАТОГРАФЫ

В.И.Орлов, Я.И.Яшин

Дзержинское ОКБА НПО "Химавтоматика"

Описаны разработанные и серийно выпускаемые Дзержинским ОКБА жидкостные ионные хроматографы "Цвет-3006", "Цвет-3007", ХПИ-1, их принципы действия и основные технические характеристики приборов, проиллюстрированы возможные применения. НПО "Химавтоматика" Министерства химической промышленности приступило к разработке ионных хроматографов в 1981 г. К настоящему времени в ДОКБА завершена разработка трех моделей ионных хроматографов: "Цвет-3006", "Цвет-3007", ХПИ-1. Все модели прошли государственные приемочные испытания и выпускаются серийно.

Хроматограф "Цвет-3006" представляет собой стационарный, универсальный лабораторный прибор / I /, состоящий из двух блоков подачи жидкости БПЖ-55, блока автоматического дозирования БАД-35, блока аналитического БА-79 и микропроцессорной системы автоматизации анализа САА-06. Прибор работает следующим образом: поток элюента блоком подачи жидкости БПЖ-55 подается в блок автоматического дозирования БАД-35, где захватывает пробу, находящуюся в петле 6-ти ходового крана-дозатора и переносит ее в разделительную колонку в блок БА-79. Заполнение петли пробой происходит с помощью перистальтического насоса, находящегося в БАД-35. Разделенные компоненты пробы через 8-ми ходовой кран переносятся в подавительную колонку, где происходит преобразование элюента в слабопроводящую форму, анионы детектируются в виде кислот, катионы - в виде щелочей. Детектор-кондуктометр, сигнал с ячейки измеряется блоком измерения электропроводности БИЭ-03. Сигнал с БИЭ-03 подается на САА-06, которая измеряет площади, высоты и времена удерживания пиков, ведет расчет концентраций и распечатку выходной информации. Параллельно САА-06 подключен самописец КСП4 для регистрации хроматограмм.

В приборе используются две подавительные колонки. Во время работы одной колонки вторая регенерируется промыванием сильными (0,5-1 моль/л) растворами кислот или щелочей с помощью второго блока БПЖ-55.

Для дополнительной очистки элюента между БПЖ-55 и БАД-35 устанавливается предварительная колонка, заполненная

ионообменником большой емкости. С целью повышения чувствительности анализа вместо петли крана-дозатора может быть установлена концентрирующая колонка, заполненная ионообменником, аналогичным находящемуся в разделительной колонке. При этом чувствительность анализа может быть повышена в 1000 раз.

Хроматограф имеет следующие технические характеристики: СКО высот, площадей и времен удерживания пиков—2, 4 и I % соответственно, предел детектирования для хлорида натрия — $3 \cdot 10^{-6}$ мг/см³ (без концентрирующей колонки), диапазон измерения электропроводности — 0,5+5120 мкСм, давление насоса — до 20 МПа, расход элюента — от 0,05 до 5 см³/мин. Возможна полностью автоматическая работа прибора с управлением от САА-06.

Хроматограф ионный "Цвет-3007" представляет собой полностью автоматизированный прибор, предназначенный для одновременного анализа катионов и анионов из общей пробы. Хроматограф имеет магазин на 8 проб, два петлевых дозатора для подачи пробы в катионную и анионную систему, два насоса для подачи элюентов, две разделительных и две подавительных колонки, две кондуктометрические ячейки и один блок измерения электропроводности, попеременно подключаемый к каждой из ячеек. Управление работой прибора, измерение характеристик пиков и расчет концентраций осуществляется микропроцессорной системой автоматизации анализа САА-06. Время анализа пробы на катионы и анионы составляет 25-30 мин. Характеристики прибора практически аналогичны характеристикам "Цвет-3006".

Хроматограф переносный ионный ХПИ-1 не имеет аналогов среди зарубежных приборов аналогичного назначения. ХПИ-1 позволяет проводить анализ непосредственно у точки отбора пробы: при анализе почв, сточных и природных вод, в полевых условиях при работе геологических партий и т.д.

Прибор выполнен в едином корпусе, предназначенном для переноски. Вес прибора — не более 12 кг, потребляемая мощность — не более 20 Вт, питание может производиться как от сети 220 В, так и от аккумуляторов на 12 В. В состав прибора входят: 6-ти ходовой кран-дозатор; набор колонок; насос для подачи элюента конструкции Б.И.Баглая; кондуктометрический детектор; микропроцессорный блок обработки.

Основные характеристики прибора: СКО времени удерживания и высоты пика — 2 и 7% соответственно, время выхода

прибора на режим - 30 мин, предел детектирования - $5 \cdot 10^{-6}$ мг/см³ по NaCl. Блок обработки позволяет автоматически рассчитывать параметры 99 пиков в режиме интегратора и 30 пиков в режиме калировки, производить расчет концентраций веществ. Возможно подключение ХПИ-1 к электронному потенциометру.

Рис. 1, 2 и 3 иллюстрируют аналитические возможности разработанных ионных хроматографов. Практическое применение хроматографа "Цвет-3006" для анализа сточных вод описано в / 2 /, а для анализа минеральных удобрений в / 3 /.

В настоящее время хроматограф "Цвет-3006" серийно выпускается Дзержинским ОКБА НПО "Химавтоматика" и ОКБ ПКИА г. Йошкар-Ола, ХПИ-1 выпускается ОКБА, серийный выпуск "Цвет-3007" осваивается в ДОКБА с дальнейшей передачей прибора на выпуск в ОКБ ПКИА.

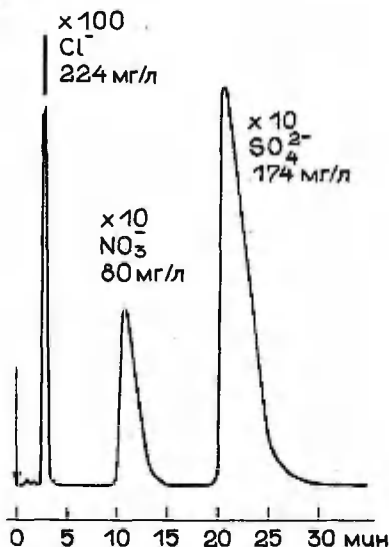


Рис. 1. Хроматограмма сточной воды
 Аналитическая колонка - ХИКС-1, $10 \times 0,6$ см, подавительная колонка - КРС-8п; $20 \times 0,6$ см. Элюент: $0,003$ моль/л $NaHCO_3$ / $0,0024$ моль/л Na_2CO_3 . Скорость элюента - 2 мл/мин, объем пробы - 50 мкл.

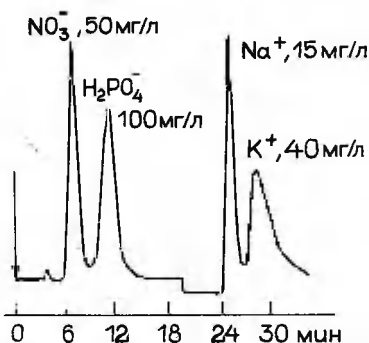


Рис. 2. Хроматограмма искусственной смеси анионов и катионов. Аналитическая колонка (анионная) - ХИКС-1, 10x0,3 см, подавительная колонка - КРС-8п, 20x0,6 см. Элюент - 0,0008 моль/л Na_2CO_3 + 0,001 моль/л NaHCO_3 , расход - 1,5 см³/мин, объем пробы - 50 мкл; аналитическая катионная колонка КСК-2 с сульфогруппами, 10x0,6 см, подавительная - АРА-12п, 20x0,6 см, элюент - 0,0015 моль/л HNO_3 , расход - 2 см³/мин, объем пробы - 50 мкл ("Цвет-3007").

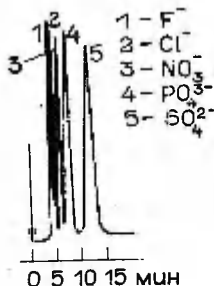


Рис. 3. Хроматограмма искусственной смеси анионов. Аналитическая колонка - ХИКС-1, 10x0,2 см, подавительная колонка - КРС-8п, 10x0,3 см, элюент - 0,0008 моль/л Na_2CO_3 + 0,001 моль/л NaHCO_3 , расход элюента - 0,5 см³/мин, объем пробы - 20 мкл. 1 - F^- , 2 - Cl^- , 3 - NO_3^- , 4 - PO_4^{3-} , 5 - SO_4^{2-} (хроматограф ХПИ-1).

Литература

1. Аратскова А.А., Орлов В.И., Яшин Я.И. Аналитические возможности ионного хроматографа "Цвет-3006". - ЖАХ, 1987, т.ХЛП, вып. 2, с.365-369.
2. Аратскова А.А., Костерина Э.А., Орлов В.И., Яшин Я.И. Определение анионов в природных и сточных водах методом ионной хроматографии. Э.И., серия "Охрана окружающей среды", вып. 4, НИИТЭХИХ, Москва, 1986.

З. Аратскова А.А., Орлов В.И., Яшин Я.И. Анализ минеральных удобрений методом ионной хроматографии. - Журнал химическая промышленность, № 9, 1987.

ION CHROMATOGRAPHS PRODUCED IN THE SOVIET UNION

V.Orlov, Y.Yashin

S u m m a r y

The paper describes ion chromatographs developed in NPO "Khimautomatica":

"Tsvet"-3006" - laboratory ion chromatograph containing precolumn, concentrator column, regenerating pump automatic sampling unit, microprocessor-based data system;

"Tsvet-3007" - completely automated instrument capable of analyzing cations and anions in a single run;

XIII -1 - portable ion chromatograph weighing 12 kg with microprocessor-based data system, built in power supply 12V and power consumption 20 VA.

ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЙ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Милли В.Э.-В., Курочкин В.К.,
Ильмоя К.А.
СКБ АН ЭССР, г.Таллин и Институт химической физики АН СССР,
г.Москва

Рассмотрены возможности и ограничения высокоэффективной хроматографии и ее сочетания с различными вариантами масс-спектрометрии с точки зрения селективной и достоверной идентификации субмалых концентраций компонентов сложных смесей, необходимой для контроля загрязнений в различных объектах окружающей среды.

Введение в оборот большого числа органических и неорганических веществ, ранее отсутствовавших в биосфере либо присутствовавших в незначительных концентрациях привело к такому уровню химизации жизни человека и изменению биосферы, который представляет не только угрозу существованию будущих поколений, но и реальную угрозу жизни ныне живущих.

Проблема охраны окружающей среды, порожденная развитием современной цивилизации, имеет в настоящее время первостепенное значение для всего человечества. Необходимо резкое снижение вплоть до полного прекращения в ряде случаев загрязнения объектов окружающей среды (воздуха, воды, почвы, пищевых продуктов), для чего необходим контроль за уровнем загрязнений различными химическими веществами. Для этого необходимо обеспечение возможности определения контролируемых веществ во многих случаях на уровне 10^{-7} + $10^{-9}\%$ и ниже. Без этого контроля практически невозможно осуществление охраны окружающей среды.

Решение различных задач, связанных с проблемой охраны окружающей среды, требует, прежде всего, обеспечения возможности идентификации ультрамикрконцентраций компонентов сложных смесей в присутствии большого числа известных и неизвестных веществ, часто превышающих по концентрации анализируемые. Уровень идентификации должен обеспечивать контроль загрязнений и возможность изучения возникающих изменений биосферы, связанных с этими загрязнениями. В последнем случае предел определения снижается дополнительно до 10^{-9} - $10^{-12}\%$ и ниже.

Анализ компонентов сложных смесей проводят с использо-

ванием высокоэффективных методов разделения: газовой либо жидкостной и в последнее время — сверхкритической (флюидной) хроматографии.

Наиболее часто используют капиллярную газовую и микрожидкостную хроматографию и их многомерные варианты.

При использовании этих видов хроматографии, обеспечивающих наибольшую эффективность разделения сложных смесей на компоненты, идентификацию компонентов необходимо проводить в потоке проявителя (газа-носителя, либо элюента) непосредственно на выходе из хроматографической колонки. Это связано с тем, что максимальное количество вещества, приходящееся на каждый компонент смеси, для которых обеспечивается высокая эффективность разделения при использовании этих видов хроматографии, составляет не более 10^{-6} – 10^{-8} г.

При анализе следовых концентраций компонентов смесей идентификацию необходимо проводить для 10^{-9} – 10^{-12} г и ниже. В таких случаях не один другой метод, кроме масс-спектрометрического, неприменим для сочетания с высокоэффективными видами хроматографии.

При идентификации компонентов смесей необходимо решение одной из двух задач: идентификации известных веществ при наличии определенной предварительной информации о них (например, описанных в литературе) и идентификации неизвестных веществ при отсутствии какой-либо предварительной информации о составе и структуре их молекул и возможности присутствия в анализируемой смеси. Очевидно, что решение второй задачи является гораздо более трудным, по сравнению с первой задачей.

Знание характеристик удерживания предполагаемых веществ и наличие в распоряжении исследователя таких веществ позволяет в ряде случаев дать однозначный ответ о присутствии предполагаемого компонента в смеси. Появление на хроматограмме смеси дополнительного пика при добавлении в анализируемую смесь предполагаемого вещества свидетельствует однозначно об его отсутствии в этой смеси. В противном случае совпадение времени удерживания одного из компонентов смеси с временем удерживания добавленного к смеси вещества позволяет лишь высказать предположение о его присутствии в смеси, однако такое заключение неоднозначно даже при использовании колонок с различной неподвижной фазой. Минимальное количество вещества, необходимое для измерения относительного удерживаемого

объема компонента смеси (величины, используемой при хроматографической идентификации) составляет в случае газовой хроматографии 10^{-10} - 10^{-13} г - в зависимости от предела обнаружения соответствующего детектирующего устройства и природы анализируемого вещества и 10^{-7} - 10^{-11} г - в случае жидкостной хроматографии.

Использование отношений сигналов 2-х детекторов (селективного и универсального), когда это возможно, увеличивает надежность идентификации компонентов смесей в ряде простых случаев при наличии соответствующей предварительной информации и предполагаемых веществ в распоряжении исследователя. В то же время минимальное количество вещества, необходимое для идентификации в случае определения отношений сигналов детекторов, определяется чувствительностью наименее чувствительного из них и составляет в случае газовой хроматографии 10^{-7} + 10^{-10} г, а в случае жидкостной хроматографии - 10^{-5} + 10^{-8} г, в зависимости от вещества и использованных детекторов.

Ценность характеристик удерживания для идентификации возрастает при использовании различных вариантов реакционной хроматографии благодаря возможности проведения в ряде случаев группового отнесения к различным классам веществ, т.е. установления функционального состава компонентов смесей. Необходимо отметить, что информация о функциональном составе может быть получена в ряде случаев для тех же субмикрочколичеств, что и характеристики удерживания и даже ниже (благодаря получению производных, чувствительность и селективность детектирования которых выше, чем исходных веществ).

Учитывая необходимость проведения надежной идентификации компонентов смесей, можно утверждать, что в общем случае способы идентификации следовых количеств базирующиеся на определении характеристик удерживания компонентов и определения величин отношений сигналов селективных и универсального детекторов, применяемых в хроматографии могут быть использованы лишь как вспомогательные и ни в коем случае как самостоятельные в связи с их недостаточной информативностью и надежностью.

Надежность идентификации следовых концентраций резко возрастает при совместном использовании данных, полученных при сочетании различных видов хроматографии и детектирующих устройств, и данных, полученных при сочетании этих видов

хроматографии с масс-спектрометрией.

Масс-спектрометр может быть рассмотрен как универсальный и в то же время наиболее селективный и информативный и высокочувствительный хроматографический детектор.

Наибольшее распространение, по сравнению с другими видами масс-спектрометрии, получила масс-спектрометрия с ионизацией электронным ударом. Подавляющее большинство выпускаемых в настоящее время масс-спектрометров позволяет регистрировать масс-спектр в режиме быстрого сканирования, необходимого для сочетания с капиллярной хроматографией.

В режиме регистрации одного или нескольких ионов количество вещества, необходимое для регистрации масс-спектра, может быть уменьшено до 10^{-12} - 10^{-13} г и ниже, в зависимости от вещества, числа регистрируемых ионов и применяемого масс-спектрометра.

Масс-спектры, полученные при ионизации электронным ударом, весьма информативны, поскольку состав ионов масс-спектра и распределение интенсивностей соответствующих пиков в масс-спектре связаны со структурой молекул анализируемых веществ. Накоплены обширные данные по закономерностям диссоциативной ионизации молекул веществ, принадлежащих к различным классам. При использовании ЭИМ созданы библиотеки масс-спектров, полученных при ионизации электронным ударом для более 115000 веществ / 1 /. Эти библиотеки успешно используются в ряде случаев для быстрой идентификации известных веществ в сложных смесях, когда количества вещества составляют 10^{-9} - 10^{-8} г и более.

Вместе с тем, малая устойчивость к электронному удару молекул некоторых типов соединений и, соответственно, отсутствие пика молекулярного иона в масс-спектре затрудняет его интерпретацию и проведение идентификации, особенно при отсутствии предварительной информации.

С появлением обширных библиотек масс-спектров, полученных при ионизации электронным ударом, создалось ошибочное представление о полном благополучии с идентификацией известных веществ на основании этих масс-спектров. В действительности же дело обстоит несколько иначе. Состав получаемых масс-спектров существенно зависит не только от строения и состава исследуемых веществ, но и количества этих веществ и типа масс-спектрометра, и условий эксперимента. Особенно резко уменьшается воспроизводимость относительных интенсивностей пиков масс-спектров при переходе к пикограммовым ко-

личествам анализируемых веществ.

В случае хроматомасс-спектрометрии дополнительным источником погрешности при регистрации масс-спектра является резкое изменение концентрации анализируемого вещества в процессе выхода компонента из хроматографической колонки, особенно капиллярной.

Для количеств 10^{-9} – 10^{-10} г, в связи с большой погрешностью регистрации относительных интенсивностей пиков в масс-спектре, при сопоставлении масс-спектра неизвестного вещества с библиотечным однозначную идентификацию провести нельзя даже при полном совпадении состава ионов экспериментального и библиотечного масс-спектров. При дальнейшем уменьшении количества анализируемого вещества возможность надежной идентификации на основании масс-спектров, полученных при сканировании, практически исключается как для известных веществ, так и тем более, неизвестных.

Фактически при анализе субмалых количеств веществ при ионизации электронным ударом для идентификации может быть использован только набор ионов, входящих в состав масс-спектра, полученного циклическим сканированием, а не их относительные интенсивности. Более предпочтительной является селективная регистрация группы ионов либо одного иона.

Однако идентификация, основанная на селективной регистрации группы ионов в сочетании с хроматографическими данными возможна только для известных веществ, для которых ранее был зарегистрирован масс-спектр в режиме циклического сканирования. Для неизвестных веществ, присутствующих в анализируемой пробе в пикограммовых количествах, когда получение масс-спектра, характерного для этого вещества, практически неосуществимо, идентификация на основании селективно выбранной группы ионов (исключая молекулярный ион) практически невозможна, если неизвестен молекулярный ион.

В то же время идентификация компонентов сложных смесей на уровне 10^{-12} г и ниже является актуальной задачей в связи с необходимостью идентификации и обнаружения субмикрочастиц как известных, так и неизвестных веществ в различных средах. Снижение минимального количества вещества, необходимого для идентификации, резко упрощает пробоподготовку и увеличивает достоверность анализа в связи с уменьшением искажения состава анализируемой смеси, которое возможно в процессе пробоподготовки.

Исключительно важное значение для идентификации неизвестных и известных веществ, особенно когда они присутствуют в пикограммовых количествах, имеет регистрация молекулярного иона и, соответственно, знание молекулярных масс этих веществ.

Относительная интенсивность молекулярного иона в масс-спектрах около 15% всех органических веществ, для которых были зарегистрированы масс-спектры, полученные в результате ионизации электронным ударом, составляет менее 0,2%, такими ионами пренебрегают при регистрации масс-спектров в обычных условиях / 2 /.

Кроме того, имеется большое число веществ, в масс-спектрах которых относительная интенсивность молекулярного иона составляет не более 1-2%. Очевидно, что при такой интенсивности пика молекулярного иона резко возрастает минимальное количество вещества, необходимое для его идентификации на основании масс-спектра, т.к. для надежной идентификации необходимо знание молекулярного иона.

В то же время минимальный предел обнаружения как с точки зрения идентификации, так и количественного определения реализуется в том случае, если весь ионный ток соответствует только молекулярному, либо квазимолекулярному иону.

Известные корреляции между масс-спектром и структурой анализируемого вещества могут быть использованы, в основном, для идентификации известных веществ. Для неизвестных веществ возможности установления структуры на основании масс-спектров, полученных в результате ионизации электронным ударом, еще более ограничены.

Фактически наиболее ценную информацию о соединении несет молекулярный ион, т.к. молекулярная масса является одной из важнейших характеристик идентифицируемого вещества. Этот ион является наиболее характеристичным ионом масс-спектра.

В связи с определяющим значением знания молекулярной массы для идентификации известных и неизвестных соединений, особенно пикограммовых их количеств и невозможностью достоверного установления брутто-формул на основании масс-спектрометрических измерений массы ионов (если неизвестен состав элементов в молекуле) без дополнительной информации необходимо как увеличение относительной интенсивности молекулярного иона в масс-спектре, так и получение дополнительной ин-

формации на пикограммовом уровне об элементах, входящих в состав молекул анализируемых веществ и составе функциональных групп и структуре молекул.

Резкое увеличение относительной интенсивности молекулярного либо квазимолекулярного иона в масс-спектрах многих соединений, для которых он отсутствует либо малоинтенсивен при проведении ионизации электронным ударом, возможно при использовании масс-спектрометрии с химической ионизацией.

Интенсивность молекулярного (квазимолекулярного) иона в этом случае в масс-спектрах многих веществ достигает 100% отн. и в среднем ее можно принять равной 60-80% отн.

В отличие от масс-спектров, полученных при ионизации электронным ударом, которые дают информацию больше о жестком каркасе молекул и интерпретация которых часто вызывает большие трудности в связи с присутствием в масс-спектре ионов, непосредственно несвязанных со структурой молекулы, масс-спектры, полученные при химической ионизации, проще по составу ионов, легко интерпретируются и фрагменты ионов во многих случаях отражают состав функциональных групп в молекулах анализируемых веществ. Процессом фрагментации можно легко управлять, выбирая различные вещества-реагенты. Кроме того, регистрация масс-спектров, полученных в результате ион-молекулярных реакций, сопровождающихся присоединением иона-реагента, обеспечивает информацию не только о молекулярной массе, но и структуре анализируемого вещества (составе функциональных групп) практически без потери чувствительности в связи с тем, что эта информация получается практически при отсутствии фрагментации.

Химическая ионизация, в отличие от ионизации электронным ударом, позволяет в принципе проводить непрерывную и селективную дифференциацию компонентов смесей по классам на основании специфических ион-молекулярных реакций переноса протона, переноса заряда, реакций присоединения иона-реагента (включая электрон) к молекулам анализируемых веществ и т.п. В этом случае реализуются возможности, близкие к возможностям химического функционального анализа компонентов смесей и при использовании ИК-спектроскопии, либо превосходящих их по информативности о структуре молекул.

По чувствительности все известные методы функционального анализа компонентов смесей уступают масс-спектрометрии с химической ионизацией.

Необходимо отметить, что возможности масс-спектромет-

рии с точки зрения идентификации пикограммовых количеств веществ резко возрастают при совместном использовании масс-спектров, полученных при ионизации положительными и отрицательными ионами-реагентами. Совместное использование этих масс-спектров позволяет проводить дифференциацию веществ не только между классами, но в ряде случаев - и внутри классов и дифференциацию изомеров.

Химическая ионизация позволяет также резко увеличить селективность идентификации и количественного определения представителей отдельных классов веществ и даже отдельных веществ в сложных смесях в присутствии большого числа и количеств других компонентов. В ряде случаев возможна селективная идентификация веществ в присутствии других, характеристические ионы которых в масс-спектре имеют практически одинаковую массу с характеристическими ионами анализируемых веществ, при использовании масс-спектрометров низкого разрешения, получивших наиболее широкое распространение и стоимость и размеры которых существенно меньше по сравнению с масс-спектрометрами высокого разрешения.

В хроматомасс-спектрометрии с химической ионизацией обеспечивается возможность высокоселективного определения известных компонентов сложных смесей за счет возможностей высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии, благодаря которой обеспечивается отделение анализируемых веществ либо большинства примесей, за счет возможностей селективной химической ионизации и селективной регистрации определенных ионов.

Необходимо отметить некоторые ограничения присущие масс-спектрометрии с химической ионизацией.

Состав ионов масс-спектра и относительная интенсивность соответствующих пиков очень сильно зависят от температуры источника и, особенно, давления в источнике ионов / 3 /.

Колебания давления в источнике ионов приводят к невысокой воспроизводимости масс-спектров, полученных при химической ионизации, с связи с чем относительные интенсивности ионов в масс-спектрах фактически не используются для идентификации индивидуальных веществ. Для получения масс-спектра, содержащего один и тот же набор ионов, при переходе от прибора к прибору необходим строгий контроль давления в источнике ионов и его температуры. Изменение относительных интенсивностей в масс-спектре, связанное с изменением

во время выхода компонента из хроматографической колонки и изменением его концентрации в газе-носителе еще более выражено, чем в случае ионизации электронным ударом.

Число веществ-реагентов, которые могут быть использованы при химической ионизации весьма ограничено в связи как с необходимостью тщательной их очистки от примесей, так и их высокой стоимостью / 4 /.

Часть из рассмотренных ограничений масс-спектрометрии с химической ионизацией может быть исключена при использовании масс-спектрометрии с химической ионизацией при атмосферном давлении.

В отличие от масс-спектрометрии с химической ионизацией, когда ионизация молекул анализируемых веществ за счет ион-молекулярных реакций осуществляется в вакууме (10^{-2} - 10^{-4} мм рт.ст.), в масс-спектрометрии с ионизацией при атмосферном давлении ионизация осуществляется вне вакуумной системы.

При атмосферном давлении ион- и электрон-молекулярные реакции протекают, в отличие от условий химической ионизации и ионизации электронным ударом, в условиях теплового и химического равновесия, которое обусловлено большим временем пребывания молекул и образующихся ионов в ионизационной камере, быстрым перераспределением энергии за счет большого числа соударений с молекулами газа-носителя, что приводит к мягкой ионизации молекул анализируемых веществ. В связи с этим образующиеся положительные ионы обладают малой внутренней энергией и их фрагментация существенно менее выражена при ионизации при атмосферном давлении, по сравнению с химической ионизацией. Поэтому в масс-спектрах, полученных в результате ионизации при атмосферном давлении, часто регистрируется только молекулярный либо квазимолекулярный ион (и соответствующие кластерные ионы).

Ионизационная эффективность при химической ионизации при атмосферном давлении составляет по данным ряда работ 100% и превышает ионизационную эффективность при ионизации электронным ударом в 10^3 - 10^4 раз / 5 /. Хотя не все ионы извлекаются из ионизационной камеры (примерно 10^{-2} - 10^{-4} долей образующихся ионов в зависимости от конструкции источника ионов), большая разница в начальной ионизационной эффективности является существенным преимуществом ионизации при атмосферном давлении. Минимальное количество вещества необходимое для идентификации на основании информации о молекулярном ионе при использовании источника ионизации при атмосферном дав-

лении составляет, в зависимости от исследуемого вещества и конструкции источника 5×10^{-14} – 10^{-15} г и ниже / 6 /.

В общем случае существует большой параллелизм в ион-молекулярных реакциях, протекающих в условиях ионизации при атмосферном давлении и химической ионизации. В то же время состояние теплового и химического равновесия, достигаемое в условиях ионизации при атмосферном давлении, обуславливает более высокую чувствительность и селективность определения, по сравнению с условиями химической ионизации.

Источник ионизации при атмосферном давлении, в отличие от других источников ионизации, применяемых в масс-спектрометрии, позволяет осуществлять непосредственный ввод проб (газообразных и жидких веществ) в источник ионизации. Усовершенствование его конструкции обеспечило возможность создания мобильного масс-спектрометра, обеспечивающего непрерывный (либо квазинепрерывный) высокочувствительный и высокоселективный анализ окружающего воздуха на содержание контролируемых примесей (на уровне 10^{-7} ÷ 10^{-10} % масс и ниже). Высокая селективность определения достигается как за счет ионов-реагентов, генерируемых в воздухе, так и в смесях воздуха с различными веществами-реагентами, добавляемыми к нему.

Возможность прямого и непрерывного анализа воздуха на примеси при использовании масс-спектрометра с источником ионизации при атмосферном давлении была широко использована при решении различных практических задач, особенно связанных с контролем загрязнений объектов окружающей среды. Возможности прямого анализа компонентов конкретных смесей в окружающей воздухе определяется качественным составом конкретной анализируемой смеси, соотношением компонентов между собой и возможностью выбора соответствующих ионов-реагентов. Эти возможности существенно расширяются при использовании тандемного масс-спектрометра с источником ионизации при атмосферном давлении.

При прямом анализе растворов на примеси пробу раствора вводят непосредственно в источник ионов, где осуществляют перевод жидкости в газовую фазу. Ионизацию анализируемых веществ осуществляют за счет химической ионизации ионами-реагентами, образующимися в результате ионизации молекул растворителя.

Прямой анализ растворов позволяет проводить определение веществ на уровне 10^{-12} – 10^{-13} г и ниже и в ряде случаев обеспечивает более низкий предел обнаружения при регистрации

положительных ионов по сравнению с тем случаем, когда источник ионизации при атмосферном давлении сочетается с газовым хроматографом. Это связано с тем, что при подключении хроматографической колонки к источнику ионов наблюдается резкое возрастание в масс-спектре пиков, соответствующих кластерным ионам воды, состав и интенсивность которых соответствует влажному газу-носителю.

Прямой масс-спектрометрический анализ водных растворов на элементы с использованием источника ионизации при атмосферном давлении (ионизация осуществляется при использовании высокотемпературной аргоновой плазмы) обеспечил расширение возможностей многоэлементного анализа и позволил снизить предел обнаружения до 10^{-7} – $10^{-8}\%$ масс для большинства элементов и для ряда элементов – до 10^{-9} – $10^{-10}\%$ масс. Следует отметить, что масс-спектрометрия с плазменной ионизацией при атмосферном давлении при анализе водных растворов позволяет с высокой чувствительностью определять и такие элементы, как галогены (в режиме регистрации отрицательных ионов), сера, углерод, фосфор, селен, кремний, которые входят в состав молекул многих органических соединений. Предел обнаружения для фтора, хлора, серы, углерода и кремния составляет $10^{-6}\%$ масс, а для фосфора, селена и брома около $10^{-7}\%$ масс и для иода – $10^{-8}\%$ масс / 7 /.

Не вызывает сомнения, что этот способ масс-спектрометрического многоэлементного анализа с плазменной ионизацией так же, как и плазменно-эмиссионный способ многоэлементного анализа в сочетании с хроматографией и при совместном использовании с данными о молекулярном ионе, полученными с помощью химической ионизации при атмосферном давлении позволяет резко увеличить надежность идентификации субмикросколичеств компонентов смесей. Это связано с тем, что знание даже только набора элементов, входящих в состав молекул анализируемого вещества, и его молекулярной массы позволяет во многих случаях однозначно определить его брутто-формулу при использовании даже масс-спектрометров низкого разрешения и на основании хроматомасс-спектрометрических данных достоверно идентифицировать ранее известное вещество.

Состав ионов-реагентов в масс-спектрометрии с химической ионизацией при атмосферном давлении, когда генерирование первичных ионов-реагентов из газа-носителя производится в коронном разряде или под действием β -излучения, существ-

венно зависит от примесей воды и кислорода, оксида и диоксида азота, аммиака и др., которые в той или иной концентрации могут присутствовать в газе-носителе. В связи с этим предъявляются жесткие требования к чистоте газа-носителя, источника ионов и дополнительного вещества-реагента если он используется.

Присутствие этих примесей в газе-носителе приводит к образованию в результате соответствующих ион-молекулярных реакций широкого набора кластерных ионов. Большое число пиков в масс-спектрах, соответствующих этим ионам, снижает чувствительность определения и затрудняет интерпретацию масс-спектров. Число кластерных ионов может быть уменьшено методом столкновительной диссоциации либо модификацией конструкции источника ионов. Однако при этом существенно возрастает вероятность фрагментации и масс-спектр не всегда упрощается.

В связи с этим представляет несомненный интерес масс-спектрометрия с фотоионизацией при атмосферном давлении, которая обеспечивает возможность получения масс-спектров, состоящих только из молекулярного (M^+) либо квазимолекулярного (MH^+), и для количеств анализируемых веществ порядка 10^{-12} г и ниже / 8 /. Ионизация производится УФ-излучением с энергией квантов, меньшей потенциалов ионизации газа-носителя и присутствующих в нем примесей и парциальное давление анализируемого вещества в ионизационной камере выбирают из условий, чтобы тушение возбуждения молекулярного иона происходило раньше, чем его диссоциация и не происходило вторичных ион-молекулярных взаимодействий. Предел обнаружения в случае прямой фотоионизации в режиме регистрации одного иона составлял около 10^{-12} г, при этом обеспечивается универсальность детектирования, что является существенным достоинством этого варианта масс-спектрометрии.

Создание условий химической ионизации при атмосферном давлении при ионизации УФ-излучением вещества-реагента, добавляемого к газу-носителю, потенциал ионизации которого выше, чем у анализируемого вещества, позволяет снизить предел обнаружения дополнительно и обеспечить, когда это необходимо, селективность обнаружения возможности селективного определения расширяются в режиме как прямой фотоионизации, так и химической ионизации за счет использования УФ-излучателей с различной энергией излучения.

Возможность регистрации масс-спектра, состоящего только из одного иона, показана на примере ряда соединений, при-

надлежащих к различным классам, для которых в масс-спектрах полученных ионизацией электронным ударом, ион M^+ малоинтенсивен либо отсутствует, а при химической ионизации при атмосферном давлении характерна реакция кластерообразования.

Предел обнаружения может быть существенно снижен при использовании более интенсивных источников УФ-излучения, но с меньшей энергией излучения при осуществлении режима многофотонной ионизации. Использование в качестве источников излучения лазеров и проведение фотоионизации при атмосферном давлении в режиме двухфотонной резонансной ионизации дополнительно расширяет возможность масс-спектрометрии с фотоионизацией при атмосферном давлении с точки зрения селективности определения анализируемых веществ (даже изомеров) и снижения предела обнаружения.

Регистрация для анализируемого соединения только одного иона - молекулярного либо квази-молекулярного - при использовании масс-спектрометрии с фотоионизацией при атмосферном давлении позволяет проводить высокочувствительное определение состава смесей без предварительного разделения/8/.

В связи с этим открываются новые возможности для идентификации и количественного определения компонентов сложных смесей при совместном использовании информации, полученной при хроматомасс-спектрометрическом анализе, и прямом масс-спектрометрическом анализе всей смеси либо отдельных ее фракций, либо фракциям, соответствующих отдельным пикам на хроматограмме (при неполном разделении компонентов между собой) без разделения.

Анализ смеси без разделения позволяет определить (при заданном уровне чувствительности) число компонентов в анализируемой смеси, сопоставить с числом компонентов (на основании соответствующих масс-хроматограмм), элюированных из колонки, оптимизировать условия разделения и решить вопрос о выборе комбинации различных колонок либо различных хроматографических методов, необходимых для разделения анализируемой смеси на компоненты.

Кроме того, возможно определение числа компонентов, элюируемых из колонки одновременно с основным по концентрации компонентом смеси.

Возможности идентификации субмалых концентраций компонентов сложных смесей возрастают дополнительно с одной стороны при использовании многомерных вариантов высокоэффективной (капиллярной) газовой, флюидной и жидкостной хроматогра-

фи для селективной пробоподготовки (выделение фракций, содержащих определяемые вещества) для разделения этих фракций на компоненты и с другой стороны - при использовании тандемной (либо многомерной) масс-спектрометрии для получения масс-спектров, соответствующих управляемой неглубокой фрагментации молекулярных ионов, соответствующих каждому из анализируемых компонентов.

Сочетание хроматодистилляции с капиллярной газовой хроматографией позволяет дополнительно снизить предел обнаружения (за счет обеспечения возможности ввода проб объемом 1-10 мл).

Таким образом, современные достижения как хроматографии, так и масс-спектрометрии, позволяют на новом более высоком уровне решать задачи, связанные с идентификацией компонентов сложных смесей, и их количественным определением, благодаря чему резко расширяются возможности решения экологической проблемы.

Литература

1. Registry of Mass Spectral Data, 2d Edition, Wiley Electronic Publishing, 1987.
2. Зенкевич И.Г., Иоффе В.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Ленинград: Химия, 1986, с.175.
3. Herold D.A., Elwood T.A., Futrell J.H. 28-th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics. New-York, 1980, p.627.
4. Stokl D., Budzikiewicz H. - Org. Mass Spectrom., 1982, 17, p.376.
5. Mc Kewon M., Siegel M.W. - Amer. Lab., 1975, N 11, p.89.
6. Carroll D.I., Dzidic I., Horning E.C., Stilwell R.N. - Appl. Spectroscop. Revs., 1981, 17, p.377.
7. Hutton R.C. - J. of Analytical Atomic Spectrometry, 1986, 1, p.259.
8. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Вознесенский В.Н., Костяновский Р.Г., Курочкин В.К. - Известия АН СССР, серия Химия, 1986, № 9, с.1987-1992.

CHROMATOMASS SPECTROMETRY AND MONITORING
OF ENVIRONMENTAL POLLUSION

I.Revelsky, Yu.Yashin, V.Milli, V.Kurochkin, and K.Ilmoja

S u m m a r y

The possibilities and restrictions of highly efficient chromatography and its combinations with various versions of mass-spectrometry are discussed from the point of view of a selective and reliable identification of subsmall concentrations of the components of complex mixtures, which is essential in order to monitor the pollution of different environmental objects.

ПАССИВНЫЙ МОНИТОРИНГ КОНЦЕНТРАЦИИ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ
В ПРОМЫШЛЕННОЙ АТМОСФЕРЕ

С.И.Муравьева, Л.Г.Макеева, Е.Н.Григун
Научно-исследовательский институт гигиены труда
и профзаболеваний АМН СССР, г. Москва

Рассматривается возможность использования метода пассивной дозиметрии для осуществления оценки мониторинга производственной экспозиции токсическими веществами работающих в течение всей смены. В условиях производства апробирован пассивный дозиметр ПД-1 на примере бензина, этилацетата и диметилформамида.

В настоящее время в связи с использованием индивидуальных пробоотборников автономного действия (активная дозиметрия) удается проводить измерения концентраций вредных веществ в зоне дыхания в течение всей смены / 1 /. Пробоотборник автономного действия состоит из механической системы аспирации воздуха, работающей от аккумуляторной батареи и сорбционной трубки с твердым сорбентом или фильтрующим материалом. К недостаткам такого рода пробоотборников относится значительный вес, который создает неудобства для работающего, а также недостаточная стабильность скорости потока воздуха, приводящая к дополнительным погрешностям.

Важным достижением последних лет в оценке производственной экспозиции токсическими веществами работающих в течение всей смены является введение нового технического устройства - индивидуального пассивного дозиметра. В отличие от "активных" дозиметров поглощение химических веществ из воздуха происходит не за счет просасывания через сорбент, а благодаря свободной диффузии их через слой стабильного воздуха или мембрану. Следовательно, пассивные дозиметры не требуют устройств для засасывания воздуха, в связи с чем они очень легкие и просты в работе.

Эта новая техника отбора проб воздуха развивается очень быстро. В настоящее время за рубежом выпускается более десяти типов пассивных дозиметров разной конструкции. Они находят применение при определении широкой гаммы органических веществ / 2, 3, 4 /.

Несмотря на многообразие конструкций дозиметров, основными его элементами являются: сорбент, диффузор, мемб-

рана, находящиеся в различных сочетаниях друг с другом.

В качестве адсорбента чаще других используются активированные угли определенного зернения или спрессованные / 5 /, реже используются полимерные материалы: хромосорб **NAW**, тенакс **g.c.**, порапак **Q** и **N / 3 /**.

Принцип работы пассивных дозиметров основан на диффузионных явлениях: транспорте молекул через определенный диффузионный слой воздуха и проницаемость через мембрану. Дозиметры соответственно получили названия: диффузионные и проницаемые.

Теория диффузии, положенная в основу диффузионных дозиметров, изучена достаточно подробно. Найдена зависимость между количеством поглощенного вещества в пассивном дозиметре и его концентрацией в воздухе, которая зависит от геометрических параметров диффузионной части, величины коэффициента диффузии, массы поглощенного вещества, а также времени экспозиции. Наибольшую сложность представляет получение величины коэффициента диффузии в условиях эксперимента, который необходим для расчета концентрации веществ в воздухе. Наряду с указанным способом получения коэффициента диффузии известен также расчетный. В литературе описано 9 таких способов. В работе / 5 / проведено сравнение расчетных величин коэффициентов диффузии с экспериментальными при температуре 25°C и давлении 760 мм рт.ст. для 147 веществ. Установлено, что отклонения найденные двумя методами не превышают $\pm 5\%$. Это свидетельствует о возможности установления коэффициентов диффузии двумя методами.

Принцип работы проницаемых дозиметров основан на проникании молекул исследуемого вещества из воздуха через мембрану, согласно градиенту концентраций. В отличие от предыдущего процесса, вещество диффундирует не в стабильном слое воздуха, а через материал мембраны. Также как и в диффузионных дозиметрах в проницаемых, имеется зависимость между количеством вещества, поглощенного на адсорбенте за время экспонирования дозиметра, концентрацией в воздухе, а также скоростью поглощения вещества. В этих типах дозиметров скорость поглощения вещества является важной характеристикой и определяется только экспериментальным путем в специальной камере с регулируемыми параметрами опыта.

Нами проведена апробация проницаемых пассивных дозиметров с целью установления уровня экспозиции работающих диметилформамидом, бензином и этилацетатом в течение всей

смены на предприятиях, где применяются данные растворители.

В работе использовались пассивные дозиметры проникаемого типа ПД-1, разработанные в лаборатории санитарно-химических методов исследования НИИ гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР.

Дозиметр ПД-1 представляет собой устройство прямоугольной формы, он изготовлен из отечественных материалов — металлической фольги, картона, фильтровальной бумаги "красная лента". В качестве адсорбента используется активный уголь БАУ зернением 0,5–1,0 мм (уголь предварительно обрабатывается ацетоном, отмывается дистиллированной водой и прокаливается при температуре 250°C в токе азота). Обработанный таким образом уголь в количестве 270–300 мг закладывается в пассивный дозиметр.

При отборе проб пассивный дозиметр прикрепляется к воротнику одежды работающего и экспонируется в течение всей рабочей смены или не менее 75% ее продолжительности. Отобранные пробы доставляются в лабораторию для исследования. При определении анализируемого вещества в пробе проводится экстракция соответствующим растворителем с дальнейшим анализом экстракта методом газожидкостной хроматографии. Для оценки правильности работы пассивных дозиметров параллельно применялся традиционный метод активной дозиметрии с использованием для отбора проб сорбционных трубок с активным углем. В качестве пробозаборного устройства применялся индивидуальный пробоотборник ВБ2-02 с автономным питанием.

Результаты исследований по оценке экспозиции работающих бензином, этилацетатом и диметилформамидом, полученные двумя методами, представлены в табл. I.

Концентрацию исследуемых веществ в воздухе рабочей зоны, полученную с помощью пассивных дозиметров, рассчитывают по формуле / 7 /

$$C = \frac{M \cdot 10^3}{v \cdot t} ,$$

где: C — концентрация вещества в воздухе за время t , мг/м³;

M — количество вещества, поглощенного пассивным дозиметром за время t , мкг;

t — время экспозиции пассивного дозиметра, мин;

v — скорость поглощения вещества пассивным дозиметром см³/мин.

Таблица I

Концентрации паров бензина, этилацетата и диметилформаида
в зоне дыхания работающих, полученные с сорбционных
трубок с активным углем и ЦД-I

Число опытов	Сорбционная трубка, мг/м ³	Пассивный-дозиметр, мг/м ³	Отклонение в %
бензин			
4	24,62 ± 4,6	24,87 ± 3,6	+ 1,0
8	9,96 ± 2,4	10,0 ± 2,5	+ 0,4
3	31,45 ± 6,6	33,35 ± 6,6	+ 6,0
4	31,75 ± 13,8	33,4 ± 11,8	+ 5,2
3	157,34 ± 66,3	167,85 ± 53,3	+ 6,7
4	79,61 ± 1,6	83,89 ± 10,6	+ 5,4
4	43,34 ± 3,5	45,00 ± 8,6	+ 3,8
	43,3 ± 2,6	48,37 ± 9,8	+11,7
этилацетат			
4	49,56 ± 9,2	57,2 ± 5,5	+15,4
8	15,06 ± 2,3	15,3 ± 3,0	+ 1,6
3	107,1 ± 7,4	97,97 ± 19,1	- 8,5
4	56,0 ± 5,8	61,79 ± 7,4	+10,3
3	387,58 ± 100,4	397,93 ± 107,4	+ 2,7
4	99,6 ± 7,8	104,33 ± 10,5	+ 4,7
3	119,0 ± 36,2	133,35 ± 31,0	+12,0
диметилформамид			
5	5,2 ± 0,98	5,6 ± 1,5	+ 7,7
2	27,7 ± 3,4	29,3 ± 4,1	+ 5,77
6	64,3 ± 8,2	64,1 ± 13,4	- 0,3

Концентрация исследуемых веществ в воздухе рабочей зоны, полученная с помощью сорбционных трубок, которые были взяты для сравнения с пассивными дозиметрами, рассчитывалась по формуле, приведенной в работе / 8 /.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что вычисленные отклонения среднеарифметических величин для обоих методов не превышают 15,4%, что характеризует достаточно надежную работу дозиметров.

Литература

1. Сахарова Л.Н., Молодкина Н.Н., Матвеева А.А., Муравьева С.И. Гигиеническая оценка воздушной среды при применении растворителей по разовым и среднесменным концентрациям. - Гиг.труда, 1981, № II, с.10-14.
 2. Bartley D.L. Passive monitoring of Fluctuating concentrations Using Wlak Sorbents. - Am.Ind.Assoc.J., 1983, vol.44, N 12, p.879-885.
 3. Benson G.R. Industrial hygiene measurements for organic pollutants (acrylonitrile) using passive dosimeters and automated thermal desorption. - Ann.occup.Hyg., 1981, N 24, p.367-373.
 4. Муравьева С.М., Казкина Н.И., Прохорова Е.К. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М. "Химия", 1988, с.28-31.
 5. Fowler W.K. Fundamentals of passive vapor, sampling International Laboratory, 1983, N 3, p.40-48.
 6. Lugg G.A. Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air. - Analyt.Chem., 1968, vol.40, N 7, p. 077.
- V.E. Passive dosimetry-state of the art review. - Ind.Hyg.Assoc.J., 1982, N8, p.605-621.
- Муравьева С.И., Бабина М.Д., Атласов А.Г., Новикова И.С. Санитарно-химический контроль воздуха промышленных предприятий. М., Медицина, 1982, с.30.

PASSIVE MONITORING OF TOXICS IN THE
INDUSTRIAL ATMOSPHERE

S.Muravyova, L.Makeyeva, E.Gritsun

S u m m a r y

This article deals with the testing of passive dosimeter PD-1. The history of the development and validation testing of passive systems is reviewed. Laboratory and field validation tests are critically reviewed and results are presented for comparative purposes (active sampling systems). The evaluation of available data indicates that passive dosimeter PD-1 is an acceptable one for monitoring gases and vapors (benzine, ethyl acetate and dimethylformamide).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ ПРИ ПОМОЩИ
КАДМИЕВОЙ КОЛОНКИ И СУХОГО ВОССТАНОВИТЕЛЯ

Э.М.Канн, М.Я.Роома

Институт экспериментальной и клинической медицины МЗ ЭССР

Определение нитратов проводили при помощи кадмиевой колонки и методом сухого восстановителя. Приведена модификация применения кадмиевой колонки для определения нитратов в моче. Для экспресс-анализа может быть применен метод сухого восстановителя. Оба метода применимы для определения нитратов в свободных от нитратов среде.

Изучение обмена нитратов является одним из перспективных направлений в исследовании их воздействия на организм человека. Выделение нитратов с мочой и слюной, содержание их в желудочном соке и других тканях позволяет судить о роли этих соединений. По имеющимся данным, для определения нитратов в биологических жидкостях в основном применяются методы, основанные на нитровании фенолов и фенольных соединений. По своей точности они уступают методу кадмиевой колонки. Восстановление нитратов в нитриты при помощи металлического кадмия является одним из самых точных и воспроизводимых колориметрических методов определения нитратов / 1 /. Однако применение дополнительных приемов очистки исследуемого материала делает его трудоемким для проведения массовых анализов.

Метод кадмиевой колонки был модифицирован нами для проведения полумикроанализа нитратов в моче / 2 /. Благодаря изменению общепринятого способа очистки исследуемой жидкости, размеров колонки, пропускаемого количества пробы и реагентов, нам удалось в три раза сократить время проведения анализа. Применение свежевысушенного активированного угля (при 105°C) для обесцвечивания пробы не повышает потери нитратов по сравнению со способом по Carrez ($P < 0,05$). Восстановительная способность маленьких колонок - длиной 70 и диаметром 6 мм - при пропорционально уменьшенных количествах реагентов существенно не отличалась ($P < 0,05$) от результатов, полученных на стандартных колонках (170-180 и 12-14 мм соответственно). Для проведения полумикроанализа мерные колбы для сбора пропущенной через колонку жидкости были заменены калиброванными пробирками. Коэффициенты вариации, в зависимости от концентрации нитратов, находились в пределах от 2,44 до 11,68% - в среднем 6,11%. Метод применим для опре-

деления нитратов в концентрациях от 1,0 до 20,0 мг/л. Предел определения нитратов в моче составляет 10 мг/л по иону.

Нами была проведена апробация метода сухого восстановителя с целью экспресс-анализа нитратов в моче. Этот метод общеизвестен и применяется для определения нитратов в растительных продуктах / 3 /. Нижний предел обнаружения нитратов в пробах мочи аналогично кадмиевой колонке составляет 10 мг/л. Метод в 10 раз менее чувствителен по сравнению с кадмиевой колонкой, однако количество применяемой пробы для проведения реакции в 10 раз больше, чем пропускаемой через колонку. При применении кадмиевой колонки проба перед введением в колонку в процессе очищения разбавляется, а при обработке реактивом сухого восстановителя обесцвечивание пробы, восстановление нитратов в нитриты и образование азокраски происходит на одном этапе анализа. Коэффициенты вариации в зависимости от концентрации нитратов находились в пределах от 16,0 до 30,0%. Процент обнаружения при внесении заведомо известных количеств нитратов в пробу (отклонение практически обнаруженного содержания от теоретического) составляет $104,6 \pm 21,0\%$ (при применении кадмиевой колонки $99,25 \pm 8,46\%$ соответственно).

В процессе применения метода сухого восстановителя и кадмиевой колонки определение нитратов происходит в виде нитритов. Поэтому оба метода применимы только при отсутствии нитритов в исследуемых объектах. Так как нитриты обнаруживаются в моче только при инфекционных процессах выделительной системы, их присутствие в нормальной моче исключается. При определении нитратов в слюне, желудочном соке и других средах, содержащих нитриты, пробы нуждаются в предварительной обработке с целью устранения нитритов.

Литература

1. Роома М.Я. Метод определения нитратов, основанный на восстановлении их при помощи кадмиевой колонки. - Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов. Таллин, 1980, с.121-130.
2. Роома М.Я., Канн Э.М., Веттиг К. О применении кадмиевой колонки для определения нитратов в моче. - Канцерогенные N-нитрозосоединения и их предшественники - образование и определение в окружающей среде. Таллин, 1987, с. 210-212.

3. Роома М.Я., Калашникова Н.С. Модификация метода определения нитратов в пищевых продуктах. - Гигиена и санитария. 1986, I, с.57-58.

DETERMINATION OF NITRATES BY THE CADMIUM COLUMN AND
DRY-REDUCING METHODS

E.Kann, M.Rooma

S u m m a r y

The concentration of nitrates was determined by the cadmium column and dry-reducing methods. The modification of the cadmium column method for analysis of urine samples is presented. For express-analysis the dry-reducing method also can be used. Both above mentioned methods can be applied only in nitrite-free conditions.

СОДЕРЖАНИЕ

Т.Я.ИЛОМЕТС О работе Карла Шмидта и Георга Драгендорфа по охране окружающей среды в Тарту	3
Л.И.МАРГА, Л.Т.РООТСМЯЭ, В.О.ПИХЛ Научно-методическая работа Тартуской городской санэпидстанции по санитарной химии	16
Л.Т.РООТСМЯЭ Библиография работ Тартуской городской санитарно-эпидемиологической станции 1979-1988 ..	25

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Р.В.ГОЛОВНЯ Термодинамический подход к исследованию запаха пищевых продуктов	33
Б.А.РУДЕНКО Применение капиллярной хроматографии в анализе фармацевтических препаратов и объектов биологического происхождения	44
Л.И.ПАНИНА, К.И.САБЫДОНСКИЙ, И.П.ЮДИНА Новые хроматографические материалы	53

ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Б.Г.БЕЛЕНЬКИЙ Капиллярная жидкостная хроматография-экспрессный ультрачувствительный метод анализа ..	61
К.И.ЭЛЛЕР Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии в анализе пищевых продуктов	70
Л.М.ЯКУШИНА, Е.Д.БЕНДЕР Анализ витаминов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	78
М.А.КЛИСЕНКО, В.Ф.ДЕМЧЕНКО, Е.И.ДАВИДЮК Определение полихлорированных фенолов методом ВЭЖХ	83
С.Н.ЛАНИН, Ю.С.НИКИТИН Нормально-фазная жидкостная хроматография крезолов	88
Р.КАЛЛАСОРГ, К.ПУННИНГ, Т.СЫМЕР Сверхкритическая флюидная хроматография - возможности и проблемы применения	93

ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

О.А.ШПИГУН, О.Н.ОБРЕЗКОВ, И.Н.ВОЛОЩИК Ионная хроматография в анализе объектов окружающей среды	99
Я.О.ПЕНЧУК, Ю.Л.ХАЛДНА, В.О.ПИХЛ, К.А.ИЛЬМОЯ, А.В.КАНГРО Проблемы определения нитрат-иона в продуктах питания	104
Ю.В.ИВАСК, Я.О.ПЕНЧУК, В.О.ПИХЛ Выбор элюента для определения анионов в воде ионохроматографическим методом	115

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В.Э.ПАСТ, К.А.ИЛЬМОЯ Электрохимические методы анализа в санитарной химии	122
А.И.КАМЕНЕВ, П.К.АГАСЯН, И.П.ВИТЕР Инверсионный электрохимический контроль водных объектов на содержание токсичных металлов	127
Е.А.ОСИПОВА, Г.В.ПРОХОРОВА, П.К.АГАСЯН Использование каталитических полярографических токов для определения никеля и кобальта в природных водах	133
А.ВИННЕ, А.А.МАШИРИН, Т.Т.ТЕННО Амперометрический датчик кислорода	138
Т.М.ЛИХУ, А.В.СЕНП, Т.Т.ТЕННО, Я.Д.ЯРВ Автоматизированная система измерения концентрации глюкозы	141

АППАРАТУРА И ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Л.Н.КОЛОМИЕЦ, О.Г.ЛАРИОНОВ Новая хроматографическая аппаратура	144
В.И.ОРЛОВ, Я.И.ЯШИН Отечественные ионные хроматографы	151
И.А.РЕВЕЛЬСКИЙ, Ю.С.ЯШИН, В.Э.-В.МИЛЛИ, В.К.КУРОЧКИН, К.А.ИЛЬМОЯ Хроматомасс-спектрометрия и контроль загрязнений окружающей среды	156

С.И.МУРАВЬЕВА, Д.Г.МАКЕЕВА, Е.Н.ГРИДУН Пассивный мониторинг концентрации вредных веществ в промышленной атмосфере	171
Э.М.КАНН, М.Я.РООМА Определение нитратов в органических жидкостях при помощи кадмиевой колонки и сухого восстановителя	177

C O N T E N T S

T.Ilomets THE CONTRIBUTION OF CARL SCHMIDT AND GEORG DRAGENDORFF TO ENVIRONMENTAL STUDIES IN TARTU	3
L.Margna, T.Rootsmäe, V.Pihl SCIENTIFIC METHODOLOGICAL WORK TERTU CITY MEDICAL EPIDEMIOLOGICAL FIELD ON SANITARY CHEMISTRY	16
L.Rootsmäe THE BIBLIOGRAPHY OF THE SCIENTIFIC PUBLICATIONS OF TARTU PUBLIC HEALTH SERVICE STATION ..	25

GAS CHROMATOGRAPHY

R.Golovnya THERMODYNAMIC APPROACH TO THE INVESTIGATION OF FOOD PRODUCTS FLAVOUR	33
B.Rudenko THE APPLICATION OF OPEN TUBULAR COLUMN IN THE ANALYSIS OF PHARMACEUTICAL PREPARATIONS AND OBJECTS OF BIOLOGICAL ORIGIN	44
L.Panina, K.Sakodynskii, I.Yudina NEW MATERIALS FOR GAS CHROMATOGRAPHY	53

LIQUID CHROMATOGRAPHY

B.Belenkii CAPILLARY LIQUID CHROMATOGRAPHY: A HIGH-SPEED ULTRASENSITIVE METHOD OF ANALYSIS	61
K.Eller THE APPLICATION OF HPLC METHOD IN FOOD ANALYSIS	70
L.Yakushina, E.Bender ANALYSIS OF THE VITAMINS WITH THE HELP OF HPLC METHOD	78
M.Klisenko, V.Demchenko, E.Davidyuk THE DETERMINATION OF POLYCHLOROPHENOLS WITH THE HELP OF HPLC METHOD	83

S.Lanin, Yu.Nikitin NORMAL-PHASE LIQUID CHROMATOGRAPHY OF CRESOLS 88

R.Kallasorg, K.Punning, T.Sõmer SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY - POSSIBILITIES AND PROBLEMS OF APPLICATION 93

ION CHROMATOGRAPHY

O.Shpigun, O.Obrezkov, I.Voloshik ION CHROMATOGRAPHY IN THE ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL POLLUTANTS.. 99

J.Pentchuk, Ü.Haldna, V.Pihl, K.Ilmoja, A.Kangro ANALYTICAL PROBLEMS FOR THE DETERMINATION OF NITRATE IONS IN VEGETABLE SAMPLES 104

J.Ivask, J.Pentchuk, V.Pihl THE ELUENT SELECTION FOR THE ION CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS WATER SAMPLES 115

ELECTROCHEMICAL METHODS

V.Past, K.Ilmoja ELECTROCHEMICAL METHODS OF ANALYSIS IN SANITARY CHEMISTRY 122

A.Kamenev, P.Agasyan, I.Viter ELECTROCHEMICAL STRIPPING CONTROL OF WATERS ON THE CONTENTS OF TOXIC METALS 127

E.Osipova, G.Prokhorova, P.Agasyan THE APPLICATION OF CATALYTIC POLAROGRAPHIC CURRENTS FOR THE DETERMINATION OF NICKEL AND COBALT IN NATURAL WATERS 133

A.Vinne, A.Maširin, T.Tenno ON THE CHARACTERISTICS OF AMPEROMETRIC OXYGEN SENSOR 138

T.Lihu, A.Sepp, T.Tenno, J.Järv AUTOMATIC SYSTEM FOR DETERMINATION OF GLUCOSE 141

APPARATUS AND OTHER METHODS

L.Kolomiets, O.Larionov ON NEW CHROMATOGRAPHIC APPARATUS 144

V.Orlov, Y.Yashin ION CHROMATOGRAPHS PRODUCED IN THE SOVIET UNION 151

I.Revelsky, Yu.Yashin, V.Milli, V.Kurochkin, K.Ilmoje CHROMATOMASS-SPECTROMETRY AND ENVIRONMENTAL POLLU- TION CONTROL	156
S.Muravyova, L.Makeyeva, E.Gritsun PASSIVE MONITO- RING OF TOXICS IN THE INDUSTRIAL ATMOSPHERE	171
E.Kann, M.Rooma DETERMINATION OF NITRATES BY THE CADMIUM COLUMN AND DRY-REDUCING METHODS	177

Опубликованные в настоящем сборнике материалы доложе-
ны на совещании "Перспективные хроматографические и элект-
рохимические методы в санитарной химии", посвященном 100-
летию санитарного контроля в Эстонии, Таллин-Тарту
8-10 сентября 1988 года.