

Неподвижная фаза колонки первой ступени должна быть универсальной, а длина достаточной для эффективного разделения пика анализируемого компонента и его достоверного детектирования перед дозированием на вторую ступень.

Самым ответственным элементом схемы является устройство дозирования пробы на вторую ступень. Обычно узел состоит из пневматического переключателя Динса, дополненного делителем потоков в случае наличия более одной колонки на второй ступени. Для стабильной работы такой системы необходимо добиться устойчивого пропорционального деления потока газа-носителя на несколько потоков, подаваемых в капиллярные колонки с различными детекторами, чьё общее пневматическое сопротивление, как правило, отличается. Для этого схему дополняют пневмосопротивлениями и производят их настройку, весьма трудоёмкую из-за характерной для открытых колонок малой скорости потока газа-носителя. Наиболее удобны схемы, в которых пневмосопротивления размещены снаружи хроматографа на каждом выходе газа-носителя из детектора. При анализе токсичных веществ, полезно дополнить схему адсорбционными фильтрами с активированным углём и пропускать газ через них газ перед сбросом в атмосферу для защиты персонала.

Если предполагается частая смена хроматографических колонок или периодическое отключение части колонок второй ступени, переключатель Динса может быть заменён многоходовым краном с малым мёртвым объёмом, из числа специально разработанных, для соединения с кварцевыми капиллярными колонками. Проба изолируется в петле из кварцевого капилляра, соединённой с краном, а система за точкой деления потока конструируется с достаточным буферным объёмом для уменьшения флуктуаций давления при переключении крана. Объём петли рассчитывается исходя из объёма целевого пика на выходе из колонки первой ступени, и зависит от её диаметра. После настройки, производится оценка качества хроматографической системы с использованием смеси углеводородов гомологического ряда, имеющих температуры кипения немного выше температур кипения загрязнителей, для анализа которых она предназначена. Полезно ввести в стандартную смесь спирт, например гексанол-1, для контроля отсутствия в системе нежелательной адсорбции. Если полученная эффективность на первой ступени недостаточна, скорость газа-носителя немного изменяют и повторяют тестирование. Для нахождения оптимума обычно достаточно двух – трёх испытаний внутри оптимального для данной колонки диапазона скоростей. Когда хроматографические пики всех компонентов стандартной смеси симметричны и обеспечена требуемая степень разделения, система готова к работе.

В обычной схеме с предколонкой на вторую ступень направляют неподелённые компоненты

пробы для их дальнейшего разделения на колонке с иной полярностью неподвижной фазы. В результате исследователь получает лишь одну характеристику удерживания и вынужден подтверждать обнаружение загрязнителя МС или ИК-детектированием. При использовании двумерной хроматографии с последовательно-параллельным соединением колонок, даже при использовании на выходе второй ступени одинаковых детекторов, например, пламенно-ионизационных, достоверность идентификации повышается благодаря получению нескольких характеристик удерживании целевого компонента на разных колонках второй ступени с неподвижными фазами различной селективности.

Если чувствительность детектора по теплопроводности или иного неdestructивного детектора позволяет использовать его для обнаружения целевого компонента пробы после колонки первой ступени, это упрощает газовую схему. Кроме того, на вторую ступень дозируют весь целевой пик, что особенно полезно, если исследователь изучает следовый компонент, сбор которого потребовал значительных усилий. При использовании на первой ступени destructивного детектора, подключённого через дополнительный делитель потока, на вторую ступень естественно направляется лишь часть компонента, что необходимо учитывать при расчётах в количественном анализе.

Оптимальная длина колонок второй ступени зависит от сложности анализируемой смеси. Если целевой пик полностью разделён на первой ступени и не содержит примесей, то возможно их укорочение ради сокращения общего времени анализа.

Таким образом, двумерная хроматография с последовательно-параллельным соединением колонок является достаточно простым в реализации методом анализа загрязнений воздуха, воды и почвы, позволяющим наилучшим образом использовать разделительную способность хроматографических колонок, повысить достоверность идентификации загрязняющих веществ, упростить пробоподготовку, сократить продолжительность и удешевить анализ сложных смесей. Всё это позволяет использовать данный метод как альтернативу ГХ-МС анализу для целей оперативного мониторинга окружающей среды.

ГЕТЕРОПОВЕРХНОСТНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ В СЛЮНЕ МЕТОДОМ ВЭЖХ

¹Богословский С.Ю., ²Сердан А.А.

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва;

²МГУ им. Н.В. Ломоносова, Москва,
e-mail: b.su@bmstu.ru

Одним из приоритетных направлений развития технологий в разделе «науки о жизни»

является совершенствование сорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Этот современный и достоверный метод широко используется для определения содержания лекарственных препаратов в биологических жидкостях человека, в том числе для терапевтического мониторинга транквилизаторов, нейролептиков и антидепрессантов. Использование для этих целей слюны, в отличие от забора крови, не нарушает кожный покров и снижает риск передачи СПИДа, гепатита и т.д. Забор слюны, в отличие от мочи, не требует специальных условий. Слюна является практически безбелковым ультрафильтратом крови и концентрация лекарственного препарата в ней пропорциональна его плазматической концентрации для препаратов, не связанных с белками плазмы [1].

При использовании для ВЭЖХ-анализа обычных обращенно-фазовых сорбентов (ОФС), чьи гидрофобные поверхности необратимо сорбируют белковые компоненты слюны, требуется изолирование нейролептиков или иных лекарственных препаратов с помощью довольно длительной и трудоёмкой пробоподготовки, которая повышает стоимость анализа и увеличивает его продолжительность в два-пять раз. При этом требуемый объём слюны составляет около 5 мл и на его получение требуется 3 мин при стимуляции слюноотделения жеванием [1]. Помимо того, что это не слишком удобно, такой отбор возможен лишь при нахождении пациента в сознании.

Преодоление указанных трудностей возможно при использовании гетероповерхностных сорбентов (ГС) вместо традиционных обращенно-фазовых. «Умные поверхности» ГС обеспечивают эксклюзию макромолекул пробы без разделения и со скоростью, близкой к скорости движения подвижной фазы, а для остальных компонентов пробы реализуют разделение по одному или нескольким механизмам. Это позволяет ограничиться фильтрацией пробы перед ее вводом в хроматографическую колонку, и не выполнять все остальные стадии обычной пробоподготовки. Помимо сокращения времени анализа существенно уменьшается требуемый объём слюны, что позволяет осуществить её отбор одномоментно.

Материалы и методы исследования. Для синтеза ГС можно использовать готовые обращенно-фазовые сорбенты (ОФС) или модифицировать поверхность кремнезёма алкилсиланами самостоятельно. Необходимо, чтобы используемый для синтеза гетероповерхностного сорбента ОФС имел узкое распределение пор по размерам с максимумом около 5 нм. При невозможности проведения порометрических испытаний ОФС, рекомендуется синтезировать небольшие количества ГС на основе условно годных ОФС и сравнить данные элементного

анализа на содержание в них углерода. Чем ближе полученные данные, тем больше подходит ОФС для синтеза ГС.

После синтеза алкилмодифицированного кремнезёма с привитыми гексадецильными группами, производили экранирование внешней поверхности человеческим сывороточным альбумином (ЧСА) с его последующей сшивкой в соответствии с методикой, изложенной в [2]. В процессе сорбции альбумина на поверхности алкилкремнезёма осуществляли периодическую ультразвуковую обработку с помощью прибора УЗДН-1 на частоте 22 кГц суммарной продолжительностью 7 мин. Раствор ЧСА предварительно дегазировали, чтобы уменьшить деструкцию альбумина из-за кавитации. После промывки на фильтре, сорбированные глобулы альбумина сшивали глutarовым альдегидом и восстанавливали азометиновые связи раствором боргидрида натрия. Структурно-геометрические характеристики кремнезёма, ОФС и ГС контролировали с помощью порометрической лаборатории «Carlo Erba Strumentazione». Полученный ГС и исходный ОФС сорбент упаковывали суспензионным способом в колонки из коррозионно-стойкой стали длиной 12 см и внутренним диаметром 4 мм и изучали на жидкостном хроматографе. Использовался градиентный насос высокого давления Spectra SYSTEM P4000, двухволновой сканирующий УФ-детектор UV2000 фирмы Thermo Electron Corp. и петлевой кран-дозатор «Rheodine-7125» с объёмом петли 25 мкл. В качестве подвижной фазы применяли смесь фосфатного буферного раствора с ацетонитрилом различной концентрации. Элюирование производили в изократическом режиме со скоростью подачи 1 мл/мин, детектирование осуществляли на длине волны 254 нм.

Для сопоставления свойств ГС и традиционных ОФС были проведены их хроматографические испытания на модельной смеси лекарственных препаратов. Время удерживания является функцией по крайней мере трёх основных параметров подвижной фазы: pH, ионной силы и концентрации органического растворителя в элюенте. Варьирование первых двух изменяет ионообменные свойства экранирующих молекул ЧСА на поверхности ГС (так как белок – полиэлектролитная молекула), что может влиять на время удерживания лекарственных препаратов. Поэтому в качестве тестовых веществ были выбраны как кислые, так и основные сорбаты: аспирин и бензойная кислота содержат карбоксильные группы, а функциональные группы теофиллина, кофеина и сульфпирида имеют основную природу.

Результаты исследования и их обсуждение. При изменении pH элюента 0,02 М натрийфосфатный буферный раствор – ацетонитрил (95:5) в диапазоне от 3 до 7,5 кривые зависи-

мости времени удерживания от рН практически подобны. В случае аспирина и бензойной кислоты при $\text{pH} < 5$ удерживание на обоих сорбентах резко увеличивается. На колонке с ГС при $\text{pH} < 4$ аспирин (ацетилсалициловая кислота) полностью поглощается сорбентом из-за взаимодействия с протонированными аминогруппами ЧСА.

Для элюента *натрийфосфатный буферный раствор ($\text{pH} = 6,5$) – ацетонитрил (95:5)* варьирование концентрации NaH_2PO_4 в буферном растворе от 0,02 до 0,2 М не влияет на удерживание теофиллина, кофеина и сульпирида, что свидетельствует о незначительности ионообменных взаимодействий молекул сорбатов с ЧСА на поверхности ГС.

При уменьшении содержания ацетонитрила в элюенте 0,02 М *натрийфосфатный буферный раствор – ацетонитрил ($\text{pH} = 6,5$)* от 20 до 15 % время удерживания на обеих колонках практически не изменяется. При дальнейшем снижении концентрации ацетонитрила до 5 % наблюдается значительное увеличение времени удерживания теофиллина, кофеина и сульпирида вследствие усиливающегося неспецифического взаимодействия этих молекул

с привитыми гексадецильными группами обоих сорбентов.

Во всех рассмотренных случаях время удерживания на ГС несколько меньше, чем на ОФС. Процент обнаружения белковой фракции пробы на выходе из хроматографической колонки достигает 98 %.

Выводы. Судя по полученным результатам, применение ГС позволяет вводить в хроматографическую колонку образцы слюны после фильтрации, исключив нежелательные стадии предварительной подготовки пробы. Сходство характеристик удерживания на гетероповерхностном сорбенте и на широко используемых гидрофобных сорбентах позволяет использовать отработанные методики определения лекарственных препаратов.

Список литературы

1. Калёкин Р.А. Использование метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для количественного определения и терапевтического мониторинга амисульпирида, сульпирида и тиаприда в слюне. *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Медицинские науки.* – 2012. – № 4 (24). – С. 33–36.
2. Сердан А.А., Староверов С.М., Богословский С.Ю., Лисичкин Г.В. *Способ получения сорбента для разделения биологических жидкостей.* А.с. 1788463 СССР, опубл. 1993.

«Проблемы экологического мониторинга», Италия (Рим), 11–18 апреля 2015 г.

Технические науки

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИЮ ДОРОГ

Привалова Н.М., Двадненко М.В.,
Привалов Д.М., Воронков А.М.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, e-mail: meriru@rambler.ru

Климатические условия Краснодарского края оказывают особенно большое влияние на условия эксплуатации дорог. К ним относятся амплитуда и скорость колебания температуры, количество осадков и испарение, направление и скорость ветров, мощность снегового покрова, глубина промерзания почвы. Гололед уменьшает коэффициент сцепления шины с дорожным покрытием и создает опасность дорожно-транспортных происшествий. В замерзшем земляном полотне возникают процессы перераспределения влаги и образования ледяных прослоек, которые, оттаивая весной, вызывают переувлажнение грунта и снижение прочности дорожной одежды. Главный враг дорог – частые переходы температуры воздуха через 0°C . При колебании температуры в районе нуля происходит оттаивание и замерзание воды, что является самым неблагоприятным явлением для состояния дороги, поскольку вода, замерзая в порах дорожного по-

крытия, увеличивает свой объем и с огромной силой давит на окружающий ее материал.

Немалый вред автомобильной дороге наносит и солнечная радиация, что особенно характерно для нашего края. Из-за воздействия солнца в асфальтобетонной смеси происходит нагревание битума, вследствие чего происходят такие деформации как «колеи» (вдавливание асфальтобетона от массы проезжающих автомобилей). В настоящее время разработаны и выпускаются несколько видов материала БИТРЭК (битумно-резиновые композиционные вяжущие материалы), который менее подвержен таким видам деформаций. Битумно-резиновые композиционные вяжущие являются экологически чистыми асфальтобетонами, они неоднородны по фазовому и химическому составу и по своей структуре являются типичными композиционными материалами, полезные свойства которых определяются свойствами его составляющих и их взаимодействием в общей системе. Резиновая крошка в составе вяжущего выступает в роли частиц полимерного компонента, которые осуществляют дисперсно-эластичное армирование асфальтобетона.

Благодаря улучшению характеристик вяжущего материала, особенно адгезии, срок службы асфальтобетонных покрытий, приготовленных