

Обсуждаются преимущества рассматриваемого подхода, его особенности, а также специфические источники случайных и систематических погрешностей. Практика подобных работ, несомненно, заслуживает продолжения.

УДК 543.544.13

**ПРИМЕНЕНИЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПЛАСТИКОВ В КОНЦЕНТРАТАХ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

Губин А.С.<sup>1</sup>, Суханов П.Т.<sup>1</sup>, Кушнир А.А.<sup>1</sup>, Сыпко К.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,  
394036, Россия, г. Воронеж, пр. Революции, 19  
goubinne@mail.ru

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,  
355017, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1

Микропластики получили широкое распространение как загрязнители окружающей среды из-за повсеместного их применения. Эмиссия полимерных материалов происходит практически во все части окружающей природной среды, включающей воду, воздух, почвы и биоту. К основным проблемам микропластиков относят непостоянство состава, обусловленного разными подходами к синтезу; адсорбцией загрязнений на поверхности и биообрастаниями; наличием добавок (антипирены, красители и др.).

Разработан способ концентрирования микропластиков из водных сред магнитным угольным сорбентом, модифицированного обращенной фазой, и их последующее определение методом пиролитической хроматографии – масс-спектрометрией (пиро-ГХ-МС). Объекты исследования – 11 наиболее часто встречающихся в природных объектах полимеров, которые потенциально могут являться источниками микропластиков (полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полистирол, бутадиен-стирольный каучук, АБС-пластики, полиметилметакрилат, полиуретан, нейлон, поливинилхлорид). Магнитный сорбент обеспечивает 85 – 95 %-ное извлечение микрочастиц полимеров из модельных сред, при этом коэффициент концентрирования составляет не менее 100. Установлено, что изотермы сорбции микропластиков наиболее адекватно описываются изотермами Ленгмюра при этом величины сорбционной емкости достигают 184 – 246 мг/г.

Для пиролиза применялась система, состоящая из пиролитической ячейки Frontier Lab EGA/PY-3030D, хроматографа Agilent 7890 GC System и масс-спектрометрического детектора Agilent 5977A MSD. Для хроматографического разделения смеси применяли колонку DB5 J&W [низкая полярность, (5%-фенил)-метилполисилоксан, 30 м × 0.250 мм × 0.25 мкм], деление потока 15:1, газ-носитель – He (0,8 мл/мин), температура узла ввода пробы 280 °С, применяли электронную ионизацию с энергией электронов 70 эВ.

При проведении процедуры анализа методом пиро-ГХ-МС разработаны несколько составов модельных смесей, в том числе смеси, включающие образцы состаренных полимеров, подвергшихся длительному воздействию водной среды. Установлены некоторые возможные неточности идентификации и количественного определения микропластиков. Наибольшие сложности оценены при идентификации полиэтилена и полипропилена. Эти полимеры часто содержат в составе различные добавки, в том числе, антипирены, которые значительно изменяют профиль пирограмм. Обычно полипропилен идентифицируется, как полиэтилен. Проблемы идентификации возникают также при совместном присутствии полистирола, бутадиен-стирольного каучука и АБС-пластика. При незначительном содержании ацетонитрила в АБС-пластике он ошибочно идентифицируется, как бутадиен-стирольный каучук.

Способ апробирован на реальном объекте – водах Воронежского водохранилища. Установлено, что полиэтилен преобладает в природной воде. Его концентрация составляет  $158 \pm 56$  мкг/л. Концентрации выше предела определения установлены для полиэтилентерефталата ( $3,8 \pm 1,6$  мкг/кг), бутадиен-стирольного каучука ( $7,0 \pm 2,9$  мкг/л) и поликарбоната ( $11,4 \pm 3,8$  мкг/л). В следовых количествах обнаружены поливинилхлорид и полистирол.

УДК 543.544.414:543.51

**МЕТАЛЛ-АФФИННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ МОНОСЛОЕВ  
ЛЕНГМЮРА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ФОРМАТЕ «ЛАБОРАТОРИЯ НА  
МИШЕНИ» ДЛЯ МАЛДИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Подольская Е.П.

*ФГБУН Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, ул.  
Ивана Черных, 31-33, лит. А., г. Санкт-Петербург, Россия, 198095,  
ek.podolskaya@gmail.com*

Технология Ленгмюра позволяет получать уникальные структуры регулярные на молекулярном уровне. При нанесении раствора амфифильного соединения (чаще всего длинноцепочечной жирной кислоты (ЖК), например, стеариновой) в легколетучем неполярном растворителе (гексане) на поверхность водной субфазы, содержащей катионы металла, на границе раздела фаз образуется нерастворимая в воде строго упорядоченная мономолекулярная структура (монослой), одна поверхность которой полностью состоит из атомов металла. Благодаря этому структура приобретает свойства сорбентов для металл-аффинной хроматографии (МАХ). Технология Ленгмюра позволяет легко варьировать металл, входящий в состав монослоев, благодаря чему имеется возможность регулировать их специфичные свойства по отношению к анализам. При этом атомы металлов, входящие в состав монослоев, доступны для анализов и не переходят в образец при анализе, поскольку ковалентно связаны с остатками ЖК, что полностью соответствует требованиям, предъявляемым к МАХ сорбентам.

В течение последних 30 лет масс-спектрометрия (МС) зарекомендовала себя как основной метод анализа органических и большеразмерных молекул, в том числе белков и пептидов. Матрично-ассоциированная лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ) особенно удобна для высокопроизводительного анализа биологических образцов и является идеальной платформой для чувствительного, высокопроизводительного и экономически эффективного определения широкого спектра анализов. Для повышения чувствительности анализа значительные усилия исследователей направлены на уменьшение количества образца, требуемого для анализа, и снижение потерь при пробоподготовке, в том числе за счет необратимого связывания аналита с сорбентом. Соответственно, все чаще появляются работы, в которых предлагается подход, называемый «лаборатория на мишени», позволяющий манипулировать очень малыми объемами проб и сводить их обработку к нескольким простым этапам, выполняемым непосредственно на поверхности МАЛДИ мишени. Функционализированный слоем сорбента мишень может использоваться для прямого обогащения образца *in situ* методом МАХ с последующим МАЛДИ-МС анализом вещества с поверхности сорбента, что полностью исключает стадию десорбции и, как следствие, снижает потери образца.

В связи с высоким уровнем адгезии монослоев к твердым подложкам они являются перспективными материалами для функционализации поверхности МАЛДИ мишени. Адаптация технологии Ленгмюра к полусферической поверхности водной субфазы позволила формировать монослой на основе стеаратов металлов на поверхности МАЛДИ мишени. Было показано, что белковые соединения, модифицированные остатками или метаболитами хлорсодержащих ксенобиотиков, могут быть селективно экстрагированы из многокомпонентных образцов методом МАХ на поверхности мишени,