

Способ апробирован на реальном объекте – водах Воронежского водохранилища. Установлено, что полиэтилен преобладает в природной воде. Его концентрация составляет 158 ± 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 аналитов 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 аналитов. 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,

функционализированной монослоями стеаратов металлов в формате «лаборатория на мишени».

Предложенный подход может быть востребован при разработке методик идентификации метаболитов и их аддуктов с долгоживущими белками в целях ретроспективной диагностики интоксикаций.

УДК 543.544.5

МИКРОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Казакова В.Д., Курова Т.К., Нестеренко П.Н.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, ГСП-1
viktorialuzanova.1998@gmail.com*

Применение микропористых сорбентов, в частности алюмосиликатных цеолитов, расширяет возможности высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Уникальная кристаллическая структура, система сообщающихся каналов и пор цеолита способствует реализации эффектов квантового просеивания и кинетической селективности, приводящих к исключительно высокой селективности разделения близких по строению соединений, таких как геометрические изомеры и изотопологи [1]. Одним из редких и наиболее интересных проявлений эффектов квантового просеивания в жидкой фазе является электростатически-индуцированный ситовой эффект (ЭСИЭ), обеспечивающий удерживание и разделение гомологов *n*-спиртов, изотопологов метанола и метанола-*d*₄ ($\alpha = k'_D/k'_H = 1,57$) [1], а также гомологов и изомеров полиолов [2] на высокополярном (Si:Al = 1,2) цеолите 13X (FAU). Механизм ЭСИЭ обусловлен электростатическим притяжением гидроксильной группы спирта к иону металла, локализованному в поре цеолита, что создаёт движущую силу для проникновения молекулы через узкое окно структуры, что определяет высокую селективность ЭСИЭ. Полярность сорбента является одним из определяющих факторов, влияющих на механизм удерживания и селективность разделения в хроматографии. Настоящее исследование посвящено изучению влияния полярности цеолита на проявление ЭСИЭ в ВЭЖХ.

В работе использовали хроматографическую колонку (50×4,6 мм), заполненную микрочастицами (4–5 мкм) менее полярного (Si:Al = 2,0) цеолита NaY со структурой FAU. Для изучения адсорбционных свойств цеолита NaY были построены зависимости удерживания модельных соединений в различных элюентах от природы адсорбата. В метаноле зависимости удерживания адсорбатов на цеолите NaY относительно их удерживания на цеолите 13X [1] близки к линейным. Аналогичные зависимости, полученные в ацетонитриле, описываются квадратичными уравнением, что указывает на изменение механизма адсорбции при снижении полярности сорбента. Характер зависимостей удерживания одноатомных и многоатомных спиртов от длины углеводородного радикала для цеолитов 13X [1, 2] и NaY совпадает и подтверждает наличие ЭСИЭ. Снижение скорости потока подвижной фазы для NaY приводит к проявлению кинетической селективности, особенно выраженной для диолов и отличной от наблюдаемой ранее для цеолита 13X.

Для уточнения природы адсорбции на цеолитах были рассчитаны относительные теплоты адсорбции по уравнению Вант-Гоффа. Закономерности изменения теплот адсорбции одноатомных спиртов на двух сорбентах совпадают, в то время как для полиатомных спиртов, в особенности бутандиолов, наблюдается противоположная тенденция.

Работа проведена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-23-00161.