

А. Я. ЯШИН, Я. И. ЯШИН

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В ВЭЖХ

Розглянуто переваги і особливості амперметричного детектування, використовуваного для контролю забруднень довкілля, харчових продукція, у ранній діагностиці захворювань та інших дослідженнях.

Advantages and particularities of amperometric detections, which used for pollution control of environmental, food and for early diagnostics of illnesses and other investigations, are shown.

Введение

Актуальная задача в аналитической хроматографии, особенно при контроле загрязнений окружающей среды, при определении загрязнений пищевых продуктов, лекарств, биологических жидкостей в клинических анализах, при проведении судебных и судебно-медицинских экспертиз и др. – это снижение пределов детектирования. При анализе микро- и следовых примесей в сложных смесях очень важна селективная высокая чувствительность к ним при слабой чувствительности к основным веществам смеси или матрицы. Такими возможностями в хроматографии обладают электрохимические, флуоресцентные и хемилюминесцентные детекторы. В последние годы интерес к этим методам детектирования, особенно к амперометрическому детектированию (АД), все более возрастает. Многие опасные загрязнители могут определяться методом АД на уровне ПДК, без концентрирования, что выгодно отличает его от традиционных методов детектирования.

В настоящей статье рассмотрены некоторые возможности жидкостного и ионного хроматографа "ЦветЯуза" с амперометрическим детектором, используемого при контроле загрязнений окружающей среды, пищевых продуктов, в ранней диагностике заболеваний и других исследованиях.

Основные преимущества и особенности амперометрического детектирования.

Амперометрическое детектирование основано на измерении электрического тока, возникающего при окислении (восстановлении) анализируемого вещества на поверхности рабочего электрода, находящегося под определенным потенциалом. Амперометрический детектор обладает рядом преимуществ: низким пределом обнаружения; высокой селективностью (при анализе микропримесей в объектах окружающей среды и биологических жидкостях детектируется лишь анализируемое соединение с низким пределом об-

наружения, при этом основные вещества – матрица – детектором не чувствуются); малым объемом ячейки (0,1–5,0 мкл); простотой конструкции; низкой стоимостью (амперометрический детектор дешевле оптического); возможностью применения не только в обращённо-фазовой, ион-парной хроматографии, но и в ионной одноколоночной хроматографии.

Основные типы амперометрических ячеек. Системы типа "отражающая стенка" и тонкослойные системы.

В жидкостной хроматографии, где главным требованием является минимальный внутренний объем детектора, широкое применение нашли электроды типа "отражающая стенка" и тонкослойные электроды.

В системе "отражающая стенка" струю анализируемого раствора направляют через сопло под прямым углом на поверхность электрода. Интенсивный массоперенос обеспечивает высокую чувствительность измерений, а влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) подавлено, так как поток жидкости механически частично удаляет ПАВ с поверхности электрода. Характеристики такого детектора во многом зависят от диаметров сопла и электрода, а также от их взаимного расположения. Расстояние сопла от электрода определяет внутренний объем детектора и влияет на соотношение сигнал/шум.

В тонкослойных детекторах толщина слоя жидкости, в основном, определяется толщиной пластиковой прокладки между двумя изолирующими блоками, в один из которых встроены рабочий электрод. При работе с низкими токами (на уровне наноамперов) и при невысоких требованиях к скорости установления приложенного потенциала не возникает осложнений, связанных с неудачным расположением электродов. Так как подобные детекторы имеют малый внутренний объем, они могут содержать один или несколько рабочих электродов. Детекторы с двумя рабочими электродами, расположенными последовательно по ходу потока, позволяют, например, селективно детектировать продукты электродной реакции, протекающей на предшествующем электроде. Детекторы с двумя рабочими электродами, соединенными параллельно течению раствора, при наложении различных потенциалов позволяют детектировать различные компоненты анализируемой смеси и т. д. Для современных тонкослойных детекторов и детекторов типа "отражающая стенка" характерна симметрия в расположении электродов, и они могут быть использованы в переменноточковых и импульсных методах.

Трубчатые электроды – трубки из электропроводящего материала, внутренняя стенка которых служит рабочей электродной поверхностью. Несмотря на простоту и превосходные гидродинамические показатели, такие электроды редко находят практическое применение из-за трудностей очистки и полировки их рабочей поверхности.

Вращающиеся электроды. Введение в детекторы движущихся механических частей усложняет их конструкцию и обслуживание, но это может в то же время стать источником ряда преимуществ при решении определенных аналитических задач. Детекторы с вращающимся (обычно дисковым)

электродом дают возможность работать с высокой чувствительностью даже при низких скоростях потока, что существенно при их использовании в проточных анализаторах, в которых снижение скорости потока приводит к экономии реактивов. Более того, регистрируемый ток перестает зависеть от скоростей потока раствора пробы при обычных режимах работы.

Основные особенности хроматографа «ЦветЯуза».

В хроматографе "ЦветЯуза" используется ячейка малого объема типа "стенка-струя". Время нахождения молекул вещества на поверхности электрода составляет всего лишь миллисекунды, т.е. намного меньше, чем требуется для их полного превращения (окисления, восстановления) на поверхности, поэтому степень превращения составляет всего лишь 5–10 %. При этом чувствительность детектора сохраняется всё равно очень высокой из-за малых шумов (10^{-12} А).

На приборе можно реализовать все основные режимы жидкостной хроматографии: обращенно-фазовый, ион-парный, или ионный, и др.

Хроматограф представляет собой моноблок, в котором находятся термостат колонок с диапазоном термостатирования от 30 до 80 °С (в термостате может быть установлено до трёх хроматографических колонок), детектор в термостате (диапазон термостатирования от 30 до 50 °С) и электронный блок. На передней неподвижной панели внизу (с правой стороны) установлены кран-дозатор с ручным приводом и штуцер для ввода пробы. Штуцер для подвода элюента находится внутри хроматографа. Штуцер для слива жидкости находится на задней стенке хроматографа. На хроматографе реализуются следующие операции: дозирование, разделение компонентов смеси, их детектирование и обработка информации на ПК. Насос осуществляет подачу элюента под давлением с необходимым расходом. ПК применяется для задания параметров режима и управления работой хроматографа, обработки выходной информации. Насос (типа Марафон-1) создает регулируемый поток элюента, поступающего на его вход из соответствующей емкости для элюента через кран (Rheodyne-7010) в аналитическую колонку и амперометрическую ячейку. При повороте ручки крана из положения "АНАЛИЗ" в положение "ОТБОР" можно прокачать и заполнить дозирующий объем (20 мкл) анализируемой смесью с помощью медицинского шприца вместимостью 1 или 2 см³ – через устройство для ввода пробы. Предварительно игла медицинского шприца закрепляется в узле ввода пробы с помощью гайки. В положении ручки крана "АНАЛИЗ" элюент вытесняет анализируемую смесь из петли крана в аналитическую колонку. Пульсации от насоса сглаживаются механическим демпфером. После амперометрической ячейки может устанавливаться колонка для создания небольшого давления в ячейке (около 3–4 кгс/см²) с целью уменьшения влияния растворенного в элюенте газа на состояние рабочего электрода амперометрической ячейки.

Амперометрическая ячейка представляет собой металлический блок из нержавеющей стали, в который через специальное сопло подается элюент из колонки. На расстоянии 0,4–0,1 мм от сопла расположен рабочий электрод

из стеклоуглерода (золота, платины или серебра), который должен быть предварительно механически отполирован до зеркальной поверхности. В качестве вспомогательного электрода используется сам корпус ячейки.

Импульсный режим применяется, в основном, для определения сахаров, аминокислот, спиртов. Для них характерно быстрое отравление рабочего электрода (Au или Pt), приводящее к возрастанию предела обнаружения и ухудшению воспроизводимости получаемых результатов. Адсорбированные продукты реакции могут быть удалены приложением к рабочему электроду высокого положительного потенциала, в результате чего образуется промежуточный продукт реакции окисления (AuOH или PtOH), который реагирует с кислородом из H_2O с образованием стабильных оксидов (AuO или PtO). Последние инертны и могут быть удалены приложением на электрод отрицательного потенциала. При этом восстанавливается первоначальная реакционная способность чистой поверхности рабочего электрода. Амперометрическое детектирование, основанное на электрокаталитическом механизме, может выполняться автоматически, с помощью серии из нескольких потенциалов. Детектирующий потенциал (E_z) выбирается подходящим для определения соответствующих соединений и накладывается в течение короткого времени после задержки (t_z) в конце детектирующего периода (t_d). Типичное значение детектирующего периода (t_d): 100–400 мс. После детектирования поверхность электрода очищается большим положительным потенциалом (E_o) ($t_o = 50$ –200 мс) и затем восстанавливается отрицательным потенциалом (E_b) ($t_b = 100$ –400 мс), прежде чем наступит новый цикл.

Основные технические характеристики прибора: предел детектирования по гидрохинону – менее $5 \cdot 10^{-10}$ г/см³, уровень шумов – 0,25 нА, объем ячейки – 1 мкл.

Аналитические возможности жидкостного хроматографа "ЦветЯуз" с амперометрическим детектором.

Этот хроматограф может быть применён для определения соединений, обладающих электрохимической активностью, т. е. способных окисляться или восстанавливаться на рабочих электродах. Чувствительность амперометрического детектора определяется как природой рабочего электрода, так и потенциалом, приложенным к нему. В таблице 1 приведен перечень рабочих электродов, применяемых в современных амперометрических детекторах, и соединения, анализируемые на них. Кроме указанных рабочих электродов, широко применяются электроды, модифицированные разными веществами, в частности энзимами, токопроводящими полимерами, фталоцианинами, ферроценом и др.

В качестве рабочих электродов применяются также смеси и сплавы металлов: Ni-Cr, Ni-Cu, Ni-Cr-Fe, Pt-стеклоуглерод, Au-Cu, Co, стеклоуглерод-Pd, Ni-Ti, Cu₂O-стеклоуглерод, стеклоуглерод-Ru (III, IV) и др.

Если в молекулах анализируемых соединений функциональные группы, способные окисляться или восстанавливаться, отсутствуют, то на стадии подготовки к анализу такие группы прививают химически.

**Таблица 1. Перечень типов рабочих электродов
и определяемых на них соединений**

Материал рабочего электрода	Определяемые соединения
Стеклоуглерод (универсальный)	Катехоламины и их метаболиты, фенолы, хлорфенолы, нафтолы, катехолы, ароматические амины, нитроароматические соединения, хиноны, полиены, тиолы, дисульфиды и др.
Золото	Алифатические спирты, моносахара, дисахара, олигосахара, алифатические амины, аминокспирты, аминосахара, нитроароматические соединения, аминокислоты, серосодержащие пестициды, этилентимочевина
Платина	Спирты, гликоли, альдегиды, гипохлорит, арсенит, гидразины, ацетилхолин
Серебро	Цианид, сульфид, сульфит, тиосульфат, тиоцианат, бромид, иодид, гидросульфид
Ртуть	Тиолы, дисульфиды, нитрозамины, восстанавливаемые металлы
Медь	Сахара, аминокислоты, пептиды, полипептиды, белки
Никель	Сахара, спирты, аминокислоты
Палладий	Ароматические углеводороды

Контроль загрязнений окружающей среды.

Предел детектирования АД ко многим соединениям настолько низок, что это позволяет выполнять определение на уровне ПДК без предварительного концентрирования (таблица 2). В таблице 3 приведены некоторые примеры применения АД в контроле загрязнений окружающей среды, описанные в литературе. Эти анализы можно также выполнить на хроматографе "Цвет-Яуза". Типичные хроматограммы представлены на рис.1(а и б) и 2(а и б).

**Таблица 2. ПДК некоторых соединений, определяемых
на хроматографе «ЦветЯуза»**

Соединения	ПДК, мг/л
Фенол	5×10^{-4}
2-Метилфенол	2×10^{-3}
4-Метилфенол	10^{-3}
2-Хлорфенол	7×10^{-4}
2,4-Дихлорфенол	10^{-3}
2,4,6-Трихлорфенол	2×10^{-3}
4-Нитрофенол	10^{-1}
2-Аминофенол	10^{-2}

Окончание таблицы 2

Соединения	ПДК, мг/л
1-Нафтол	10^{-2}
2-Нафтол	2×10^{-2}
1,2-Диоксибензол	9×10^{-2}
1,4-Диоксибензол	6×10^{-2}
1,2,3-Триоксибензол	5×10^{-2}
Гидразин	5×10^{-3}
Цианид (CN ⁻)	25×10^{-3}
Роданид (CNS ⁻)	5×10^{-2}
Гетероциклические ароматические амины	$3,5 \times 10^{-6}$
Биогенные амины	10^{-6}
Катехоламины	$10^{-7}-10^{-9}$
Ацетилхолин	9×10^{-2}
Гидрокси- ПАУ	2×10^{-5}
Кодеин	3×10^{-6}
Линурон (гербицид)	5×10^{-4}
Дигидроксибензиломин	6×10^{-9}
Глюкоза	4×10^{-8}
Иодид	10^{-9}
Афлатоксин G ₁	10^{-6}
Афлатоксин B ₂	10^{-5}
Глутатион	10^{-9}

Таблица 3. Применения амперометрического детектирования в контроле загрязнений окружающей среды

Пор. №	Анализируемые соединения	Номер ссылки
1	Фенол в питьевой воде	1
2	Фенол в пробах окружающей среды	2-4
3	Смесь приоритетных фенолов в воде на уровне ppt с твердофазной экстракцией	5, 6
4	Хлорфенолы в сточных водах	7
5	Хлоробензидины в промышленных выбросах	8
6	Цианид в питьевой воде	9
7	Гидрокси-ПАУ (5-гидроксииндан, 2-гидрокси-9-флуоренон, 2-нитро-1-нафтол) в пробах аэрозоля	10
8	Полиакрилат в атмосфере рабочей зоны	11
9	1,1-диметилгидразин в воде и почве	12

Окончание таблицы 3

Пор. №	Анализируемые соединения	Номер ссылки
10	Пестициды:	
	- глюфосинат, биалафос, глифозат	13
	- дифлубензурон и метаболиты	14
	- хлорфеноксикислоты	15
	- пиридат	16
	- дитиокарбаматы	17
	- кумиазол	18
	- тирам, дисульфирам	19
	- фолпет, каптан, котфор	20
	- линурон	21
11	Нитро-ПАУ в воздухе и выбросах дизельных двигателей	22
12	Промышленные детергенты	23

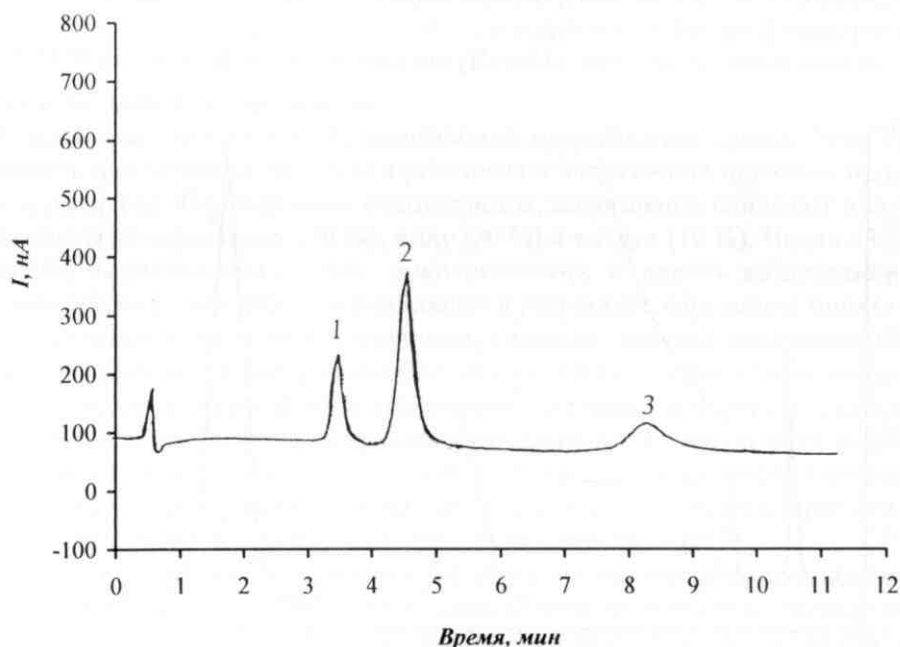


Рис. 1 Хроматограмма модельного раствора ракетного топлива, полученная методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием на хроматографе «ЦветЯуза»:

1 – гидразин; 2 – метилгидразин; 3 – диметилгидразин.

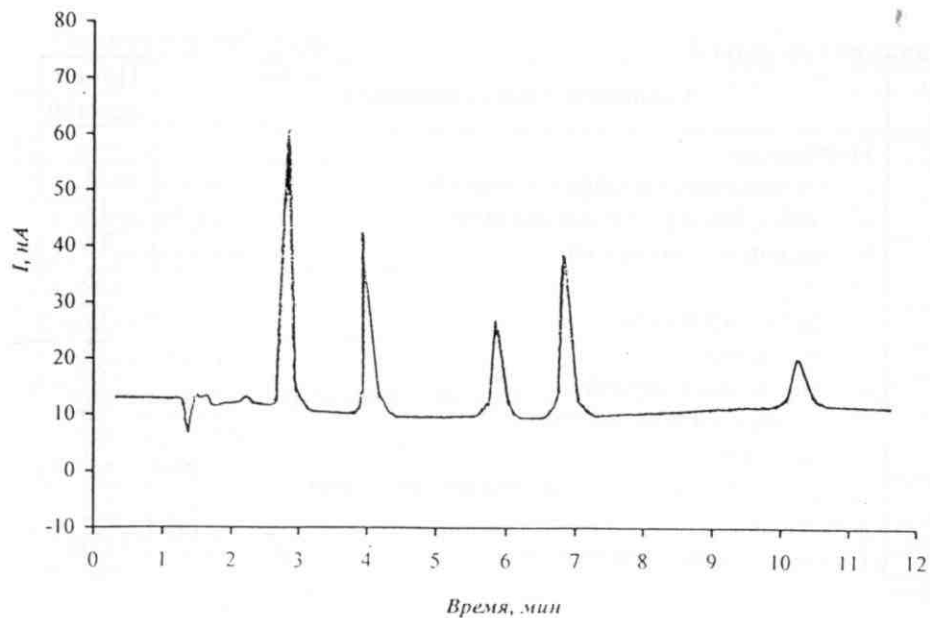


Рис. 2. Хроматограмма смеси фенола (1), 2-хлорфенола (2), 2,4-дихлорфенола (3), 2,6-дихлорфенола (4) и 2,4,6-трихлорфенола (5). Концентрация фенолов – 10 мкг/л. (Анализ выполнен на приборе «ЦветЯуза» химического факультета МГУ).

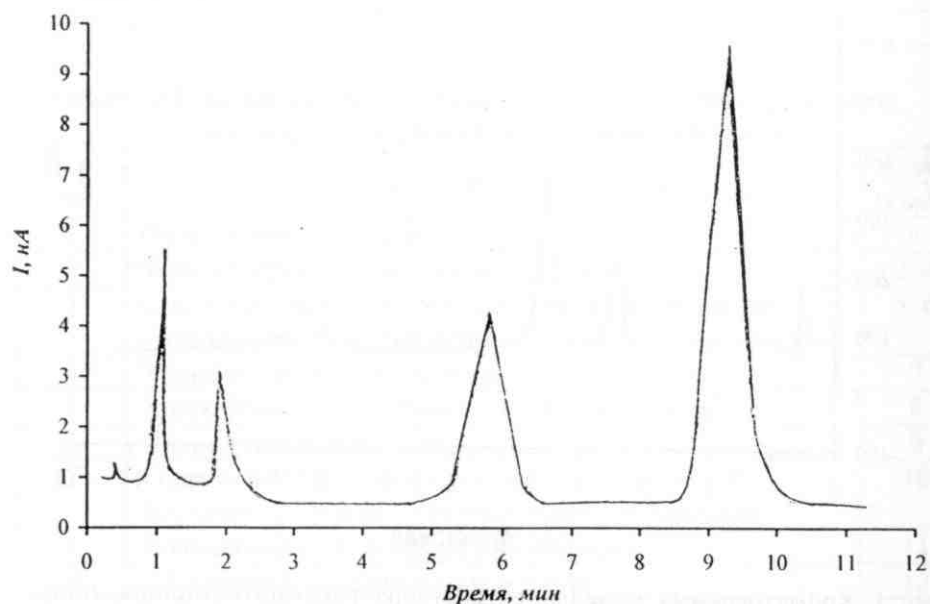


Рис. 3. Колонка: КАНК-Аст, (4 x 100) мм, материал рабочего электрода – палладий, $E = +0,85$ В.

Разделяемые компоненты: 1 – арсенит; 2 – гидросульфид; 3 – цианид.

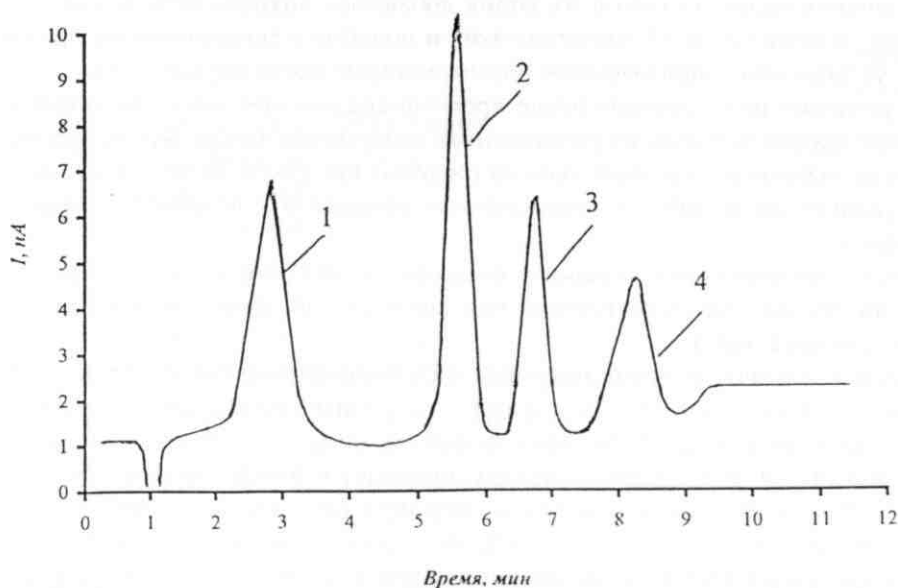


Рис. 4. Колонка: NEMA S, 1000 QL, (3 x 200) мм, материал рабочего электрода – серебро, $E = +0,4$ В. Концентрация анионов (мг/л): 1-цианид – 0,14; 2-йодид – 0,25; 3-тиосульфат – 0,72; 4-роданид – 4,8.

Анализ пищевых продуктов.

В настоящее время кроме, загрязнений окружающей среды, большую опасность для здоровья человека представляет загрязнение пищевых продуктов и напитков. По сведениям специалистов, загрязнения попадают в организм человека через пищу (70 %), воду (20 %) и воздух (10 %). Число аллергических, сердечно-сосудистых, онкологических и других заболеваний с каждым годом растёт. Все они возникают в результате нарушения биохимических реакций в организме, вызванных, главным образом, некачественной пищей. Загрязнения в пищу попадают из окружающей среды (преимущественно из воды, почвы) за счёт природных загрязнителей (микотоксинов), образующихся вследствие неправильного хранения пищи, за счёт введённых в пищевые продукты всевозможных добавок (консервантов, антиокислителей, красителей, искусственных подслащивающих средств, ароматизаторов, горчащих веществ, эмульгаторов, осветлителей и др).

Для увеличения сроков хранения пищевых продуктов применяют разные способы, в частности, добавляют антиокислители, консерванты, подвергают пищу тепловой или радиационной обработке. Химические консерванты используют для предотвращения развития бактерий, плесневых грибов и дрожжей. Химические консерванты вступают во взаимодействие с другими пищевыми компонентами и оказывают вредное воздействие на ферментативную функцию желудочно-кишечного тракта.

Для предотвращения развития бактерий у животных, для ускорения роста

и увеличения привеса скота в их корма добавляют антибиотики, сульфаниламиды, гормоны и др. На введение этих и подобных лекарственных препаратов установлены определённые нормы, которые часто нарушаются.

Загрязнения или нежелательные вредные соединения могут попадать в пищевые продукты также из упаковочных материалов, после термообработки или радиационного воздействия на пищевые продукты. В настоящее время радиационная обработка определённых продуктов в некоторых странах запрещена

Токсичные вещества попадают в пищевые продукты и напитки и при нарушении технологии их получения или специальной обработке (например, нитрозамины в пиве).

Большое распространение получила фальсификация пищевых продуктов и напитков, в частности, растительных и сливочных масел, вина, коньяков, минеральной воды и др. Фальсифицированные продукты приносят большой вред здоровью и, в некоторых случаях, приводят к отравлениям со смертельным исходом. В таблице 4 приведен перечень полезных соединений в пищевых продуктах, анализируемых АД. Полифенольные соединения признаются в настоящее время антиканцерогенными и снижающими риск сердечнососудистых заболеваний. В таблице 5 приведён список токсичных соединений, а также таких соединений, присутствие которых в пищевых продуктах нежелательно. Примеры хроматограмм приведены на рис. 5–9.

Таблица 4. Перечень соединений, анализируемых в пищевых продуктах с помощью амперометрического детектора

Пор. №	Соединения	Номер ссылки
<i>Витамины</i>		
1	Водорастворимые и жирорастворимые витамины С, В ₆ , В ₂ , В ₁ , В ₁₂ , Е в молоке, маргарине и овощах	24
2	Витамин Е в масле	25
3	Токоферолы (витамин Е) и токотриенолы в маргарине, детском питании и овощах	26
4	Витамин А в злаках	27
5	Жирорастворимые витамины А, Д, Е в пищевых продуктах	28
6	Аскорбиновая и дегидроаскорбиновая кислоты	29
7	Каротеноиды, β-каротен	30
<i>Карбогидраты (сахара)</i>		
8	В растворимом кофе	31
9	Во фруктовых напитках	32
10	В пищевых продуктах	33

Окончание таблицы 4

Пор. №	Соединения	Номер ссылки
11	В диетических сладостях и пище	34
12	В свежих фруктовых соках	35
13	В экстрактах оливок	36
14	В сладком картофеле	37
15	В цитрусовых соках	38
16	В мёде	39
17	Лактоза в молоке	40
18	Глюкоза и фруктоза в сыром сахаре	41
<i>Природные полифенольные соединения</i>		
19	В пиве	42
20	В винах	43, 44
21	В бренди и хересе	45
22	В сидре	46
23	В зелёном и чёрном чае	47
24	В ягодах винограда	48
25	В кофе	49
26	Кофеин, теofilлин, теобромин в чае, кофе, какао, напитках	50

Таблица 5. Вредные и нежелательные соединения в пищевых продуктах, определяемые амперометрическим детектором

Пор. №	Соединения	Номер ссылки
1	Искусственные подслащивающие средства	51
<i>Биогенные амины (БА)</i>		
2	БА в рыбе и рыбных продуктах	52
3	БА в мясных продуктах	53
4	БА в столовом масле	54
5	Гистамин в рыбе, вине и кислой капусте	55
6	Гистамин в вине	56
7	БА в вине	57
<i>Микотоксины</i>		
8	Афлатоксины	58, 59
9	Фуманизин	60
<i>Антибиотики</i>		
10	Пенициллины	61
11	Аминокацин	62
12	Антиоксиданты (фенольные)	63

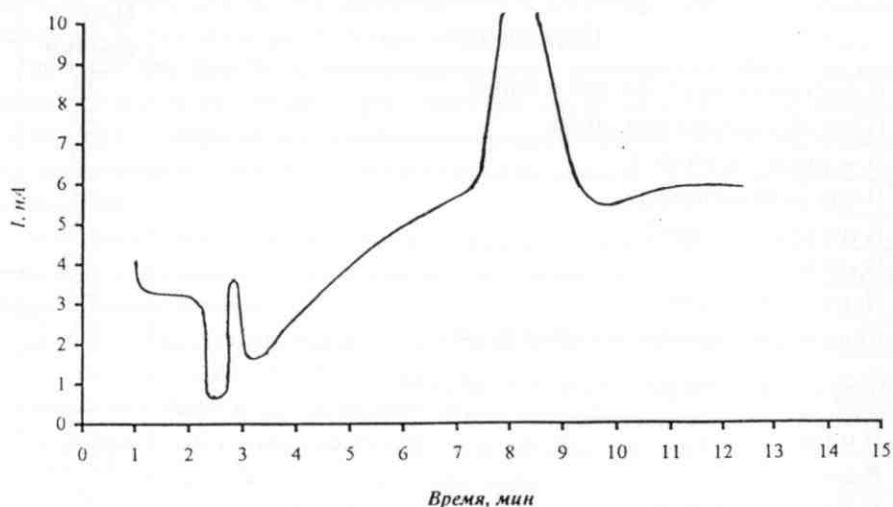


Рис. 5. Хроматограмма минеральной воды "Нарзан".

Колонка: ХИКС-1, (3 x 200) мм, элюент: водный раствор, содержащий в 1 л: 0,1 М NaCl, 2,5 мМ NaH_2PO_4 , 2,5 мМ Na_2HPO_4 (pH 6,7); материал рабочего электрода – стеклоуглерод; скорость потока – 1 мл/мин; $E = +1,3$ В.

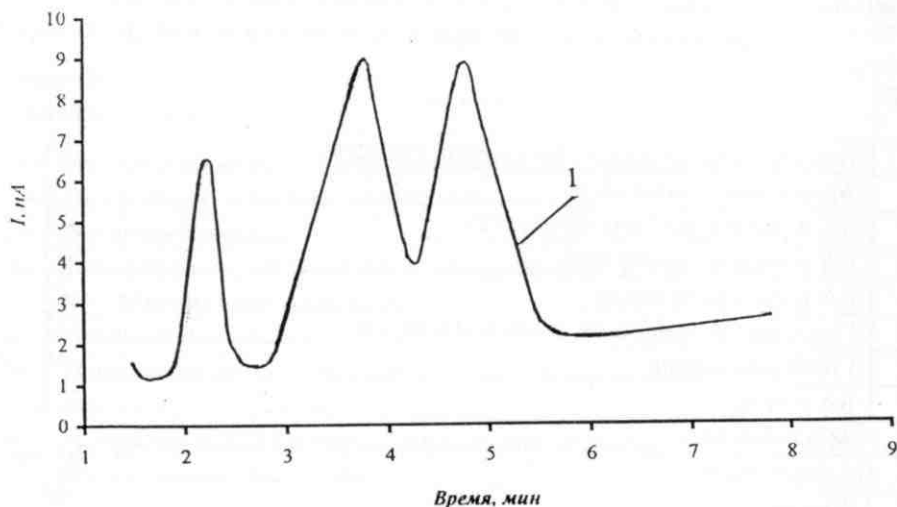


Рис. 6. Хроматограмма вытяжки колбасы. Колонка: КАНК-АСт, (4 x 100) мм; элюент: водный раствор, содержащий в 1 л: 5 мМ NaOH, 10 мМ NaH_2PO_4 , 10 мМ Na_2HPO_4 (pH ≈ 8); материал рабочего электрода – стеклоуглерод; скорость потока: 1,2 мл/мин; $E = +1,2$ В: 1 – нитрит.

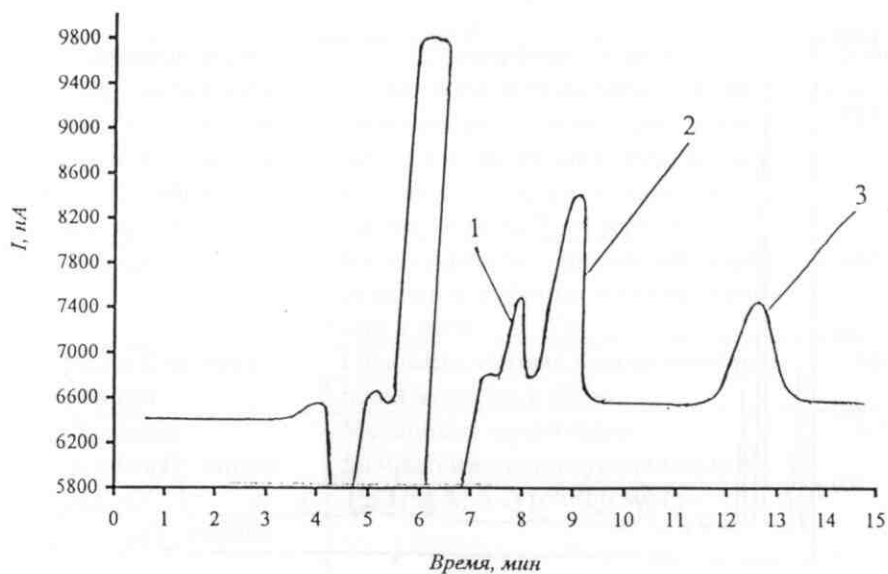


Рис. 7. Колонка: КАНК-Аст, (4 x 200) мм ; Au – электрод.
Анализ – мёд с добавкой сахарозы: 1 – сахароза; 2 – глюкоза; 3 – фруктоза.

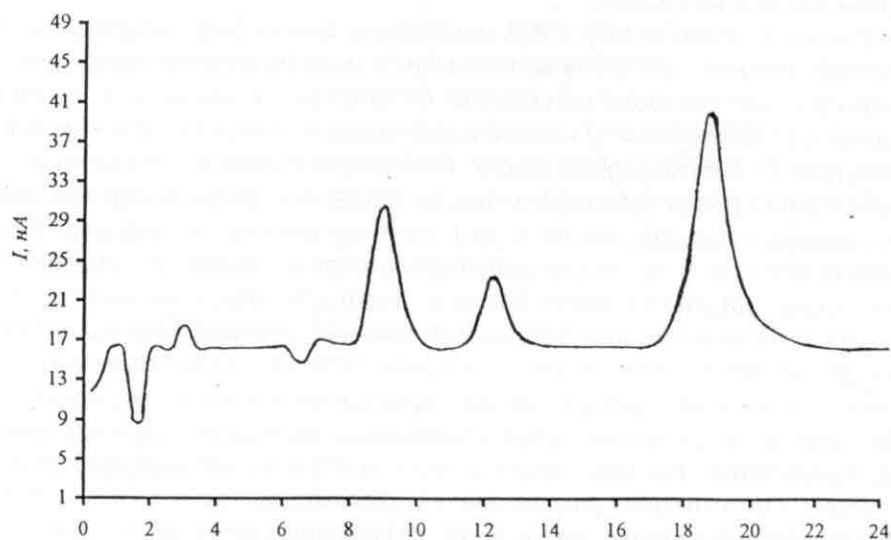


Рис. 8. Хроматограф «ЦветЯуза» с амперометрическим детектором.
Колонка: Сепарон C₁₈, (3 x 150) мм.
Анализ – стандартный раствор афлатоксинов.

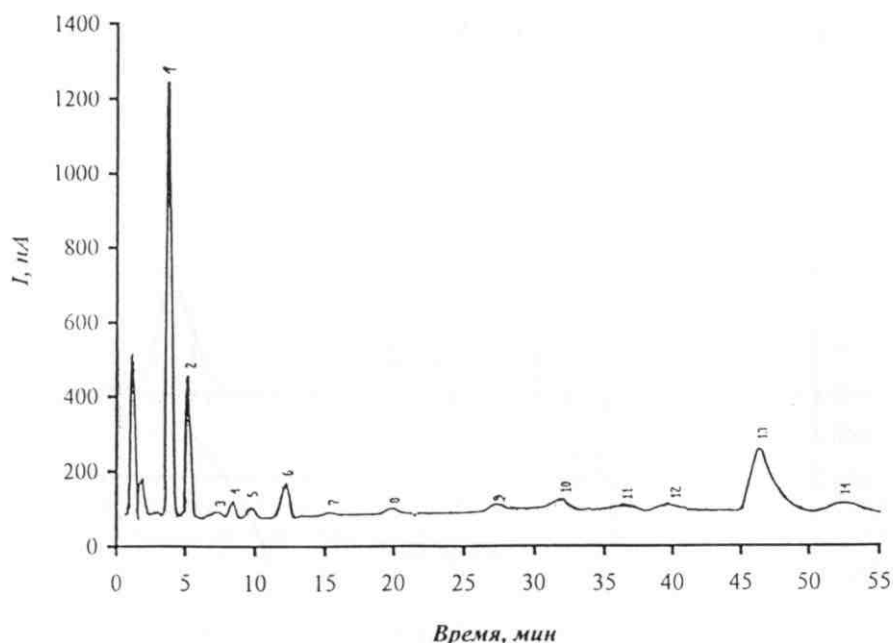


Рис. 9. Определение катехинов в чае с помощью ионного хроматографа «ЦветЯуза» с амперометрическим детектором.

Применение в медицине.

Жидкостный хроматограф с АД детектором может быть использован и для ранней диагностики заболеваний по результатам анализа биохимических маркеров или метаболитов (таблица 6). Это весьма важно, т. к. во многих случаях успех лечения в значительной степени зависит от ранней диагностики (рис.7). Катехоламины имеют большое значение в патогенезе многих заболеваний (сердечно-сосудистых, болезней центральной нервной системы, гормональных нарушений и др.), поэтому количественное определение катехоламинов, в частности адреналина, норадреналина и дофамина, в биологических жидкостях имеет большое диагностическое значение и применяется в практике клинико-диагностических лабораторий. Однако, низкие концентрации катехоламинов в моче и крови требуют применения чувствительной и сложной аппаратуры. Высокоэффективная жидкостная хроматография с амперометрическим детектированием – наиболее чувствительный метод определения этих соединений и чаще всего используется именно для этих целей. Оптимизация разделения катехоламинов, осуществляемая на обращённо-фазной колонке, достигается добавлением ион-парного реагента, pH элюента и органического модификатора. Детектирование катехоламинов осуществляется на стеклоуглеродном рабочем электроде при постоянном потенциале.

Таблица 6. Ранняя диагностика заболеваний с использованием результатов анализа с помощью хроматографа "ЦветЯуз"

Пор. №	Название диагностируемой болезни	Соединения – маркеры или метаболиты заболеваний	Номер ссылки
1	Гомоцистеанемия (тромбовазкулярная болезнь и атеросклероз)	Гомоцистеин – метаболит с атерогенным и тромбовазкулярным действием (фактор риска при превышении в крови 8–10 мкмоль/л)	64
2	Феохромоцитома	Катехоламины – адреналин, норадреналин и дофамин в плазме крови или в моче	65
3	Нейробластома у детей	Гомованилиновая и ванилилминдальная кислоты в моче	66
4	Carcinoid Syndrome: tumour of the enterochromaffina cells	Метаболит серотонина – 5-гидроксииндолуксусная кислота (5-HIAA) в суточной моче	67
5	Болезнь Паркинсона, шизофрения, эпилепсия	Адреналин, норадреналин, дофамин в плазме	68
6	Гормональноактивные опухоли – парагонглиомы	Катехоламины в биологических жидкостях	69
7	Диагностика и терапия опухолей	Нуклеозиды в моче как маркеры рака: лейкемии, рака легких, мозга, мочевых органов, болезнь Ходжкина и др., а также иммунодефицитных болезней (включая СПИД)	70
8	Состояние щитовидной железы	Иодид в моче на уровне 3 нмоль/л	71
9	Злокачественные опухоли у детей	Фукоза в моче	72
10	Злокачественные опухоли	Полиамины в моче	73
11	Метастазы злокачественной меланомы	Маркер – отношение L-DOPA/L-тирозина в плазме	74

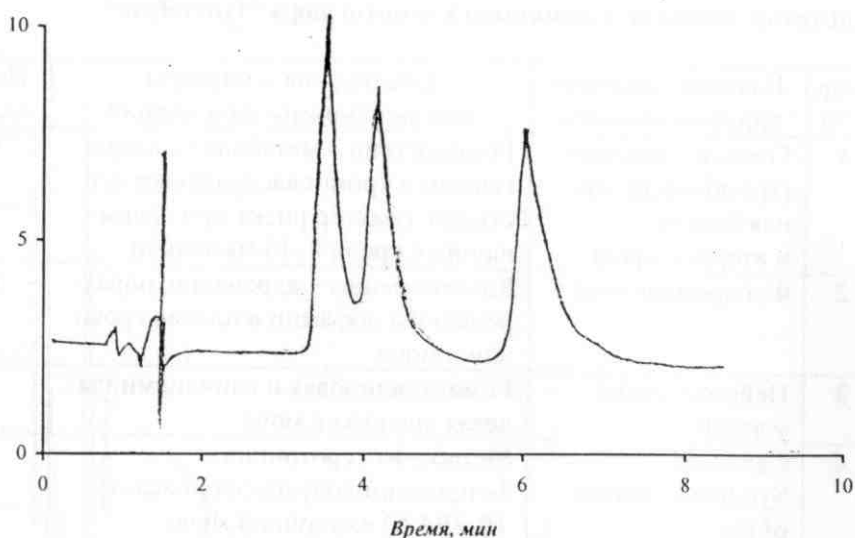


Рис. 10. Колонка: Silasorb C₁₈, (4 x 100) мм; СУ– электрод; E = + 1В:
1– норадrenalин, 2 – адреналин, 3 – дофамин.

Аналитические возможности ионного хроматографа "ЦветЯуза" с кондуктометрическим детектором.

Эта модель применяется для анализа анионов и катионов как органических, так и неорганических соединений. В таблице 7 приведен перечень смесей, анализируемых методами ионной хроматографии (ИХ). В таблице 8 приведены примеры применения методов ИХ при анализе пищевых продуктов, а в таблице 9 – работы по применению этих методов в медицине. Методы ИХ широко применяются при контроле загрязнений окружающей среды: кислых газов в воздухе и выбросах, а также анионов в питьевой, поверхностной и сточных водах.

Принципиально важной является возможность применения методов ИХ для определения в озонированной питьевой воде бромат-ионов [103], считающихся потенциальными канцерогенами при их содержании $\geq 0,05$ мкг/л.

Утверждена официальная методика определения бромат-ионов методом ИХ (ИСО 15061:2001) [104].

Для оценки экологического состояния морских вод предложена методика ИХ для определения отношения иодида к иодату [105].

Вопросам применения методов ИХ при анализе загрязнений окружающей среды и пищевых продуктов посвящены обзоры [100–102].

Таблица 7. Основные ионохроматографические методы разделения и перечень анализируемых ионных соединений.

Методы	Анализируемые смеси
Ионная хроматография анионов	F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , PO_4^{3-} , $H_2O_4^-$, HPO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , OCN^- , N_3^- , $P_2O_7^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$, NO_2^- , NO_3^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, OCl^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , $HAsO_3^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , SF_4^- , $B_4O_7^{2-}$, AsO_2^- , AsO_4^{3-} , BrO_3^{2-} , IO_3^-
Ионная хроматография катионов	Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
Ион-эксклюзионная	Алифатические кислоты, спирты, альдегиды, бораты, силикаты, карбонаты
Ион-парная хроматография анионов	Ароматические кислоты, анионные моющие средства, металлоцианидные комплексы, многие неорганические анионы (перечисленные выше)
Ион-парная хроматография катионов	Аммониевые основания, алкиламины, алканолламины, катионные моющие средства, сульфоновые соединения и др.

Таблица 8. Применение методов ИХ в анализе пищи

Пор. №	Ионы	Номер ссылки
1	Иодид в молоке и детском питании	75
2	Иодид в столовой соли	76
3	Органические кислоты и неорганические анионы в чае	77
4	Неорганические анионы в напитках	78
5	Оценка качеств апельсинового сока	79
6	Фосфаты в напитках колы	80
7	Определение органических кислот, неорганических анионов и катионов в вине, саке и растворимом кофе	81
8	Нитраты в пиве	82
9	Неорганические анионы в производстве водки	83
10	Одновременное определение органических кислот и неорганических анионов в напитках	84
11	Неорганические анионы в растворённом масле	85
12	Нитраты в красной свёкле	86
13	Нитраты в овощах	87
14	Нитраты и нитриты в мясной продукции	88
15	Нитраты и нитриты в рыбе	89
16	Сульфиты в пище	90

Таблица 9. Применение методов ИХ в медицине

Пор. №	Ионы	Номер ссылки
1	Цианид в крови	91
2	Иодид в сыворотке	92
3	Иодид в моче	71
4	Катионы натрия, калия, аммония в биологических жидкостях	93
5	Сульфид в сыворотке	94
6	Сульфид в биологических жидкостях	95
7	Цианид и тиоцианат в крови	96
8	Нитрат в крови	97
9	Нитрат и нитрит в сыворотке	98
10	Соотношение нитрата и нитрита (роль NO в онкологии)	99

1. *Ruana J., Urbe I. J.* Chromatogr. 1993, v. 665 (2). P. 217–226.
2. *Cardelliochio N. e. a.* Fres J. Anal. Chem. 1997, v. 358, P. 749–754.
3. *Rogers K. R. e. a.* Field Anal. Chem. Technol. 1999, v. 3, P. 161–169.
4. *Jauregui O., Galceran M. T.* Anal. Chim. Acta 1997, v. 340. P. 191–199.
5. *Puig D., Barcelo D.* J. Chromat. 1997, v. 778, P. 313–319.
6. *Masque N. E. a.* Chromatographia. 1998, v. 47, P. 183–188.
7. *Cass Q. B., Freitas L. G. E. a. J.* Liq. Chromat. Relat. Technol. 2000, v. 23, P. 1089–1097.
8. *Lacorte S., Perrot M.–C. E. a. J.* Chromat. 1999, v. 823, p. 181–194.
9. *Яшин А. Я.* Башкирский экологический вестник. 1999, том 4, № 1, С. 29.
10. *Galceran M. T., Moyano E. J.* Chromatog. 2002, v. 715 (1), P. 41–48.
11. *Wink O., Schack F.* Analyst (cambridge) 2000, v. 135, P. 1745–1752.
12. МВИ массовой концентрации 1,1–диметилгидразина в образцах природных вод методом ионной хроматографии с амперометрическим детектором. свидетельство №1–99 о метрологической аттестации МВИ.
13. *Sato K. E. a. J.* Chromatog. 2001, v. 919, P. 313–320.
14. *Rodriguez E. e. a.* Analytica Chimica Acta, 1999, v. 384, P. 63–70.
15. *Wintersteiger R. E. a. J.* Chromatog. 1999, v. 846, № 1–2, P. 349–357.
16. *Pachinger A. e. a. J.* Chromatog. 2002, v. 558 (2), P. 369–373.
17. *Da Silva M., Procopio J. R., Hernandez L. J.* Liq. Chromatog. Relat. Technol. 1999, v. 22, P. 463–475.

18. **Blanco Gomis D. E.** a. *Chromatographia* 1994, v. 39, P. 602–606.
19. **Fernandez C. E.** a. *Talanta* 1996, v. 43, P. 1341–1348.
20. **Carabias Martinez R. E.** a. *J. Chromatog.* 1996, v. 754, P. 85–96.
21. **Achilli G. E.** a. *J. Chromatog.* 2002, v. 697 (№1–2), P. 357–362.
22. **MacChrehon W. A.** e. a. *Anal. Chem.* 1988, v. 60, P. 194.
23. **Dai J., Helz G. R.** *Anal. Chem.* 1988, v. 60, P. 301.
24. **Huesgen A. D., Shuster R.** HP Application Note, 1992, № 12, P. 509.
25. **Delgado Zamarreno M. M.** e. a. *Anal. Chim. Acta.* 1999, v. 286, P. 99.
26. **Konings E. J. M.** e. a. *J. Assoc. off. Anal. Chem.* 1996, v. 79, P. 902.
27. **Schneiderman M. A.** e. a. *J. Chromatog.* 1997. V.765, P. 215.
28. **Huang H.** *Fujian Fenxi Ceshi.* 1999, v. 8, P. 1064.
29. **Kimoto E.** e. a. *Methods Enzymol* 1997, v. 279. P. 3.
30. **Ferruzzi M. G.** e. a. *Anal. Biochem.* 1998, v. 256, P. 74.
31. **Prodoliet J.** e. a. *J. Assoc. off. Anal. Chem.* 1995, v. 78, P. 768.
32. **Corradini C. E.** a. *Ital. J. Food Sci.* 1994, v. 6, P. 103.
33. **Corradini C. E.** a. *Semin. Food Anal.* 1997, v.2, P. 99
34. **Corradini C., Canali G. E.** a. In: Sontag G and Pfann hauser W(Editors). *Curr. Status Future Trends, Anal. Food Chem. Proc. Eur. Conf. Food Chem., Austrian Chemical Society, Vienna.* 1995, P. 307.
35. **Sharma G. P.** e. a. *Asian J. Chem.* 1996, P. 775.
36. **Cataldi T. R. I.** e. a. *Anal. Chem.* 2000, v.72, P. 3902.
37. **Salvador L. D.** e. a. *J. Agric. Food Chem.* 2000, v. 48, P. 3448.
38. **Lee H. S., Coates G. A. J.** *Liq. Chromatog. Relat. Technol.* 2000, v. 23. P. 2123.
39. **Bonvehi S.** *An. Quim. Ser. B.* 1989, v. 85, P. 38.
40. **Zook C. M.** e. a. *Curr. Sep.* 1998, v. 17, P. 41.
41. **Nguyen H. H., Player M. R.** *Proc. Conf. Austr. Soc Sugar. Cane Technol* 19th
42. **Blanco Gomis D. E.** a. *Chromatographia* 1994, v. 39, P. 602.
43. **Roggero J. P.** e. a. *ACS Symp. Ser.* 1997, v. 661, P. 6.
44. **Roggero J. P.** *Am. Lab (Shelton)* 1997, v. 29, P. 12D.
45. **Barroso C. G.** e. a. *Colloq.–Inst. Natl. Rech. Agron* 1995, v. 69, P. 257.
46. **Mangas J. J.** e. a. *Colloq.–Inst. Natl. Rech. Agron* 1995, v. 69, P. 473.
47. **Lec M. J.** *Anal. Biochem.* 2000, v. 279, P. 164.
48. **Palomino O. E.** a. *J. Chromatogr.* 2000, v. 870, P. 449.
49. **Cohen G. B.** *ACS Symp. Ser.* 2000, v. 754, P. 356.

50. *Meyer A. E.* a. Fres J. Anal. Chem. 1996, v. 356, № 3/4, P. 284.
51. *Qi Z. E.* a. Huanjing Huaxue 1999. V. 18, P. 380.
52. *Veciana-Nogues M.T.* e. a. J. Assoc. off. Anal. Chem. 1995, v. 78, P. 1045.
53. *Schener R. E.* a. Fleischwirtschaft 1995, v. 75, P. 73.
54. *Hornero-Mendez D.* Analyst (Cambridge) 1994, v. 119, P. 2034.
55. *Beljaars P. P.* e. a. J. Assoc. off. Anal. Chem. 1998, v. 81, P. 991.
56. *Tarrach P.* Dtsch Lebensm.-Rundsch. 1995. V. 91, P. 73.
57. *Busto O. E.* a. J. Liq. Chromat. Relat. Technol. 1997, v. 20, P. 743.
58. *Elizulde-Gonzales M.* e. a. J. Chromat. 1998, v. 828, P. 439.
59. *Hovak W.* e. a. J. Liq. Chromat. Relat. Technol. 1997, v. 20, P. 1057.
60. *Holcomb M. e.* a. J. Liq. Chromatog. 1994, v. 17, P. 4121.
61. *Kirchmann E., Welch L. E.* J. Chromatogr. 1993, v. 633, P. 111.
62. *Adams E.* e. a. J. Chromatogr. 1998.
63. *Lamuela - Raventos R.M.* e. a. Clin. Chem. (Washington) 1999, v. 45, P. 1870.
64. *D'Eramo J. L.* e. a. J. Chromatogr. B. 1998, v. 720 (№ 1–2). P. 205–210.
65. *Pegrin L., Collet-Emard J. M.* e. a. Pathol. Biol. 1994, v. 42, P. 847–854.
66. *Mathien P.* e. a. Peak, 1991, № 3, P. 10.
67. *Degg T.J.* e. a. Ann. Clin. Biochem. 2000, v. 37, P. 724.
68. *Kagedal B., Goldstein D. S.* J. Chromatogr. 1988, v. 429, P. 177.
69. *Воробьев Ю. В. и др.* Применение ВЭЖХ в нейрохирургии 2000, с. 1.
70. *Kalhryn M.* e. a. Intern. Lab. 1993. V. 17, P. 6.
71. *Poluzzi V. E.* a. J. Anal. At. Spectrom. 1996, v. 11, P. 731.
72. *Fleming S. C.* e. a. J. Liq. Chromatogr. 1995, v. 18, P. 173.
73. *Tang Q, Zhuang L. E.* a. Sepu, 1994, v. 12, P. 431.
74. *Letellier S.* e. a. J. Chromatogr. B. 1997, v. 696, P. 9.
75. *Jekot J.* e. a. Curr. Status Future Trends Anal Food Chem., Proc. Eur. Conf. Food Chem. 8th, v. 3, P. 762.
76. *Yang X. E.* a. Microchem. J. 1998, v. 58, P. 58.
77. *Ding M. Y.* e. a. J. Chromatogr. 1997, v. 764, P. 341.
78. *Liu Z. E.* a. Sepu 1997, v. 15, P. 334.
79. *Leuzzi U., Licandro G.* Ital. J. Food Sci. 1997, v. 9, P. 313.
80. *Bello M. A.* e. a. J. Chem. Educ. 1996, v. 73, P. 1174.
81. *Ding M. Y.* e. a. Analyst 1995, v. 120, P. 1773.

82. *Buckee G. K.* J. Inst. Brew. 1997, v. 103, P. 77.
83. *Обрезков О. Н. и др.* Зав. Лаб. 1997, v. 63, P. 9.
84. *Ding M.* e. a. Sepu 1998, v. 16, P. 59.
85. *Buldini P. L.* e. a. J. Chromatog. 1997, v. 789, P. 549.
86. *Kubota H.* E. a. Nippon Shokuhin Kagaku Gakkaishi. 1998.
87. *Yang X. E.* a. Anal. Lett. 1998, v. 31, P. 207.
88. *Siu D. C.* e. a. J. Chromatogr. 1998, v. 804, P. 157.
89. *Oh M. C.* e. a. J. Food Sci. Nutr. 1996, V. 1, P. 1.
90. *Liu Z. E.* a. Shirin Yu Fajiano Gongye 1997, v. 23, P. 19.
91. *Seto Y.* Jpn. J. Toxicol. Environ Helth 1996, v. 42, P. 319.
92. *Rendl J.* e. a. J. Liq. Chromat. Relat. Technol. 1997. V. 20, P. 1445.
93. *Yu B. S.* e. a. J. Chromatog. B. 1997, v. 693, P. 43.
94. *Nagashima K.* e.a. J. Liq. Chromat. 1995, v. 18, P. 515.
95. *Richardson C. J.* Clin. Chim. Acta 2000, v. 293, P. 115.
96. *Chinoka S.* e. a. J.Chromatogr. 1998, v. 713, P. 353.
97. *Preik-Steinholf H.* E. a. J.Chromatogr. B 1996. V. 685, P. 348.
98. *Managham J. M.* J.Chromatogr. 1997, v. 770, P. 143.
99. *Strafford M. R. L.* e. a. J. Chromatogr. 1997, v. 770, P. 151.
100. *Lopez-Ruiz B. J.* Chromatogr. 2000, v. 881, P. 607.
101. *Fernandez Pereira C. J.* Chromatogr. 1992, v. 624, P. 457.
102. *Buldini P. L.* e. a. J.Chromatogr. 1997, v. 789, P. 529.
103. *Inoue Y.* e. a. Anal. Chim. Acta 1997, v. 346, P. 299.
104. *ICO 15061: 2001* Питьевая вода, 2001, № 5, P. 13.
105. *Lopez-Ruiz B. J.* Chromatogr. 2000, v. 881, P. 607.

ОАО НПО "Химавтоматика",

129226, Москва, ул. Сельскохозяйственная, 12 А,

yashinchrom@comail.ru

Получено

20.06.2002 г.