

## ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК З ВИКОРИСТАННЯМ ТВЕРДОФАЗНОЇ МІКРОЕКСТРАКЦІЇ І ДЕРИВАТИЗАЦІЇ

*М.Ф. Зуй, І.Б. Захарків*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна  
marynazui3@gmail.com

Аліфатичні карбонільні сполуки утворюються в результаті природних біохімічних процесів, також з'являються в довкіллі внаслідок антропогенної діяльності. Низькомолекулярні альдегіди відомі своїм шкідливим впливом на довкілля і живі організми [1, 2]. Тому контроль за вмістом даних аналітів в екологічних і біологічних зразках є важливим. При визначенні сполук аліфатичного карбонільного ряду необхідно враховувати наступні аспекти: 1) дані альдегіди є леткими сполуками, тому важливо правильно обрати методи пробопідготовки, де будуть досягнуті мінімальні втрати; 2) сполукам притаманна висока реакційна здатність, тому методи їх визначення мають бути експресними; 3) вміси карбонільних сполук в різних зразках низький, тому потрібно попереднє концентрування; 4) методи пробопідготовки і визначення мають бути достатньо селективними для усунення впливу заважаючих компонентів складних екологічних і біологічних матриць [3, 4].

Одним зі шляхів вирішення поставлених вимог до хімічного аналізу альдегідів є розробка методу твердофазної мікроекстракції (ТФМЕ) в поєднанні з дериватизацією за допомогою о-пентафлуорбензилгідроксиламіну (ПФБГА) і наступним газохроматографічним визначенням, який включає сорбційне концентрування і хроматографічне детектування продуктів дериватизації аналітів.

Метою роботи було порівняти параметри оптимізації і кількісні характеристики методів ТФМЕ і газохроматографічного детектування для аліфатичних альдегідів  $C_1 - C_8$  з проведенням дериватизації за допомогою ПФБГА в розчині і в газовій фазі для вибору найбільш чутливого і селективного методу визначення.

В роботі використовували пристрій для ТФМЕ і ТФМЕ-файбер з ПДМС/ДВБ покриттям товщиною 65 мкм виробництва Supelco. В дослідженні був застосований газовий хроматограф «Agilent 6890N» з капілярною колоною HP-5 і полуменево-іонізаційним детектором. Були порівняні наступні параметри оптимізації ТФМЕ: температура, рН, час, концентрація дериватизуючого реагенту, вміст висолювача при проведенні дериватизації у водному розчині і на ТФМЕ-волокні одночасно з мікроекстракцією. За результатами дослідження отримані наступні висновки: 1) оптимальна температура для проведення ТФМЕ становить 40°C для альдегідів  $C_1 - C_5$ , 50°C – для альдегідів  $C_6 - C_8$ , що обумовлено відмінністю у швидкості встановлення сорбційної рівноваги внаслідок різної молекулярної маси і розміру молекул і леткості дериватів (різні величини констант Генрі); 2) з цієї ж причини отримано різний час встановлення сорбційної рівноваги: для альдегідів  $C_1 - C_5$  становить 20 - 30 хв, для альдегідів  $C_6 - C_8$  – від 50 - 60 хв; 3) рН водного розчину становило 4,0 – 4,5 для всіх дериватів альдегідів  $C_1 - C_8$ ; обмеження рН обумовлено частковим перекриванням піків ПФБГА і дериватів при рН > 4,5 і протонуванням гідроксиламінового нітрогену при рН < 4,0; 4) додавання висолювача при пробопідготовці неоднаково впливає на сорбцію альдегідів: для більш полярних альдегідів  $C_1 - C_5$  додавання висолювача є більш

критичним і приводить до росту вилучення в 2 рази – особливо при дериватизації в газовій фазі. Для менш полярних дериватів альдегідів С<sub>6</sub> – С<sub>8</sub> висолуючий ефект спостерігається значно слабше; 5) як мінімум 5-кратний мольний надлишок ПФБГА по відношенню до альдегідів створювали в розчині для досягнення повного перетворення в деривати, хоча літературні дані свідчать про достатність еквімолярних співвідношень аналітів і дериватизуючого реагенту для 100% виходу продуктів дериватизації.

Поєднання оптимізованих ТФМЕ, дериватизації і ГХ визначення приводить до високої чутливості розроблених методик. З використанням дериватизації в розчині для альдегідів С<sub>1</sub> – С<sub>5</sub> отримані найвищі чутливості, межі виявлення за 3s-критерієм (LOD) становлять 0,1 - 0,4 мкг/л. Для альдегідів С<sub>6</sub> – С<sub>8</sub> вища чутливість досягнута при дериватизації на волокні, LOD дорівнює 1,5 – 2,0 мкг/л. Отримані величини recovery (90 - 105%) і RSD (1,5 - 5,5%) вказують на хороші валідаційні характеристики розроблених методик.

Таким чином, при виборі оптимального методу газохроматографічного аналізу коротколанцюгових альдегідів С<sub>1</sub> – С<sub>8</sub> з використанням ТФМЕ і дериватизації потрібно враховувати леткість їх дериватів (константи Генрі), гідрофобність і полярність аналітів (logP), час встановлення сорбційної рівноваги (менший час критично важливий), суттєвий вплив висолуючого ефекту (висолуючий ефект є значним для більш полярних аналітів), швидкість і повноту перетворення альдегідів в деривати (вибір ПФБГА в якості дериватизуючого реагенту є коректним), умови для повного розділення хроматографічних піків аналітів і дериватизуючого реагенту (слабокисле середовище рН 4,0 є оптимальним).

## Література

1. S. E. Manahan, *Fundamentals of Environmental Chemistry*. CRC Press. 2008. 1264 p. <https://doi.org/10.1201/9781420052695>
2. C. Zwiener, T. Glauner, and F. Frimmel, “Method optimization for the determination of carbonyl compounds in disinfected water by DNPH derivatization and LC–ESI–MS–MS,”. // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2002. vol. 372, no 5–6, pp. 615–621. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1233-y>
3. A.A. Heath, M. Vařtilingom, F.S. Ehrenhauser, L.E. Cormier, C.A. Leger, K.T. Valsaraj. Determination of aldehydes and acetone in fog water samples via online concentration and HPLC. // *J. Atmos. Chem.* 2015. Vol. 72, pp. 165–182, <https://doi.org/10.1007/s10874-015-9312-6>
4. Y. Zhangab, D. Zhaoc, B. Wang, Z. Lianga, Y. Chend, B. Menga, S. Shanga. Determination of Aldehydes in Environmental Water by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography - Ion Trap Mass Spectrometry. // *Instrumentation Science and Technology*. 2015. Vol. 43, pp. 344–356. <https://doi.org/10.1080/10739149.2014.1002041>