НОВЫЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КОЛОНКИ SEPORUS ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

УДК 543.544.5.068.7

БАК 02.00.02

Затираха А.В., к.х.н., **Ужель А.С.**, к.х.н., **Лошин А.А.**, к.х.н., **Бородина А.Н.**, **Горбовская А.В.**,
Смоленков А.Д., д.х.н., **Шпигун О.А.**, член-корр. РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова,
zatirakha@analyt.chem.msu.ru

Отечественные колонки SEPORUS, разработанные на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова и представленные на рынке компанией ООО "Научно-технический центр "БиАСеп", – привлекательная и доступная альтернатива дорогостоящим импортным колонкам. В работе продемонстрированы результаты практического применения универсальных анионообменных колонок SEPORUS A-UNI для ионнохроматографического анализа объектов окружающей среды – воды и почвы, а также первых отечественных колонок для безреагентной ионной хроматографии SEPORUS АН-4-НС для анализа объектов со сложными матрицами – фруктового сока и вина.

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня в мировой практике ионная хроматография (ИХ) – незаменимый аналитический метод определения органических и неорганических анионов. Он практически вытеснил традиционные методы "мокрой" химии, такие как титрование, спектрофотометрия и гравиметрия. Метод ИХ широко применяется в экологическом мониторинге [1], фармацевтике, медицине, металлургии, ядерной, полупроводниковой и пищевой промышленности [2] и ряде других областей. Он сочетает высокую эффективность, селективность определения в присутствии других ионов, экспрессность анализа, а также более низкие пределы обнаружения по сравнению с другими методами и возможность определения анионов на уровне десятых долей мкг/мл. Для достижения высокой чувствительности предпочтение отдают варианту ИХ с подавлением фоновой электропроводности элюента, где наиболее традиционными подвижными фазами являются растворы карбоната и бикарбоната [2]. Однако в последние несколько лет сформировалась устойчивая тенденция [2] перехода к системам электрохимической генерации гидроксидного элюента, принцип работы которых описан в статье [3]. Они исключают необходимость приготовления подвижной фазы вручную, позволяют использовать градиентный режим элюирования, а также обеспечивают лучшую воспроизводимость результатов анализа и лучшую чувствительность по сравнению с карбонатными буферными растворами, что критически важно для определения следовых количеств анионов. Однако применение гидроксидных элюентов допустимо только в сочетании с устойчивыми во всем диапазоне pH (0–14) неподвижными фазами, в качестве которых, как правило, выступают сорбенты на основе сополимеров стирола и дивинилбензола с высокой степенью сшивки [4]. Многие представленные

на рынке анионообменные колонки могут использоваться только с одним типом элюента – гидроксидным [5] или карбонатным [6], что ограничивает область их практического применения и предполагает определенное хроматографическое оборудование (например, системы с онлайн-генерацией гидроксидного элюента).

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ КОЛОНКИ SEPORUS

Основными производителями анионообменников для ИХ выступают иностранные компании Thermo Fisher Scientific [5, 6], Metrohm [7], Shodex и Phenomenex. Долгое время отсутствие конкурентоспособных колонок для ИХ отечественного производства вынуждало российских потребителей применять исключительно дорогостоящие зарубежные изделия. Сегодня доступной альтернативой импортным сорбентам могут служить отечественные колонки SEPORUS, разработанные на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова и представленные на рынке компанией ООО "Научно-технический центр "БиАСеп".

Все сорбенты SEPORUS синтезируются на основе сополимера стирола и дивинилбензола со степенью сшивки 50%, что делает их стабильными во всем диапазоне pH (0–14) и позволяет работать как с карбонатными, так и с гидроксидными элюентами. Благодаря разнообразию анионообменных колонок SEPORUS, можно подобрать анионообменник для решения самых разных аналитических задач с учетом хроматографического оборудования пользователя (табл.1).

Универсальные аналитические колонки SEPORUS A-UNI предназначены для определения стандартных неорганических анионов (фторида, хлорида, нитрита, бромиды,

Таблица 1. Характеристики и области практического применения колонок SEPORUS

Колонка	Размер, мм	Подвижная фаза	Область применения
SEPORUS A-UNI	100 × 4	Карбонат/бикарбонат или гидроксид	Стандартные неорганические анионы
SEPORUS AH-12	250 × 4	Гидроксид	Органические кислоты, стандартные неорганические анионы, оксогологениды
SEPORUS AH-3	100 × 4	Гидроксид	Стандартные неорганические анионы, сильнополяризуемые анионы, многозарядные анионы
SEPORUS AH-4	250 × 4	Гидроксид	Расширенный набор органических кислот, стандартные неорганические анионы, оксогологениды
SEPORUS AH-4-HC	250 × 4	Гидроксид	

нитрата, сульфата и фосфата) в воде, почве, воздухе и других объектах и могут быть использованы в изократическом режиме с карбонатными буферными растворами в качестве элюентов, а также в градиентном режиме при элюировании растворами гидроксида. Колонки серии SEPORUS AH – первые отечественные аналитические колонки для наиболее чувствительного варианта безреагентной ИХ с гидроксидным элюентом и подавлением фоновой электропроводности. Они выступают единственной в мире альтернативой гидроксид-селективным колонкам компании Thermo Fisher Scientific. Такие колонки отличаются повышенной селективностью и, помимо рутинного определения стандартных неорганических анионов, также позволяют решать более сложные задачи, предполагающие дополнительное определение слабо- и сильноудерживаемых органических кислот, оксогологенидов, многозарядных и сильнополяризуемых анионов.

Основная задача ИХ в области экологического мониторинга и контроля безопасности жизнедеятельности – анализ вод различной природы (воды природных водоемов, питьевая, морская и сточная вода) [1–8], почвы [1, 2, 9, 10] и воздуха [2, 11, 12] на содержание стандартных неорганических анионов. Согласно санитарно-эпидемиологическим нормативам [13–18], особенно важно контролировать содержание фторид- и нитрат-ионов, предельно допустимые концентрации (ПДК) для которых в питьевой воде централизованного водоснабжения составляют 1,5 и 45 мг/мл соответственно, поскольку их избыточное содержание может стать причиной серьезных заболеваний. Определение семи стандартных анионов на колонке SEPORUS A-UNI занимает 20 минут, при этом эффективность колонки достигает 31 000 и 29 000 тт/м по нитрат- и сульфат-ионам соответственно. Следует отметить, что пик фторид-иона на колонке SEPORUS A-UNI хорошо отделяется от пика ввода пробы (рис.1), что выгодно отличает данную колонку от многих коммерческих анионообменников [2].

В последнее время проблема фальсификации продуктов питания и напитков привлекает большое внимание как потребителей, так и производителей. Определение органических кислот в пищевых продуктах, фруктовых соках, овощах, молочных продуктах, кофе и вине – важная задача, поскольку эти соединения отвечают за вкусовые и другие органолептические характеристики, а также могут влиять на стабильность продукта [19–24]. Количественная оценка содержания органических кислот в вине чрезвычайно важна для контроля качества продукции и процесса производства [24–26], в то время как их определение в соке является способом идентификации подлинности продукта [25, 27]. ИХ с подавлением фоновой электропроводности – чувствительный, надежный, простой и сравнительно недорогой метод определения неорганических анионов и органи-

Рис.1. Хроматограмма модельной смеси стандартных неорганических анионов и оксогологенидов на колонке SEPORUS A-UNI (100 × 4 мм).

ческих кислот в различных объектах, что обуславливает его интенсивное применение в пищевой промышленности и производстве напитков.

Сегодня на рынке представлено множество высокоселективных неподвижных фаз для ИХ с подавлением, которые подходят для одновременного определения органических и неорганических анионов, обычно присутствующих во фруктовых соках. Однако основным недостатком существующих коммерчески доступных колонок является невозможность разрешения до базовой линии пиков четырех слабо удерживаемых органических кислот, а именно: гликолевой, уксусной, молочной и муравьиной. Это становится особенно критично при переходе от модельных смесей анионов к реальным образцам [2]. Многие колонки для ИХ в целом характеризуются крайне низкой селективностью к органическим кислотам, поэтому для определения данных аналитов требуются другие методы анализа, например, электрохимические и ферментативные методы, а также другие варианты ВЭЖХ [25, 26]. Так, ГОСТ Р 54744-2011 [28] предполагает определение хинной, яблочной и лимонной кислот в соковой продукции из клюквы и яблок методом ВЭЖХ с использованием двух обращенно-фазовых хроматографических колонок и спектрофотометрического детектирования, что ведет к заведомому проигрышу в чувствительности по сравнению с ИХ с подавлением. Благодаря высочайшей селективности колонка SEPORUS АН-4-НС (рис.2) подходит для одновременной работы по ГОСТ 33914-2016 [29] для определения неорганических анионов и по ГОСТ 33410-2015 [30] для определения органических кислот в соковой продукции и других напитках методом ИХ с подавлением фоновой электропроводности. При этом хорошее разрешение пиков органических кислот сохраняется даже при анализе реальных образцов сложного состава.

Мы продемонстрируем варианты практического применения колонок SEPORUS для анализа объектов окружающей среды (вода и вытяжка из почвы) и пищевой промышленности (фруктовый сок и вино), а также приведем метрологические характеристики предложенных методик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и материалы

В работе использовали следующее оборудование: ионный хроматограф Dionex ICS 3000 (Thermo Fisher Scientific), оборудованный градиентным насосом, автосемплером, блоком электрогенерации элюента, кондуктометрическим детектором и мембранным подавителем фоновой электропроводности; ионный хроматограф Dionex ICS 1600, оборудованный изократическим насосом, кондуктометрическим детектором и мембранным подавителем фоновой электропроводности. Обработку полученных данных проводили при помощи программного обеспечения Chromeleon 7.1 и Chromeleon 6.8 (Thermo Fisher Scientific).

Анализ объектов окружающей среды проводили на колонке SEPORUS А-UNI ("БиАСеп") размером 100 × 4 мм, заполненной анионообменным сорбентом на основе полистирол-дивинилбензола со степенью сшивки 50%, содержащего четвертичные аммониевые функциональные группы. Для анализа напитков использовали колонку SEPORUS АН-4-НС размером 250 × 4 мм, заполненную высокеемкостным анионообменным сорбентом с повышенной селективностью к органическим кислотам.

При приготовлении модельных смесей анионов и стандартных растворов применяли деионизованную воду и следующие реактивы: фторид натрия, хлорид натрия, нитрит натрия, бромид калия, сульфат калия, дигидрофосфат натрия, оксалат аммония, цитрат натрия трехзамещенный

Рис.2. Хроматограмма модельной смеси неорганических анионов и анионов органических кислот на колонке SEPORUS АН-4-НС (250 × 4 мм).

Таблица 2. Коэффициенты корреляции для градуировочных зависимостей и пределы обнаружения стандартных анионов на колонке SEPORUS A-UNI ($n = 3$, $P = 0,95$)

Анион	Диапазон построения калибровочной зависимости, мг/л	Уравнение	R^2	Предел обнаружения, мг/л
Фторид	0,3–30	$y = 0,2988x - 0,1106$	0,9991	0,02
Хлорид	0,5–50	$y = 0,1918x - 0,0998$	0,9993	0,02
Нитрит	0,3–30	$y = 0,1184x - 0,0535$	0,9988	0,03
Бромид	0,3–30	$y = 0,0715x - 0,0153$	0,9994	0,02
Нитрат	0,5–50	$y = 0,0965x - 0,0267$	0,9996	0,03
Фосфат	0,5–50	$y = 0,0464x - 0,0471$	0,9980	0,15
Сульфат	0,5–50	$y = 0,1243x - 0,0686$	0,9992	0,08

дигидрат, ацетат натрия (все х.ч. или ч.д.а.) ("Химмед" и "Лаб-тех"), хинная кислота, шикимовая кислота, гликолевая кислота, формиат натрия, галактуриновая кислота, пируват натрия, яблочная кислота, винная кислота, изолимонная кислота, сукцинат натрия, молочная кислота (все х.ч. или ч.д.а.) (RanGeas), бромат натрия, пропионат натрия, глюконат натрия (ч.д.а.) (AppliChem), нитрат натрия, глутаровая кислота, фумаровая кислота (ч.д.а.) (Merk).

Стандартные растворы анионов с концентрацией 1000 мг/л готовили из сухих солей. Рабочие растворы получали разбавлением стандартных растворов.

Пробоподготовка

В качестве объектов анализа на колонке SEPORUS A-UNI были выбраны вода из скважины и водная вытяжка из почвы. Воду анализировали без предварительной пробоподготовки. Для приготовления водной вытяжки из почвы к 15 г предварительно высушенной и измельченной почвы добавляли 75 мл деионизованной воды и 5 мин встряхивали на вибросмесителе. Затем отстаивали 10 мин и фильтровали через фильтр "Синяя лента".

На колонке SEPORUS AN-4-НС анализировали коммерчески доступные виноградный сок и вино. Образцы дегазировали в ультразвуковой ванне, фильтровали через мембранный фильтр PA5 0,45 мкм (Macherey-Nagel), каждый образец разбавляли в 5 и 50 раз и вводили в хроматограф.

Идентификация и количественный анализ

Определяемые органические и неорганические анионы в исследуемых образцах идентифицировали сопоставлением их времен удерживания со временами удерживания компонентов в стандартных растворах. Количественную оценку содержания каждого компонента проводили на основе линейных калибровочных зависимостей площади

пика от концентрации. Калибровочные зависимости строили на основе пяти уровней концентрации стандартных растворов. Правильность определения оценивали методом добавок, воспроизводимость – путем повторного введения образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ объектов окружающей среды

Градуировочные зависимости строили в различных диапазонах концентраций для разных неорганических анионов: 0,3–30 мг/л – для фторид-, нитрит- и бромид-ионов, 0,5–50 мг/л – для хлорид-, нитрат-, сульфат- и фосфат-ионов. Характеристики полученных градуировочных зависимостей, а также пределы обнаружения анионов приведены в таблице 2.

Рис.3. Хроматограммы воды из скважины и водной вытяжки из почвы на колонке SEPORUS A-UNI (100 × 4 мм).

Таблица 3. Результаты анализа воды из скважины на колонке Seporus A-UNI (100 × 4 мм) (n = 3, P = 0,95). Условия анализа представлены на рис.3

Анионы	Обнаружено, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Процент восстановления, %
Фторид	0,57 ± 0,08	0,30	0,91 ± 0,01	113
Хлорид	8,4 ± 0,1	8,0	16 ± 1	95
Нитрит	-	15	15 ± 1	100
Бромид	-	15	16 ± 2	-
Нитрат	-	15	14 ± 1	-
Фосфат	-	15	13 ± 2	-
Сульфат	15 ± 1	15	28 ± 1	87

Таблица 4. Результаты анализа водной вытяжки из почвы Битцевского парка на колонке Seporus A-UNI (100 × 4 мм) (n = 3, P = 0,95). Условия анализа представлены на рис.3

Анионы	Обнаружено, мг/кг	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг	Процент восстановления, %
Фторид	2,3 ± 0,7	1,5	3,9 ± 0,5	107
Хлорид	7,0 ± 0,5	7,0	14 ± 1	93
Нитрит	-	50	49 ± 2	98
Бромид	-	50	51 ± 2	101
Нитрат	-	50	47 ± 4	94
Фосфат	11 ± 3	10	21 ± 2	100
Сульфат	18 ± 3	15	32 ± 3	97

На рис.3 представлены хроматограммы воды из скважины и водной вытяжки из почвы, полученные на колонке SEPORUS A-UNI размером 100 × 4 мм. Результаты анализа, представленные в таблицах 3 и 4, характеризуются правильностью и воспроизводимостью, сравнимыми с коммерческими анионообменниками.

Анализ напитков

Предложен подход для определения органических кислот и неорганических анионов в объектах со сложными матрицами на колонке SEPORUS AH-4-НС, который характеризуется хорошей линейностью в широком диапазоне концентраций (коэффициенты корреляции для всех компонентов выше 0,997) и низкими пределами обнаружения (не более 0,3 мг/л) для всех исследованных анионов (табл.5).

Воспроизводимость в течение суток и межсуточную воспроизводимость (табл.6) определяли путем

анализа стандартных растворов, близких к составу сока и вина и содержащих неорганические анионы и органические кислоты в концентрациях, аналогичных найденным в этих напитках с учетом соответствующего разбавления (табл.7, 8). Для всех исследованных анионов относительное стандартное отклонение для пяти измерений в течение суток не превосходит 2%, за исключением нитрата, а для пяти измерений в разные дни по всем анионам – не превышает 4%. Таким образом, предложенная методика определения органических и неорганических анионов в напитках характеризуется высокой воспроизводимостью.

Анализ виноградного сока

Хроматограммы разбавленного в 5 и в 50 раз виноградного сока на колонке SEPORUS AH-4-НС изображены на рис.4, а результаты количественного анализа

Таблица 5. Диапазон линейности, уравнения калибровочных зависимостей, коэффициенты корреляции, пределы обнаружения и количественного определения неорганических анионов и анионов органических кислот на колонке SEPORUS AH-4-NC

Анион	Диапазон построения калибровочной зависимости, мг/л	Уравнение	R ²	Предел обнаружения, мг/л	Предел количественного определения, мг/л
Глюконат	0,5–200	$y = 0,0364x$	0,9992	0,2	0,5
Хинат	0,5–100	$y = 0,0443x - 0,0206$	0,9993	0,1	0,5
Шикимат	0,5–100	$y = 0,0430x$	0,9990	0,1	0,5
Гликолят	0,5–50	$y = 0,1126 + 0,0157$	0,9997	0,05	0,2
Ацетат	0,5–100	$y = 0,0567x + 0,0926$	0,9981	0,1	0,5
Лактат	0,5–100	$y = 0,0815x$	0,9991	0,06	0,2
Формиат	0,5–50	$y = 0,174x - 0,0188$	0,9993	0,09	0,3
Галактуронат	1–200	$y = 0,0394x + 0,0075$	0,9998	0,3	0,9
Хлорид	0,5–200	$y = 0,2972x + 0,0375$	0,9999	0,06	0,2
Пируват	0,5–50	$y = 0,0622x - 0,0181$	0,9997	0,2	0,5
Сульфат	0,5–200	$y = 0,2157x - 0,0558$	1,0000	0,06	0,2
Малат	1–400	$y = 0,0775x + 0,2803$	0,9982	0,3	1,0
Сукцинат	0,5–50	$y = 0,0910x$	0,9983	0,2	0,5
Тартрат	1–500	$y = 0,0953x + 0,2974$	0,9990	0,3	1,0
Оксалат	0,5–50	$y = 0,1687x$	0,9981	0,15	0,5
Фосфат	0,5–100	$y = 0,9036x + 0,1652$	0,9997	0,03	0,1
Нитрат	1–100	$y = 0,1969x - 0,2376$	0,9973	0,3	1,0
Цитрат	5–500	$y = 0,0494x + 0,9375$	0,9990	0,3	1,0

Рис.4. Хроматограмма виноградного сока с разбавлением в 5 и в 50 раз на колонке SEPORUS AH-4-NC (250×4 мм).

Таблица 6. Воспроизводимость в течение суток и межсуточная воспроизводимость (относительное стандартное отклонение ($n = 5$, $P = 0,95$))

Анион	Воспроизводимость в течение суток, S_R ($n=5$), %	Межсуточная воспроизводимость, S_R ($n=5$), %
Глюконат	1,2	1,4
Хинат	0,5	2,7
Шикимат	0,1	2,4
Гликолят	1,2	2,3
Ацетат	1,2	1,4
Лактат	1,6	2,1
Формиат	1,7	2,7
Галактуронат	1,5	2,0
Хлорид	0,6	1,6
Пируват	1,6	3,2
Сульфат	0,6	2,2
Малат	1,0	1,7
Сукцинат	1,9	2,0
Тартрат	0,7	0,8
Оксалат	1,1	1,5
Фосфат	1,3	2,0
Нитрат	3,6	4,0
Цитрат	0,4	1,8

и проверки правильности методом "введено-найденно" представлены в таблице 7. В результате качественного анализа в виноградном соке были обнаружены следующие анионы: глюконат, хинат, гликолят, ацетат, лактат, формиат, галактуронат, хлорид, пируват, сульфат, малат, тартрат, фосфат и цитрат. Содержание тартрат-, малат- и цитрат-ионов определяли в пробе, разбавленной в 50 раз, поскольку при пятикратном разбавлении их концентрация выходила за пределы диапазона построения калибровочных зависимостей.

Найденные содержания тартрата (840 мг/л) и малата (540 мг/л) характерны для виноградного сока. Согласно работе [2], концентрации лактата и ацетата во фруктовых соках не должны превышать 500 мг/кг и 400 мг/кг соответственно. В противном случае вероятен рост микроорганизмов, вызванный некачественной обработкой фруктов или использованием плохих фруктов. В исследуемом образце содержание лактата и ацетата не превышало 30 и 14 мг/л соответственно, что приемлемо для фруктовых соков и говорит о высоком качестве сырья и процедуры его обработки. Высокая концентрация цитрата в анализируемом объекте свидетельствует о добавлении в сок лимонной кислоты для поддержания кислотности и в качестве консерванта.

Таблица 7. Проверка правильности определения анионов в виноградном соке ($n = 3$, $P = 0,95$)

Анионы	Обнаружено, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Процент восстановления, %
Глюконат	30 ± 3	11	40 ± 5	91
Хинат	5,0 ± 0,5	2,5	7,5 ± 0,3	98
Гликолят	5,5 ± 0,2	5,0	10 ± 1	95
Ацетат	14 ± 2	6,0	20 ± 2	102
Лактат	30 ± 3	13	43 ± 5	95
Формиат	7,2 ± 0,7	7,5	15 ± 3	104
Галактуронат	150 ± 10	65	220 ± 10	103
Хлорид	26 ± 2	10	35 ± 3	91
Пируват	8 ± 2	10	19 ± 5	105
Сульфат	70 ± 3	35	107 ± 8	105
Малат	540 ± 10	255	810 ± 10	102
Тартрат	840 ± 80	400	1250 ± 100	103
Фосфат	5,3 ± 0,4	5,0	10 ± 1	94
Цитрат	3800 ± 300	5000	8600 ± 400	96

Abacus

ANALYTICAL SYSTEMS GMBH

**НУЖЕН ИОННЫЙ ХРОМАТОГРАФ?
ОБРАЩАЙТЕСЬ К ПРОФЕССИОНАЛАМ!**

Abacus Analytical Systems GmbH

Bottroper Weg 2, Berlin, Germany

Tel: +49 (0) 30 513 013 210

Fax: +49 (0) 30 513 013 299

E-mail: sales@abacus-lab.de

www.abacus-lab.com

Представительство Abacus Analytical Systems GmbH

Москва, Гостиничный пр-д, д.4Б, оф.413

Тел.: +7 (495) 726 5540

Факс: +7 (495) 726 5541

E-mail: lab@abacus-lab.ru

www.abacus-lab.ru

Таблица 8. Проверка правильности определения анионов в вине ($n = 3$, $P = 0,95$)

Анион	Обнаружено, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Процент восстановления, %
Глюконат	700 ± 30	1000	1700 ± 30	96
Хинат	110 ± 10	50	150 ± 10	92
Шикимат	84 ± 8	50	130 ± 10	92
Ацетат	800 ± 100	500	1300 ± 200	106
Лактат	1800 ± 150	1500	3200 ± 200	93
Галактуронат	1200 ± 100	1000	2200 ± 100	97
Хлорид	24 ± 1	25	47 ± 1	92
Сульфат	410 ± 10	250	650 ± 10	94
Малат	190 ± 10	100	290 ± 30	101
Сукцинат	430 ± 20	200	650 ± 20	110
Тартрат	3300 ± 100	2000	5300 ± 200	99
Фосфат	31 ± 2	30	60 ± 5	97
Нитрат	20 ± 2	15	35 ± 2	100
Цитрат	3400 ± 200	2500	5800 ± 400	96

Рис.5. Хроматограмма образца вина с разбавлением в 5 и 50 раз на колонке SEPORUS AH-4-HC (250 × 4 мм).

Анализ вина

Хроматограммы образцов красного сухого вина с разбавлением в 5 и 50 раз на колонке SEPORUS АН-4-НС показаны на рис.5, а результаты количественного анализа и проверки правильности определения методом "введено-найденно" представлены в таблице 8. В исследованном образце вина обнаружен ряд органических и неорганических анионов, часть из которых определяли в пробе, разбавленной в 5 раз. Глюконат, хинат, ацетат, лактат, галактуронат, сульфат, сукцинат, тартрат и цитрат определяли в пробе, разбавленной в 50 раз, поскольку их концентрация выходила за пределы диапазона построения калибровочных зависимостей. Кроме того, при 50-кратном разведении улучшалось разрешение пар глюконат/хинат и сукцинат/тартрат.

Согласно работе [25], винная, яблочная и лимонная кислоты являются продуктами брожения вина. Содержание винной кислоты в вине не должно превышать 5000 мг/л, при этом концентрация яблочной кислоты в отдельные годы также может достигать 5000 мг/л. В проанализированном образце вина содержание малат- и тартрат-ионов составляет 190 и 3300 мг/л соответственно, то есть ниже указанных значений. Содержание лимонной кислоты в вине обычно не превышает 2000 мг/л [25]. Более высокая концентрация цитрата в исследованном образце (3400 мг/л) может свидетельствовать об использовании лимонной кислоты для подкисления сусла при производстве вина. При брожении сахаристых веществ под влиянием бактерий молочнокислого брожения в больших количествах может образовываться молочная кислота [25], что и продемонстрировано при анализе образца вина, в котором содержание лактата составило 1800 мг/л.

Таким образом, полученные данные показывают, что предлагаемый подход к анализу напитков методом ИХ с подавлением с использованием новой гидроксид-селективной колонки SEPORUS АН-4-НС с повышенной селективностью к органическим кислотам – точный и надежный. Он может быть перспективным инструментом для анализа образцов со сложными матрицами, содержащих большой набор неорганических анионов и органических кислот.

ВЫВОДЫ

В работе продемонстрированы варианты практического применения отечественных колонок марки SEPORUS для анализа объектов окружающей среды и напитков. Колонка SEPORUS А-UNI отличается высокой эффективностью и селективностью к неорганическим анионам и является универсальным инстру-

ментом для рутинного анализа вод, почвы и воздуха. Колонка для безреагентной ИХ SEPORUS АН-4-НС, благодаря повышенной селективности к органическим кислотам, позволяет решать различные задачи по анализу объектов со сложными матрицами, таких как фруктовые соки, вина и другие напитки. Результаты анализа реальных объектов на описанных колонках характеризуются правильностью и воспроизводимостью, характерными для современных зарубежных анионообменных сорбентов. Все это делает отечественные колонки SEPORUS привлекательной и доступной альтернативой дорогостоящим импортным колонкам.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Jackson P.E.** Ion chromatography in environmental analysis, Encyclopedia of analytical chemistry. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. P. 2779–2801.
2. **Weiss J.** Handbook of ion chromatography, fourth ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2016.
3. **Strong D.L., Dasgupta P.K., Friedman L., Stillian J.R.** Electrodealytic eluent production and gradient generation in ion chromatography // Analytical Chemistry. 1991. V. 63. P. 480–486.
4. **Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A.** Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: a review // Anal. Chim. Acta. 2016. V. 904. P. 33–50.
5. Thermo Scientific. IonPac AS15 Hydroxide-selective anion-exchange column. / URL: <http://dionex.ru/en-us/products/columns/ic-rfic/hydroxide-selective-packed/ionpac-as15/lp-73258.html>. (03.07.2018).
6. Thermo Scientific. IonPac AS14A carbonate eluent anion-exchange column. / URL: <http://dionex.ru/en-us/products/columns/ic-rfic/carbonate-eluent-packed/ionpac-as14a/lp-73214.html>. (03.07.2018).
7. Metrohm. Columns for ion chromatography. / URL: https://www.metrohm.com/en-us/products-overview/ion_chromatography/ic-columns. (03.07.2018).
8. Thermo Scientific. Application update 196. Anion determinations in municipal drinking water samples using EPA method 300.1 (A) on an integrated IC system. / URL: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AU-196-IC-Anions-Municipal-Drinking-Water-EPA-AU70979-EN.pdf>. (03.07.2018).
9. Thermo Scientific. Application note 135. Determination of inorganic anions in wastewater by ion chromatography. / URL: <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN-135-IC-Inorganic-Anions-Wastewater-AN71371-EN.pdf>. (03.07.2018).

10. ГОСТ 31867-2012. Вода питьевая. Определение содержания анионов методом хроматографии и капиллярного электрофореза. Введ. 2014-01-01. Москва: Стандартинформ, 2014.
11. Thermo Scientific. Application note 31. Determination of anions in acid rain by ion chromatography. / URL: http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/4124-AN31_LPN032133-02.pdf. (03.07.2018).
12. Thermo Scientific. Application note 154. Determination of inorganic anions in environmental waters using a hydroxide-selective column. / URL: <http://dionex.su/en-us/webdocs/4117-AN-154-IC-Inorganic-Anions-AN71372-EN.pdf>. (03.07.2018).
13. Thermo Scientific. Application note 140. Fast analysis of anions in drinking water by ion chromatography. / URL: https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/4093-AN140_LPN1295.pdf. (03.07.2018).
14. Thermo Scientific. Application Note 1113. Determination of chloride and sulfate in water and soil. / URL: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN-1113-IC-Chloride-Sulfate-Water-Soil-AN71389-EN.pdf>. (03.07.2018).
15. ПНД Ф 16.1.8-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовых концентраций ионов нитрита, нитрата, хлорида, фторида, сульфата и фосфата в пробах почв (водорастворимая форма) методом ионной хроматографии. Утвержд. 1998-07-04. Москва, 1998 (издание 2008).
16. ПНД Ф 13.1.2:3.19-98. Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Методика выполнения измерений массовых концентраций диоксида азота и азотной кислоты (суммарно), оксида азота, триоксида серы и серной кислоты (суммарно), диоксида серы, хлороводорода, фтороводорода, ортофосфорной кислоты и аммиака в пробах промышленных выбросов, атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны методом ионной хроматографии. Введ. 1998-02-04. Москва, 1998 (издание 2008).
17. Talebi S.M., Abedi M. Determination of atmospheric concentrations of inorganic anions by ion chromatography following ultrasonic extraction // *Journal of Chromatography A*. 2005. V. 1094. P. 118–121.
18. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Введ. 2002-01-01. Москва: Минздрав России, 2002.
19. Rodríguez-Bernaldo de Quirós A., Lage-Yusty M.A., López-Hernández J. HPLC analysis of organic acids using a novel stationary phase // *Talanta*. 2009. V. 78. P. 643–646.
20. Liu F., Ding G., Tang A. Simultaneous separation and determination of five organic acids in beverages and fruits by capillary electrophoresis using diamino moiety functionalized silica nanoparticles as pseudostationary phase // *Food Chemistry*. 2014. V. 145. P. 109–114.
21. Eyéghé-Bickong H.A., Alexandersson E.O., Gouws L.M., Young P.R., Vivier M.A. Optimisation of an HPLC method for the simultaneous quantification of the major sugars and organic acids in grapevine berries // *Journal of Chromatography B*. 2012. P. 43–49.
22. Soyer Y., Koca N., Karadeniz F. Organic acid profile of Turkish white grapes and grape juices // *Journal of Food Composition and Analysis*. 2003. V. 16. P. 629–636.
23. Scherer R., Rybka A.C.P., Ballu C.A., Meinhart A.D., Filho J.T., Godoy H.T. Validation of a HPLC method for simultaneous determination of main organic acids in fruits and juices // *Food Chemistry*. 2012. V. 135. P. 150–154.
24. Vasantha Rupasinghe H.P., Joshi V.K., Smith A., Parmar I. Science and Technology of Fruit Wine Production. Academic Press. 2017.
25. Mato I., Suañez-Luque S., Huidobro J.F. A review of the analytical methods to determine organic acids in grape juices and wines // *Food Research International*. 2005. V. 38. P. 1175–1188.
26. Zeravik J., Fohlerov Z., Milovanovic M., Kubesa O., Zeisbergerova M., Lacina K., Petrovic A., Glatz Z., Skladal P. Various instrumental approaches for determination of organic acids in wines // *Food Chemistry*. 2016. V. 194. P. 432–440.
27. Granato D., de Magalhães Carrapeiro D.M., Foglianoc V., van Ruth S.M. Effects of geographical origin, varietal and farming system on the chemical composition and functional properties of purple grape juices: A review // *Trends in Food Science & Technology*. 2016. V. 52. P. 31–48.
28. ГОСТ Р 54744-2011. Продукция соковая. Определение хинной, яблочной и лимонной кислот в продуктах из клюквы и яблок методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Введ. 2013-01-01. М.: Стандартинформ, 2013.
29. ГОСТ 33914-2016. Продукция соковая. Определение анионов методом ионообменной хроматографии. Введ. 2018-01-01. М.: Стандартинформ, 2017.
30. ГОСТ 33410-2015. Продукция безалкогольная, слабоалкогольная, винодельческая и соковая. Определение содержания органических кислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Введ. 2017-07-01. М.: Стандартинформ, 2016.

29.10–01.11.2018

www.chemistry-expo.ru

21-я международная
выставка химической
промышленности
и науки

ХИМИЯ

Генеральный
информационный
партнер:

ЦЕНОВОЕ АГЕНТСТВО
ХИМ
КУРЬЕР
www.chem-courier.ru
КОНФЕРЕНЦИИ

Инновации
и современные
материалы

НЕФТЕГАЗОХИМИЯ

Startup ChemZone

Автоматизация
и цифровизация

Организатор: АО «Экспоцентр»

При поддержке:

- Министерства промышленности и торговли РФ
- Российского Союза химиков
- ОАО «НИИТЭХИМ»
- Российского химического общества им. Д.И. Менделеева
- Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
- РХТУ им. Д.И. Менделеева

Под патронатом ТПП РФ

Химмаш. Насосы

Хим-Лаб-Аналит

Зеленая химия

Индустрия пластмасс

Салон защиты
от коррозии «Коррус»

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр»

12+

Реклама

МИНПРОМТОРГ
РОССИИ

Expo Rating

ЭКСПОЦЕНТР