ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ ВЭЖХ С ЛАЗЕРНЫМ МОДУЛЕМ И ЖИДКОСТНЫМ ТРАКТОМ ИЗ ФТОРОПЛАСТА

УДК 53.082.53;
543.544.5.068.7;
543.54; 681.7
БАК 02.00.02

Хабаров В.Б., к.х.н., **Буряк А.К.**, д.х.н.,
ИФХЭ РАН, Victor.Khabarov2013@yandex.ru

Разработан высокочувствительный рефрактометрический детектор с лазерным модулем с длиной волны 650 нм и жидкостным трактом из фторопласта для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Используемый в детекторе комплекс технических решений обеспечил значительное повышение чувствительности при определении органических и неорганических соединений, снижение уровня шума и минимизацию дрейфа нулевой линии.

В высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) применяются детекторы нескольких типов, в том числе фотометрические, электрохимические и рефрактометрические. Последние – наиболее универсальные, так как позволяют обнаруживать вещества, которые слабо поглощают оптическое излучение, не обладают флуоресценцией и электрохимической активностью. Принцип их действия основан на сравнении показателей преломления чистого растворителя и раствора детектируемого вещества.

К рефрактометрическим детекторам для ВЭЖХ предъявляются следующие требования: высокая чувствительность; широкий диапазон линейности; низкий уровень шума и особенно дрейфа нулевой линии. Кварцевая кювета детектора должна иметь объем 3–10 мкл, обеспечивать быструю промываемость хроматографического тракта, а при анализе реакционных органических и неорганических соединений – отсутствие контакта соединений и элюента с металлическими поверхностями хроматографического тракта детектора [1, 2].

Существующие сегодня рефрактометрические детекторы имеют ряд существенных недостатков. В первую очередь к ним относятся низкая чувствительность при анализе органических и неорганических веществ, нестабильность нулевой линии и невозможность работы при температуре, превышающей 20°C. Поэтому актуальна задача разработки высокочувствительного детектора с низким уровнем шума и высокой стабильностью характеристик.

ПРОТОТИП И АНАЛОГ

В качестве прототипа был выбран детектор, описанный в патенте [2]. При разработке нового детектора требовалось устранить ряд конструктивных недостатков прототипа. Рассмотрим их более подробно.

Во-первых, неудачна конструкция кварцевой кюветы, которая имеет форму прямоугольного параллелепипеда

с двумя сквозными каналами, треугольными в поперечном сечении с углом 45°. Такое решение не обеспечивает стабильность нулевой линии при температуре окружающего воздуха выше 20°C, так как неизбежен нагрев детектора за счет тепловой энергии, выделяющейся от элементов электронных схем и лампы с вольфрамовой нитью накала. Анализ органических и неорганических соединений при стабильной нулевой линии детектора возможен только при комнатной температуре аналитической колонки и измерительного оптико-механического блока.

Во-вторых, в прототипе используется лампа накаливания (6 Вт), которая излучает полихроматический световой поток относительно низкой интенсивности. При этом фильтр из синего стекла, пропускающий излучение с длиной волны $\lambda = 450\text{--}530$ нм, в 2,5 раза уменьшает интенсивность светового потока, поступающего на фотодиоды. Тем самым снижается чувствительность при детектировании.

В-третьих, при длительной работе вольфрамовая нить накала в источнике света деформируется, что приводит к неравномерности распределения энергии падающего светового потока на фотодиоды. Вследствие этого понижается чувствительность определения органических и неорганических соединений, увеличивается дрейф нулевой линии, а определяемые соединения детектируются в виде асимметричных хроматографических пиков.

В качестве аналога был выбран рефрактометрический детектор, запатентованный в республике Беларусь [3]. Он также имеет ряд конструктивных недостатков, которые были учтены при разработке нового детектора.

Во-первых, в аналоге отсутствует призма для юстировки по эталонным веществам, что не позволяет провести его точную юстировку по эталонным соединениям.

Во-вторых, светодиод со светоизлучающей площадкой диаметром 30 мкм излучает полихроматический световой

поток ($\lambda = 610\text{--}760$ нм с максимумом 650 нм) низкой интенсивности, что приводит к недостаточной чувствительности детектора. Определяемые соединения детектируются с асимметричными пиками из-за разделения полихроматического светового потока в кювете и его неравномерного распределения на площадках фотодиода.

В-третьих, использование элюентов, содержащих уксусную кислоту, вызывает коррозию нержавеющей стали с образованием ионов Fe^{2+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} . Это происходит, например, при определении молекулярно-массового распределения полимерных молекул хитозана и содержания примесных соединений хитозан-хитина и хитозан-белковых комплексов в препаратах хитозана методом ВЭЖХ. Ионы Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} образуют комплексы с аминными, карбонильными и гидроксильными группами хитозана, аминными группами хитозан-хитина и хитозан-белкового комплекса, которые поглощают электромагнитные колебания при длине волны 254 нм и приводят к изменению физико-химических характеристик молекул указанных полимеров [4].

В-четвертых, герметизация кварцевой кюветы в корпусе из нержавеющей стали осуществляется прокладкой из фторопласта толщиной 0,1 мм, и анализируемые соединения, а также элюент контактируют с металлическим корпусом кюветы. Некоторые анализируемые методом ВЭЖХ соединения, такие как олигомеры этоксисилоксанов [5–7], мономерная и полимерные молекулы кремниевой кислоты [8, 9], образуют на поверхности нержавеющей стали осадок диоксида кремния, что приводит к закупорке аналитического канала рефрактометрического детектора.

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР С ЛАЗЕРНЫМ МОДУЛЕМ

Для устранения недостатков прототипа [2] и аналога [3] разработан высокочувствительный рефрактометрический детектор с лазерным модулем и жидкостным трактом из фторопласта для ВЭЖХ (рис.1) [1], который позволяет проводить анализ при температуре аналитической колонки и оптико-механического блока детектора $20\text{--}50^\circ\text{C}$. В детекторе реализована оптическая схема, повышающая чувствительность определения органических и неорганических соединений в 6–7 раз по сравнению с прототипом [2] и в 16–17 раз по сравнению с аналогом (рис.2) [3].

Разработанный рефрактометрический детектор (рис.1) содержит источник света от лазерного модуля мощностью 1 мВт, генерирующий монохроматический ($\lambda = 650$ нм) световой поток с диаметром точки 3 мм. Между линзами объектива расположена щелевая диафрагма шириной 75 мкм для формирования полосы света вдоль оси трех каналов кюветы при исключении рассеяния светового потока. Щелевая диафрагма выполнена из пластин черной латуни тол-

Рис.1. Оптико-механический блок рефрактометрического детектора: 1 – лазерный модуль; 2 – объектив; 3–5 – линзы объектива; 6 – щелевая диафрагма; 7 – проточная кварцевая кювета с тремя сквозными каналами (7', 7'', 7''') крепится в корпусе кюветы 8 с помощью крышки 9 и четырех винтов 10; 11–13 – каналы для крепления капилляров из фторопласта в нижней части корпуса кюветы; 14–16 – каналы для крепления капилляров из фторопласта в верхней части корпуса кюветы; 17 – призма для юстировки детектора по эталонным веществам; 18 – плоскопараллельная кварцевая пластина зануления; 19 – фотодиод с двумя фоточувствительными площадками; 20, 21 – патрубki теплообменника

щиной 50 мкм. В проточной кварцевой кювете последовательно расположены три отдельных сквозных канала, которые имеют треугольное поперечное сечение с острым углом 45° , причем гипотенузы сечений первого и третьего каналов находятся у катетов сечения второго канала, совпадая с ним по длине и ориентации в пространстве. Призма в форме равнобедренной трапеции с острыми углами 45° обеспечивает поворот луча света, прошедшего через кварцевую кювету, на 180° , а также его перемещение перпендикулярно оптической оси кюветы по площадкам фотодиода при юстировке детектора по эталонным веществам. Также детектор содержит плоскопараллельную кварцевую пластину зануления и двухплощадочный фотодиод, установленный перпендикулярно оптической оси кюветы таким образом, чтобы обеспечивалось равное распределение энергии падающего света по его площадкам при отсутствии анализируемого вещества в аналитическом канале кюветы.

Рис.2. Диаграмма анализа глюкозы и хлористого калия на рефрактометрических детекторах с кварцевой кюветой с двумя и тремя каналами с разными источниками света. Элюент – дистиллированная вода, 0,1 мл/мин. Анализируемая проба – 10 мкл 0,2% водного раствора глюкозы и хлористого калия

Поддержание температуры детектора в диапазоне 25–50°C обеспечивает замкнутый контур, содержащий теплообменники оптико-механического блока и колонки, насос и термостат. Для стабилизации дрейфа нулевой линии измерительный оптико-механический блок детектора изолирован перегородкой от электронного блока, который принудительно охлаждается воздухом с помощью вентилятора.

В кварцевой кювете с тремя сквозными каналами направление света на выходе проточной кюветы остается на одной оптической оси с направлением света на входе, независимо от показателя преломления элюента и температуры. Это обеспечивает стабильность нулевой линии на хроматограмме при любой температуре.

При прохождении анализируемого вещества через аналитический канал направление света на выходе кюветы отклоняется от направления главной оптической оси на угол, пропорциональный изменению показателя преломления. Энергетическое равновесие на фоточувствительных площадках фотодиода нарушается пропорционально изменению угла отклонения от оптической оси детектора, и, соответственно, также пропорционально изменяется измеряемый ток с фотодиода.

При прохождении светового потока от лазерного модуля кювета с тремя каналами вычитает коэффициент преломления подвижной фазы, что снимает ограничения на применение подвижных фаз, которые имеют коэффициент преломления выше определяемых органических и неорганических веществ.

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННОГО РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА

Рассмотрим примеры применения разработанного рефрактометрического детектора для анализа реакционных органических и неорганических соединений.

Динамический диапазон детектирования хлористого калия и глюкозы и метрологические характеристики рефрактометрического детектора с кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами, лазерным модулем и жидкостным трактом из фторопласта (ширина диафрагмы 75 мкм, расход воды 0,08 мл/мин, объем дозирующей петли 10 мкл) [1] при анализе водных растворов глюкозы и хлористого калия приведены в работе [10]. Как видно из рис.3, линейный диапазон для образцов глюкозы при использовании рефрактометрического детектора составляет 5–60 мкг, а при содержании в пробах 70–90 мкг глюкозы зависимость становится нелинейной. Для образцов хлористого калия линейный диапазон составляет 5–40 мкг, а нелинейный – 50–90 мкг [10].

При анализе 5–10 мкл 0,001% водных растворов глюкозы и хлористого калия с использованием рефрактометрического детектора с лазерным модулем соотношение сигнал/шум составило для глюкозы 21,2 и 8,5, а для хлористого калия – 15,9 и 5,3 при содержании глюкозы 20 нг и 50 нг, хлористого калия 10 и 30 нг соответственно. Дрейф нулевой линии рефрактометрического детектора за 1 ч измерений при температуре 20°C был равен 0,1% [10].

Авторами [11] предложена методика определения молекулярно-массового распределения (ММР) полимерных молекул хитозана, содержания полимерных молекул хитозан-хитина

Рис.3. Динамический диапазон детектирования хлористого калия (1) и глюкозы (2) рефрактометрическим детектором при чувствительности (сигнал/шум) 1000:1 [1]

Рис.4. Градуировочный график зависимости десятичного логарифма молекулярных масс полимеров декстрана от объема удерживания: 1 – мальтотриоза; 2 – Т-20; 3 – Т-500; 4 – Т-2000 [2]

и хитозан-белкового комплекса в препаратах хитозана методом ВЭЖХ на колонке из стекла (150×3 мм) с полидивинилбензолным (ПДВБ) сорбентом с размером фракции 10 мкм и с применением 4% водного раствора уксусной кислоты в качестве элюента. Жидкостной тракт хроматографа с ультрафиолетовым и рефрактометрическим детекторами был выполнен из фторопласта. Для градуировки колонок с ПДВБ-сорбентом использовали стандарты молекулярных масс декстранов Т-серии (рис.4) фирмы Serva (Германия). Градуировочный график зависимости логарифмов молекулярных масс стандартов от объема удерживания (V_r) использовали для расчета ММР хитозана с помощью 24-разрядного АЦП "Экохром".

На рис.5 приведена хроматограмма полифракционного препарата хитозана, изготовленного ЗАО "Биопрогресс", со степенью деацетилирования (СД) 85%. Анализ проводили с помощью детекторов двух видов: рефрактометрического с жидкостным трактом из фторопласта [2] и УФ-детектора – спектрофотометра Hitachi с проточной кварцевой кюветой объемом 7 мкл и жидкостным трактом из фторопласта. Температура колонки, инжектора, рефрактометрического и УФ-детекторов составляла 25°C. Хроматограмма показывает, что из колонки с ПДВБ-сорбентом в 4% водном растворе уксусной кислоты при скорости потока 0,2 мл/мин полимерные молекулы хитозана ($V_r = 0,475$ мл) и молекулы хитозан-хитина ($V_r = 0,855$ мл) элюируются по эксклюзионному механизму в режиме критической ВЭЖХ, а молекулы хитозан-белкового комплекса ($V_r = 1,267$ мл) – по сорбционному механизму. В пользу указанных механизмов говорит

то, что объемы выхода хитозана и хитозан-хитина меньше колоночного объема (1 мл), а в случае хитозан-белкового комплекса объем выхода превышает колоночный объем.

Хроматографирование с рефрактометрическим детектированием (рис.5) позволяет определять ММР полимерных молекул хитозана в препарате. Содержание полимерных молекул рассчитывают по площадям первого, второго и третьего хроматографических пиков, разделенных до нулевой линии и принадлежащих, соответственно, полимерным молекулам хитозана, смешанным хитозан-хитиновым полимерным молекулам и молекулам хитозан-белкового комплекса. Было найдено, что содержание в образце полимерных молекул хитозана составляет 67%, хитозан-хитина – 17% и хитозан-белковых комплексов – 16%.

Для идентификации химических соединений, присутствующих в разделенных хроматографических пиках, то есть для отнесения хроматографических пиков к полимерным молекулам определенного химического состава, используют УФ-детектор, измеряющий поглощение электромагнитных колебаний при $\lambda = 235$ нм. Других электромагнитных колебаний в ультрафиолетовой области ($\lambda = 210\text{--}400$ нм) в препарате хитозана не обнаружено. Хроматограмма, полученная с использованием УФ-детектора, приведена на рис.5 в виде пунктирной линии.

Сравнение хроматограмм, полученных с помощью рефрактометрического и УФ-детекторов, показывает, что полимерные молекулы, присутствующие в пике 1, не поглощают электромагнитные колебания в УФ-области, в то время как полимерные молекулы в пиках 2 и 3 поглощают электро-

Рис.5. Хроматограмма полифракционного хитозана: 1 – полимерные молекулы хитозана ($M_w = 277\ 169$ Да, $M_n = 34\ 184$ Да, $M_w/M_n = 8,1$, $V_r = 0,475$ мл); 2 – молекулы хитозан-хитина ($V_r = 0,855$ мл); 3 – молекулы хитозан-белкового комплекса ($V_r = 1,267$ мл). Хроматографический пик 1 не поглощает электромагнитные колебания в УФ-области при $\lambda = 210\text{--}400$ нм, а хроматографические пики 2 и 3 поглощают электромагнитные колебания при $\lambda = 235$ нм (пунктир)

магнитные колебания при $\lambda = 235$ нм. Это позволяет отнести хроматографический пик 1 к чистому хитозану, поскольку алифатические амины не поглощают электромагнитные колебания в УФ-области [12]. Полимерные молекулы в хроматографическом пике 2 поглощают электромагнитные колебания при $\lambda = 235$ нм значительно интенсивнее, чем молекулы в пике 3, в то время как площади этих пиков различаются незначительно. Это означает, что молекул неацетилованного хитина (N-ацетил-2-амино-2-дезоксид-глюкозы) в препарате хитозана значительно больше (5–15%), чем молекул хитозан-белкового комплекса (до 1% белка) [13]. Молекулы хитина поглощают электромагнитные колебания в УФ-области благодаря наличию пептидной связи $-\text{CO}-\text{NH}-$ [12], а молекулы хитозан-белкового комплекса – благодаря пептидным связям в молекуле белка.

Бимодальная форма хроматографического пика 2 указывает, что в этом пике содержатся неравномерные наборы полимерных молекул с элементарными повторяющимися звеньями хитозана и хитина в линейных цепях. При этом соотношение хитина и хитозана различно для разных полимерных молекул. Унимодальная форма пика 3 указывает на большую однородность химического состава молекул хитозан-белковых комплексов.

Таким образом, комбинируя два типа детектора, нам удалось отнести пики, наблюдаемые на хроматограмме с рефрактометрическим детектированием, к основным классам полимерных комплексов, сосуществующих в образце.

В работах [14, 15] мы продемонстрировали, как можно изучать хитозан креветки, полученный при разных режимах деацетилирования хитина водным раствором щелочи, используя разработанный рефрактометрический детектор с жидкостным трактом в безметаллическом исполнении [2]. Хроматографическое разделение проводили на колонке с ПДВБ-сорбентом водным раствором уксусной кислоты. Упаковку стеклянных колонок (150×3 мм) сорбентом диаметром 10 мм осуществляли в соответствии с методом [16]. В качестве элюента использовали 4% водный раствор уксусной кислоты при скорости потока 0,1 мл/мин. Анализируемая проба включала 10 мкл 0,05 % хитозана в элюенте.

На рис.6 видно, что первыми из колонки элюируются полимерные молекулы хитозана ($V_r = 0,52\text{--}0,71$ мл и $V_r = 0,38\text{--}0,66$ мл соответственно) и хитозан-хитина ($V_r = 0,74\text{--}0,77$ мл и $V_r = 0,77\text{--}0,83$ мл). Объемы удерживания этих молекул меньше колонного объема (1 мл), и они детектируются в виде положительного сигнала. В виде отрицательного сигнала элюируется вода ($V_r = 1,22$ мл и $V_r = 1,2$ мл), образующаяся при взаимодействии аминогрупп хитозана с уксусной кислотой, которая содержится в растворенной пробе хитозана. Разные режимы деацетилирования хитина креветки приводят к отличию в содержании хитозан-белкового комплекса: в первом случае (рис.6а) он не был обнаружен, а во втором случае (рис.6б) ему соответствуют пики 8 и 9 [14, 15], причем отрицательный пик воды совпадает с выходом хитозан-белкового комплекса, который детектируется в виде положительного сигнала.

Как и в случае неацетилованного хитозана, полимерные молекулы хитозана и хитозан-хитина элюируются из колонки с ПДВБ-сорбентом по эксклюзионному механизму в режиме критической ВЭЖХ, молекулы хитозан-белкового комплекса – по сорбционному механизму.

Еще один пример применения рефрактометрического детектора с лазерным модулем [1] – определение полиароматических соединений в дизельном топливе [17]. Полиароматические соединения дизельного топлива элюируются с колонки (100×2,1 мм) с сорбентом "Гиперкарб" фракции 5 мкм в гексане в виде пяти пиков с объемами удерживания 0,61–1,8 мл и детектируются в виде положительного сигнала (рис.7). Удерживание происходит по сорбционному механизму, так как его объем превышает колонный объем (0,35 мл).

По сравнению с методикой определения этих соединений методом ВЭЖХ по ГОСТ [18] предложенная методика имеет ряд преимуществ: повышение чувствительности анализа по полиароматическим соединениям в 40 раз; уменьшение расхода элюента на колонке "Гиперкарб" в 10 раз до 0,1 мл/мин; сокращение времени анализа в 2,5 раза, до 16 мин.

Рефрактометрический детектор с лазерным модулем был использован также при разделении гидратирован-

Рис.6. Хроматограмма хитозана из креветки при разных режимах деацетилирования хитина водным раствором щелочи: а) 1–4 – полимерные молекулы хитозана; 5 – полимерные молекулы хитозан-хитина; 6 – вода; б) 1–4 – полимерные молекулы хитозана; 5, 6 – молекулы хитозан-хитина; 7 – вода; 8, 9 – молекулы хитозан-белкового комплекса

ных молекул сульфата натрия на колонке с ПДВБ-сорбентом в 40% водном растворе ацетонитрила [19]. Гидратированные молекулы сульфата натрия детектируются в виде положительного сигнала и элюируются в виде двух пиков с объемами удерживания 0,86 и 0,94 мл по эксклюзионному механизму в режиме критической ВЭЖХ, о чем свидетельствуют объемы выхода меньше колоночного объема (1 мл) (рис.8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для анализа органических и неорганических соединений методом ВЭЖХ разработан высокочувствительный рефрактометрический детектор с лазерным модулем, жидкостным трактом из фторопласта и кварцевой кюветой с тремя сквоз-

ными каналами [1]. Чувствительность разработанного рефрактометрического детектора превышает чувствительность прототипа в 6–7 раз [2], аналога – 16–17 раз.

Представленные данные свидетельствуют о широких возможностях использования рефрактометрического детектора с лазерным модулем и жидкостным трактом в безметаллическом исполнении [1] для решения различных задач методом ВЭЖХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ на изобретение № 2589374. 2016. Бюл. № 19. Рефрактометрический детектор с лазерным модулем и хроматографическим трактом в безметаллическом исполнении для жидкостной хроматографии и спо-

Рис.7. Хроматограмма полиароматических соединений в дизельном топливе

Рис.8. Хроматограмма гидратированных молекул сульфата натрия с объемами удерживания 0,86 (1) и 0,94 (2) мл

- соб детектирования органических и неорганических веществ рефрактометрическим детектором / Хабаров В.Б., Львов А.И., Буряк А.К., Хабаров М.В.
2. Патент РФ на изобретение № 2362143. 2009. Бюл. № 20. Устройство крепления и герметизации кварцевой кюветы в рефрактометрическом детекторе для жидкостной хроматографии / Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Панина Л.И., Буряк А.К.
3. Патент республики Беларусь на изобретение № 9391. Опубл. 30.06.2007. Рефрактометрический детектор для жидкостной хроматографии / Анисимов А.В., Булат О.Э., Попкович Г.Б., Лобазов А.Ф., Хаджинов Е.М.
4. **Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Буряк А.К.** Исследование хитозана и примесных соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии при использовании хроматографического тракта жидкостного хроматографа в металлическом и безметаллическом исполнении // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 3. С. 292–298.
5. Патент РФ на изобретение № 2280252. 2006. Бюл. № 20. Способ определения молекулярно-массового распределения олигомеров этоксисилоксанов в гидролизованных и негидролизованных этилсиликатах / Пронин А.Я., Хабаров В.Б., Оспенникова О.Г., Пикулина Л.В., Антипин Л.М., Ларионов О.Г.
6. Патент РФ на изобретение № 2296645 РФ. 2007. Бюл. № 10. Способ изготовления керамических оболочковых форм для точного литья металлов по выплавляемым моделям / Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Оспенникова О.Г., Пикулина Л.В.
7. **Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Буряк А.К., Оспенникова О.Г., Пикулина Л.В.** Молекулярный химический анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии олигомеров этоксисилоксанов, получаемых при кислотном гидролизе этилсиликата // ДАН. 2009. Т. 429. № 4. С. 496–499.
8. **Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Буряк А.К., Самуйленко А.Я.** Возможности молекулярного химического анализа методом ВЭЖХ при использовании полимерного сорбента на основе высокосшитого полидивинилбензола // ДАН. 2009. Т. 427. № 1. С. 57–60.
9. Патент РФ на изобретение № 2330280. 2008. Бюл. № 21. Способ определения форм существования и молекулярно-массового распределения полимерных молекул кремниевой кислоты в геотермальных водных растворах / Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Буряк А.К.
10. **Хабаров В.Б., Львов А.И., Хабаров М.В., Бусев С.А., Буряк А.К.** Метрологические характеристики рефрактометрического детектора с лазерным модулем при анализе методом ВЭЖХ органических и неорганических соединений // Тезисы докладов VI Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых "Кинетика и динамика обменных процессов, роль separation science в экологии". Краснодарский край, Сочи, 29.10–06.11.2017. С. 248–251.
11. Патент РФ на изобретение № 2295127. 2007. Бюл. № 7. Способ определения полимерных молекул хитозана в препаратах хитозана / Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Самуйленко А.Я., Гринь А.В.
12. Химическая энциклопедия. М.: 1988. Т.1. С. 147, 250.
13. **Быкова В.М., Немцев С.В.** Сырьевые источники и способы получения хитина и хитозана // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихорева, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. С. 7–23.
14. **Хабаров В.Б., Хабаров М.В., Буряк А.К.** Рефрактометрический детектор с лазерным модулем для ВЭЖХ. Определение физико-химических характеристик хитозана на колонке с высокосшитым полидивинилбензольным сорбентом // Сборник международной научно-практической конференции "Актуальные проблемы ветеринарной медицины". Казань, ФЦТРБ-ВНИВИ, 05–06.04.2018. С. 1–6.
15. **Хабаров В.Б., Панина Л.И., Буряк А.К., Хабаров М.В.** Пористые полимерные сорбенты в хроматографии: гл. 6 // Биологически активные соединения: хитозан и его производные / под ред. А.Я. Самуйленко. Краснодар: КубГАУ, 2018. С. 64–168.
16. Патент РФ на изобретение № 2278379. 2006. Бюл. № 17. Способ приготовления высокоэффективных колонок с полимерными сорбентами для жидкостной хроматографии / Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Ермаков В.В., Буряк А.К., Хабаров М.В.
17. **Хабаров В.Б., Бусев С.А., Стерхов Н.В., Буряк А.К.** Определение полиароматических соединений в дизельном топливе методом ВЭЖХ на колонке гиперкарб и детектировании рефрактометрическим детектором с лазерным модулем // Тезисы докладов VI Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых "Кинетика и динамика обменных процессов, роль separation science в экологии". Краснодарский край, Сочи, 29.10–06.11.2017. С. 79–81.
18. ГОСТ Р ЕН 12916-2008. Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. М.: Стандартинформ, 2008.
19. **Хабаров В.Б., Хабаров М.В., Буряк А.К., Пыцкий И.С.** Механизм разделения гидратированных молекул сульфата натрия на колонке с полидивинилбензольным сорбентом // Тезисы докладов VI Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых "Кинетика и динамика обменных процессов, роль separation science в экологии". Краснодарский край, Сочи, 29.10–06.11.2017. С. 135–138.

МИНПРОМТОРГ
РОССИИ

Главное событие отрасли
в России и странах СНГ

ФОТОНИКА

МИР
ЛАЗЕРОВ
И ОПТИКИ

4–7 марта 2019

При поддержке Министерства
промышленности и торговли РФ

Под патронатом ТПП РФ

Реклама 12+

14-я международная
специализированная выставка
лазерной, оптической
и оптоэлектронной техники

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр»
www.photonics-expo.ru

ЛАЗЕРНАЯ АССОЦИАЦИЯ

ЭКСПОЦЕНТР