

ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ

"РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И РАДИОХИМИИ"

С.Жохов, К.Х.Н., О.Шахнович

С 28 сентября по 4 октября 2014 года на базе Кубанского государственного университета состоялся IV Всероссийский симпозиум с международным участием "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии". Организаторы симпозиума: Российская академия наук, Научный совет по аналитической химии РАН, Межведомственный научный совет по радиохимии при Президиуме РАН и Госкорпорации "Росатом", Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Кубанский государственный университет. В работе симпозиума приняли участие около 300 специалистов из всех девяти федеральных округов России. Было представлено около 70 устных докладов, более 200 стендовых сообщений, а также экспозиции 14 отечественных и зарубежных компаний, производящих и поставляющих на российский рынок аналитическое оборудование и системы подготовки проб для анализов.

Научная программа симпозиума включала следующие основные направления: различные методы концентрирования, основанные на экстракции, сорбционных процессах и применении физических полей, миниатюризация систем концентрирования, гибридные методы анализа, включающие концентрирование, методы разделения и концентрирования в радиохимических процессах, радионуклиды в окружающей среде и радиофармпрепараты. В рамках симпозиума были проведены: круглый стол "Общие вопросы разделения и концентрирования" и научно-практический семинар "Новое поколение оборудования для концентрирования и разделения", а также Всероссийская молодежная научная школа "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии".

Симпозиум состоялся на базе кафедры аналитической химии факультета химии и высоких технологий Кубанского государственного университета. Об истории кафедры, ее научной и обра-

зовательной деятельности нам рассказала доцент кафедры, заслуженный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, к.х.н. **Татьяна Борисовна ПОЧИНОК**.

"Кафедра аналитической химии Кубанского государственного университета была создана в 1970 году. Первым заведующим кафедрой стал известный специалист в области кондуктометрического анализа, профессор Борис Алексеевич Лопатин. Многие поколения химиков-аналитиков хорошо помнят его монографии, посвященные развитию кондуктометрического метода анализа. С 1976 по 1989 год кафедрой заведовал профессор Борис Петрович Бурылев. Под его руководством была создана первая учебная лаборатория для практикума по физико-химическим методам анализа. Являясь специалистом в области термодинамики расплавов, он определил основным направлением научной деятельности кафедры физико-химические исследования свойств и состава новых материалов, а также электрохимию и термодинамику расплавленных и твердых электролитов. В период с 1989 по 1997 год кафедру возглавлял доцент В.Л.Миронов. Под его руководством возникло и устоялось новое направление деятельности – анализ пищевых продуктов и сельскохозяйственного сырья. Некоторые аналитические лаборатории были переоборудованы под спецкурсы, связанные с технологическим контролем пищевых продуктов. С 1997 года по настоящее время кафедрой руководит профессор Зауаль Ахлоович Темердашев, председатель Северо-Кавказского отделения Научного совета по аналитической химии РАН.

В 1984 году на базе кафедры была создана республиканская межвузовская научно-исследовательская лаборатория автоматизации и контроля химико-технологических процессов. В лаборатории проводились фундаментальные и прикладные исследования. В ее задачи входило также научно-методическое и приборное обеспечение исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ, проводимых различными организациями Российской Федерации. В 1992 году лаборатория была преобразована в учебно-научно-производственный коллектив (УНПК) "Аналит".

Сейчас кафедра аналитической химии Кубанского университета и УНПК "Аналит" имеют самую оснащенную инструментальную базу на Юге России. В состав УНПК "Аналит" входят центры хроматографии, ИСП-МС, ИСП-АЭС, электрохимических методов анализа, атомной спектроскопии, молекулярной спектроскопии, пробоподготовки, термических методов анализа.

Главные направления нынешней научной деятельности кафедры – фундаментальные и прикладные исследования в области аналитической химии и химического анализа объектов окружающей среды, разработка средств и методов испытаний для аналитического контроля, оценки качества продукции и услуг, решение проблем экоаналитического мониторинга и идентификации источников загрязнения.

Коллектив кафедры и УНПК "Аналит" ведут активную работу в рамках федеральных и ведомственных научно-технических программ Минобрнауки РФ, Научного совета РАН по аналитической химии, международной программы CRDF "Фундаментальные исследования – высшее образование". Целый ряд проектов и мероприятий кафедры финансируется Российским фондом фундаментальных исследований. Научный коллектив кафедры поддерживает тесные связи с ведущими научно-исследовательскими центрами России в области аналитической химии и химической экологии: ГЕОХИ РАН, ИОНХ РАН, ИФХ и ЭХ РАН, Институтом экологических проблем Севера УрО РАН, химическим факультетом МГУ им. М.В.Ломоносова, СПбГУ, другими ведущими НИИ и университетами. Международное сотрудничество представлено рядом исследовательских центров США



Т.Починок

и Европы: Иллинойским университетом (США), университетом "Меркатор" (Дуйсбург, Германия) и другими исследовательскими центрами.

Кафедра является выпускающей для подготовки бакалавров и магистров по специальностям "аналитическая химия", "стандартизация и метрология", "техносферная безопасность". Аспирантура и докторантура ведет подготовку кандидатов и докторов наук по специальностям "аналитическая химия", "экология", "стандартизация и управление качеством продукции". За последние 5 лет на кафедре были защищены 3 докторские и 25 кандидатских диссертаций.

В марте 2009 года на базе кафедры аналитической химии, УНПК "Аналит" и центра коллективного пользования университета был создан научно-образовательный эколого-аналитический центр

(НОЦ). Его важнейшей задачей является высококачественная подготовка и переподготовка специалистов высшей квалификации с привлечением научно-педагогического потенциала различных подразделений Кубанского госуниверситета, а также ученых ведущих вузов и учреждений РАН. На базе НОЦ работает аккредитованная испытательная лаборатория УНПК "Аналит", Научно-методический семинар по актуальным проблемам аналитической химии, Экспертная организация системы аккредитации аналитических лабораторий, Северо-Кавказское отделение Научного совета РАН по аналитической химии.

На базе кафедры аналитической химии КубГУ и при непосредственном участии сотрудников кафедры регулярно, с 1994 года, проводятся всероссийские конференции и симпозиумы с международным участием".

Подготовка проб для аналитических процедур, в частности, хромато-масс-спектрометрических и элементных анализов, включает два основных процесса. Это удаление мешающих примесей, то есть разделение исходных смесей, и концентрирование целевых смесей, содержащих анализируемые вещества. Представленные рядом компаний решения и оборудование для пробоподготовки оказались весьма актуальными в контексте данного симпозиума, посвященного процессам концентрирования и разделения.



А.Башилов

Швейцарская компания CCS Services открыла представительство в Москве в 1992 году, став одной из первых компаний, профессионально работающей на российском рынке научного и лабораторного оборудования. С 1993 года представительство получило официальный статус российской компании "ООО "Си Си Эс Сервис". Основные специализации компании - лабораторно-аналитическое оборудо-

дование, вакуумная техника, приборы для точного экспресс-анализа металлов и сплавов.

С 1998 года CCS Services является эксклюзивным представителем итальянской фирмы Milestone SRL, ведущего европейского производителя систем микроволновой химии. "Си Си Эс Сервис" стабильно поставляет в Россию системы микроволновой подготовки проб для элементного и хроматографического анализа. Об этих системах нам рассказал генеральный директор компании **Александр Васильевич БАШИЛОВ**.

"Использование микроволнового излучения для ускорения химических реакций, в том числе кислотного разложения проб и органического синтеза, получило широкое признание в

90-х годах XX века, одновременно с развитием и становлением индустрии специализированного микроволнового оборудования для лабораторий. На сегодняшний день существуют две основные области применения микроволновых систем с целью пробоподготовки. Это подготовка проб к элементному анализу, то есть минерализация, и подготовка образцов для хроматографических анализов, в частности, экстракция и гидролиз белков. Для повышения эффективности минерализации необходимо изменение ее условий в сторону более жестких, в частности, повышение рабочих температур, а при подготовке проб для хроматографии ключевым фактором является оптимизация условий для каждого конкретного случая.

Спектральный элементный анализ методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), оптической эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС, ИСП-МС) обычно требует, чтобы твердые и

неоднородные жидкие пробы были минерализованы, а определяемые ионы – полностью переведены в раствор. Компания Milestone SRL, представительство которой в России и на постсоветском пространстве является компания CCS Services, производит два класса микроволнового оборудования для минерализации: муфельные печи для сухого и сернокислого озоления и автоклавные системы кислотного разложения.

Микроволновые муфели являются прекрасной альтернативой традиционным муфельным печам для классического и сульфатного озоления. Время одного цикла сокращено до 30 мин – 1,5 ч, что в 5–10 раз быстрее обычных муфельных печей. Они удобны при работе с утвержденными методиками, например, в нефтехимии и фармакологии. Существуют образцы, которые тяжело разлагаются в условиях кислотного разложения в автоклавах, например, пластики и уголь – для них такое озоление удобно. Есть и другие задачи пробоподготовки, которые лучше решать таким способом – например, подготовка образцов геологических пород для определения кремния в больших концентрациях.

Milestone PYRO XL – муфельная печь, выпущенная в 2010 году, разработана специально для озоления больших навесок самых сложных проб, до 40 г на тигель. Внутренний размер камеры увеличен до 5 литров, что не имеет аналогов. Усовершенствована система вентиляции – имеются дополнительные сквозные вертикальные и горизонтальные каналы для потоков воздуха. Предусмотрена программная регулировка скорости воздушных потоков в зависимости от задачи. Печь снабжена системой регулировки и контроля точности температуры. Максимальная рабочая температура 1200°C. За один цикл озоления, типичное время которого около 50 минут, можно подготовить для спектрального элементного анализа до 50 г нефтепродуктов или до 60 г полимеров.



Муфельная печь Milestone PYRO XL

Представлены и более простые муфельные печи для обычного и серно-кислотного озоления – Milestone PYRO 260/PYRO SA. Они также поддерживают стабильную температуру, причем контролирующая термopара расположена в непосредственной близости от образца. В данных печах, как и в PYRO XL, можно безопасно использовать обычную керамическую или металлическую посуду – нагревательные элементы поглощают практически всю энергию микроволнового излучения.

Еще хотелось бы отметить сборный микроволновый муфель MultiFAST4 для быстрого озоления или щелочного сплавления, который устанавливается в камеру микроволновых систем автоклавного разложения. Держатели для тиглей состоят из карбида кремния, благодаря этому время нагрева до рабочей температуры 1000°C составляет всего 5-10 мин, причем температуру можно контролировать дистанционно, с помощью инфракрасного сенсора.

Кислотное разложение проб в автоклавных системах – гораздо более широко используемый метод минерализации, чем озоление или щелочное сплавление. Процесс протекает в закрытых системах, поэтому образцы не разбрызгиваются и не расплескиваются, следовательно, нет риска их потери или загрязнения друг другом или чем-то извне. На сегодняшнем рынке представлено множество разнообразных систем кислотного автоклавирования, при этом 80% рынка принадлежат компаниям Milestone SRL и CEM. Системы делятся на три класса – мономодовые одиночные реакторы, камерные мультимодовые системы и одиночные реакторы высокого давления. Мономодовые реакторы сейчас теряют популярность, поскольку уже не отвечают многим современным требованиям, прежде всего, к пробопотоку и максимальным рабочим температурам и давлениям.

Камерные мультимодовые системы используются сейчас в 90% случаев. Прежде всего хотелось бы отметить

новые модели Milestone Ethos Up и Ethos Easy, которые пришли на смену популярным классическим Ethos One и Start D. Они оснащены двумя магнетронами общей мощностью 1900 Вт, излучение может подаваться как в постоянном, так и в пульсирующем режиме. Это обеспечивает скорость нагрева до 180°C за 3 мин, а весь цикл кислотного разложения проб занимает 20-25 мин. Гомогенизатор излучения новой конструкции гарантирует равномерное распределение энергии в объеме камеры (типичная неравномерность всего 1,5%). Таким образом, не возникают зоны локальных перегревов, которые плохо влияли бы на воспроизводимость пробopодготовки.

Стандартные роторы для данных систем MAXI-44 имеют гнезда для 44 автоклавов, однако они обеспечивают работу при давлениях не более 35 атмосфер. Для минерализации сложных проб имеются сегментные роторы высокого давления SK-15 на 15 автоклавов. Они выдерживают давления до 100 атмосфер благодаря конструкции сегментов из армированного поли-



Камерная система кислотного автоклавирования Milestone ETHOS EASY с сегментным ротором SK-15



Реактор высокого давления для кислотного автоклавирования Milestone UltraWAVE

пропилена, автоклавов с защитными кожухами из армированного полиэфиркетона (PEEK) и знаменитым клапанным контролем давления – запатентованной разработкой Milestone. Для безопасности процесса камера системы оснащена уникальной самогерметизирующейся дверью. Если давление внутри камеры внезапно возрастает, дверь автоматически приоткрывается, а после выравнивания давления она снова закрывается, и процесс продолжается по заданной программе.

Управление системами осуществляется через выносной терминал Easy CONTROL с сенсорным экраном и встроенным программным обеспечением. При программировании процессов можно использовать встроенную библиотеку, содержащую до 400 различных методов, либо создавать собственные профили давления и температуры. Системы могут управляться по удаленному доступу с помощью любых Wi-Fi устройств, например, планшетных компьютеров. Для этого был разработан спе-

циальный web-интерфейс Milestone Connect. При необходимости можно наблюдать и контролировать процесс, скажем, с другого этажа лаборатории.

Автоклавные системы данного типа имеют существенное ограничение: за один рабочий цикл можно обрабатывать только однотипные пробы и одинаковые реакционные смеси.

Реактор высокого давления Milestone UltraWAVE – инновация в микроволновой пробоподготовке. Он обладает всеми описанными выше достоинствами камерных систем и, кроме того, имеет ряд новых преимуществ. Пробу можно обрабатывать непосредственно в пробирках-виалах автосамплеров, а не переносить их в специальные автоклавы. В зависимости от метода, пробирки могут быть из обычного стекла, кварцевого стекла или TFM (модифицированного политетрафторэтилена). По сравнению с камерными системами снижена продолжительность рабочего цикла – теперь она составляет всего 15-20 мин. За один цикл можно разлагать любые разнородные пробы с любой матрицей, а не только однотипные. Рабочие условия могут быть более жесткими, чем в камерных системах, – до 300°C и 200 атмосфер. Благодаря достижению таких рабочих условий и мощному микроволновому источнику, максимальная масса образца, разлагаемого в одной пробирке, увеличена до 5 г лиофилизированной органической или 10 г минеральной пробы. Это в 2-4 раза превосходит массу навески при классическом микроволновом растворении в роторе высокого давления, что очень важно для лабораторий, ограниченных в чувствительности использованием ИСП-ОЭС и пламенных АА-спектрометров. Наконец, немаловажным преимуществом системы UltraWave является производительность, недостижимая для других систем пробоподготовки – более 200 проб за 8 ч. Эти цифры сравнимы с производительностью современных элементных анализаторов ИСП-ОЭС и ИСП-МС, поэтому пробоподготовка больше не является самой длительной стадией, замедляющей весь процесс элементного анализа".

Компания Merck Millipore образовалась при слиянии американской корпорации Millipore Corporation, ведущего производителя систем очистки воды и мембранных фильтров, и немецкой фармацевтической фирмы Merck KGaA, занимающейся в основном производством реактивов. Обе компании существуют довольно давно, но объединились около пяти лет назад, поэтому многим нашим читателям Merck и Millipore хорошо знакомы по отдельности. Сейчас речь пойдет о продукции компании Millipore, которую она продолжает выпускать и совершенствовать уже после объединения с Merck. Компания завоевала всемирную известность благодаря системам очистки воды Milli-Q (сокращение от Millipore Quality), которые, начав выпускаться в 1973 году, стали первыми системами получения сверхчистой воды в лабораториях. Эти системы до сих пор вне конкуренции по масштабам использования в лабораториях всего мира. Термин Milli-Q практически стал синонимом понятия "сверхчистая вода" и активно употребляется в этом смысле в научной литературе. Следует отметить, что системы Milli-Q используют на входе уже дистиллированную воду, то есть, по существу, являются системами доочистки. Для начальных стадий очистки, соответствующих процессам дистилляции водопроводной воды, компания разработала системы серии Elix. О данных системах, а также о методологиях очистки воды и критериях ее чистоты нам рассказал директор представительства компании Merck Millipore в Екатеринбурге **Дмитрий Анатольевич КУРЗОВ**.

"Вода – неотъемлемая часть любой лаборатории. Она используется во всех отраслях – в аналитической, биотехнологической, клинической, фармацевтической. Список ее применений поистине безграничен – это мытье оборудования и лабораторной посуды, приготовление образцов, стандартов, бланков, буферных растворов, калибровка приборов, автоклавирование и т.п.

О воде почему-то всегда думают в последнюю очередь, когда бывают про-

блемы с результатами анализов. Ищут причину в плохом качестве реактивов, в поломке оборудования, в чем угодно еще. Но на результат влияет все – и вода, и реактивы, и человеческий фактор, и окружающая обстановка. Очевидно, вода должна быть совершенно чистой от любых аналитов и примесей, которые могут исказить результаты анализов. Чем ниже пределы обнаружения анализируемых веществ, тем строже требования к чистоте воды.

Из-за недостаточной информированности, во многих лабораториях учитывают только один критерий качества воды – ее электропроводность. Измеряется чаще всего обратная величина – электрическое сопротивление. Сопротивление абсолютно чистой воды по теоретическим расчетам составляет 18,2 МОм × см при 25°C, выше оно быть не может. Самая чистая вода, производимая нашими системами, показывает именно такое значение, при этом содержание ионных примесей в такой воде лишь около триллионной доли. Во всех наших системах есть ячейки измерения сопротивления, которое производится почти после каждой стадии очистки. Данные о сопротивлении на промежуточных стадиях доступны в режиме реального времени, и система всегда имеет информацию о том, насколько успешно проходит очистка.

Не менее важный критерий чистоты воды – это количество примесей органических молекул, оцениваемое по содержанию общего органического углерода. Следует отметить, что органические примеси практически не меняют сопротивление воды. Если в воде с "идеальным" сопротивлением 18,2 МОм × см растворить 1000 ppm сахара, оно останется таким же. К сожалению, многие прене-



Д. Курзов

брегают анализом органических молекул в воде, удовлетворяясь лишь нужным значением ее сопротивления, а потом получают искаженные результаты анализов. Наши системы очистки оснащены мониторами общего органического углерода (ТОС-мониторы, total organic carbon), работающими в режиме реального времени. В процессе их работы происходит окисление всех органических примесей, запускаемое облучением в УФ-области одновременно при двух длинах волн, 185 и 254 нм. Образуется углекислый газ, который тут же растворяется в воде с образованием карбонат-ионов, повышающих электропроводность. Разница в сопротивлении воды на входе в ячейку и на выходе из нее указывает на содержание общего органического углерода. Такое измерение не определяет типы и классы органических молекул в воде, но это и не важно, поскольку нежелательны любые органические примеси.

Кроме ионов и органических молекул, выделяют еще два класса примесей, от которых нужно очищать воду – это микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности, а также механические частицы размером 0,2 мкм и более. Мы делим воду на три типа по степени очистки. Вода I типа – наиболее чистая, аналитической степени очистки. II тип – дистиллят с хорошими характеристиками. Наконец, III тип – это вода для общелaborаторного применения, приготовления дезинфицирующих растворов, автоклавирования, мытья и ополаскивания посуды. Для каждого типа воды установлено предельное содержание примесей каждого класса.

Что касается самих технологий очистки, то основные, наиболее используемые методы, – это обратный осмос, электродеионизация, ионный обмен. Есть еще вспомогательные методы – микрофльтрация, ультрафльтрация, обработка активированным углем, ультрафиолетовое облучение при разных длинах волн. Очевидно, что не все классы примесей можно удалить, пользуясь только какой-то одной из перечисленных технологий. Полная,

комплексная очистка воды требует комбинации сразу нескольких методик.

Системы Elix очищают водопроводную воду до стадии дистиллята, то есть, воды II типа. Ее сопротивление составляет 10–15 МОм × см, а содержание общего органического углерода – менее 30 ppb. Основные применения такой воды – приготовление растворов, буферов, сред, питание биохимических анализаторов, генераторов водорода, моечных машин, финальное ополаскивание посуды. Системы Elix включают в себя 4 последовательных блока: картридж предочистки, мембраны обратного осмоса, модуль электродеионизации, ультрафиолетовую лампу. Производительность – от 3 до 100 литров в час. Системы никогда не выключают: как только уровень воды в конечной емкости уменьшается, происходит автоматический запуск и наполнение емкости до нужного уровня.

Особое внимание хочется обратить на модуль электродеионизации. Лишь немногие производящие компании используют эту технологию, значительно более совершенную и производительную, чем ионный обмен. Вода, уже очищенная обратным осмосом, поступает в картридж, имеющий, помимо ионообменных смол, ионоселективные мембраны – они проницаемы либо только для катионов, либо только для анионов. Под действием постоянного электрического поля происходит одновременное восстановление ионообменных смол и разделение воды на два потока – очищенный и концентрированный. Очищенный направляется на следующую стадию очистки, а концентрированный уходит в канализацию.

Преимущества такой системы перед обычным дистиллятором очевидны. Дистилляторы выдают воду неопределенной степени чистоты, сильно зависящей от качества водопроводной воды на входе. Дистиллированная и бидистиллированная вода часто не соответствует требованиям ГОСТа. Системы Elix измеряют сопротивление воды, и мы точно знаем, пригодна ли она для анализов. Содержание органических при-

месей в дистилляте в 2-5 раз выше, чем в воде, очищенной системами Elix. При дистилляции удаляются лишь соединения, кипящие при температурах выше 100°C и не образующие азеотропных смесей с водой. Кроме того, возможен перенос органических молекул водяным паром, а также образование хлорорганических соединений в процессе дистилляции. Наконец, замена обычных дистилляторов системами Elix оправдана чисто экономически. Они потребляют менее 100 Вт электроэнергии, а дистилляторы той же производительности – 5-10 кВт. Потребление же водопроводной воды для получения одного литра дистиллята у систем Elix в 3-6 раз меньше, чем у дистилляторов.

Системы Milli-Q, обеспечившие компании Millipore широчайшую мировую известность, производят доочистку дистиллята до воды I типа, аналитической степени чистоты. Ее основные применения – растворение образцов, приготовление бланков, стандартов для калибровочных кривых, подвижных фаз для хроматографии, использование в молекулярной и клеточной биологии. Линейка систем включает модификации: Milli-Q Direct, Reference и Advantage. Также представлена интегральная система Milli-Q Integral – готовая комбинация систем Elix и Milli-Q, которая может производить как дистиллят, так и воду I типа.

Системы Milli-Q используют несколько технологий очистки воды, реализуемых последовательно друг за другом. Это ионный обмен с помощью смол, обработка активированным углем, микро- или ультрафильтрация, и, наконец, облучение ультрафиолетом одновременно при двух длинах волн, 185 и 254 нм. Облучение обеспечивает эффективное окисление органических примесей. В нынешних системах используются УФ-лампы низкого давления, их срок службы сейчас 2 года, хотя у большинства других производителей, как и в более ранних системах производства Millipore, он составлял 1 год.

На дисплей систем Milli-Q выводится информация о сопротивлении очищенной воды (18,2 МОм×см), содержании в ней общего органического углерода, температуре воды, состоянии очищающих картриджей и ультрафиолетовых ламп. Можно программировать нужный объем очищаемой воды и контролировать уровень наполнения емкостей с чистой водой.

К каждой системе Milli-Q можно подключить до трех "точек отбора" Q-POD – устройств автоматической подачи и распределения очищенной воды. Точки отбора автоматически вносят заданный объем воды в посуду любого типа, они имеют вращающийся рычаг, позволяющий ставить вокруг них сразу несколько емкостей. Их можно устанавливать на расстоянии до 9 метров от системы. Есть варианты Q-POD, которые могут не только отбирать и распределять воду, но и проводить ее специфическую доочистку. Какие-то виды анализов требуют еще большей чистоты воды по определенным классам примесей, чем та, которая на выходе из систем Milli-Q. Например, модифика-



Система Milli-Q и подключаемая к ней точка отбора Q-POD

ция Q-POD Element использует дополнительный ионообменный картридж, после которого вода имеет содержание ионных примесей менее триллионной доли. Такая степень очистки необходима для элементного анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Существуют модификации Q-POD, дополнительно очищающие воду от бактерий, или от летучих органических примесей. Различные типы точек отбора

Q-POD могут быть подключены к одной и той же базовой системе Milli-Q, что, несомненно, является удобством для лаборатории.

В заключение хочу добавить, что компания Merck Millipore обеспечивает не только продажу систем очистки воды, но и их подключение, обучение персонала, полное сервисное обслуживание и обещание выпуска всех расходных материалов в течение 20 и более лет после установки системы".



М.Кузнецов

Закрытое акционерное общество "БиоХимМак СТ", являвшееся до 1998 года отделом ЗАО "БиоХимМак", было создано сотрудниками МГУ им. М.В.Ломоносова. Компания имеет 25-летний опыт создания сорбентов для жидкостной хроматографии, разработки методов пробоподготовки на основе твердофазной экстракции, аналитического контроля объектов раз-

личного происхождения.

ЗАО "БиоХимМак СТ" сохранило и поддержало отечественные традиции препаративной и промышленной хроматографии. В настоящий момент компания успешно конкурирует с зарубежными фирмами в области разработки технологий получения высокоочищенных субстанций природного, синтетического и биотехнологического происхождения, при этом производительность процессов может достигать двух тонн продукта в месяц.

Компания уделяет значительное внимание средствам для пробоподготовки. Патроны для концентрирования "Диапак", хорошо зарекомендовавшие себя среди российских пользователей, производятся уже довольно долго. Ком-

пания также стабильно поставляет на российский рынок патроны и различные установки для твердофазной экстракции, производимые шведской фирмой Biotage. Об этих изделиях нам подробно рассказал коммерческий директор ЗАО "БиоХимМак СТ" **Михаил Александрович КУЗНЕЦОВ**.

"Значительная часть представленной продукции для пробоподготовки приходится на долю шведской компании Biotage. Она производит широкий спектр лабораторного и промышленного оборудования для различных отраслей науки и производства. Среди ее продукции есть решения для синтеза органических соединений и пептидов, микроволновые реакторы, флэш-хроматографические установки, системы сверхскоростного упаривания растворителей. Одно из направлений деятельности компании - производство материалов и оборудования для подготовки проб с целью последующих анализов.

Пробоподготовка, в частности, твердофазная экстракция (ТФЭ), не ставит задачу получения вещества в чистом виде - это уже задача самого анализа. Достаточно избавиться от каких-то мешающих компонентов, а дальше можно вводить пробу в хроматограф. Мощности хроматографических систем стремительно возрастают, они способны "переварить" все более сложные смеси, поэтому высокоселективная пробоподготовка постепенно теряет необходимость. Сорбенты на основе

силикагеля с пришитыми группами, выделяющие из образца специфические молекулы, уступают место более простым фазам на основе полимеров и иных носителей. Важна и простота процесса пробоподготовки. Наибольшим спросом пользуются патроны для ТФЭ, к которым можно просто добавить образец, отмыть и элюировать.

Компания Biotage производит патроны для ТФЭ в двух форматах: в виде картриджей различного объема от 1 до 150 мл и в виде 96-луночных микропланшетов.

Традиционные патроны марки ISOLUTE – достаточно селективные, но трудоемкие в использовании. Они содержат сорбенты C18, аминные, ионообменные или смешанные фазы стандартного типа. Работа с ними включает много стадий. Сорбент необходимо смочить, уравновесить, нанести образец, провести промывку от примесей, возможно, многократную, и только потом элюировать целевой компонент.

Другие решения проще и удобнее в работе. 96-луночные микропланшеты ISOLUTE PPT+ предназначены для удаления белковых компонентов из образца. Они служат альтернативой классической методике на основе центрифугирования. Сначала в лунки вносится органический растворитель,



Модули системы пробоподготовки Biotage RapidTrace+

осаждающий белки, а затем сам образец. После осаждения белков образец фильтруется и поступает в целевой контейнер под действием давления



Вакуумные манифолды Biotage VacMaster-10 и VacMaster-20

воздуха сверху или вакуума снизу. Планшеты ISOLUTE PLD+ полностью аналогичны, но вдобавок содержат сорбент для удаления фосфолипидов.

Патроны и микропланшеты ISOLUTE SLE+ работают по механизму жидкостно-жидкостной экстракции в нанесенном слое (Supported Liquid Extraction). Метод аналогичен традиционной жидкостно-жидкостной экстракции, только реализуется на твердой подложке. Сорбентом служит диатомовая земля, и при добавлении раствора образца происходит его распределение по поверхности без прохождения через толщу сорбента. Спустя какое-то время, необходимое для полного завершения распределения, наносится органический растворитель. Пока он протекает через носитель, низкомолекулярные компоненты экстрагируются из водной среды. Компания Biotage активно развивает данный метод. Было разработано большое число готовых методик подготовки проб (особенно биологических жидкостей), а также простой алгоритм оптимизации методики для собственных анализируемых веществ: необходимо перебрать 4 буфера для разбавления образца и 4 органических растворителя.

Концентрирующие патроны и микропланшеты EVOLUTE EXPRESS – очень простое решение, его используют в основном

для выделения целевых низкомолекулярных соединений из биологических жидкостей и других матриц на водной основе. Они содержат полимерный сорбент с нейтральными, кислыми или основными свойствами. Существуют пять модификаций сорбентов – для извлечения кислых, сильнокислых, основных, сильноосновных, или всех сразу, включая нейтральные, компонентов образца. Белки и фосфолипиды на сорбентах не удерживаются, что позволяет эффективно от них избавляться.

С целью облегчения и автоматизации пробоподготовки методами твердофазной экстракции, жидкостно-жидкостной экстракции в нанесенном слое (Supported Liquid Extraction) и осаждения белков компания Biotage представила различные инструментальные решения. Это готовые автоматизированные системы, вакуумные манифолды и манифолды с потоком газа под давлением.

Готовые автоматизированные системы осуществляют весь цикл заданного способа пробоподготовки – достаточно только ввести программу и запустить ее. Компания представила традиционную систему RapidTrace+ и новейшую разработку 2014 года Extrahera.

Система RapidTrace+ совместима со всеми стандартными патронами для ТФЭ объемом 1, 3 и 6 мл, включая Biotage ISOLUTE и EVOLUTE. Патроны ставятся во вращающуюся карусель с десятью гнездами. В процессах промывки и элюирования могут использоваться до восьми различных растворителей. Программирование методов производится предельно просто. Штатив с пробирками даже может помечаться "магнитной меткой", кодирующей определенный метод; при его установке в систему данный метод загружается автоматически, и остается только запустить процесс нажатием кнопки "старт".

Обычно в лаборатории устанавливают сразу несколько модулей – независимых друг от друга систем RapidTrace+, каждая из которых выполняет свою соб-

ственную задачу. К одному управляющему компьютеру можно подключить одновременно до десяти таких модулей. По сравнению с ручной ТФЭ на вакуумных коллекторах система обеспечивает экономию 92% времени оператора и 72% времени, расходуемого на процесс пробоподготовки.

Новейшая разработка компании Biotage Extrahera – очень мощная, компактная и простая в использовании. Она может работать с патронами объемов 1, 3 или 6 мл, а также с 96-луночными планшетами. Система обеспечивает вакуум и поток газа под давлением, снабжена восьмиканальным краном-манипулятором со сменными одноразовыми носиками, которые в нужные моменты автоматически заменяются на новые во избежание перекрестных загрязнений. Система обеспечивает уникальную гибкость методик. В коллектор могут поступать не только целевые компоненты, но и отдельные фракции примесей, если нужно провести их анализ.

Манифолды с потоком воздуха под давлением PRESSURE+ выпускаются в двух модификациях – для работы с патронами и с 96-луночными планшетами. Электричество при работе не нужно, требуется лишь подача сжатого воздуха. Коллектор обеспечивает равномерный поток воздуха во все патроны или лунки, даже при наличии пустых ячеек. Давление поддерживается на постоянном уровне. Его верхний предел – 100 psi (~ 7 атмосфер). Давления такого порядка могут потребоваться при работе с вязкими образцами.

Вакуумный манифолд VacMaster-96 – довольно простая система для работы с 96-луночными планшетами. Элюент проходит через каждую ячейку под действием вакуума. Подобно предыдущему, этот манифолд также оснащен системой контроля давления. VacMaster-10 и VacMaster-20 – аналогичные манифолды для работы с патронами. В них уровень вакуума можно регулировать грубой и тонкой настройкой. Для исключения попадания в образцы ионов металлов, иглы из нержавеющей стали и краны с

металлическими частями могут заменяться на полностью биоинертные части из фторопласта.

Пробоподготовка – это не только удаление примесей из образца, но и его концентрирование, а иногда и замена растворителя. Для эффективного упаривания растворителей компания Biotage разработала систему TurboVar, представленную в двух модификациях: TurboVar LV служит для упаривания из пробирок, TurboVar-96 – из микропланшетов. В систему TurboVar LV можно установить до 50 пробирок любых конфигураций, от 1,5 до 30 мл. Используется технология вихревого упаривания. Сжатый воздух или инертный газ подается под углом, затем по спиральной траектории спускается над поверхностью растворителя и упаривает его слой за слоем. Снизу идет подогрев на водяной бане. Скорость упаривания оказывается в 10 раз выше, чем на традиционных роторных испарителях, и в 3 раза выше, чем при использовании горячих блоков. TurboVar LV и установки для твердофазной экстракции RapidTrace+ используют одинаковые типы пробирок. Поэтому при наличии в лаборатории этих двух систем можно проводить упаривание сразу же после твердофазной экстракции, без лишних манипуляций.

В заключение хотелось бы рассказать о нашей собственной продукции и о сорбентах от других наших компаний-партнеров. ЗАО "БиоХимМак СТ" имеет 25-летний опыт производства сорбентов и концентрирующих патронов, достаточно хорошо известных в России. В настоящий момент мы предлагаем практически весь спектр сорбентов, за исключением, быть может, каких-то очень специальных. Сорбенты на основе силикагеля Диасорб и Диасфер мы производим уже давно. Успешно продаются также сорбенты марки Kromasil известной шведской компании Akzo Nobel Pulp and Performance AB. Недавно мы стали представителями итальянской фирмы Resindion SRL, дочерней компании Mitsubishi Chemical. Она производит

большой ассортимент самых разнообразных сорбентов на основе полимеров, чаще всего полистиролов и полиакрилатов.

Мы выпускаем концентрирующие патроны Диапак объемом 1 и 3 мл, заполненные обычно сорбентами нашего производства. Сорбенты могут быть на основе силикагеля или полимерных матриц, иметь разные размеры частиц и пор, нести на поверхности различные привитые группы. На основе всех этих сорбентов мы выпускаем готовые ком-

плекты для применения в различных аналитических методах. Например, для анализа продуктов питания и кормов мы реализуем методики определения микотоксинов, бензпирена, кофеина, органических кислот в соках и винах, красителей, пищевых добавок, пестицидов и некоторых других компонентов. Все реализованные нами методики хорошо себя зарекомендовали, многие получили даже статус официальных".



А.Шатило

Компания Agilent Technologies – признанный лидер в производстве аналитического и контрольно-измерительного оборудования. В течение последних лет компания сохраняет ведущее положение на рынке, несмотря на высокий уровень конкуренции. В дополнение к аналитическим приборам, Agilent Technologies разрабатывает и производит широкий спектр продукции для пробоподготовки,

в частности, патроны и неподвижные фазы для твердофазной экстракции (ТФЭ). Изделия, производимые компанией, успешно используются для пробоподготовки в пищевой промышленности, экологическом контроле, судебно-медицинской экспертизе, клинической медицине, фармацевтической промышленности и биотехнологии. Об основных видах продукции для пробоподготовки нам рассказала специалист по расходным материалам компании Agilent Technologies **Александра Сергеевна ШАТИЛО**.

"Требования к производительности, эффективности и скорости хроматографических анализов неуклонно возрастают. Повышается чувствительность приборов, расширяется список исследуемых субстанций и классов анализируемых

соединений. Очевидно, что необходимо и более высокое качество самих образцов. Правильно проведенная пробоподготовка продлевает срок службы колонок, снижает необходимость повторных анализов, сводит к минимуму помехи, которые могут стать причиной некачественного разделения.

Основными задачами пробоподготовки можно назвать отделение целевых компонентов от примесей и их концентрирование. Иногда важна возможность смены растворителя – чаще всего, это перевод образца из водных растворов в органические и наоборот. Матричные компоненты, присутствующие в растворах или газовой фазе, зачастую не позволяют проанализировать образец без предварительного выделения целевых компонентов из матрицы. Концентрирование проб перед выполнением анализа крайне важно для оптимальной производительности хроматографии, снижения нижнего предела обнаружения и повышения чувствительности анализа.

Очень важно выбрать оптимальный способ пробоподготовки в зависимости от методики анализа, класса анализируемых соединений и типа помех, которые необходимо удалить. Если из пробы нужно убрать только твердые частицы – достаточно простого фильтрования. Если нужно избавиться от солей, белков, органических кислот и других мешающих примесей – стоит рассмотреть более специализированные подходы, например, твердофазную или жидкостную экстракцию. При этом непод-

вижная фаза должна обеспечивать максимальную селективность в отношении целевых соединений. Компания Agilent Technologies разрабатывает и предлагает полный спектр продукции для подготовки проб, в том числе серию фильтров Cartiva и патронов для твердофазной экстракции Bond Elut.

В линейку Cartiva входят шприцевые фильтры, патроны, 96-луночные планшеты и так называемые "эконофильтры". Фильтры Cartiva с двойной толщиной фильтровального слоя обеспечивают полное удаление осажденных белков из образцов. Кроме того, они обладают высокой устойчивостью к засорению матричными примесями, исключают потерю целевых аналитов и неспецифическое связывание. 96-луночные фильтрационные планшеты Cartiva с толщиной фильтра 0,2 и 0,45 мкм – идеальное средство для фильтрации проб перед вводом в системы ВЭЖХ-МС. Фильтрационные планшеты Cartiva с фильтром на основе стекловолокна с размером пор 10 и 20 мкм разработаны для очистки проб с большим содержанием микрочастиц, например свежзамороженной плазмы крови или гепатоцитного фильтрата. При отборе таких образцов с помощью автоматических пипеток может произойти засорение наконечников.

Планшеты Cartiva ND с неподтекающей (non-drip) мембраной обеспечивают автоматизированное осаждение белков прямо в лунках с помощью метанола или ацетонитрила, причем можно вносить сначала растворитель, а потом образец. Планшеты и патроны Cartiva ND Lipids, разработанные специально для биоанализа, эффективно удаляют из осажденных проб плазмы крови белки, поверхностно-активные вещества и фосфолипиды, вызывающие эффект ионной супрессии.

Шприцевые фильтры Cartiva объемом от 1 до 150 мл обеспечивают надежную фильтрацию проб. Они предлагаются в широком ассортименте размеров, форматов и мембран. В качестве фильтрующего материала может использоваться полипропилен, поливинилиденфторид (PVDF), политетрафторэтилен (PTFE), стекловолокно, ацетат целлюлозы, нейлон. Корпус

фильтров изготовлен из исключительно чистого полипропилена; фильтры снабжаются сертификатом ВЭЖХ или ВЭЖХ-МС, гарантирующим предельно низкий уровень регистрируемых экстрагируемых веществ.

"Эконофильтры" идеально подходят для лабораторий, проводящих серии рутинных анализов, когда требуется быстрая и эффективная фильтрация при умеренных расходах.

Серия Agilent Bond Elut включает широкий ассортимент патронов для твердофазной экстракции (ТФЭ) самых разных типов, малых и больших объемов от 1 до 150 мл. Патроны представлены в различных конфигурациях: с цилиндрическим корпусом (straight barrel), с увеличенным резервуаром (LRC) и специальная серия небольших размеров Bond Elut Junior (JR). Последние имеют крепления типа Luer сверху и снизу, что позволяет их соединять со стандартными патронами для ТФЭ, когда они используются в сочетании друг с другом. Конфигурации в виде 96-луночных планшетов обеспечивают адаптацию автоматизированных процессов и гибкость при разработке методики и масштабировании. Сорбенты Bond Elut доступны в типоразмерах, подогнанных под часто используемые автоматические платформы для ТФЭ, такие как Spark Holland Symbiosis, Gilson ASPEC, Gerstel MPS.

Все типы патронов Agilent Bond Elut обеспечивают исключительную воспроизводимость от одного анализа к другому, а также плавность потока элюента. На всех этапах изготовления патроны тестируются оптическими сканерами.

Для проведения ТФЭ в микрообъемах, в частности, для протеомных исследований, предлагаются наконечники OMIX с монолитным сорбентом в нижней части. Они представлены в размерах до 2, 10 и 100 мкл. Такие наконечники можно использовать при пробоподготовке пико- и фемтомолярных количеств пептидов для анализов ВЭЖХ-МС и MALDI-TOF. Доступны наконечники и планшеты OMIX для автоматических манипуляторов.

Универсальные планшеты VersaPlate представляют собой стандартные

96-луночные планшеты, в которые можно устанавливать патроны BondElut и накопители OMIХ с различными фазами. Такой формат идеально подходит для разработки методов на небольших количествах образца и позволяет использовать количество патронов, соответствующее количеству проб для экстракции, чтобы свести к минимуму расход патронов.

Для проведения ТФЭ без автоматических платформ компания Agilent предлагает коллекторы для вакуумной экстракции Agilent Vac Elut 12, Vac Elut 20 и VacElut SPS 24. Все они снабжены системой регуляции уровня вакуума и манометром. Патроны присоединяются к коллекторам через крепления типа Luer, такое соединение исключает утечки.

Сорбенты в патронах Bond Elut могут быть самые разнообразные – как обычные, так и специальные. Представлены более 40 сорбентов и привитых фаз на основе силикагеля, в том числе предназначенные для специфических методик, а также сорбенты на полимерной основе, применяемые главным образом при разработке методов. Для типовой пробоподготовки биологических образцов, таких как цельная кровь, плазма, моча, предлагаются сорбенты на основе диатомовых земель Chem Elut.

Приведем несколько примеров специальных сорбентов. Bond Elut Mycotoxin – сорбент, разработанный для эффективного анализа содержания микотоксинов трихотецина и зеараленона. Bond Elut PCB применяется для быстрой и простой экстракции соединений полихлорированного бифенила (ПХБ). Сорбенты Bond Elut Envir Elut специально разработаны для экстракции широкого спектра соединений из водных образцов и вытяжек из проб почвы. При анализах содержания среднетлетучих веществ, а также масел и жиров компания рекомендует использовать специальный сорбент Bond Elut SPEC, выпускаемый в стандартных патронах, 96-луночных планшетах и дисках. Диски SPEC обеспечивают высокий уровень извлечения целевых соединений при объемах пробы около 100 мкл. Методы экстракции SPEC требуют меньшего количества реактивов и раство-

рителей по сравнению с другими методами ТФЭ и занимают меньше времени.

Благодаря одноразовым наборам с подготовленными навесками компонентов для экстрагирования и диспергирования Agilent Bond Elut QuEChERS, можно за считанные минуты подготавливать сложные матрицы, такие как пищевые продукты и почвы, для анализа пестицидов различных классов и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

Отдельно стоит отметить серию сорбентов Bond Elut Plexa. Это новое поколение полимерных продуктов для ТФЭ. Значительное повышение производительности достигается за счет уникальной полимерной архитектуры с несвязывающей гидроксильной поверхностью и неполярным ядром из полистирола/дивинилбензена для удерживания небольших молекул. Благодаря такому градиенту полярности небольшие аналиты смещаются к более гидрофобному центру гранул полимера, где удерживаются за счет гидрофобных взаимодействий. Связывание белков и липидов с поверхностью полимера сведено к минимуму.

Сорбент представлен в трех вариантах. Bond Elut Plexa – неполярный нейтральный полимерный сорбент на основе дивинилбензола для неионной экстракции широкого спектра аналитов. Bond Elut Plexa PCX – неполярный сорбент с катионообменными свойствами, применяемый для экстракции и очистки слабых оснований из биологических жидкостей. Bond Elut Plexa PAX – анионообменный сорбент, в котором полностью отсутствуют участки связывания белков, липидов и подобных им соединений.

В каждом случае для достижения максимально эффективного результата очень важно правильно подготовить исследуемый образец для анализа. Многообразие сорбентов, типов, размеров изделий и богатый методический опыт компании Agilent Technologies поможет решить задачи подготовки проб в Вашей лаборатории".

Продолжение следует

