

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

2 (416)

**НАУРЫЗ – СӘУІР 2016 ж.
МАРТ – АПРЕЛЬ 2016 г.
MARCH – APRIL 2016**

**1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947**

**ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR**

**АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK**

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Мангашян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 48 – 56

DEVELOPMENT OF SOLID-PHASE MICROEXTRACTION METHOD FOR DETERMINATION OF ENDOCRINE DISRUPTORS IN WATER SAMPLES

Ye. T. Nurzhanova, D. Onlasynkyzy, M. B. Abilev, M. B. Alimzhanova

Center of physico-chemical methods of research and analysis, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: n.yenlik@gmail.com

Key words: endocrine disruptors, water sample, gas-chromatography, mass-spectrometry, solid-phase micro-extraction.

Abstract. The study focuses on the development of analytical method based on solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) for the determination of endocrine disruptors in water samples. The endocrine disruptors include steroid hormones such as 17 β -estradiol, 17 α -ethinylestradiol, mesterolone, norgestrel and etc.

In this work, researches were carried out on model water samples, which represented drinking water of Almaty, surface waters of Syrdaryariver and Balkhash lake contaminated with a mixture of steroid hormones: norgestrel, mesterolone, and 17 β -estradiol. The following parameters of solid-phase microextraction method were optimized as a result of experiments: extraction temperature - 95°C, extraction time – 20 min, mass of salt addition – 1g, injection temperature - 250°C. Extraction coating based on 100 μ m of polydimethylsiloxane was used for solid-phase microextraction of endocrine disruptors.

The optimized method based on SPME-GC-MS allowed to determinemesterolone and other hormone compounds in all of types water.

УДК 543.399

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНДОКРИННЫХ ДЕСТРУКТОРОВ В ВОДНЫХ ОБРАЗЦАХ

Е. Т. Нуржанова, Д. Онласынкызы, М. Б. Абилев, М. Б. Алимжанова

Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: эндокринные деструкторы, водные образцы, твердофазная микроэкстракция, газовая хроматография, масс-спектрометрия.

Аннотация. Данная статья посвящена разработке метода определения эндокринных деструкторов в водных объектах газовой хромато-масс-спектрометрией в сочетании с твердофазной микроэкстракцией. Эндокринные деструкторы представляют собой органические соединения, оказывающие негативное влияние на работу эндокринной системы живых организмов. Особую опасность вызывают такие эндокринные деструкторы как этинилэстрадиол, эстрадиол, местеролон и т.д. Используемые методы определения данных веществ основываются на хроматографическом анализе в сочетании с современными методами подготовки проб (ТФЭ, ТФМЭ и т.д.).

В данной работе представлены результаты по выбору оптимальных параметров метода твердофазной микроэкстракции для определения местеролона, эстрадиола и норгестрела в природной и питьевой воде. В результате исследования были установлены оптимальные параметры ТФМЭ: время экстракции – 20 мин, температура экстракции - 95°C, масса NaCl – 1 г, температура инжектора - 250°C.

Исследования показали, что оптимизированный метод позволяет определить гормон – местеролонво всех типах водных объектов. При температуре 95°C был обнаружен эстрадиол. Разработанная методика ТФМЭ-ГХ-МС может быть использована для определения гормонов в водных объектах.

Введение. За последние 10 лет широкое использование органических соединений во всех областях деятельности человека привели к загрязнению окружающей среды. Об этом информируют последние статьи в ведущих научных журналах в области экологии [1-5]. Особую обеспокоенность вызывают случаи по загрязнению водных ресурсов, соединениями, негативно влияющие на эндокринную систему живого организма [6-10]. Длительное поступление данных веществ в организм приводит к дисфункции эндокринной системы, является одной из причин устойчивых мутаций ДНК, ухудшения онкологической обстановки и общего здоровья населения. Согласно последним научным данным из совместного доклада ООН и Всемирной организации здравоохранения (2013 г.), регулярному воздействию химических веществ, разрушающих эндокринную систему, подвергаются сообщества в разных частях земного шара [11].

В число эндокринных деструкторов входят органические соединения, используемые как в сельском хозяйстве и промышленности, так и в повседневной жизни человека [10, 12-15]. Следует отметить, что с экологической и аналитической точки зрения большинство данных соединений хорошо изучены: разработаны чувствительные методики определения в объектах окружающей среды [6-10, 12-15].

Существующие методики определения эндокринных деструкторов в водных объектах основываются на хроматографическом анализе [16-20]. К методам, которые получили наиболее широкое распространение в практике при определении эндокринных деструкторов в водных объектах, относится газовая [4, 5, 7, 8, 21-23] и жидкостная [6, 10, 13-16] хроматография в сочетании с масс-спектрометрией. Данные методики позволяют определять изучаемые аналиты в крайне малых концентрациях, а возможность сочетания различных методов детектирования обеспечивает как качественное, так и количественное определение эндокринных деструкторов в водных образцах с высокой точностью.

В качестве метода пробоподготовки наиболее часто используют методы твердофазной экстракции и твердофазной микроэкстракции [23-29]. Методы пробоподготовки усложняют процесс определения эндокринных деструкторов, использованием дорогостоящих растворителей и устройств в ТФЭ и реагентов в проведении реакции дериватизации. Использование твердофазной микроэкстракции при определении эндокринных деструкторов в водных объектах исчерпывает необходимость в использовании дорогостоящих материалов, растворителей и реагентов. Отчеты по исследованиям эндокринных деструкторов в водных объектах методом твердофазной микроэкстракции показывают, что применение данного метода ограничивается определением фенольных соединений и фталатов [4, 25, 30]. Исследования таких эндокринных деструкторов, как стероидные гормоны в большинстве случаев проводили с использованием метода ТФЭ [12, 18, 20, 32]. Следует отметить, что разработка метода ТФМЭ для стероидных гормонов на сегодняшний день является актуальной задачей.

В настоящее время в Республике Казахстан мероприятия по исследованию содержания эндокринных деструкторов в водных объектах не проводились. Отсутствие данных исследований может привести к наличию завышенных концентраций данных соединений в окружающей среде.

Целью данной работы было изучение возможности определения таких эндокринных деструкторов, как стероидные гормоны (местеролон, эстрадиол и норгестрел) в природной и питьевой воде методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией. Данный метод обладает преимуществами перед классической жидкостной экстракцией и твердофазной экстракцией, тем, что не требует использование дорогостоящих органических растворителей, сравнительно небольшим объемом времени требуемого для подготовки образцов и трудоемкости метода в целом.

Методы исследования

Определение содержания хлорид-иона в составе природных водных образцов. Минеральный состав образца воды имеет значительное влияние на эффективность твердофазной микро-

экстракцианалитов. Образцы природных вод характеризуются высоким содержанием неорганических ионов, в числе которых наибольшее значение имеет хлорид-ион. Поэтому целесообразно перед проведением твердофазной микроэкстракции эндокринных деструкторов установить начальное содержание хлорид-ионов для определения необходимости добавления соли.

Объекты исследования: водные образцы природных вод, отобранных из р. Сырдарья и оз. Балхаш.

Определение содержания хлор-ионов проводили согласно межгосударственному ГОСТу 4245–72. Хлориды титруют в кислой среде раствором азотнокислой ртути в присутствии дифенилкарбазона, при этом образуется растворимая, почти диссоциирующая хлорная ртуть. В конце титрования избыточные ионы ртути с дифенилкарбазоном образуют окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение. Изменение окраски в эквивалентной точке выражено четко, в связи с этим конец титрования определяется с большой точностью. Точность метода – 0,5 мг/дм³. В качестве индикатора используют смесь двух индикаторов растворенных в 100 мл 95%-го этилового спирта (0,5 г дифенилкарбазона + 0,05 г бромфенола синего).

Определение хлоридов проводили на двух водных образцах. Эксперимент состоял из нескольких этапов: объем анализируемой пробы – 100 мл; добавление 10 капель смешанного индикатора и несколько капель 0,2 Н раствора азотной кислоты до появления желтой окраски, рН = 3,6; добавление 5 капель 0,2 Н. азотной кислоты; титрование раствором азотнокислой ртути, до оранжевого оттенка; продолжение титрования при медленном добавлении азотнокислой ртути, сильно взбалтывая до появления слабо-фиолетового оттенка.

Пробоподготовка. Для проведения оптимизации ТФМЭ реальные водные образцы, отобранные из р. Сырдарья (г. Кызылорда), оз. Балхаш (с. Балхаш) и водопроводная вода (г. Алматы), загрязняли эстрадиолом, местеролоном и норгестрелом. Данные соединения являются активными компонентами гормональных препаратов «Климонорм», «Провирон», «Прогинова».

Навеску количеством 3 таблетки каждого лекарственного препарата размельчали в фарфоровой ступке и количественно переносили в мерную колбу на 25 мл. Затем доводили до метки с различными водными образцами, тщательно перемешивали и 2 мл каждого водного образца переносили в виалы объемом 20 мл с магнитными закручивающимися крышками и ультрарачистыми прокладками из тефлона/силикона. Анализ проводили в трех повторениях.

Газовый хромато-масс-спектрометрический анализ. Анализ на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 7890А/5975С (Agilent, США) проводили с использованием автосамплера MultiPurposeSampler (Gerstel, Германия) для автоматического ввода пробы. Автоматическое устройство ввода пробы ускоряет время анализа и увеличивает точность получаемых результатов. Основные параметры анализа исследуемых гормонов в водных образцах методом ТФМЭ-ГХ-МС представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры анализа гормонов в водных образцах методом ТФМЭ/ГХ/МС

Хроматографическая колонка	DB 5–MS (30 м x 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм)
Температура устройства для ввода пробы	250°C
Режим ввода пробы	Splitless
Скорость газа-носителя (гелий)	1 мл/мин (постоянный поток)
Температура хроматографирования	40°C (выдержка 5 мин), нагрев до 300°C со скоростью 12,5°C/мин (выдержка 10 мин)
Температура МСД интерфейса	230°C
Режим детектирования	Scan, m/z 50–350
Время анализа	50 мин

Твердофазная микроэкстракция. Эффективность экстракции исследуемых аналитов методом ТФМЭ теоретически определяется значениями константы Генри и температуры кипения. Соединения с высоким значением константы обладают наибольшей эффективностью экстракции по сравнению с соединениями с низкими константами. Переход молекул из жидкой фазы в газовую происходит с большей концентрацией. Согласно рассчитанным данным в таблице 2 вероятность извлечения гормона местеролона выше, чем у других аналитов.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики эндокринных деструкторов

Соединение	T _к , °C	Log K _{ow}	Константа Генри, атм·м ³ /моль	Давление паров, мм рт. ст.	Растворимость в воде, мг/л
Местеролон	394,37	3,48	8,46·10 ⁻⁹	3,46·10 ⁻⁹	39,63
Эстрадиол	395,47	4,01	3,64·10 ⁻¹¹	1,99·10 ⁻⁹	81,97
Норгестрел	411,88	3,48	7,70·10 ⁻¹⁰	1,00·10 ⁻⁹	35,84

Выбор оптимальной температуры экстракции. Температура оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции. От выбора температуры зависит эффективность экстракции исследуемых компонентов. Выбор оптимальной температуры экстракции устанавливали экспериментально, на реальных водных образцах.

Для проведения анализа использовали следующие параметры ТФМЭ: экстракционное покрытие - 100 мкм ПДМС; время экстракции - 30 мин; время преинкубации - 10 мин; время десорбции - 5 мин.

В ходе оптимизации были апробированы следующие значения температур: 75, 85 и 95 °C. Эксперимент проводили в трех повторениях.

Выбор оптимального времени экстракции. Время экстракции также оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции. Оптимизацию проводили при следующих параметрах: экстракционное покрытие – 100 мкм ПДМС; температура экстракции – 85°C; время преинкубации – 10 мин; время десорбции – 5 мин.

Для установления оптимального времени экстракции гормонов из реального водного образца методом ТФМЭ были апробированы следующие времена: 5, 10, 20 и 30 мин.

Изучение влияния добавки соли. Для определения влияния добавки соли на отклик гормонов в водных образцах в растворы объемом 2 мл вносили по 1 г хлорида натрия. Определение проводили методом ТФМЭ/ГХ/МС при ранее определенных оптимальных параметрах пробоподготовки.

Выбор оптимальной температуры ввода проб. Температура устройства для ввода проб непосредственно оказывает влияние на высоту пика. Выбор оптимальной температуры инжектора необходимо провести для достижения полной десорбции и перехода в газообразную фазу исследуемых соединений. Для проведения анализа использовали следующие параметры: экстракционное покрытие - 100 мкм полидиметилсилоксан; время экстракции - 30 мин; время десорбции - 5 мин.

В ходе эксперимента были апробированы следующие температуры устройства ввода проб – 200, 230 и 250°C.

Результаты и обсуждения

Определение содержания хлорид-иона в составе природных водных образцов. Полученные результаты титрования использовали для расчета содержания хлор-иона (X) в мг/дм³, которое вычисляли по формуле:

$$X = \frac{v \cdot 0,5 \cdot K \cdot 1000}{V} \quad (1)$$

где v – количество азотнокислой ртути, израсходованное на титрование, см³; K – поправочный коэффициент к титру раствора азотнокислой ртути; V – объем воды, взятый для определения, см³.

Результаты титриметрического анализа проб поверхностных вод представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты определения хлорид-ионов в образцах поверхностных вод

№	Водный образец	Местность сбора	Объем образца, мл	Объем азотнокислой ртути Hg(NO ₃) ₂ , мл	Концентрация Cl ⁻ , мг/л
1	Река Сырдарья	г. Кызылорда	10	0,7	84,7
2	Озеро Балхаш	г. Балхаш	25	7,15	346,2

Как показано в таблице 3, содержание хлорид-ионов в исследуемых образцах варьируется в пределах 80–350 мг/л. Данное количество соли в образцах объемом 2 мл, необходимых для проведения твердофазной микроэкстракции, недостаточно для достижения «солевого эффекта» при интенсификации процесса экстракции.

Твердофазная микроэкстракция. Выбор оптимальной температуры экстракции. В ходе оптимизации были апробированы следующие значения температур: 75, 85 и 95 °С. Эксперимент проводили в трех повторениях. В результате анализа, по полученным площадям пика был построен график зависимости температуры экстракции от площади отклика аналита. Результаты хроматографирования представлены на рисунке 1.

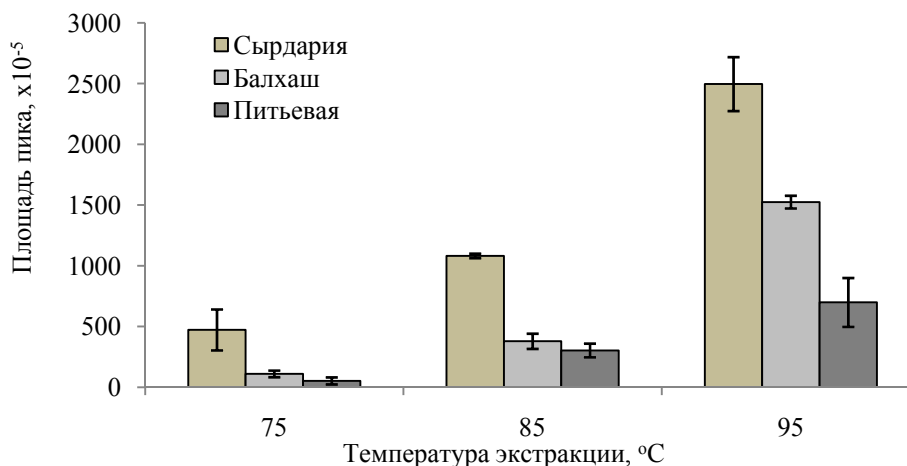


Рисунок 1 – Влияние температурного эффекта на степень экстракции местеролонa

В результате исследований было установлено, что с увеличением температуры от 75 до 95 °С площадь пика гормона местеролон увеличивается, и чем выше температура экстракции, тем более эффективнее экстрагируется данное соединение (рисунок 1). Однако при температурах 75, 85 °С гормоны (эстрадиол, норгестрел) не были обнаружены. Увеличение температуры экстракции до 95 °С позволило идентифицировать эстрадиол.

Выбор оптимального времени экстракции. Для установления оптимального времени экстракции гормонов из реального водного образца методом ТФМЭ были апробированы следующие времена: 5, 10, 20 и 30 мин.

Результаты данного эксперимента представлены на рисунке 2.

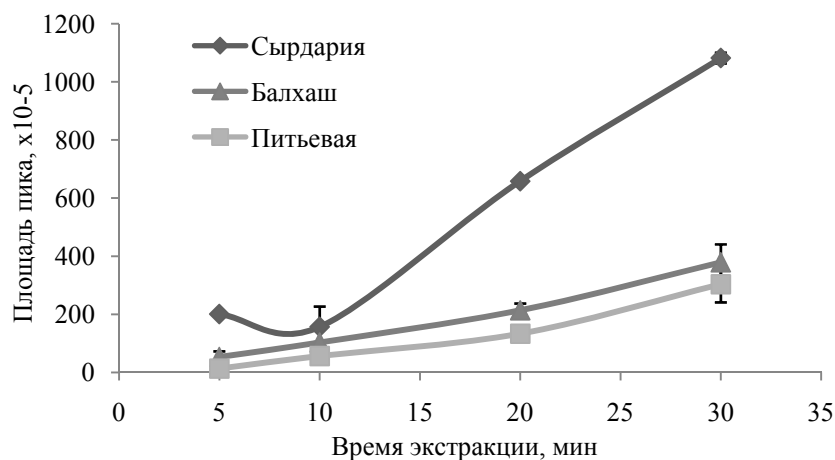


Рисунок 2 – Влияние времени экстракции на степень извлечения местеролонa методом ТФМЭ–ГХ–МС

Как показали результаты исследования, с увеличением времени экстракции площадь пика исследуемого вещества возрастает, и максимальный отклик был достигнут при 30 минутах экстракции.

Изучение влияния добавки соли. Как показали результаты обработки хроматограмм (рисунок 3), добавление соли позволяет увеличить эффективность экстракции исследуемых соединений в 2 раза при температуре экстракции в 95 °С.

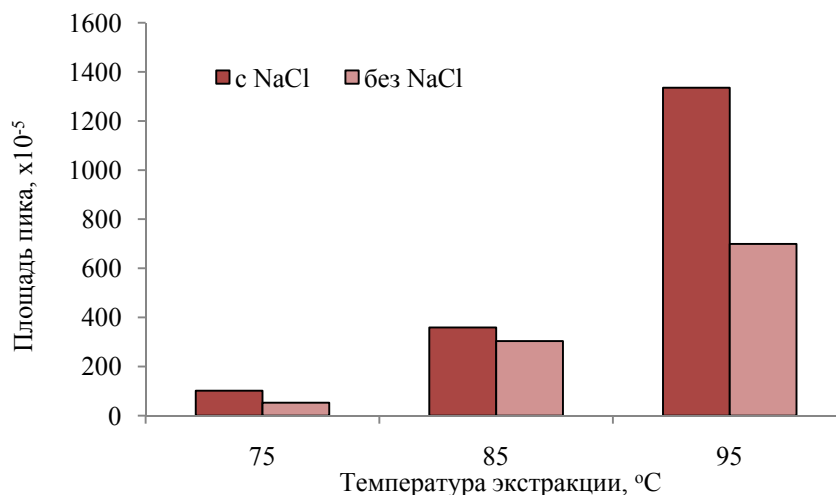


Рисунок 3 – Влияние солевого эффекта на эффективность экстракции местеролонa методом ТФМЭ-ГХ-МС

Выбор оптимальной температуры ввода проб. Данный эксперимент проводили с целью достижения полной десорбции аналитов и перехода их в газообразную фазу.

Результаты данного исследования представлены на рисунке 4.

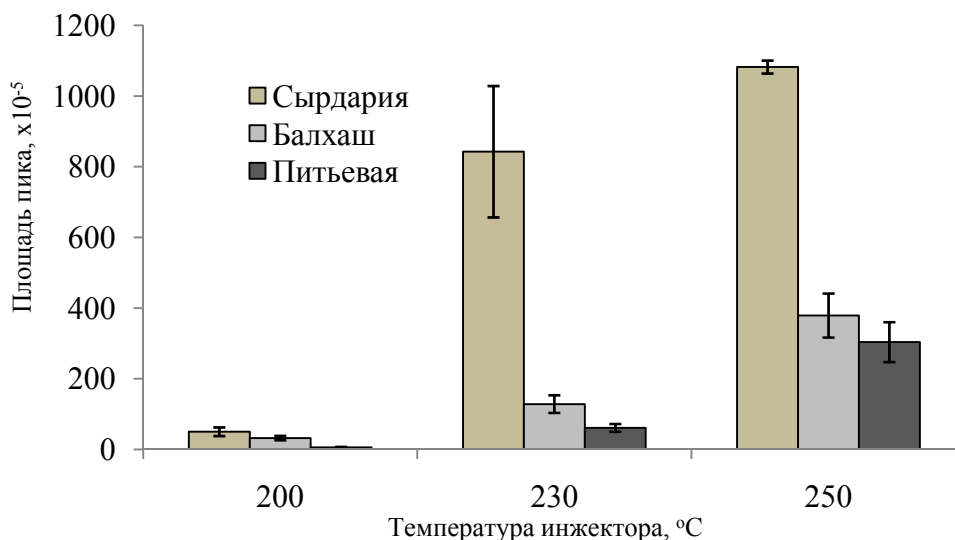


Рисунок 4 – Влияние температуры инжектора на сигнал исследуемых гормонов

Результаты эксперимента показали, что увеличение температуры устройства ввода проб приводит к увеличению сигнала исследуемых гормонов в водных образцах. Оптимальной температурой десорбции при этом является температура 250°С, обеспечивающая наибольший отклик гормонов.

Выводы. Исследования показали, что разработанный метод позволил идентифицировать гормон – местеролон в трех типах воды. Также при температуре 95°C был обнаружен гормон эстрадиол. Результаты проведенных исследований доказывают, что оптимизированный метод ТФМЭ-ГХ-МС может быть применен в качестве быстрого и простого метода определения местеролона и других гормонов в водных образцах. Это объясняется физико-химическими характеристиками исследуемых аналитов, представленных в таблице 3.

Оптимальные параметры твердофазной микроэкстракции эндокринных деструкторов из газовой фазы над образцами питьевой и поверхностной вод: экстракционное покрытие – 100 мкм ПДМС, температура экстракции – 95°C, время экстракции – 35 мин, температура десорбции – 250°C, добавление соли в зависимости от минерального состава образцов.

Источник финансирования исследований. Данная работа была проведена по договору №5155 о грантовом финансировании МОН РК на тему «Разработка методической базы для выявления эндокринных деструкторов в водных ресурсах Республики Казахстан». Исследования по данной теме проводились в ДГП «Центре физико-химических методов исследования и анализа».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Petrovic M., Eljarret E., Lopez A., Barcelo M. *Journal Chromatography A*, **2002**, 974,23–51 (in Eng.).
- [2] Fernandes–Whaley M.J. *Analytical Chemistry*, **2008**, 77, 36–254 (in Eng.).
- [3] Bianca Ferreira da Silva, Aleksandra Jelic, Rebeca López–Serna, Antonio A. Mozeto, Mira Petrovic, Damià Barcelo. *Chemosphere*, **2011**, 85,1331–1339 (in Eng.).
- [4] Amayreh Mousa, Chanbasha Basheer, Abdul Rahman Al–Arfaj. *Talanta*, **2013**, 308–313 (in Eng.).
- [5] Benjamin L.L. Tana, Darryl W. Hawker, Jochen F. Muller, Louis A. Tremblay, Heather F. Chapman. *WATER RESEARCH*, **2008**, 42, 404–412 (in Eng.).
- [6] David J. Beale, Sarit L. Kaserzona, Nichola A. Porter, Felicity A. Roddick, Peter D. Carpenter. *Talanta*, **2010**, 82, 668–674 (in Eng.).
- [7] Diaz–Cruz S., M., Lopez A., Lopez M., Barcelo R. *Journal of Mass Spectrometry*, **2003**, 38, 917–923 (in Eng.).
- [8] Jian–Liang Zhao, Guang–Guo Ying, Li Wang, Ji–Feng Yang, Xiao–Bing Yang, Li–Hua Yang, Xu Li. *Science of The Total Environment*, **2009**, 962–974 (in Eng.).
- [9] Richard Gibson, Juan C. Durán–Álvarez, Karina León Estrada, Alma Chávez, Blanca Jiménez Cisneros. *Chemosphere*, **2010**, 81, 1437–1445 (in Eng.).
- [10] Salgueiro–González, I. Turnes–Carou, S. Muniategui–Lorenzo*, P. López–Mahía, D. Prada–Rodríguez. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 852,112–120 (in Eng.).
- [11] В важном докладе ООН изучены последствия воздействия на людей химических веществ, разрушающих гормоны. http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2013/hormone_disrupting_20130219/ru/
- [12] Monika Plotan, Caroline Frizzell, Victoria Robinson, Christopher T. Elliott, Lisa Connolly. *Food Chemistry*, **2013**, 136,1590–1596(in Eng.).
- [13] H. Gallart–Ayala, E. Moyano, M.T. Galceran. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 3511–3518(in Eng.).
- [14] N. Salgueiro–González, I. Turnes–Carou, S. Muniategui–Lorenzo, P. López–Mahía, D. Prada–Rodríguez. *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 852, 112–120 (in Eng.).
- [15] Rocío L. Pérez, Graciela M. Escandar. *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 835, 19–28 (in Eng.).
- [16] He–Xing Wang, Ying Zhou, Qing–Wu Jiang. *Microchemical Journal*, **2012**, 100, 83–94(in Eng.).
- [17] M.L. Jugan, L. Oziol, M. Bimbot, V. Huteau S. Tamisier–Karolak J.P. Blondeau, Y. Lévi. *Science of the Total Environment*, **2009**, 407, 3579–3587(in Eng.).
- [18] Ivana Matic, Svetlana Gruji, Zorica Jaukovi, Mila Lausevic. *Journal of Chromatography A*, **2014**, 1364, 117–127 (in Eng.).
- [19] Sang D. Kima, Jaeweon Choa, In S. Kima, Brett J. Vanderfordb, Shane A. Snyder. *WATER RESEARCH*, **2007**, 41, 1013 – 1021 (in Eng.).
- [20] C. Mansilha, A. Melo, H. Rebelo, I.M.P.L.V.O. Ferreira, O. Pinho, V. Domingues, C. Pinho, P. Gameiro. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 6681–6691 (in Eng.).
- [21] Azzouz A, Ballesteros E. *Journal of chromatography A*, **2014**, 1360, 248–257 (in Eng.).
- [22] Dévier M.H., Le Menach K., Viglino L., Di Gioia L., Lachassagne P., Budzinski H. *Science of The Total Environment*, **2013**, 443, 621–623, (in Eng.).
- [23] Dias N.A., Simão V., Merib J., Carasek E. *Talanta*, **2015**, 134, 409–414, (in Eng.).

- [24] P. Campíns-Falco, J. Verdù-Andrés, A. Sevillano-Cabeza, R. Herráez-Hernández, C. Molins-Legua, Y. Moliner-Martínez. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 2695–2702 (in Eng.).
- [25] C. Martínez, N. Ramírez, V. Gómez, E. Pocurull, F. Borrull. *Talanta*, **2013**, 116, 937–945 (in Eng.).
- [26] Clara Coscollà, Santiago Navarro-Olivares, Pedro Martí, Vicent Yusà. *Talanta*, **2014**, 119, 544–552 (in Eng.).
- [27] Hyun-Shik Chang, Kwang-Ho Choo, Byungwhan Lee, Sang-June Choi. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 172, 1–12 (in Eng.).
- [28] Krishna Kumar Selvaraj, Govindaraj Shanmugam, Srimurali Sampath, DG Joakim Larsson, Babu Rajendran Ramaswamy. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2014, 99, 13–20 (in Eng.).
- [29] Jian-Liang Zhao, Guang-Guo Ying, Li Wang, Ji-Feng Yang, Xiao-Bing Yang, Li-Hua Yang, Xu Li. *Science of The Total Environment*, **2009**, 962–974 (in Eng.).
- [30] L. Viglino, K. Aboufadel, M. Pre'vost, S. Sauve. *Talanta*, **2008**, 76, 1088–1096 (in Eng.).
- [31] Marina Gorga, Mira Petrovic, Damià Barceló. *Journal of Chromatography A*, **2013**, 1295, 57–66 (in Eng.).
- [32] B. Huerta, S. Rodriguez-Mozaz, C. Nannou, L. Nakis, A. Ruhí, V. Acuña, S. Sabater, D. Barcelo. *Science of the Total Environment*, **2016**, 540, 241–249 (in Eng.).

REFERENCES

- [1] Petrovic M., Eljarret E., Lopez A., Barcelo M. *Journal Chromatography A*, **2002**, 974, 23–51 (in Eng.).
- [2] Fernandes-Whaley M.J. *Analytical Chemistry*, **2008**, 77, 36–254 (in Eng.).
- [3] Bianca Ferreira da Silva, Aleksandra Jelic, Rebeca López-Serna, Antonio A. Mozeto, Mira Petrovic, Damià Barcelo. *Chemosphere*, **2011**, 85, 1331–1339 (in Eng.).
- [4] Amayreh Mousa, Chanbasha Basheer, Abdul Rahman Al-Arfaj. *Talanta*, **2013**, 308–313 (in Eng.).
- [5] Benjamin L.L. Tana, Darryl W. Hawker, Jochen F. Muller, Louis A. Tremblay, Heather F. Chapman. *WATER RESEARCH*, **2008**, 42, 404–412 (in Eng.).
- [6] David J. Beale, Sarit L. Kaserzona, Nichola A. Porter, Felicity A. Roddick, Peter D. Carpenter. *Talanta*, **2010**, 82, 668–674 (in Eng.).
- [7] Diaz-Cruz S., M., Lopez A., Lopez M., Barcelo R. *Journal of Mass Spectrometry*, **2003**, 38, 917–923 (in Eng.).
- [8] Jian-Liang Zhao, Guang-Guo Ying, Li Wang, Ji-Feng Yang, Xiao-Bing Yang, Li-Hua Yang, Xu Li. *Science of The Total Environment*, **2009**, 962–974 (in Eng.).
- [9] Richard Gibson, Juan C. Durán-Álvarez, Karina León Estrada, Alma Chávez, Blanca Jiménez Cisneros. *Chemosphere*, **2010**, 81, 1437–1445 (in Eng.).
- [10] Salgueiro-González, I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo*, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 852, 112–120 (in Eng.).
- [11] V vazhnom doklade OON izucheny posledstviya vozdeystviya na ljudej himicheskikh veshhestv, razrushajushih gormony. http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2013/hormone_disrupting_20130219/ru/
- [12] Monika Plotan, Caroline Frizzell, Victoria Robinson, Christopher T. Elliott, Lisa Connolly. *Food Chemistry*, **2013**, 136, 1590–1596 (in Eng.).
- [13] H. Gallart-Ayala, E. Moyano, M.T. Galceran. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 3511–3518 (in Eng.).
- [14] N. Salgueiro-González, I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez. *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 852, 112–120 (in Eng.).
- [15] Rocío L. Pérez, Graciela M. Escandar. *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 835, 19–28 (in Eng.).
- [16] He-Xing Wang, Ying Zhou, Qing-Wu Jiang. *Microchemical Journal*, **2012**, 100, 83–94 (in Eng.).
- [17] M.L. Jugan, L. Oziol, M. Bimbot, V. Huteau S. Tamisier-Karolak J.P. Blondeau, Y. Lévi. *Science of the Total Environment*, **2009**, 407, 3579–3587 (in Eng.).
- [18] Ivana Matic, Svetlana Gruji, Zorica Jaukovi, Mila Lausevic. *Journal of Chromatography A*, **2014**, 1364, 117–127 (in Eng.).
- [19] Sang D. Kima, Jaeweon Choa, In S. Kima, Brett J. Vanderford, Shane A. Snyder. *WATER RESEARCH*, **2007**, 41, 1013–1021 (in Eng.).
- [20] C. Mansilha, A. Melo, H. Rebelo, I.M.P.L.V.O. Ferreira, O. Pinho, V. Domingues, C. Pinho, P. Gameiro. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 6681–6691 (in Eng.).
- [21] Azzouz A., Ballesteros E. *Journal of chromatography A*, **2014**, 1360, 248–257 (in Eng.).
- [22] Dévier M.H., Le Menach K., Viglino L., Di Gioia L., Lachassagne P., Budzinski H. *Science of The Total Environment*, **2013**, 443, 621–623, (in Eng.).
- [23] Dias N.A., Simão V., Merib J., Carasek E. *Talanta*, **2015**, 134, 409–414, (in Eng.).
- [24] P. Campíns-Falco, J. Verdù-Andrés, A. Sevillano-Cabeza, R. Herráez-Hernández, C. Molins-Legua, Y. Moliner-Martínez. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 2695–2702 (in Eng.).

- [25] C. Martínez, N. Ramírez, V. Gómez, E. Pocurull, F. Borrull. *Talanta*, **2013**, 116, 937–945 (in Eng.).
- [26] Clara Coscollà, Santiago Navarro–Olivares, Pedro Martí, Vicent Yusà. *Talanta*, **2014**, 119, 544–552 (in Eng.).
- [27] Hyun–Shik Chang, Kwang–Ho Choo, Byungwhan Lee, Sang–June Choi. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 172, 1–12 (in Eng.).
- [28] Krishna Kumar Selvaraj, Govindaraj Shanmugam, Srimurali Sampath, DG Joakim Larsson, Babu Rajendran Ramaswamy. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2014, 99, 13–20 (in Eng.).
- [29] Jian–Liang Zhao, Guang–Guo Ying, Li Wang, Ji–Feng Yang, Xiao–Bing Yang, Li–Hua Yang, Xu Li. *Science of The Total Environment*, **2009**, 962–974 (in Eng.).
- [30] L. Viglino, K. Aboufadi, M. Pre`vost, S. Sauve. *Talanta*, **2008**, 76, 1088–1096 (in Eng.).
- [31] Marina Gorga, Mira Petrovic, Damià Barceló. *Journal of Chromatography A*, **2013**, 1295, 57–66 (in Eng.).
- [32] B. Huerta, S. Rodriguez–Mozaz, C. Nannou, L. Nakis, A. Ruhí, V. Acuña, S. Sabater, D. Barcelo. *Science of the Total Environment*, **2016**, 540, 241–249 (in Eng.).

СУ ҮЛГІЛЕРІНЕН ЭНДОКРИНДІ ДЕСТРУКТОРЛАРДЫ АНЫҚТАУҒА АРНАЛҒАН ҚАТТЫ ФАЗАЛЫ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ӘДІСІН ДАЯРЛАУ

Е. Т. Нуржанова, Д. Оңласынқызы, М. Б. Абилев, М. Б. Алимжанова

Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: эндокринді деструкторлар, су үлгілері, қатты фазалы микроэкстракция, газды хроматография, масс-спектрометрия.

Аннотация. Берілген мақала су нысандарынан эндокринді деструкторларды қатты фазалы микроэкстракциямен газды хромато-масс-спектрометрияның үйлесімділігі нәтижесінде анықтау әдісін даярлауға арналған. Эндокринді деструкторлар тірі ағзалардың эндокринді жүйесінің жұмысына кері әсерін тигізетін органикалық қосылыстар болып саналады. Этинилэстрадиол, эстрадиол, местеролон секілді эндокринді деструкторлар айрықша қауіп-қатер тудырады. Осы заттарды анықтауға қолданылатын әдістер хроматографиялық талдаудың үлгіні дайындаудың заманауи әдістерімен (ҚФЭ, ҚФМЭ және т.б.) үйлесімділігіне негізделген.

Берілген мақалада табиғи және ауыз суында местеролон, эстрадиол және норгестрелді анықтауға арналған қатты фазалы микроэкстракция әдісінің оңтайлы параметрлерін таңдау бойынша нәтижелер көрсетілген. Зерттеуді стероидтық гормондардың қоспасымен ластанған табиғи және ауыз суының модельді үлгілерінде жүргізді. Зерттеу нәтижесінде ҚФМЭ-нің оңтайлы параметрлері анықталды: экстракция уақыты – 20 мин, экстракция температурасы – 95°C, NaCl массасы – 1 г, инжектор температурасы – 250°C.

Зерттеулер оңтайландырылған әдістің су нысандарының барлық түрлерінде местеролон гормонын және басқа гормон түрлерін анықтауына мүмкіндік беретінін көрсетті.

Поступила 14.03.2016г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 08.04.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
9,7 п.л. Тираж 300. Заказ 2.