

УДК 543.544.3+54.056]:547.571
DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).3)

Анастасія МОСЕНДЗ, асп.
ORCID ID: 0009-0003-9135-3011
e-mail: anastasiiamosendz@knu.ua
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Марина ЗУЙ, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0001-5597-8418
e-mail: maryzuy@knu.ua
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ПОРІВНЯННЯ ДЕРИВАТИЗАЦІЇ І ТВЕРДОФАЗНОЇ МІКРОЕКСТРАКЦІЇ РЯДУ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ І ДІАЛЬДЕГІДІВ ДЛЯ ГХ/ПІД ВИЗНАЧЕННЯ У ВОДНИХ ЗРАЗКАХ

Вступ. Серед основних переваг хроматографії є можливість розділення й одночасного визначення великої кількості сполук. У випадку аналізу альдегідів, окрім оптимізації хроматографічного розділення та детектування, задля проведення аналізу розробляються методики, що включають пробопідготовку і дериватизацію з вибором оптимальних умов. Серед літературних методик наявні такі, що включають визначення від кількох до 80 і більше карбонільних сполук одночасно, а чутливість методик суттєво відрізняється. Мета роботи – дослідити відмінності в дериватизації з використанням О-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гідроксиламіну і у твердофазній мікроекстракції ряду ароматичних альдегідів і діальдегідів під час газохроматографічного визначення.

Методи. Використано методи твердофазної мікроекстракції та газової хроматографії (з полуменевіо-іонізаційним детектором). Під час вимірювань, для яких було необхідно уникнути можливого впливу умов твердофазної екстракції на результати, було використано рідинну екстракцію гексаном.

Результати. За результатами дослідження доведено, що такі параметри дериватизації як рН і час реакції незначно відрізняються для ароматичних альдегідів і діальдегідів, тоді як вплив іонної сили на твердофазної мікроекстракції може приводити як до підвищення, так і до зменшення аналітичного сигналу залежно від структури (природи) альдегіду та його деривату. Наведені в роботі гістограми та графічні залежності площ піків аналітів від параметрів дериватизації і твердофазної мікроекстракції наочно характеризують вплив різних умов пробопідготовки на аналітичний сигнал альдегідів і, відповідно, на чутливість визначення.

Висновки. У роботі досліджено вплив параметрів дериватизації та твердофазної мікроекстракції альдегідів різної природи, а саме ароматичних і діальдегідів, на визначення з використанням газової хроматографії з полуменевіо іонізаційним детектором. Встановлено, що оптимальна температура за твердофазної мікроекстракції для більшості альдегідів становить 80 °С, для 2-фуральдегіду аналітичний сигнал знижується на 30 % від максимального при підвищенні температури від 50 до 80 °С, а перехід від 1 до 10 % вмісту хлориду натрію у водному розчині знижує аналітичний сигнал на 40 % для діальдегідів. Ураховуючи вищезазначене, під час хроматографічного визначення суміші досліджуваних альдегідів спостерігається суттєва втрата у чутливості для деяких альдегідів. Тому у процесі визначення аналітів необхідно диференціювати умови дериватизації і твердофазної мікроекстракції ароматичних альдегідів і діальдегідів, а пробопідготовка зразків, що містять 2-фуральдегід має проводитися індивідуально за інших умов.

Ключові слова: твердофазна мікроекстракція, пробопідготовка, газова хроматографія, дериватизація, сорбція, мікроекстракція.

Вступ

Альдегіди належать до сполук, які проявляють високу реакційну здатність, окиснюються киснем повітря й переважно є леткими сполуками з низькими температурами кипіння. Незважаючи на таку нестійкість і легкість переходу в інші сполуки, альдегіди досить поширені в довкіллі й об'єктах що нас оточують, від повітря до біологічних зразків. Така їхня поширеність обумовлена тим, що альдегіди є проміжною ланкою в багатьох реакціях, а їх джерела можуть бути як техногенного, так і природного походження. Прикладами альдегідів природного походження є альдегіди, що зумовлюють запахи деяких продуктів чи є похідними запахних речовин: бензальдегід у складі олій мигдалю, похідні бензальдегіду в паприці, коричний альдегід у кориці. Ті ж продукти можуть містити альдегіди вже внаслідок їхньої спеціальної обробки: 2-фуральдегід формується під час обсмаження кави внаслідок нагрівання полісахаридів (у кількостях 55–255 мг/кг), крім того 2-фуральдегід може слугувати смаковою добавкою до м'ясних продуктів (O'Brien et al., 2005), а у процесі смаження олії може утворюватися акролеїн.

Особливим джерелом утворення альдегідів є дезінфекція питних і стічних вод із використанням хлоровмісних окисників, озонування. Це важливо враховувати під час оцінювання якості питної води, а також продуктів харчування, які потребують водної обробки. Відомі дослідження (Lee, & Huang, 2019), мета яких – оцінити, які

засоби обробки утворюють найменшу кількість таких побічних продуктів у листях салату та промивних водах. Глутаровий альдегід та орто-фталевий альдегід використовуються в медицині як реагенти для високоефективної та швидкої дезінфекції і стерилізації приладів і матеріалів непридатних для нагрівання (Wang et al., 2021). Контроль за вмістом альдегідів у робочих зонах – важлива умова безпечної праці робітників, для чого успішно розробляються методики проведення аналізу. Ці методики цікаві тим, що вони є вузьконаправленими, наприклад, розроблені так, щоб достовірно кількісно визначати лише орто-фталевий альдегід на робочих поверхнях за певних чітко визначених умов (Rogers et al., 2023).

У деяких випадках для утворення альдегідів зі спиртів достатньо впливу кисню повітря. Зокрема в бензильовому спирті, що використовується як розчинник для ін'єкцій, Американською та Європейською фармакопеями встановлено граничний вміст для бензальдегіду 0.05 % (Zhang et al., 2015).

Присутність альдегідів у повітрі також є наслідком антропогенного впливу. Слідові кількості таких сполук утворюються під час фотохімічного окиснення вуглеводнів, дещо більші – у процесі згорання деревини, палива, сміття чи навіть тютюну. У повітрі приміщень можливе накопичення альдегідів, здебільшого формальдегіду, ацетальдегіду та гліоксалу, які випаровуються з матеріалів меблів і фарбованих металевих, полімерних і дерев'яних поверхонь.

© Мосендз Анастасія, Зуй Марина, 2024

Вплив карбонільних сполук на організм переважно негативний, але ефекти на організм залежать безпосередньо від конкретної сполуки. Так, доволі поширені у використанні, саліциловий альдегід і ванілін здатні викликати дерматити й алергічні прояви, тоді як акролеїн є мутагеном, що може бути причиною ракових захворювань, некрозу нирок і легень (O'Brien et al., 2005). Виходячи з цього необхідним є ідентифікація й кількісне визначення альдегідів у питних водах, повітрі робочих і житлових приміщень, і в певних продуктах харчування.

В організм людини альдегіди не лише потрапляють із довкілля, а й перебувають унаслідок їхнього утворення у процесі метаболізму. Визначення цих сполук необхідне для виявлення хвороби чи під час відстеження перебігу лікування. Такий аналіз у процесі діагностики передбачає проведення визначення аналітів присутніх на рівні домішок у обмежених за об'ємом багатокомпонентних пробах, що є непростою завданням для дослідників. Карбонільні сполуки можуть бути присутні в біологічних рідинах на рівні мкмоль/л і нижче, наприклад у сечі рівень гліоксалу може складати близько 41 мкмоль/л, а метилгліоксалу 1,5 мкмоль/л, діацетилю 1,2 мкмоль/л;

у крові гліоксалу 0,21 мкмоль/л і метилгліоксалу 0,08 мкмоль/л. Їхній вміст підвищується в пацієнтів з діабетом і захворюваннями нирок, через процеси глікування та ліпоокиснення (O'Brien et al., 2005).

Особливо доцільним є визначення одного з кінцевих продуктів ліпідного перокиснення – малондіальдегіду (МДА), що вказує на окисний стрес. Водночас його визначення під час досліджень проводять для тканин організму, плазми крові, сечі (Tsikas, 2017; Weitner et al., 2016).

Така поширеність альдегідів у об'єктах і діапазон завдань, які потребують їхнього визначення зумовила появу різноманітних методик визначення. Серед них доволі актуальним залишаються методи з використанням хроматографії, а для підготовки зразків використовують метод твердофазної мікроекстракції (ТФМЕ). Це метод має безумовні переваги: зручність, зменшення чи уникнення використання розчинників, можливість автоматизації. У літературі наявні (табл. 1) методики визначення для різних матриць, повітря, води, харчових продуктів, сечі, крові. Водночас у багатьох випадках оптимізація параметрів проводилась для широкого ряду сполук, які об'єднують наявність однієї чи більше альдегідних груп.

Таблиця 1

Методики визначення альдегідів із використанням дериватизації за участі ПФБГА, ТФМЕ та ГХ

Метод	Альдегіди	Зразок	Умови	МВ*, мкг/л	Лінійний діапазон, мкг/л	Джерело
ТФМЕ-ГХ/МС	бензальдегід 2-фуральдегід	вино	ПФБГА**; ТФМЕ 50 °C; 40 хв	0,020 0,044	0,41–320 1,44–466	(Zhou, 2011)
ТФМЕ-ГХ/МС	бензальдегід	сеча	ПФБГА; ТФМЕ 52 °C; 51 хв	0,01	–	(Rodigast et al., 2015)
ТФМЕ-ГХ/МС	бензальдегід 2-фуральдегід	пиво	ПФБГА; ТФМЕ 60 °C; 40хв; NaCl 0 %	–	0,26–64 5–1280	(Saison et al., 2009)
ТФМЕ-ГХ/МС	2-фуральдегід	пиво, оцет	ПФБГА 20 хв; pH 4,0; ТФМЕ 80 °C; 20 хв; NaCl 40 %	3,09	23–2787	(Tsai, & Kao, 2012)
ТФМЕ-ГХ/ПІД	бензальдегід 2-фуральдегід	чай, кава	ПФБГА 20 хв; pH 4,0; ТФМЕ 60 °C; 10 хв; NaCl 10 %	12,8 24,9	40–500 80–900	(Mosendz et al., 2021)
ТФМЕ-ГХ/ПІД	гліоксаль, метилгліоксаль, МДА	водні розчини	ПФБГА 20хв; pH 3,5–4,5; ТФМЕ 80 °C; 20хв;	8 16 5	30–300 60–400 20–400	(Mosendz et al., 2024)
ГХ/МС	гліоксаль, метилгліоксаль, МДА та інші	сеча	ПФБГА вортекс; pH 10; 85 °C;	0,015 0,010 0,010	0,05–50 0,03–30 0,03–30	(Serrano et al., 2016)
ТФМЕ-ГХ/МС	44 карбонільні сполуки	сеча	ПФБГА6 хв; ТФМЕ 62 °C; 51 хв;	МКВ*** 0,029– 1,66	–	(Calejo et al., 2016)
ТФМЕ-ГХ/ПІД	гліоксаль, метилгліоксаль	повітря	ПФБГА; ТФМЕ 15 хв;	–	11–222 мкг/м³	(Pacolay et al., 2006)
ТФМЕ-ГХ/МС	гліоксаль, метилгліоксаль	водні розчини	ПФБГА 2 год; pH 4; ТФМЕ 80 °C; 30хв;	–	5,7–150 7,3–100	(Beránek, & Kubátová, 2008)

* МКВ – межа виявлення;

** ПФБГА – О-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гідроксиламін;

*** МКВ – межа кількісного визначення.

Оскільки у хроматографії досить часто розробляють уніфіковані методики для визначення великих груп сполук як одного, так і різних класів, а в реальних зразках можуть бути присутніми одночасно декілька підкласів органічних сполук з однією або декількома карбонільними групами, постає питання про доцільність хроматографічного визначення складних сумішей карбонільних сполук під час збереження достатньої чутливості і правильності результатів аналізу. Як модельна суміш використовувалась суміш ароматичних альдегідів і діальдегідів. Мета роботи – дослідити відмінності в дериватизації із використанням О-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гідроксиламіну (ПФБГА) і у твердофазній мікро-

екстракції ряду ароматичних альдегідів і діальдегідів під час газохроматографічного визначення з полуменево-іонізаційним детектором.

Методи

Для досліджень використовувались такі реактиви: розчини бензальдегіду, метилбензальдегіду, 2,4-метоксибензальдегіду, 2-фуральдегіду в метанолі, розчини малондіальдегіду (одержаного гідролізом тетраетоксипропану чистоти 99,0 %), гліоксалу, метилгліоксалу, декафлуоробіфенілу, бензилгідроксиламіну (БГА), О-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гідроксиламін гідрохлориду чистоти 99,0 % фірми "Sigma Aldrich". Вихідні та концентровані водно-метанольні розчини летких сполук

зберігались за +4 °С. Розбавлені робочі розчини було приготовлено в день проведення досліджень. Для приготування розчинів та екстракції використовували хлорид натрію чистоти 99,0 % і ряд розчинників: гексан, метанол чистоти для газової хроматографії, деіонізована та дистильована вода. Для створення заданого рН було приготовано буферні розчини з використанням дигідрофосфату натрію, гідрофосфату натрію, ацетату натрію, тетраборату натрію, гідроксиду калію, оцтової та хлоридної кислот (кваліфікації "х.ч.").

Твердофазна мікроекстракція проводилась із волокон з кополімеру полідиметилсилоксан-дивінілбензолу (ПДМС/ДВБ) фірми "Supelco". Газова хроматографія проводилась на хроматографі "Agilent Technologies 6890 N" з полумєново-іонізаційним детектором на колонці HP-5 (довжина 30 м, внутрішній діаметр 0,32 мм, товщина нерухомої фази 0,25 мкм).

Дериватизація проводилась за попередньо встановленою процедурою (Mosendz et al., 2021). Для цього у віалі на 10 мл додавали за певним порядком: буферний розчин, розчин хлориду натрію, розчин альдегіду та внутрішнього стандарту, останнім додавали розчин дериватизуючого реагенту ПФБГА. Водночас сумарний об'єм розчину складав 5 мл, і об'єм газової фази у віалі становив 5 мл відповідно. Після витримання часу відведення на дериватизацію, аналіти вилучали або рідинною екстракцією, або за методом ТФМЕ.

Процедуру й оптимальні умови для проведення ТФМЕ для різних класів альдегідів було встановлено в попередніх дослідженнях (Mosendz et al., 2021). Для проведення ТФМЕ з газової фази спершу вміст віалі під час перемішування і термостатування за визначеної температури залишали для врівноваження на 5 хв, після чого для сорбції фایбер з обраною сорбційною фазою опускали в газову фазу, що в цьому дослідженні було ПДМС/ДВБ, на встановлений проміжок часу (1–60 хв). Після цього проводили десорбцію в інжекторі газового хроматографа впродовж 2 хв. Параметри хроматографічного розділення: газ-носії гелій; швидкість потоку газу-носія 1,0 см³/хв; режим без ділення потоку. Температурна програма: 50 °С (1 хв), 50–150 °С (за 10 °С/хв), 150–300 °С (за 20 °С/хв), 300 °С (3 хв); температура випарника

250 °С; температура детектора 300 °С. Під час введення рідких проб – об'єм інжекції 1 мкл.

Величиною для порівняння одержаних результатів було обрано $S/S_{\max}$ – відносна величина площі хроматографічного піку (відносно до максимальної одержаної площі піку для конкретного альдегіду під час поточного дослідження), щоб уникнути впливу різниці чутливості полумєново-іонізаційного детектора до різних сполук.

Результати

Було досліджено умови дериватизації ряду ароматичних альдегідів: бензальдегіду, метилбензальдегіду, 2,4-метоксибензальдегіду, 2-фуральдегіду й діальдегідів: гліоксалу, метилгліоксалу та малонового діальдегіду. Дериватизацію проводили за різних рН і за різної тривалості реакції з подальшою рідинною екстракцією гексаном і ГХ/ПІД визначенням, як було описано вище. Порівняння впливу параметрів під час проходження реакції дериватизації зображено на рис. 1, рис. 2 і рис. 3. Можна зазначити, що для всіх досліджуваних аналітів найбільш повне проходження реакції відбувається за рН 4 за 10–20 хв. Дериватизація альдегідів за допомогою ПФБГА проходить достатньо повно й за рН 5, а за рН 3 і в нейтральному середовищі дериватизація відбувається неповністю. Зниження аналітичного сигналу при рН 7–8 може обумовлюватись низькою концентрацією протонів, необхідних для реакції дериватизації з ПФБГА. У кислому середовищі пришвидшується окиснення альдегідів до карбонових кислот, що унеможливорює утворення дериватів (Zhang et al, 2017).

Дослідили вплив рН на дериватизацію гліоксалу та метилгліоксалу за допомогою ПФБГА й іншого дериватизуючого агента – БГА. За отриманими результатами (рис. 2) бачимо, що максимальний аналітичний сигнал спостерігається за рН 3–4 для ПФБГА і за рН 4–5 для БГА. Різниця в інтервалі рН для двох дериватизуючих реагентів обумовлена відмінністю у структурі та відповідних властивостях сполук: припускаємо, що ПФБГА-деривати стійкіші в кислому середовищі, ніж БГА-деривати. Оскільки ПФБГА-деривати є більш леткими порівняно з БГА-похідними й мають значно вищі аналітичні сигнали, подальше дослідження проводили лише з використанням ПФБГА.

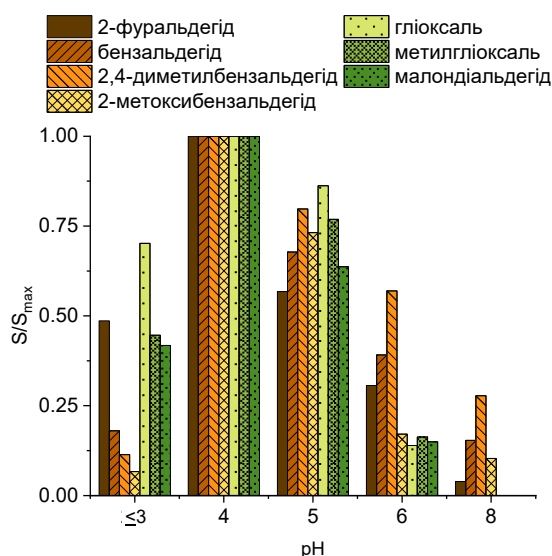


Рис. 1. Відносна величина площі піку за різного рН розчину під час дериватизації за участі ПФБГА. Деривати альдегідів для ГХ/ПІД визначення екстрагували 2 мл гексану. С (ароматичних альдегідів) 0,25 ммоль/л, С (діальдегідів) 0,3 ммоль/л, дериватизація 30 хв

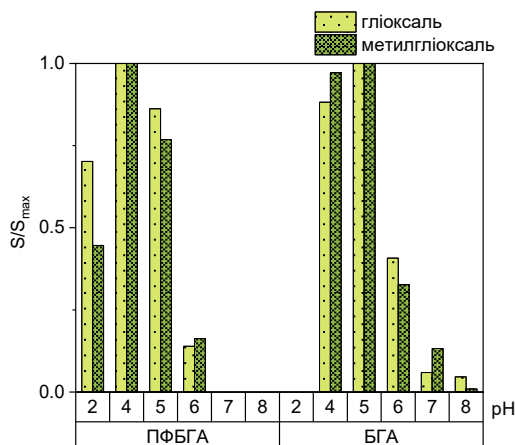


Рис. 2. Відносна величина площі піку на хроматограмі за різного pH розчину при дериватизації за участі ПФБГА та БГА. Деривати альдегідів для ГХ/ПІД визначення екстрагували 2 мл гексану. С (ПФБГА) 3,0 ммоль/л, С (БГА) 3,0 ммоль/л, дериватизація 30 хв

Була отримана залежність від часу проходження реакції дериватизації (рис. 3). Зазвичай реакцію проводять від декількох хвилин до 24 год. З нашими дослідженнями для визначуваних сполук реакція повністю відбувається за 15–20 хв. Причинами різниці в часі проходження реакції можуть бути стеричні ускладнення за взаємної орієнтації досить великої молекули дериватизуючого

реагенту ПФБГА з різними за величиною молекулами альдегідів, а також суттєво нижча реакційна здатність кето-групи. Можна відзначити зменшення сигналу (близько 30 %) для малондіальдегіду та гліоксалу зі зростанням часу проведення дериватизації до 30 хв. Тому проведення дериватизації більше 20 хв небажано, для уникнення втрати на етапі пробопідготовки.

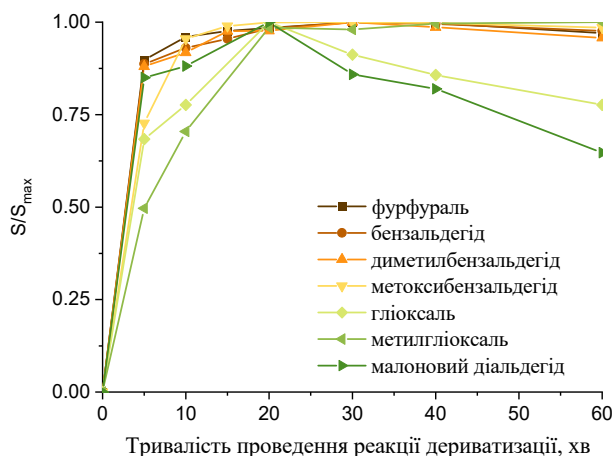


Рис. 3. Залежності нормованої величини площі хроматографічного піку від тривалості дериватизації за участі ПФБГА для ароматичних альдегідів і діальдегідів. Деривати альдегідів для ГХ/ПІД визначення екстрагували 2 мл гексану. С (ароматичних альдегідів) 0,5 ммоль/л, С (діальдегідів) 0,01 ммоль/л

ТФМЕ альдегідів проводили з газової фази після перетворення аналітів у ПФБГА-похідні у водному розчині. Спочатку досліджували вплив температури і тривалості сорбції на повноту вилучення альдегідів з розчину на покриття фایбера. За даними рис. 4, для переважної більшості альдегідів максимальне вилучення спостерігалось за найвищої досліджуваної температури 80 °С. Подальше підвищення температури наближало систему до температури кипіння розчинника – води, і може провокувати надмірний вміст води в газовій фазі й конденсацію крапель води на поверхні волокна. З-поміж цих результатів виділяється характер залежності від температури для 2-фуральдегіду, який має максимум сигналу за 50 °С і на 30 % менше сигнал за 80 °С. Можна припустити, що це пов'язано з термодесорбцією ПФБГА-похідного 2-фуральдегіду внаслідок високої леткості.

Для методу ТФМЕ далеко не завжди досягається сорбційна рівновага, і в таких випадках пробопідготовку проводять у визначених умовах, чітко дотримуючись

встановленого часу сорбції для повторюваних результатів. Так і наші дослідження показали (рис. 5), що й у випадку ароматичних альдегідів і для досліджуваних діальдегідів поступовий вихід на стабільний сигнал спостерігається лише за годину сорбції. Близько 50 % від можливого максимального вилучення (можливої площі хроматографічного піку) досягається через 15–30 хв, що дозволяє обрати 30 хв для досягнення достатньої чутливості за менших витрат часу, а отже менших затрат на проведення аналізу.

Під час проведення ТФМЕ з газової фази, усі параметри які впливають на рівновагу між кількістю речовини в розчині та в газовій фазі значно змінюють величину сигналу. Найбільш помітний ефект дає температура, тому важливо контролювати й підтримувати сталу температуру системи. Підвищення температури приводить до підвищення частки летких сполук, зокрема альдегідів (їхніх дериватів), у газовій фазі, а отже й до підвищення вилучення під час сорбції та збільшення сигналу. Це

підтверджується експериментально, для всіх досліджуваних альдегідів окрім 2-фуральдегіду. Можна припустити, що для найбільш летких сполук, яким є 2-фуральдегід, має

місце термодесорбція чи характерна менша спорідненість 2-фуральдегіду до ПДМС-ДВБ поверхні порівняно з іншими дериватами.

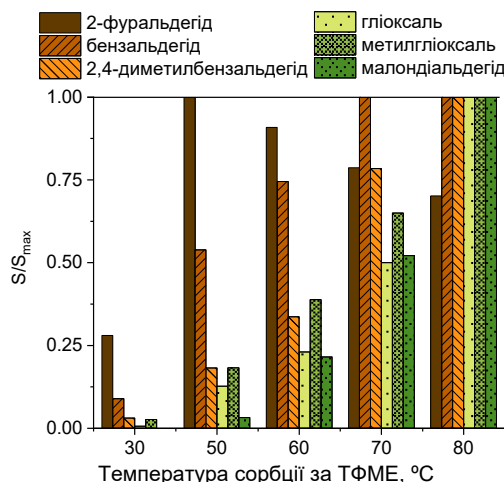


Рис. 4. Відносна величина площі піку на хроматограмі за температури системи від 30 °C до 80 °C під час сорбції за ТФМЕ з газової фази альдегідів після дериватизації з ПФБГА. С (ароматичних альдегідів) 50 мкмоль/л, С (діальдегідів) 1 мкмоль/л, дериватизація 20 хв, сорбція 30 хв

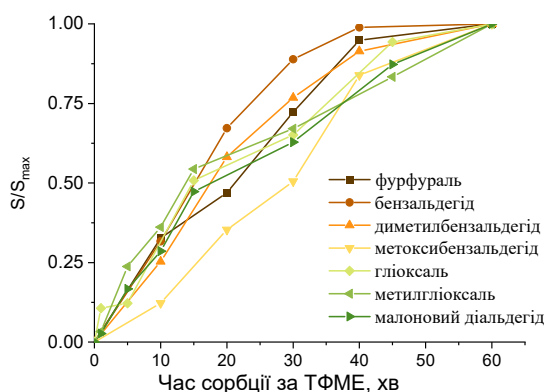


Рис. 5. Залежності нормованих величин площ хроматографічних піків від часу сорбції після ПФБГА дериватизації і ТФМЕ. С (ароматичних альдегідів) 5 мкмоль/л, С (діальдегідів) 1 мкмоль/л, дериватизація 20 хв

Додавання надлишку солей до проб застосовують, щоб створити йонну силу розчину й уникнути можливої відмінності між розчинами зразків і модельними та калібрувальними розчинами. До того ж під час екстракції, як рідинний, так і за ТФМЕ, додавання висолювачів дозволяє вплинути на екстракційну рівновагу, у більшості випадків збільшуючи ступінь екстракції. Було виявлено відмінності під час варіації кількості доданого висолювача (розчину хлориду натрію) до розчину за ТФМЕ альдегідів, що представлено на рис. 6. За додавання хлориду натрію площа піку сигналу дериватів зростає, порівняно з ТФМЕ без висолювача, але для представників ароматичних альдегідів максимальний сигнал досягається за найбільшого (у зв'язку з обмеженнями розчинності й уникненням утворення небажаного осаду) вмісті хлориду натрію – 10 %. За високого вмісту хлориду натрію – 10 % спостерігається зменшення сигналу дериватів малондальдегіду, гліоксалу та метилгліоксалу приблизно на 40 %, а за 1 % вмісту хлориду натрію навпаки, зменшується сигнал від дериватів 2-фуральдегіду (на 40 %), бензальдегіду (на 25 %), 2,4-диметилбензальдегіду (на 10 %) і 2-метоксибензальдегіду (на 50 %). Спроби "усереднити" оптимальні умови й обрати проміжне значення вмісту хлориду натрію

призводять до втрат від 10 до 30 % величини сигналу залежно від аналіту.

Дискусія і висновки

Отже, показано, що оптимальні параметри дериватизації за допомогою ПФБГА і БГА ряду ароматичних альдегідів і діальдегідів є достатньо близькими – рН водного розчину становить 4–5 і час реакції перетворення аналітів у деривати – до 20 хв. Під час проведення ТФМЕ з газової фази певні оптимальні параметри сорбції ароматичних альдегідів і діальдегідів, а саме температура, час також становлять досить близькі величини. Водночас є суттєва різниця у впливі висолювача хлориду натрію на ТФМЕ ароматичних альдегідів і діальдегідів із водних розчинів. За отриманими даними, високий вміст хлориду натрію підвищує аналітичний сигнал ароматичних альдегідів, однак суттєво зменшує сигнал діальдегідів під час концентрації висолювача вище за 1 %. Можна припустити, що додавання висолювача значно впливає на розчинність ароматичних альдегідів і полегшує їхній перехід у газову фазу. Для більш полярних ПФБГА-дериватів діальдегідів підвищений вміст висолювача NaCl не збільшує, а зменшує аналітичний сигнал, що може пояснюватись утворенням нерозчинних дериватів або утворенням певних асоціатів дериватів діальдегідів із висолювачем.

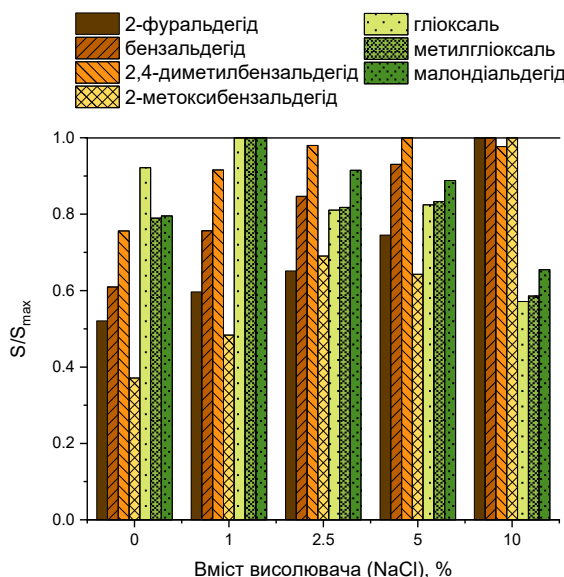


Рис. 6. Залежність відносної площі хроматографічного піку від вмісту хлориду натрію за ПФБГА-derivatизації і ТФМЕ альдегідів із водних розчинів. С (альдегідів) 1 мкмоль/л, derivatизація 20 хв, сорбція 30 хв

Визначення альдегідів під час використання внутрішнього стандарту чи побудови калібрувального графіка за чіткого витримування однакових умов ТФМЕ (зовнішній стандарт) можуть давати правильний, відтворюваний результат у широкому діапазоні "оптимальних" параметрів, однак чутливість такого вилучення відрізнятиметься. Оскільки бажано досягнути мінімального часу витраченого на аналіз проби, зрозумілим і необхідним є визначення кількох компонентів одночасно. Недоцільним є розробка "універсальних" методик для широкого ряду сполук, для яких не характерна одночасна присутність в однакових типах проб. Ураховуючи вищезазначене, допустимі втрати чутливості під час розробки методу пробопідготовки для сполук присутніх у зразку одночасно. Однак вибір однієї сполуки як аналіту дозволяє за необхідності одержати методику з вищою чутливістю на більш доступному обладнанні.

Отже, для підвищення чутливості ГХ визначення ароматичних альдегідів і діальдегідів бажано визначати їх за диференційованих умов ТФМЕ з урахуванням властивостей утворених ПФБГА-derivatів. Також для підвищення правильності отриманих результатів під час ГХ/ПІД визначення аналітів доцільним є використання внутрішнього або зовнішнього стандарту з використанням оптимальних параметрів derivatизації і ТФМЕ.

Внесок авторів: Анастасія Мосендз – формальний аналіз, валідація даних, написання – оригінальна чернетка; Марина Зуй – концептуалізація, написання – перегляд і редагування.

Список використаних джерел

- Beránek, J., & Kubátová, A. (2008). Evaluation of solid-phase microextraction methods for determination of trace concentration aldehydes in aqueous solution. *Journal of Chromatography A*, 1209(1–2), 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.09.013>
- Calejo, I., Moreira, N., Araújo, A. M., Carvalho, M., De Lourdes Bastos, M., & De Pinho, P. G. (2016). Optimisation and validation of a HS-SPME-GC-IT/MS method for analysis of carbonyl volatile compounds as biomarkers in human urine: Application in a pilot study to discriminate individuals with smoking habits. *Talanta*, 148, 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.070>
- Lee, W., & Huang, C. (2019). Formation of disinfection byproducts in wash water and lettuce by washing with sodium hypochlorite and peracetic acid sanitizers. *Food Chemistry*, 100003. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2018.100003>
- Mosendz, A., Levchyk, V., & Zui, M. (2021). The preconcentration of aromatic aldehydes on polydimethylsiloxane-divinylbenzene fiber. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 719(1), 71–83. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1862462>
- Mosendz, A., Levchyk, V., & Zui, M. (2024). Derivatization, solid-phase microextraction and gas chromatography for determination of dialdehydes–

biomarkers of oxidative stress. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 1–14. <https://doi.org/10.1080/02772248.2024.2368109>

O'Brien, P. J., Siraki, A. G., & Shangari, N. (2005). Aldehyde sources, metabolism, molecular toxicity mechanisms, and possible effects on human health. *Critical Reviews in Toxicology*, 35(7), 609–662. <https://doi.org/10.1080/10408440591002183>

Pacolay, B. D., Ham, J. E., & Wells, J. R. (2006). Use of solid-phase microextraction to detect and quantify gas-phase dicarbonyls in indoor environments. *Journal of Chromatography A*, 1131(1–2), 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.08.069>

Rodigast, M., Mutzel, A., Iinuma, Y., Haferkorn, S., & Herrmann, H. (2015). Characterisation and optimisation of a sample preparation method for the detection and quantification of atmospherically relevant carbonyl compounds in aqueous medium. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(6), 2409–2416. <https://doi.org/10.5194/amt-8-2409-2015>

Rogers, C. A., Gaskin, S. E., Thredgold, L. D., & Pukala, T. L. (2023). An approach to quantify ortho-phthalaldehyde contamination on work surfaces. *Annals of Work Exposures and Health*, 67(7), 886–894. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxad039>

Saison, D., De Schutter, D. P., Delvaux, F., & Delvaux, F. R. (2009). Determination of carbonyl compounds in beer by derivatisation and headspace solid-phase microextraction in combination with gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(26), 5061–5068. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.04.077>

Serrano, M., Gallego, M., & Silva, M. (2016). Analysis of endogenous aldehydes in human urine by static headspace gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1437, 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.056>

Tsai, S., & Kao, K. (2012). Determination of furfural in beers, vinegars and infant formulas by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92(1), 76–84. <https://doi.org/10.1080/03067319.2010.496050>

Tsikak, D. (2017). Assessment of lipid peroxidation by measuring malondialdehyde (MDA) and relatives in biological samples: Analytical and biological challenges. *Analytical Biochemistry*, 524, 13–30. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2016.10.021>

Wang, Y., Wu, Q., Muskhelishvili, L., Davis, K., Wynne, R., Tripathi, P., Bryant, M. S., Rua, D., & Cao, X. (2021). Toxicity of Ortho-phthalaldehyde Aerosols in a Human in Vitro Airway Tissue Model. *Chemical Research in Toxicology*, 34(3), 754–766. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.0c00379>

Weitner, T., Ilić, S., Jablan, J., Gabričević, M., & Domijan, A.-M. (2016). Spectrophotometric Determination of Malondialdehyde in Urine Suitable for Epidemiological Studies. *Croatica Chemica Acta*, 89(1), 133–139. <https://doi.org/10.5562/cca2902>

Zhang, H., Chen, D., Ma, H., & Cheng, P. (2015). Real-Time detection of traces of benzaldehyde in benzyl alcohol as a solvent by a flexible lanthanide microporous Metal–Organic framework. *Chemistry*, 21(44), 15854–15859. <https://doi.org/10.1002/chem.201502033>

Zhang, Y., Cheng, Y., Cai, H., He, S., Shan, Q., Zhao, H., Chen, Y., & Wang, B. (2017). Catalyst-free aerobic oxidation of aldehydes into acids in water under mild conditions. *Green Chemistry*, 19(23), 5708–5713. <https://doi.org/10.1039/c7gc02983g>

Zhou, Q. (2011). *Development of New Analytical Methods for Aroma Analysis and Investigation of Impact of Native Yeasts on Wine Aroma*. [Doctoral dissertation, Oregon State University]. <http://ir.library.oregonstate.edu/xmlui/handle/1957/61619>

References

- Beránek, J., & Kubátová, A. (2008). Evaluation of solid-phase microextraction methods for determination of trace concentration aldehydes in aqueous solution. *Journal of Chromatography A*, 1209(1–2), 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.09.013>
- Calejo, I., Moreira, N., Araújo, A. M., Carvalho, M., De Lourdes Bastos, M., & De Pinho, P. G. (2016). Optimisation and validation of a HS-SPME-GC-IT/MS method for analysis of carbonyl volatile compounds as biomarkers in human urine: Application in a pilot study to discriminate individuals with smoking habits. *Talanta*, 148, 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.070>
- Lee, W., & Huang, C. (2019). Formation of disinfection byproducts in wash water and lettuce by washing with sodium hypochlorite and peracetic acid sanitizers. *Food Chemistry*, X, 1, 100003. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2018.100003>
- Mosendz, A., Levchik, V., & Zui, M. (2021). The preconcentration of aromatic aldehydes on polydimethylsiloxane-divinylbenzene fiber. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 719(1), 71–83. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1862462>
- Mosendz, A., Levchik, V., & Zui, M. (2024). Derivatization, solid-phase microextraction and gas chromatography for determination of dialdehydes—biomarkers of oxidative stress. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 1–14. <https://doi.org/10.1080/02772248.2024.2368109>
- O'Brien, P. J., Siraki, A. G., & Shangari, N. (2005). Aldehyde sources, metabolism, molecular toxicity mechanisms, and possible effects on human health. *Critical Reviews in Toxicology*, 35(7), 609–662. <https://doi.org/10.1080/10408440591002183>
- Pacolay, B. D., Ham, J. E., & Wells, J. R. (2006). Use of solid-phase microextraction to detect and quantify gas-phase dicarbonyls in indoor environments. *Journal of Chromatography A*, 1131(1–2), 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.08.069>
- Rodigast, M., Mutzel, A., Iinuma, Y., Haferkorn, S., & Herrmann, H. (2015). Characterisation and optimisation of a sample preparation method for the detection and quantification of atmospherically relevant carbonyl compounds in aqueous medium. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(6), 2409–2416. <https://doi.org/10.5194/amt-8-2409-2015>
- Rogers, C. A., Gaskin, S. E., Thredgold, L. D., & Pukala, T. L. (2023). An approach to quantify ortho-phthalaldehyde contamination on work surfaces. *Annals of Work Exposures and Health*, 67(7), 886–894. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxad039>
- Saison, D., De Schutter, D. P., Delvaux, F., & Delvaux, F. R. (2009). Determination of carbonyl compounds in beer by derivatisation and headspace solid-phase microextraction in combination with gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(26), 5061–5068. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.04.077>
- Serrano, M., Gallego, M., & Silva, M. (2016). Analysis of endogenous aldehydes in human urine by static headspace gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1437, 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.056>
- Tsai, S., & Kao, K. (2012). Determination of furfural in beers, vinegars and infant formulas by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92(1), 76–84. <https://doi.org/10.1080/03067319.2010.496050>
- Tsikas, D. (2017). Assessment of lipid peroxidation by measuring malondialdehyde (MDA) and relatives in biological samples: Analytical and biological challenges. *Analytical Biochemistry*, 524, 13–30. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2016.10.021>
- Wang, Y., Wu, Q., Muskhelishvili, L., Davis, K., Wynne, R., Tripathi, P., Bryant, M. S., Rua, D., & Cao, X. (2021). Toxicity of Ortho-phthalaldehyde Aerosols in a Human in Vitro Airway Tissue Model. *Chemical Research in Toxicology*, 34(3), 754–766. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.0c00379>
- Weitner, T., Inić, S., Jablan, J., Gabričević, M., & Domijan, A.-M. (2016). Spectrophotometric Determination of Malondialdehyde in Urine Suitable for Epidemiological Studies. *Croatica Chemica Acta*, 89(1), 133–139. <https://doi.org/10.5562/cca2902>
- Zhang, H., Chen, D., Ma, H., & Cheng, P. (2015). Real-Time detection of traces of benzaldehyde in benzyl alcohol as a solvent by a flexible lanthanide microporous Metal–Organic framework. *Chemistry*, 21(44), 15854–15859. <https://doi.org/10.1002/chem.201502033>
- Zhang, Y., Cheng, Y., Cai, H., He, S., Shan, Q., Zhao, H., Chen, Y., & Wang, B. (2017). Catalyst-free aerobic oxidation of aldehydes into acids in water under mild conditions. *Green Chemistry*, 19(23), 5708–5713. <https://doi.org/10.1039/c7gc02983g>
- Zhou, Q. (2011). *Development of New Analytical Methods for Aroma Analysis and Investigation of Impact of Native Yeasts on Wine Aroma*. [Doctoral dissertation, Oregon State University]. <http://ir.library.oregonstate.edu/xmlui/handle/1957/61619>

Отримано редакцією журналу / Received: 20.03.24
Прорецензовано / Revised: 27.03.24
Схвалено до друку / Accepted: 03.04.24

Anastasiia MOSENDZ, PhD Student
ORCID ID: 0009-0003-9135-3011
e-mail: anastasiamosendz@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Maryna ZUI, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0001-5597-8418
e-mail: maryzuy@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

COMPARISON OF DERIVATIZATION AND SOLID-PHASE MICROEXTRACTION OF A SET OF AROMATIC ALDEHYDES AND DIALDEHYDES FOR GC/FID DETERMINATION IN AQUEOUS SAMPLES

Background. One of the main advantages of chromatography is the ability to separate and simultaneously determine a large number of compounds. In the case of the analysis of aldehydes, in addition to the optimization of chromatographic separation and detection, methods are designed to include sample preparation and derivatization with the selection of optimal conditions. Among the methods available in the literature, there are some that enable the determination ranging from a few to 80 or more carbonyl compounds simultaneously, with varying sensitivity. The aim of this work was to investigate the differences in derivatization using O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine and in the solid-phase microextraction of a number of aromatic aldehydes and dialdehydes during determination using gas chromatography.

Methods. The methods of solid-phase microextraction and gas chromatography (with a flame ionization detector) were used in this work. For measurements that required avoiding the possible impact of solid-phase extraction conditions on the results, liquid extraction with hexane was used.

Results. The study has shown that derivatization parameters such as pH and reaction time differ slightly for aromatic aldehydes and dialdehydes, while the effect of ionic strength during solid-phase microextraction can lead to both an increase as well as a decrease in the analytical signal depending on the structure (nature) of the aldehyde and its derivative. The histograms and graphical dependences of the peak areas of analytes on the parameters of derivatization and solid-phase microextraction presented in this paper illustrate the effect of different sample preparation conditions on the analytical signal of aldehydes and, therefore, on the sensitivity of the determination.

Conclusions. In this work, the effect of parameters of derivatization and solid-phase microextraction of aldehydes of different nature, aromatic and dialdehydes, on gas chromatography with flame ionization detection determination was investigated. It was found that the optimum temperature for solid-phase microextraction for most aldehydes is 80 °C; for 2-furaldehyde the analytical signal decreases by 30 % from the maximum when the temperature increases from 50 to 80 °C, and the transition from 1 to 10 % sodium chloride content in aqueous solution reduces the analytical signal by 40 % for dialdehydes. Considering the above, a significant loss in sensitivity is observed for some of the aldehydes studied in the determination of a mixture of aldehydes. Therefore, when determining the analytes, it is necessary to differentiate the conditions of derivatization and solid-phase microextraction of aromatic aldehydes and dialdehydes, and sample preparation of samples containing 2-furaldehyde should be carried out individually under different conditions.

Keywords: solid-phase microextraction, sample preparation, gas chromatography, derivatization, sorption, microextraction.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.