

**ОБРАЩЕННО-ФАЗОВАЯ ВЭЖХ: ЗАМЕНА
АЦЕТОНИТРИЛА НА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БОЛЕЕ
ПРИЕМЛЕМЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ ПРИ
СОВМЕСТНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОФЕИНА И
ХЛОРОГЕНОВЫХ КИСЛОТ**

Олейниц Елена Юрьевна

аспирант кафедры общей химии НИУ «БелГУ»

Научный руководитель:

**Профессор кафедры общей химии
д.х.н. Дейнека В.И.**

Зеленая хроматография

Ацетонитрил



ПДК в воздухе рабочей зоны производственных помещений – 10 мг/м^3 , в воде водоемов – $0,7 \text{ мг/л}$

Токсичен, всасывается через неповрежденную кожу, опасен при попадании в глаза

Самовоспламеняется при температуре выше $450 \text{ }^\circ\text{C}$



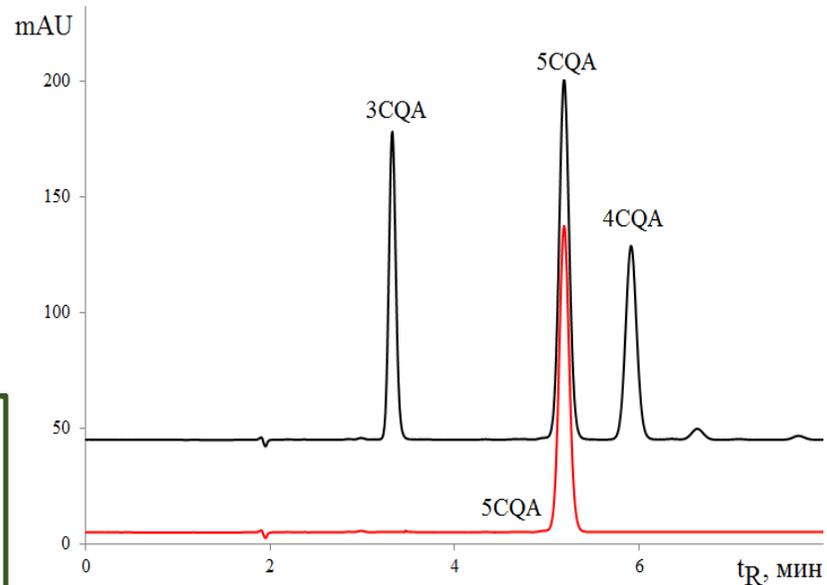
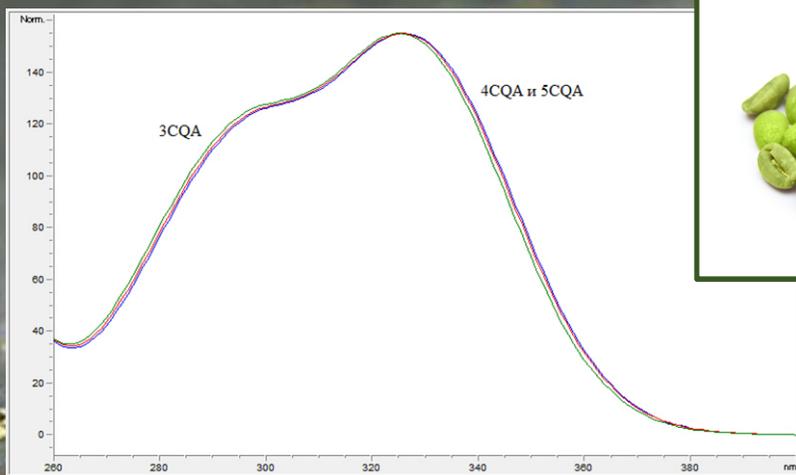
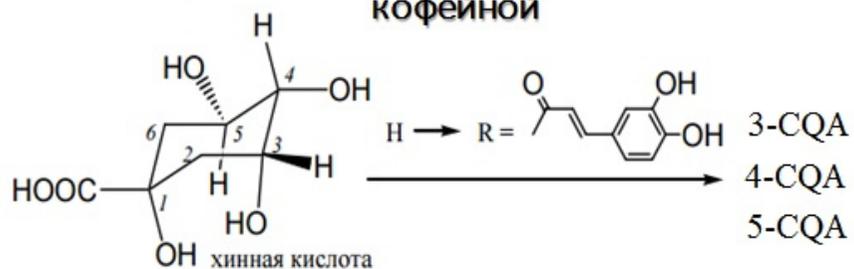
Действует как ферментный яд, блокируя клеточное дыхание, в небольших дозах - вызывает зуд и покраснение кожи, слезоточивость, боль в гортани.

В концентрации 15% или более является прекурсором

Является дорогостоящим растворителем

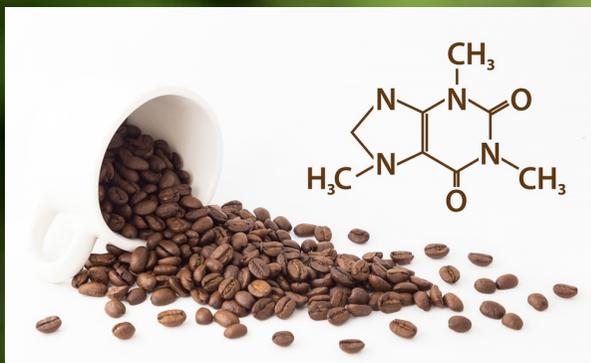
Хлорогеновые кислоты

Схема реакции этерификации хинной кислоты кофейной

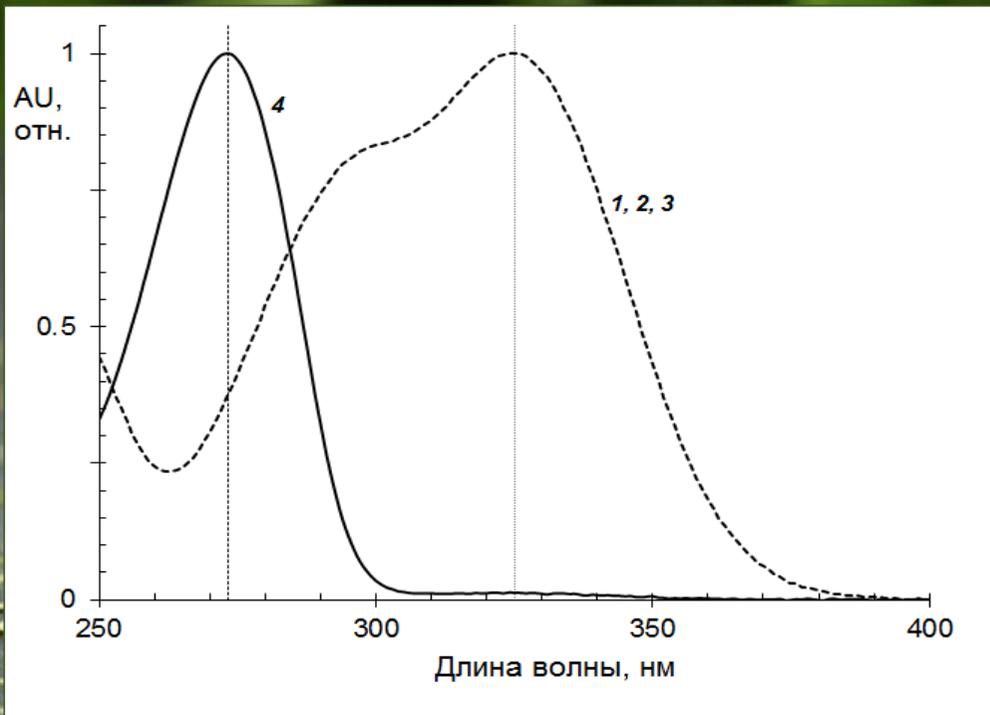


Разделение изомерных хлорогеновых кислот в зеленом кофе и хроматограмма стандартного раствора 5CQA

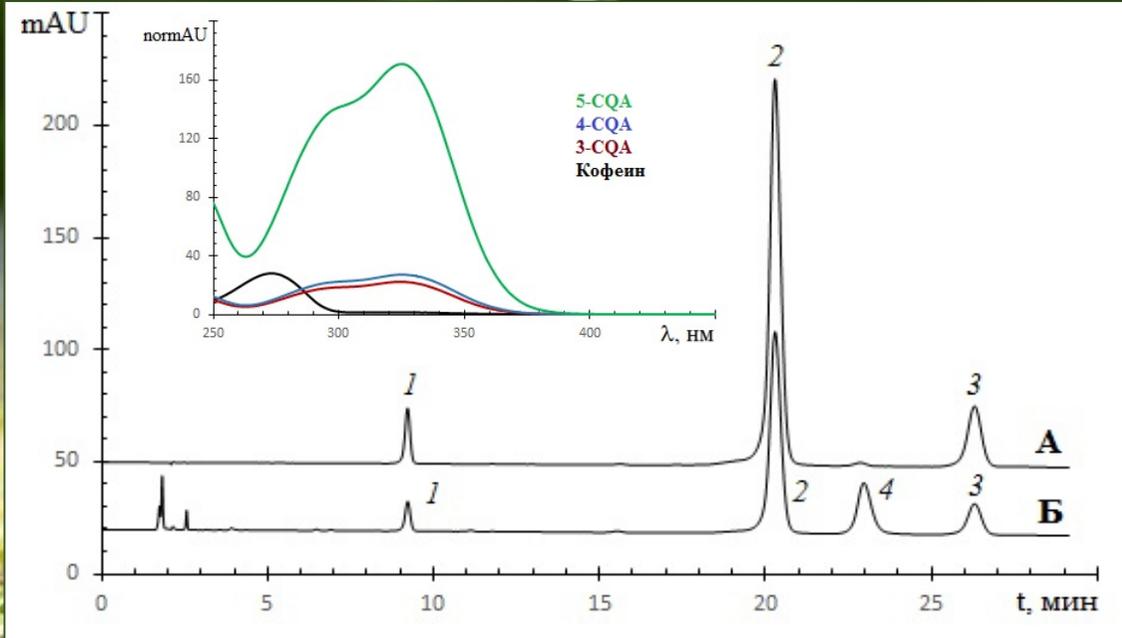
УФ спектры 3-кофеилхинной (3-QCA), 4- кофеилхинной (4-QCA) и 5-кофеилхинной (5-QCA) кислот



Кофеин



Соединения: 1 – 3CQA, 2 – 5CQA, 3 – 4CQA, 4 - кофеин



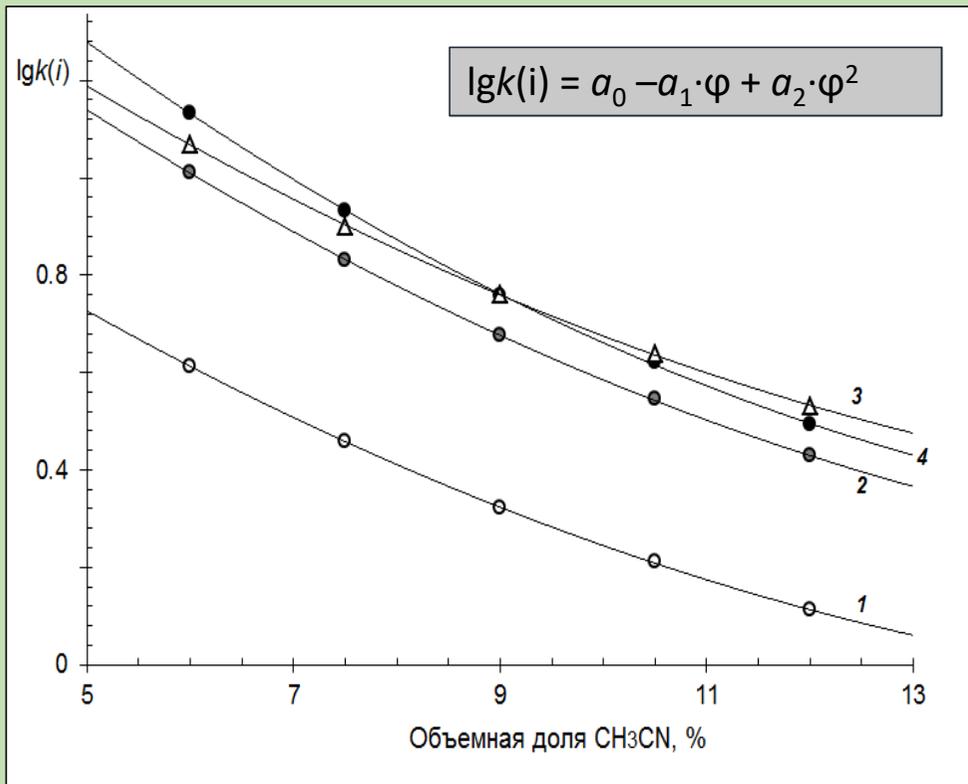
Разделение смеси хлорогеновых кислот и кофеина.
 А – при длине волны 325 нм; Б – 270 нм; Подвижная фаза: 1 об.% HCOOH и 6 об. % CH₃CN в воде

Карты разделения

вариант 1

Уравнение Снейдера:

$$\lg k(i) = a_0 - a_1 \cdot \varphi$$



вариант 2

Уравнение Мураками

$$\lg k(i) = a - n(i) \cdot \lg C(ACN)$$

$$\lg k(rep) = a_{rep} - n_{rep} \cdot \lg C(ACN)$$

$$\lg k(i) = \frac{n(i)}{n(rep)} \lg k(rep) + a_i - \frac{n(i)}{n(rep)} a_{rep}$$

Уравнение относительного удерживания

$$\lg k(i) = a \cdot \lg k(rep) + b$$

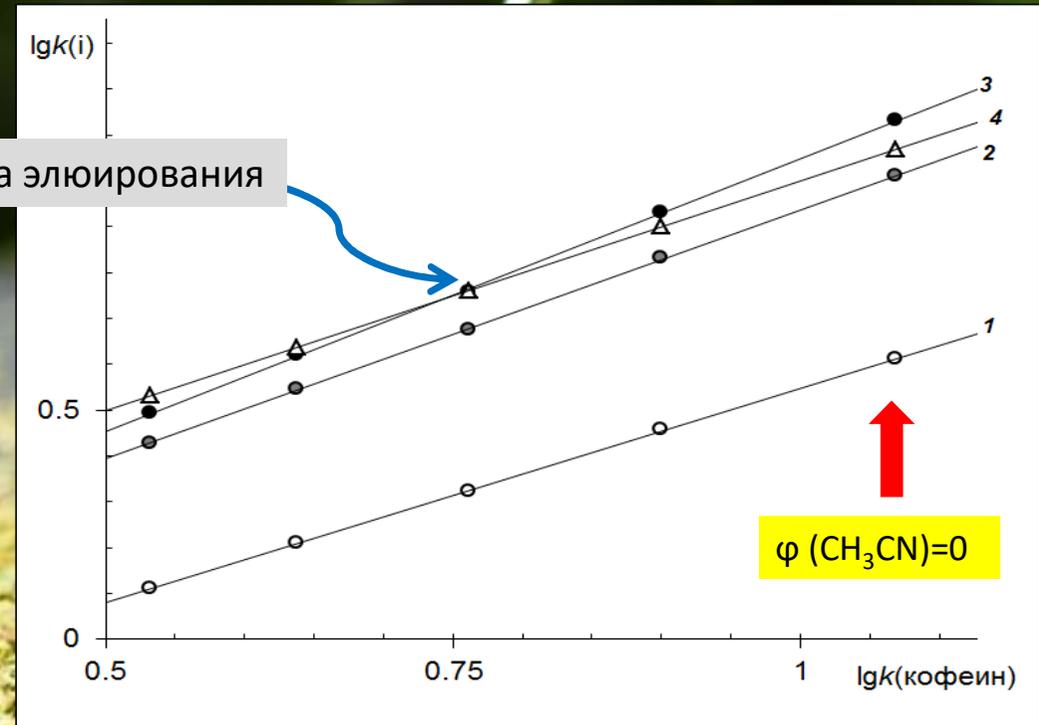
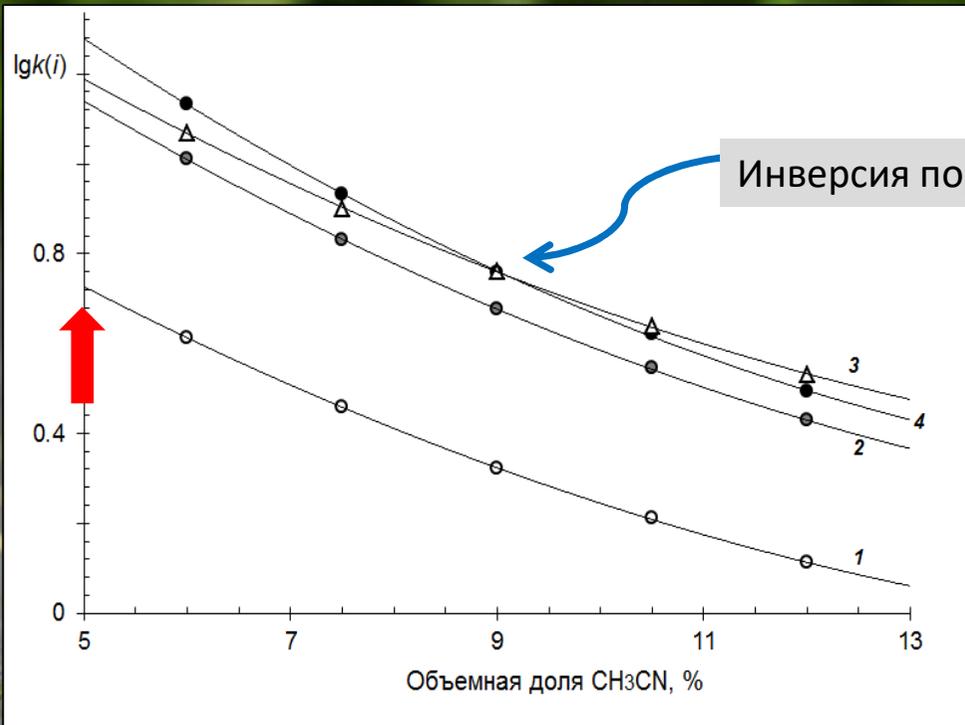
Соединения: 1 – 3CQA, 2 – 5CQA, 3 – 4CQA, 4 - кофеин

Карты разделения

$$\lg k(i) = a_0 - a_1 \cdot \varphi + a_2 \cdot \varphi^2$$

Соединения: 1 – 3CQA, 2 – 5CQA, 3 – 4CQA, 4 – кофеин
Элюентная система «CH₃CN–1 об.% HCOOH–вода»

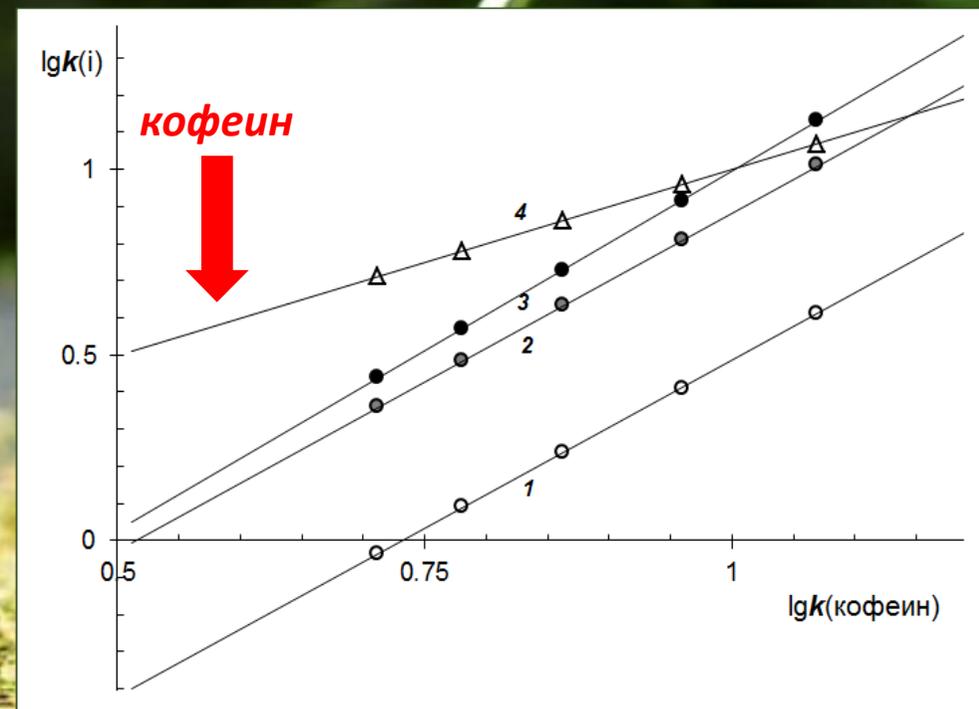
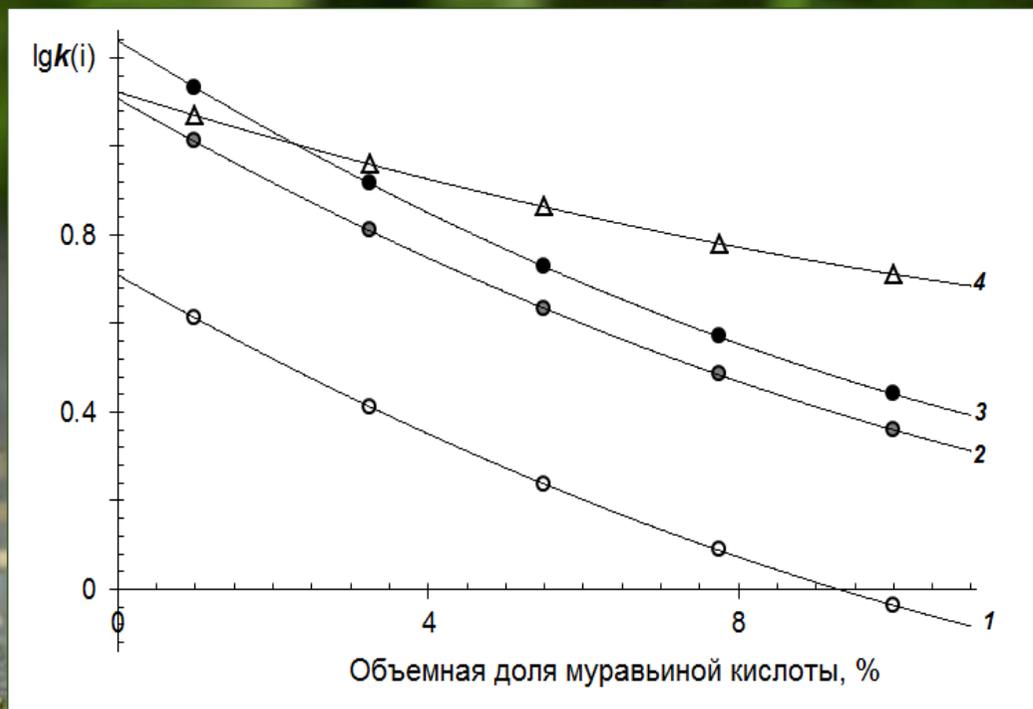
$$\lg k(i) = a_1 \cdot \lg k(\text{реп}) + a_2$$



Порядок ХК и кофеина по прочности взаимодействия со стационарной фазой, т.е. при $\varphi (\text{CH}_3\text{CN})=0$:

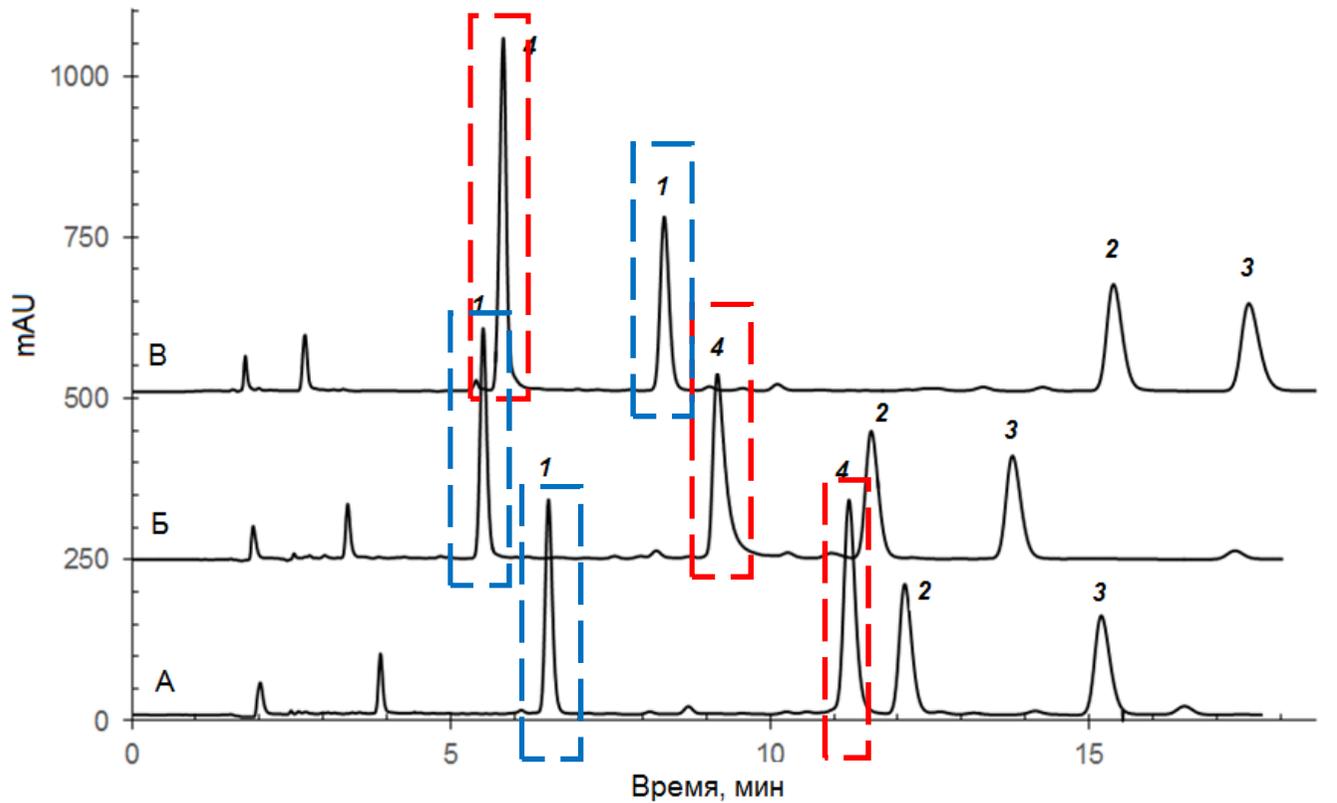
$\lg k(4\text{CQA}) > \lg k(\text{caff}) > \lg k(5\text{CQA}) > \lg k(3\text{CQA})$
(обратен порядку элюирования)

Разделение хлорогеновых кислот и кофеина в подвижных фазах «6 об. % и ацетонитрила – муравьиная кислота – вода»



Соединения: 1 – 3CQA, 2 – 5CQA, 3 – 4CQA, 4 - кофеин

Хроматограммы разделения смеси хлорогеновых кислот и кофеина



Соединения: 1 – 3CQA, 2 – 5CQA, 3 – 4CQA, 4 – кофеин

Элюентные системы:

этилацетат – H_3PO_4 –вода

пропанол-2 – H_3PO_4 –вода

ацетонитрил – H_3PO_4 –вода

Содержание монокофеоилхинных кислот и кофеина в анализируемых образцах

№	Исходное сырье	Содержание, мг/100 мл				
		3CQA	5CQA	4CQA	Сумма CQA	кофеин
1	Мате	64.3	30.9	19.9	115 ± 5	9.3 ± 0.3
2	Jardin café éclair (растворимый)	23.7	44.8	25.4	94 ± 5	22.9 ± 0.7
3	Tchibo (молотый)	20.1	34.6	23.2	78 ± 6	41.4 ± 0.3

Заключение

- Ацетонитрил может быть заменен изопропанолом или этилацетатом в рамках зеленой хроматографии при одновременном определении кофеина и монокофеоилхинных кислот в условиях обращенно-фазовой хроматографии. Последовательная замена в ряду ацетонитрил – изопропиловый спирт – этилацетат приводит к резкому уменьшению удерживания кофеина относительно изомерных монокофеоилхинных кислот