

УДК 628.395 : 543.544.45

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ ТОКСИКАНТОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМБИНИРОВАННЫХ ДЕСКРИПТОРОВ**

В. П. Дмитриков

Полтавская государственная аграрная академия
ул. Сквороды, 1/3, 36003, г. Полтава, Украина. E-mail: pdaa@poltava.ua

Т. Ф. Козловская

Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского
ул. Первомайская. 20, 39600, г. Кременчуг, Украина. E-mail: tfk58@kdu.edu.ua

А. В. Проценко, В. В. Коломеец

Днепродзержинский государственный технический университет

Проанализированы результаты хроматографических определений токсикантов – полициклических ароматических углеводородов. Показано, что индексы связности в отсутствие справочных данных описывают не достаточно точно значения хроматографических индексов. Применение уравнений множественной регрессии с использованием комбинированных дескрипторов приводит к увеличению достоверности прогноза индексов хроматографического удерживания.

Ключевые слова: токсиканты, хроматографические индексы, окружающая среда, идентификация, полициклические ароматические углеводороды.

**PROGNOSTICATION OF KHROMATOGRAFICHESKIKH INDEXES OF TOKSIKANTOV
WITH THE USE OF THE COMBINED DESCRIPTORS**

V. P. Dmitrikov

Poltava state agrarian academy
vul. Skovorodi, 1/3, 36003, Poltava, Ukraine. E-mail: pdaa@poltava.ua

T. F. Kozlovskaya

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskiy National University
vul. Pershotravneva, 20, 39600, Kremenchuk, Ukraine. E-mail: tfk58@kdu.edu.ua

A. V. Procenko, V. V. Kolomeec

Dneprodzerzhinsk state technical university

The results of chromatographic determinations of toxicants are analyzed – polycyclic aromatic hydrocarbons. It is returned that the indexes of connectedness in absence reference data describe not sufficiently exact values of chromatographic indexes. Application of equalizations of multiple regression with the use of the combined descriptors results in the increase of authenticity of prognosis of indexes of the chromatographic retaining.

Key words: toxicants, chromatographic indexes, environment, authentication, polycyclic aromatic hydrocarbons.

**ПРОГНОЗУВАННЯ ХРОМАТОГРАФІЧНИХ ІНДЕКСІВ ТОКСИКАНТІВ
ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КОМБІНОВАНИХ ДЕСКРИПТОРІВ**

В. П. Дмитриков

Полтавська державна аграрна академія
ул. Сквороды, 1/3, 36003, г. Полтава, Украина. E-mail: pdaa@poltava.ua

Т. Ф. Козловська

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського
вул. Першотравнева, 20, 39600, м. Кременчук, Україна. E-mail: tfk58@kdu.edu.ua

А. В. Проценко, В. В. Коломеец

Дніпродзержинський державний технічний університет

Проаналізовані результати хроматографічних визначень токсикантів – поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Показано, що індекси зв'язності за відсутності довідкових даних описують недостатньо точно значення хроматографічних індексів. Застосування рівнянь множинної регресії із застосуванням комбінованих дескрипторів призводить до збільшення достовірності прогнозу індексів хроматографічного удержання.

Ключові слова: токсиканти, хроматографічні індекси, навколишнє середовище, ідентифікація, поліциклічні ароматичні вуглеводні.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Расширение использования природных ресурсов существенно отразилось на составе промышленных выбросов и на качественно новом загрязнении окружающей среды (ОС). В настоящее время в промышленности используют почти все химические элементы, имеющиеся на земном шаре. Особенно широка «палитра» органических загрязнений – полицикли-

ческих ароматических углеводородов (ПАУ) и их производных.

В последние годы отмечен значительный рост чрезвычайных ситуаций техногенного характера, которые связаны с авариями на промышленных и непромышленных объектах, транспорте, коммунальных системах, а также с авариями, связанными

с обнаружением особенно опасных, в том числе взрывчатых веществ [1].

Мониторинг химических токсикантов в природных средах, продуктах питания и промышленных товарах требует надежной и достоверной информации аналитических определений, чему в известной мере способствует развитие и совершенствование экспертных систем по объектам, предметам и методам исследования [2].

Увеличение техногенной нагрузки на ОС, наряду с расширением номенклатуры органических загрязнителей, создало основную проблему – совершенствование физико-химических методов определений микроколичеств веществ для мониторинга загрязнений/загрязнителей. Привести исчерпывающие физико-химические характеристики всем представителям ПАУ и производным ПАУ довольно сложно. По этой причине обычно выделяют группу так называемых приоритетных ПАУ, которые характеризуют степень присутствия в анализах токсикантов.

Приоритетные загрязнения в природных средах и техногенных продуктах, к которым относят ПАУ и производные ПАУ, предпочтительно обнаруживать хроматографическими методами. В анализе сложных объектов эти методы используют в совокупности со спектральными методами для увеличения достоверности определений качественного и количественного состава загрязняющих веществ.

Установление зависимости между строением веществ, составом и строением подвижных и неподвижных фаз и параметрами удерживания ПАУ и производных ПАУ в высокоэффективной газовой и жидкостной хроматографии занимает особое место в аналитических определениях.

В последнее время хроматографисты все более уделяют внимания нестандартному методу анализа, который основывается на закономерностях между хроматографическим удерживанием и физико-химическими параметрами анализируемых веществ.

Математическое моделирование особенностей таких взаимодействий позволяет не только идентифицировать соединения, но и прогнозировать их поведение при изменении условий хроматографического анализа, структурной формулы, типа межмолекулярных взаимодействий [3, 4].

Все более широкое распространение находят различные хроматографические индексы (индексы удерживания). Их используют для характеристики неподвижных фаз и как метод стандартизации опубликованных хроматографических результатов. Оба подхода могут быть применены для идентификации неизвестных хроматографических пиков, причем особую ценность они приобретают в отсутствие эталонов достаточно высокой степени чистоты [5, 6].

В связи с этим особое значение приобрели исследования хроматографических свойств токсикантов на неподвижных фазах, которые связывали с особенностями структуры сорбатов и сорбентов. В литературе такой подход известен как количествен-

ные соотношения «структура – удерживание» (КССУ). Для установления КССУ необходимо иметь достаточно информации о сорбционных характеристиках веществ (индексы удерживания применительно к изотермическим условиям или условиям программирования температуры) и полученные данные обобщить с учетом особенностей структуры компонентов пробы [7].

Доступность компьютерной техники предоставляет возможность математически сравнительно легко описать хроматографический процесс, а также зависимости хроматографического удерживания от молекулярных дескрипторов. Подобного рода уравнения позволяют не только прогнозировать индексы удерживания для новых компонентов пробы, но и выявлять оптимальные условия разделения для данной стационарной фазы.

При этом не требуются многочисленные эксперименты, что важно в случаях оперативных определений и мониторингов токсикантов. Эти уравнения могут быть также применены для оценки ряда физико-химических свойств, выявления механизмов разделения веществ и др. [8].

Для реализации такого подхода необходимо, чтобы используемые дескрипторы были доступны для анализируемых веществ и обладали универсальными свойствами, имеющими физический смысл. Модели математического эксперимента могут быть линейными или нелинейными, однако их применимость следует оценивать сопоставлением экспериментальных и расчетных величин.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работа является оценка хроматографических индексов Ли [9] для ПАУ, их гомологов и производных.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. Хроматографические индексы Ли успешно используют в течение продолжительного периода времени для идентификации токсикантов в природных и искусственных средах, продуктах питания.

В качестве модельных веществ использовали ПАУ и алкилПАУ, молекулы которых включали от 2 до 7 бензольных ядер, в том числе трудноразделяемые изомеры, например, антрацен – фенантрен, изомерные бензпирены. Использовали два типа молекулярных дескрипторов: справочные данные (молекулярная масса, температура кипения и плавления) и расчетные данные с применением принципов теории графов.

Согласно принципу КССУ хроматографическое удерживание $Y(i)$ от дескрипторов $X(i)$ характеризует регрессионная зависимость. При наличии многочисленных дескрипторов эта модель для регрессионных уравнений, описывающих явления, отвечающие принципу ЛССЭ, является наиболее приемлемой. При наличии точек, отражающих экспериментальные данные, например, значений хроматографического индекса, полученных в результате специальных обработок эксперимента, необходимо провести прямую, максимально близко лежащую ко всем этим точкам.

Таким требованиям удовлетворяет прямая, сумма квадратов расстояний до которой от наблюдаемых точек, вычисленных по оси Y , является минимальной. Прямая, построенная методом наименьших квадратов, единственная и удовлетворяет уравнению регрессии.

Коэффициенты парных корреляций для дескрипторов уравнений линейной регрессии были рассчитаны для приоритетных ПАУ, их метил- и фенилпроизводных, а также продуктов гидрирования ПАУ. Оказалось, что основными дескрипторами для описания хроматографического индекса, рассмотренных в данной работе, являются молекулярная масса (ММ), температура кипения (ТВ) и температура плавления (ТМ). Эти дескрипторы вполне удовлетворительно коррелируют с хроматографическим индексом, описывая его с точностью 0,96 (ММ), 0,91 (ТВ) и 0,77 (ТМ). Значимость индексов молекулярной связности при переходе к высшим порядкам несколько снижается, все же оставаясь высокой.

При выборе дескрипторов для уравнения линейной регрессии использовали данные корреляционных матриц для каждой группы анализируемых соединений. Последующую корректировку осуществляли статистической обработкой экспериментального материала [2, 9].

Известно, что в корреляционных уравнениях предпочтительно минимальное количество дескрипторов с максимальным физическим смыслом. Рассмотрение однопараметрических уравнений для 47 ПАУ показало, что хроматографические индексы в одних группах соединений лучше описывает дескриптор ТВ, в других – ММ.

Однако любой из указанных дескрипторов не в состоянии достаточно точно описать хроматографические индексы удерживания ни в газовой, ни в жидкостной хроматографии. Дескриптор ТВ в целом лучше, чем дескриптор ММ, описывает хроматографические индексы, поскольку изомерным анализам одинаковой молекулярной массы присущи различные температуры кипения.

Существенно, что большинство из 42 дескрипторов характеризуют ИУ достаточно точно и надежно. Например, индекс Ли, молекулярная масса, индекс связности X_1 по описательным свойствам ИУ в ряде случаев достигают предельных значений ($r=1,00$).

Данные корреляционного анализа показывают, что дополнительное использование индексов связности в большинстве случаев приводит к более точному описанию индексов Ли. Прогнозирование значений хроматографического индекса Y для всей совокупности ПАУ возможно при совместном использовании дескрипторов ММ, ТВ, ТМ, Х4РС (приведены значения r^2 , F , $s.e.$) – 0,9789; 685,3; 8,12.

Примечательно, что чаще всего при статистическом описании хроматографического индекса Y использовали индексы связности X_1 (5 уравнений),

Х4РС (3), Х4Р и Х5Р (2). Индексы Х3Р и Х3С применяли каждый в 1 уравнении вместе с дескрипторами ММ и/или ТВ.

В целом, перечисленные дескрипторы описывают хроматографические свойства приоритетных ПАУ на аминосиликагеле в некоторой степени лучше, чем на силикагеле С18. Примечательно, что газохроматографические индексы обнаруживают положительную тесную связь с данными высокоэффективной жидкостной хроматографии, полученными на силикагеле с привитыми амино- и нитрогруппами.

Одним из методов многомерного статистического анализа является дискриминантный метод. Он позволяет на основе измерения различных параметров объекта отнести его оптимальным способом к одной из нескольких групп. Под таким способом понимают либо минимум математического ожидания потерь, либо минимум вероятности ложной классификации.

Этот вид анализа является многомерным, т.к. измеряется несколько параметров объекта. Если имеется n объектов с m характеристиками, то существует возможность отнести объект к одной из нескольких групп.

В модуле «дискриминантный анализ» реализованы два общих метода анализа: стандартный и пошаговый (включения и исключения), которые аналогичны методам множественной регрессии и близки к методам дисперсионного анализа, кластерного и факторного анализов.

ВЫВОДЫ. Результаты газохроматографических исследований свидетельствуют о том, что индексы связности в отсутствие справочных данных, включающих такие распространенные параметры, как молекулярная масса, температуры кипения и плавления, не в состоянии описать с максимальной точностью значения хроматографических индексов.

Рассмотрение значений индексов Ли для различных токсикантов в совокупности со справочными, в т.ч. термодинамическими, данными, индексов молекулярной связности различных порядков для ПАУ, обработанных методом математического моделирования, приводит к следующим выводам:

- уравнения множественной регрессии при использовании различных дескрипторов достаточно точно описывают хроматографические индексы, что позволяет надежно прогнозировать параметры удерживания токсикантов.
- применение индексов связности повышает точность определений токсикантов, поскольку достаточно адекватно выражает сходство и различия структуры веществ.
- уравнение множественной регрессии приемлемо для описания свойств гомологов и производных антрацена и фенантрена, что важно для идентификации токсикантов в природных средах, промышленных товарах и продуктах питания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стоецкий В.Ф., Дранишников Л.В., Есипенко А.Д., Жартовский В.М., Найверт А.В. Управление техногенной безопасностью объектов повышенной опасности. – Тернополь: Издательство Астон, 2006. – 424 с.
2. Дмитриков В.П. Нечеткости определений экспертной системы мониторинга загрязнителей // Вестник НТУ „ХПИ”. – 2004. – № 38. – С. 17 – 21.
3. Вершинин В.И. Методология компьютерной идентификации веществ с применением информационно-поисковых систем // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 38, № 5. – С. 468 – 476.
4. Романенко С.В., Стромберг А.Г. Классификация математических моделей аналитических сигналов в форме пиков // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 11. – С. 1144–1148.
5. Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. – СПб: Наука, 2004. – 808 с.
6. Бродский Е.С. Системный подход к идентификации органических соединений в сложных смесях загрязнителей окружающей среды // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 57, № 6. – С. 585 – 591.
7. Набивач В.М., Дмитриков В.П. Использование корреляционных уравнений для предсказания величин удерживания // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 1. – С. 27–38.
8. Hanai T. Structure – retention correlation in liquid chromatography // J. chromatogr. – 1991. – Т. 550, № 1–2. – С. 313–324.
9. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons / M.L. Lee, D.L. Vassilaros, C.M. White, M. Novotny // Anal. chem. – 1979. – Т. 51, № 6. – С. 768–773.

REFERENCE

1. Stoeckiy V.F., Dranishnikov L.V., Esipenko A.D., Zhartovskiy V.M., Nayvert A.V. Management technogenic safety of objects of enhanceable danger. it is Ternopol': Publishing house Aston, 2006. – 424 p. [in Russian].
2. Dmitrikov V.P. To Unclearness of determinations of consulting model of monitoring of zagryazniteley // Announcer NTU „KHPI”. – 2004. – № 38. – P. 17–21 [in Russian].
3. Vershinin V.I. Methodology of computer authentication of matters with the use of the informacionno-poiskovykh systems of // Zhurn. analit. chemistries. – 2000. – V. 38, № 5. – P. 468–476 [in Russian].
4. Romanenko S.V., Stromberg A.G. Classification of mathematical models of analytical signals in form peaks of // Zhurn. analit. chemistries. – 2000. – V. 55, № 11. – P. 1144–1148 [in Russian].
5. Drugov Yu.s., Rodin A.A. Monitoring of biocontaminations of natural environment. – SPb: Science, 2004. – 808 p. [in Russian].
6. Brodskiy E.S. Approach of Systems to authentication of organic compounds in difficult mixtures of contaminant of environment of // Zhurn. analit. chemistries. – 2000. – V. 57, № 6. – P. 585–591 [in Russian].
7. Nabivach V.M., Dmitrikov V.P. The Use of cross-correlation equalizations for the prediction of retaining sizes // Successes of chemistry. – 1993. – V. 62, № 1. – P. 27–38 [in Russian].
8. Hanai T. Structure – retention correlation in liquid chromatography // J. chromatogr. – 1991. – V. 550, № 1–2. – P. 313–324.
9. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons / M.L. Lee, D.L. Vassilaros, C.M. White, M. Novotny // Anal. chem. – 1979. – V. 51, № 6. – P. 768–773.

Стаття надійшла 10.01.2011.
Рекомендована до друку
к.т.н., доц. Бахаревим В.С.