



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.23:543.054

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9331

### Изучение сорбции дофамина на сорбентах $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Strata-SDBL

Иван Игоревич Золотов, Мария Владимировна Горбунова<sup>✉</sup>,  
Вероника Владимировна Толмачева, Владимир Владимирович Апяри,  
Станислава Григорьевна Дмитриенко

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,  
masha13\_1992@mail.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Большую роль в регулировании многих жизненно важных процессов в организме (психомоторная функция, функционирование сердечно-сосудистой системы, психическое состояние) играют катехоламины, в частности, дофамин. Контроль их содержания в организме позволяет на ранних стадиях обнаружить развитие некоторых заболеваний. При этом анализ катехоламинов затруднён из-за их низкого содержания в биологических жидкостях (норма по дофамину для взрослого человека: меньше 0.13 нМ в крови, 0.3-3 мкМ в суточной моче). Для проведения определения катехоламинов необходимо их предварительное концентрирование. Цель данной работы заключалась в изучении адсорбции представителя класса катехоламинов – дофамина – на сорбентах различной природы, нахождении физико-химических характеристик адсорбции и выборе лучшего с точки зрения практики сорбента для сорбционного концентрирования катехоламинов.

Проведено сравнение особенностей извлечения дофамина из водных растворов сорбентами  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Strata-SDBL в статическом режиме, изучено влияние различных параметров (рН, времени контакта фаз, концентрации дофамина) на сорбцию. Контроль за распределением дофамина в системе вода – сорбент осуществляли с использованием ОФ-ВЭЖХ с амперометрическим детектором. Наибольшая степень извлечения дофамина достигается при рН 8-9 на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и рН 5-11 на Strata-SDBL при времени сорбции 20 минут. Получены изотермы адсорбции дофамина на указанных сорбентах. Показано, что они относятся к классу изотерм Ленгмюра. Установлено, что  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется значительно большей сорбционной емкостью по отношению к дофамину и большей константой адсорбции, чем Strata-SDBL. Высказано предположение, что сорбция дофамина на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществляется преимущественно за счёт электростатических взаимодействий и водородных связей, а на Strata-SDBL – за счёт гидрофобных и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий.

Для сорбционного концентрирования катехоламинов при их низких содержаниях в пробе целесообразно использовать  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; при этом сорбент Strata-SDBL может быть рекомендован для экспрессного концентрирования катехоламинов в динамическом режиме.

**Ключевые слова:** катехоламины, дофамин, адсорбция,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Strata-SDBL

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-1448.2021.1.3.

**Для цитирования:** Золотов И.И., Горбунова М.В., Толмачева В.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. Изучение сорбции дофамина на сорбентах  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Strata-SDBL // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 3. С. 243-251. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9331>

Original article

### Study of dopamine sorption on $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Strata-SDBL sorbents

Ivan I. Zolotov, Maria V. Gorbunova<sup>✉</sup>, Veronika V. Tolmacheva,  
Vladimir V. Aparyi, Stanislava G. Dmitrienko

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, masha13\_1992@mail.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** Catecholamines, especially dopamine, play an important role in regulating many vital processes in the human body (psychomotor function, cardiovascular function, and mental state). Monitoring their levels in the body allows early detection of certain diseases. The analysis of catecholamines is complicated by their low content in bodily fluids (the dopamine norm for adults is less than 0.13 nM in blood and from 0.3 to 3  $\mu\text{M}$  in daily urine). To determine catecholamines, it is necessary to preconcentrate them. The aim of this work was to study the adsorption of a representative of catecholamine class, dopamine, on sorbents of different nature, to determine the physical and chemical characteristics of its adsorption, and to choose the optimal sorbent for the sorption concentration of catecholamines.

We compared the features of dopamine extraction from aqueous solutions by  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and Strata-SDBL sorbents under static conditions and studied the effect of various parameters (pH, phase contact time, dopamine concentration) on the sorption. The distribution of dopamine in the water-sorbent system was monitored using RP-HPLC with an amperometric detector. Maximum extraction of dopamine was achieved at pH 8-9 on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and at pH 5-11 on Strata-SDBL with sorption time of 20 minutes. Isotherms of dopamine adsorption on the above sorbents were obtained. It was shown that they belonged to the class of Langmuir isotherms. It was determined that  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  had a significantly higher sorption capacity with respect to dopamine and a higher adsorption constant than Strata-SDBL. It was suggested that sorption of dopamine on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  occurred mainly due to electrostatic interactions and hydrogen bonds, while for Strata-SDBL, it was due to hydrophobic and  $\pi$ - $\pi$ -interactions.

For the sorption concentration of catecholamines at low concentrations in the sample, it is advisable to use  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . However, Strata-SDBL can be recommended for the express concentration of catecholamines under dynamic conditions.

**Keywords:** catecholamines, dopamine, adsorption,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Strata-SDBL

**Acknowledgments:** The study was supported by the grant of the President of Russian Federation for Young Scientists (Grant MD-1448.2021.1.3)

**For citation:** Zolotov I.I., Gorbunova M.V., Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Dmitrienko S.G. Study of dopamine sorption on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and Strata-SDBL sorbents. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(3): 243-251. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9331>

## Введение

Катехоламины – класс органических соединений, выполняющих в организме человека и животных множество различных жизненно важных функций, таких как регулирование состояния стресса, психомоторной деятельности, эмоций, обучения, сна и памяти [1]. Изменения в метаболизме этих нейротрансмиттеров приводят к серьезным заболеваниям, связанным с расстройствами функций мозга и центральной нервной системы [2-5]. В таких случаях изменяется содержание катехоламинов в различных биологических объектах: спинномозговой жидкости, крови, моче, тканях мозга. Своевременное обнаружение уменьшения или увеличения их содержания в организме позволяет диагностировать возникновение некоторых заболеваний на начальной стадии и предотвратить дальнейшее развитие болезней. Важную роль в обеспечении когнитивных функций, контроле поведения, регуляции сердечной деятельности играет дофамин. Он является простейшим катехоламином, содержащим в

своей структуре только катехольный фрагмент и первичную аминогруппу в алифатической цепи (рис. 1).

Значительной проблемой при определении катехоламинов является их невысокая концентрация в указанных объектах анализа. Это обуславливает необходимость предварительного концентрирования данных соединений из растворов. Наиболее перспективным является сорбционное концентрирование, поскольку оно устраняет необходимость использования больших объемов органических растворителей и легко может быть автоматизировано. В связи с этим актуальным является изучение адсорбции катехоламинов, выявление особенностей сорбционных процессов в зависимости от природы сорбента и условий осуществления концентрирования и выяснение механизмов адсорбции.

Согласно литературным данным, наиболее часто для извлечения катехоламинов из мочи и плазмы крови используют оксид алюминия [6-13]. Данный подход характеризуется дешевизной и

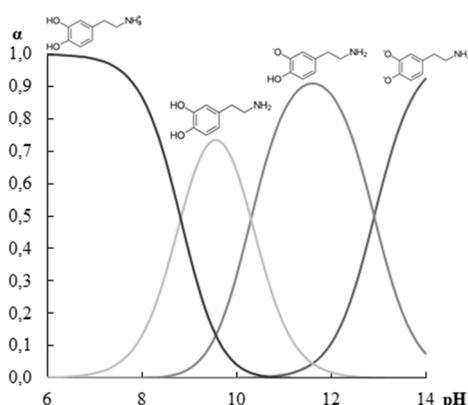


Рис. 1. Диаграмма распределения для дофамина.  
Fig. 1. Dopamine distribution diagram

простотой выполнения. Степень извлечения составляет около 85%, сорбцию проводят в течение 15 мин. Предполагается, что сорбция на оксиде алюминия происходит с участием катехольного ядра в молекулах аналитов, из-за чего не сорбируются производные катехоламинов и компоненты биологических матриц, которые могли бы мешать дальнейшему определению [6]. Также предложен ряд вариантов динамического извлечения катехоламинов из биологических жидкостей, сорбцию проводят на микроколонках, заполненных такими полимерными сорбентами, как Strata-X-CW [14, 15], Waters Generic Oasis MCX [16], Oasis HLB [17-19], Oasis MAX [20], сверхсшитый полистирол [21, 22].

Данная работа посвящена сравнению особенностей адсорбции представителя класса катехоламинов – дофамина – на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Strata-SDBL, оценке физико-химических характеристик адсорбции и перспектив использования данных сорбентов для концентрирования катехоламинов.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и оборудование.** В качестве сорбентов применяли  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Strata-SDBL (Phenomenex, США). Для очистки от примесей сорбенты промывали динамическим способом ацетонитрилом. Использовали дофамин (ч.д.а., «Sigma-Aldrich»). Исходный раствор дофамина

(2.5 мМ) готовили растворением точной навески в деионизованной воде. Полученный раствор помещали в микропробирки типа “Eppendorf” объёмом 1.5 мл и замораживали. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного непосредственно перед использованием. Для предотвращения окисления дофамина в рабочие растворы вводили 0.08 мМ метабисульфита натрия (ч.д.а., «Sigma-Aldrich»). Для создания необходимого pH использовали растворы соляной кислоты и гидроксида натрия.

Концентрацию дофамина в растворах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Работали на хроматографе «Цвет-Яуза-04» (НПО «Химавтоматика», Россия) с амперометрическим детектором ( $E=0.8$  В), использовали колонку Luna 5u C18 (150×4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ), скорость потока составляла 0.4  $\text{cm}^3/\text{min}$ , подвижная фаза содержала 10% ацетонитрила и 90%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0.1%) + 0.3 мМ октансульфоната натрия. Величину pH контролировали на pH-метре – иономере Эксперт 001 («Эконикс-Эксперт», Россия). Деионизованную воду получали с использованием системы очистки Millipore Simplicity («Millipore», Германия).

**Методика эксперимента.** При выборе условий извлечения дофамина сорбцию проводили из водного раствора с концентрацией дофамина 10 мкМ в случае сорбции на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 2.5 мкМ при сорбции на

Strata-SDBL при pH от 3 до 11 в стандартных условиях ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $p=1$  атм). Для всех экспериментов было взято 20 мг сорбента. Чтобы улучшить сорбционные свойства сорбента Strata-SDBL при сорбции из водных растворов, его предварительно активировали ацетонитрилом.

Раствор дофамина с сорбентом встряхивали в пробирках на механическом шейкере, после чего отбирали жидкость с помощью шприца и пропускали её через фильтр, чтобы отделить от сорбента. Полученный раствор вводили в хроматограф. Из полученных хроматографических данных рассчитывали степень извлечения  $R$  и величину удельной адсорбции.

При выборе условий сорбции варьировали pH и время контакта фаз. В выбранных условиях строили изотермы адсорбции и рассчитывали термодинамические параметры процесса. Для этого в пробирки вводили от 0 до 20 мкМ дофамина, с помощью NaOH создавали pH 9, после чего пробирки встряхивали в течение 20 мин до достижения сорбционного равновесия и проводили хроматографическое определение равновесной концентрации дофамина. Величину удельной адсорбции рассчитывали по формуле  $a = \frac{(c_0 - [c])V}{m}$ , где  $c_0$  – начальная концентрация дофамина,  $[c]$  – его равновесная концентрация,  $V$  – объем раствора,  $m$  – масса адсорбента. Степень извлечения оценивали по формуле  $R = \frac{c_0 - [c]}{c_0} \cdot 100\%$ .

### Обсуждение результатов

Выбранные в данной работе сорбенты включали два типа широко используемых на практике материала –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и Strata-SDBL. Их выбор связан не только с доступностью, но также с их различной природой и сорбционными характеристиками. Так,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – полярный неорганический адсорбент с большим числом поверхностных гидроксильных групп, Strata-SDBL представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола и является

поэтому представителем полимерных неполярных сорбентов, содержащих ароматические фрагменты. Предполагали, что разная природа этих сорбентов будет способствовать реализации различных механизмов удерживания на них дофамина.

Поскольку молекула дофамина содержит в своем составе группы, проявляющие различные протолитические свойства, pH должен оказывать существенное влияние на форму существования дофамина в растворе и характеристики сорбционного равновесия (рис. 1). При  $\text{pH} < 8.8$  преобладает протонированная форма дофамина, в диапазоне pH 8.8-10.3 молекула дофамина не заряжена, при более высоком pH дофамин депротонируется и приобретает отрицательный заряд.

Изучена сорбция дофамина из растворов с pH в диапазоне 3-11 на сорбентах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и Strata-SDBL, время сорбции составляло 10 мин. Из полученных результатов, которые приведены на рис. 2, можно заключить, что из кислых растворов сорбция дофамина происходит в малой степени, что особенно заметно для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : степени извлечения составили 7.5 и 11% для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и Strata-SDBL соответственно. Это связано с тем, что в этих условиях дофамин присутствует в растворе в виде катионов. Заряженная форма дофамина сорбируется значительно хуже как на неполярном сорбенте, так и на полярном  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , поверхность которого в кислой среде также приобретает положительный заряд. Максимальная адсорбция достигается при pH 8-9 на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и составляет 25-30% и в диапазоне pH 5-11 на Strata-SDBL (45-50%). Поэтому при использовании в практике сорбционного концентрирования первого сорбента необходим контроль pH, в то время как для второго эта необходимость отсутствует, что в ряде случаев может существенно упростить процедуру концентрирования. В дальнейшем эксперименты проводили при pH 8-9, оптимальном для обоих сорбентов.

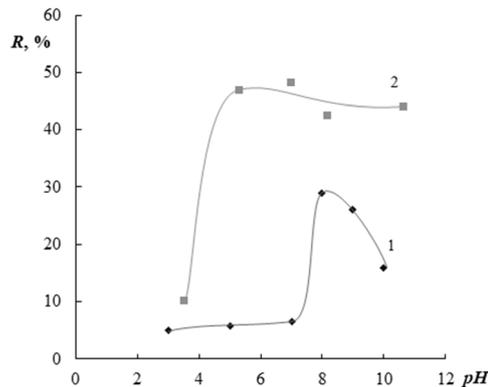


Рис. 2. Зависимость степени извлечения дофамина от pH на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) и Strata-SDBL (2) (время контакта фаз 10 мин).

Fig. 2. Dependence of dopamine extraction using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) and Strata-SDBL (2) on pH (phase contact time of 10 min).

При сорбционном извлечении большую роль играет время контакта фаз. Различные по природе и характеристикам сорбенты характеризуются разной кинетикой адсорбции, что необходимо учитывать при их практическом использовании для извлечения и концентрирования веществ. Кинетические особенности адсорбции в первую очередь связаны с диффузионными характеристиками веществ в приповерхностном слое, удельной площадью поверхности и пористостью сорбента.

Изучено влияние времени на сорбцию дофамина. Как видно из зависимостей, приведенных на рис. 3, максимальная степень извлечения достигается для  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $R=87\pm 3\%$ ) и Strata-SDBL ( $R=50\pm 4\%$ ) за 20 мин. Необходимо отметить разное кинетическое поведение сорбентов –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется меньшей скоростью адсорбции, но большей величиной равновесной удельной адсорбции. Это важно, если речь идет о концентрировании в статическом режиме катехоламинов из проб с их низким содержанием. Для Strata-SDBL равновесие между сорбентом и водной фазой устанавливается уже за 5 мин, что перспективно для экспрессного сорбционного

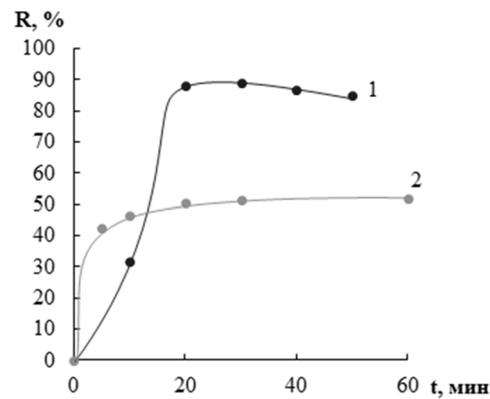


Рис. 3. Зависимость степени извлечения дофамина от времени контакта фаз на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) и Strata-SDBL (2) при pH 8.

Fig. 3. Dependence of dopamine extraction using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) and Strata-SDBL (2) on the phase contact time at pH 8.

концентрирования в динамическом режиме.

Для построения изотерм адсорбции и вычисления параметров процесса растворы с концентрацией дофамина 1-20 мкМ (pH 9) встряхивали с сорбентом в течение 20 мин, полученные изотермы приведены на рис. 4 (а). Из вида изотерм можно предположить, что в данном случае наблюдается монослойная адсорбция: при приближении значений  $a$  к  $a_{max}$  падает степень извлечения, увеличение общей концентрации дофамина выше 2.5 мкМ в случае Strata-SDBL и 10 мкМ в случае  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не приводит к заметному увеличению количества адсорбированного вещества, модель полимолекулярной адсорбции в данном случае не применима. Для доказательства соответствия изотерм классу изотерм Ленгмюра ( $a = \frac{a_{max}K[c]}{K[c]+1}$ ) и вычисления термодинамических параметров сорбции кривые линеаризовали в координатах  $[c]/a - [c]$  (рис. 4б). Высокие коэффициенты корреляции подтверждают соответствие изотерм адсорбции модели Ленгмюра. Для каждого набора экспериментальных

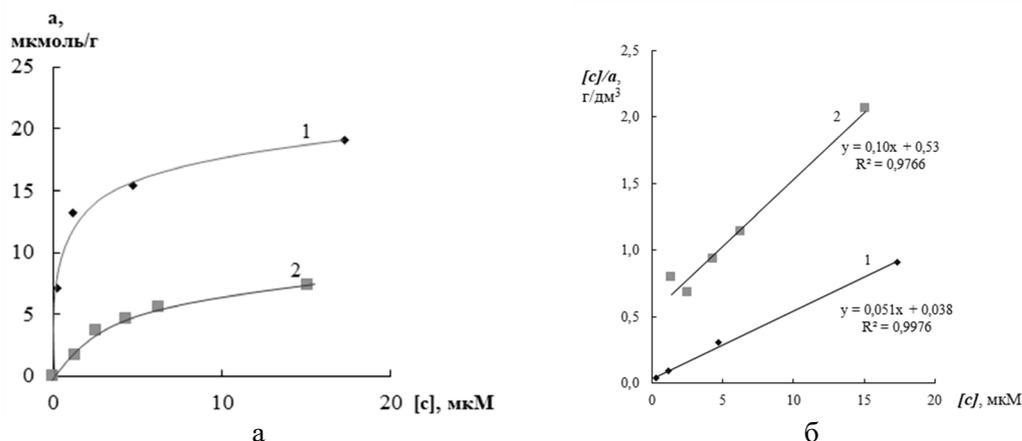


Рис. 4. Изотермы адсорбции дофамина на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1) и Strata-SDBL (2) (а) и их линейаризация в координатах  $[c]/a - [c]$  (б).

Fig. 4. Isotherms of dopamine adsorption on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1) and Strata-SDBL (2) (a) and their linearisation in  $[c]/a - [c]$  coordinates (b).

Таблица. Параметры адсорбции дофамина на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и Strata-SDBL

Table. Dopamine adsorption parameters on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and Strata-SDBL

|  | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Strata-SDBL |
|--|--------------------------------|-------------|
| $a_{\max}$ , мкмоль/г                  | 16                             | 8           |
| Константа адсорбции, мкМ <sup>-1</sup> | 1.5                            | 0.24        |
| $\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль    | -35                            | -31         |

точек методом МНК была подобрана аппроксимирующая прямая вида  $y = ax + b$ , что соответствует уравнению  $\frac{[c]}{a} = \frac{1}{a_{\max}} [c] + \frac{1}{a_{\max}K}$ , где  $a_{\max}$  – максимальная удельная адсорбция, мкмоль/г (адсорбционная емкость), а  $K$  – константа адсорбции, мкМ<sup>-1</sup>. Исходя из найденных значений  $K$ , рассчитывали стандартную энергию Гиббса процесса,  $\Delta G^{\circ}_{298}$  (кДж/моль), по формуле  $\Delta G^{\circ}_{298} = -RT \ln K$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная, а  $T$  – абсолютная температура, предполагая активность дофамина равной его равновесной концентрации. Рассчитанные параметры адсорбции дофамина приведены в таблице.

Анализ приведенных в таблице данных позволяет сделать вывод, что  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет в 2 раза большую емкость по отношению к дофамину и характеризуется в 6 раз большей константой адсорбции, чем Strata-SDBL. Вместе с этим, как было от-

мечено выше, в случае  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  достигается заметно большая степень извлечения, чем для Strata-SDBL. Большое сродство дофамина к  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , вероятно, связано с тем, что удержание на нем происходит за счет сильных электростатических взаимодействий и водородных связей. В случае Strata-SDBL механизм адсорбции, скорее всего, основан на более слабых гидрофобных и  $\pi\text{-}\pi$ -взаимодействиях с сорбатом.

Высокая эффективность сорбционного концентрирования дофамина ( $R=87\pm 3\%$ ) является основным преимуществом  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Достоинствами неполярного сорбента Strata-SDBL являются более быстрая кинетика адсорбции и широкий диапазон pH.

### Заключение

Показано, что наибольшая степень извлечения дофамина достигается при pH 8-9 и 5-11 на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и Strata-SDBL соответственно при времени сорбции 20 минут. Изотермы адсорбции дофамина на



этих сорбентах относятся к классу изотерм Ленгмюра. Установлено, что  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет в 2 раза бóльшую емкость по отношению к дофамину и характеризуется в 6 раз большей константой адсорбции, чем Strata-SDBL.

Таким образом,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  рекомендуется для сорбционного концентрирования катехоламинов в статическом режиме с необходимостью контроля рН при их низких содержаниях в пробе; сорбент

Strata-SDBL рекомендован для экспрессного концентрирования катехоламинов, преимущественно в динамическом режиме, в широком диапазоне рН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список источников/References

1. Southwick S.M., Paige S., Morgan C.A., Bremner J.D., Krystal J.H., Charney D.S. Neurotransmitter alterations in PTSD: catecholamines and serotonin. *Semin. Clin. Neuropsychiatry*. 1999; 4: 242-248. <https://doi.org/10.153/SCNP00400242>
2. Karim M.M., Alam S.M., Lee S.H. Spectrofluorometric estimation of norepinephrine using ethylenediamine condensation method. *J. Fluoresc.* 2007; 17: 427-436. <https://doi.org/10.1007/s10895-007-0188-y>
3. Secor K.E., Glass T.E. Selective amine recognition: development of a chemosensor for dopamine and norepinephrine. *Org. Lett.* 2004; 6(21): 3728-3730. <https://doi.org/10.1021/ol048625f>
4. Whiting M.J., Doogue M.P. Advances in biochemical screening for pheochromocytoma using biogenic amines. *Clin. Biochem. Rev.* 2009; 30: 3-17.
5. Kagedal B., Goldstein D.S. Catecholamines and their metabolites. *J. Chromatogr. B.* 1988; 429: 177-233. [https://doi.org/10.1016/s0378-4347\(00\)83871-2](https://doi.org/10.1016/s0378-4347(00)83871-2)
6. Sidorova A.A., Kartsova L.A. The chromatographic and electrophoretic determination of catecholamines, metanephrines and 3,4-dihydroxyphenylalanine in urine and blood plasma. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2009; 9(6): 774-782.
7. Dirks B., Vorwalter C., Grünert A., Ahnefeld F. W. Basal plasma-catecholamine-level determination using HPLC-ED and different sample cleanup techniques. *Chromatographia*. 1988; 25(3): 223-229.
8. Paulose C. S., Dakshinamurti K. Chronic catheterization using vascular-access-port in rats: blood sampling with minimal stress for plasma catecholamine determination. *J. Neuroscience Methods*. 1987; 22: 141-146. [https://doi.org/10.1016/0165-0270\(87\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0165-0270(87)90008-2)
9. Salzman S.K., Sellers M.S., Beckman A.L., Ramarao N., Macewen G.D. Determination of intraoperative plasma catecholamine concentrations using liquid chromatography with electrochemical detection. *J. Chromatogr. B.* 1985; 343: 285-301. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(00\)84598-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(00)84598-3)
10. Floyssand R., Serck-Hanssen G. Determination of tissue content of catecholamines in Atlantic Salmon (*Salmo Salar*): a comparison of HPLC-EC and the tryhydroxyindol fluoremetric method. *Camp. Biochem. Physiol.* 1991; 99(3): 451-462. [https://doi.org/10.1016/0742-8413\(91\)90271-t](https://doi.org/10.1016/0742-8413(91)90271-t)
11. Jouve J., Bakri D., Herault J., Muh J. P. Determination of urinary vanillic acid and plasma dihydroxyphenylalanine as markers of non-secreting neuroblastoma by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *J. Chromatogr. B.* 1991; 567: 331-341. [https://doi.org/10.1016/0378-4347\(91\)80139-4](https://doi.org/10.1016/0378-4347(91)80139-4)
12. Koch D.D., Polzin G.L. Effect of sample preparation and liquid chromatography column choice on selectivity and precision of plasma catecholamine determination. *J. Chromatogr.* 1987; 386: 19-24. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)94580-7](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)94580-7)



13. Wu D., Xie H., Lu H., Li W., Zhang Q. Sensitive determination of norepinephrine, epinephrine, dopamine and 5-hydroxytryptamine by coupling HPLC with  $[Ag(HIO_6)_2]^{5-}$ -luminol chemiluminescence detection. *Biomed. Chromatogr.* 2016; 30: 1458-1466. <https://doi.org/10.1002/bmc.3704>
14. Woo H.I., Yang J.S., Oh H. J., Cho Y.Y., Kim J.H., Park H.-D., Lee S.-Y. A simple and rapid analytical method based on solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the simultaneous determination of free catecholamines and metanephrines in urine and its application to routine clinical analysis. *Clin. Biochem.* 2016; 49: 573-579. <https://doi.org/10.1016/j.clinbiochem.2016.01.010>
15. Thomas A., Geyer H., Mester H. J., Schänzer W., Zimmermann E., Thevis M. Quantitative determination of adrenaline and noradrenaline in urine using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chromatogr.* 2006; 64: 587-591, <https://doi.org/10.1365/s10337-006-0067-8>
16. Peterson Z.D., Collins D.C., Christopher R., Bowerbank C.R., Lee M.L., Graves S.W. Determination of catecholamines and metanephrines in urine by capillary electrophoresis-electrospray ionization-time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr.* 2002; 776: 221-229. [https://doi.org/10.1016/s1570-0232\(02\)00368-9](https://doi.org/10.1016/s1570-0232(02)00368-9)
17. Xiaoguang L., Shu L., Wynveen P., Mork K., Kellermann G. Development and validation of a specific and sensitive LC-MS/MS method for quantification of urinary catecholamines and application in biological variation studies. *Anal Bioanal Chem.* 2014; 406: 7287-7297. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8120-1>
18. Xiaoguang L., Shu L., Kellermann G. Pre-analytical and analytical validations and clinical applications of a miniaturized, simple and cost-effective solid phase extraction combined with LC-MS/MS for the simultaneous determination of catecholamines and metanephrines in spot urine samples. *Talanta.* 2016; 159: 238-247, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.032>
19. Raggia M. A., Puccia V., Sabbionia C., Furlanetto S., Gerra G. Simultaneous determination of plasma catecholamine metabolites (homovanillic acid, 3,4-dihydroxyphenyl acetic acid, 3-methoxy-4-hydroxyphenylglycol) using liquid chromatography with amperometric detection. *J. Sep. Sci.* 2001; 24: 275-281. [https://doi.org/10.1002/1615-9314\(20010401\)24:43.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1615-9314(20010401)24:43.0.CO;2-5)
20. Mercolini L., Gerrab G., Consortia M., Somainic L., Raggi M.A. Fast analysis of catecholamine metabolites MHPG and VMA in human plasma by HPLC with fluorescence detection and a novel SPE procedure. *Talanta.* 2009; 78: 150-155. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.10.049>
21. Tolmacheva V.V., Yarykin D.I., Serdiuk O.N., Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Adsorption of catecholamines from their aqueous solutions on hypercrosslinked polystyrene. *React. Funct. Polym.* 2018; 131: 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.005>
22. Tolmacheva V.V., Yarykin D.I., Gorbunova M.V., Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. Preconcentration of catecholamines on hypercrosslinked polystyrene and their determination by high-performance liquid chromatography. *J. Anal. Chem.* 2019; 74(11): 1057-1063. <https://doi.org/10.1134/S1061934819090107>



### Информация об авторах / Information about the authors

**И.И. Золотов** – выпускник химического факультета, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва;

**М.В. Горбунова** – ассистент кафедры аналитической химии, к.х.н., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва;

**В.В. Толмачева** – доцент кафедры аналитической химии, к.х.н., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва;

**В.В. Апяри** – г.н.с., кафедры аналитической химии, д.х.н., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва;

**С.Г. Дмитриенко** – профессор кафедры аналитической химии, д.х.н., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва.

**I.I. Zolotov** – graduate student of Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow;

**M.V. Gorbunova** – teaching assistant of analytical chemistry division, Ph.D. (Chemistry), Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: [masha13\\_1992@mail.ru](mailto:masha13_1992@mail.ru)

**V.V. Tolmacheva** – associate professor, Ph.D. (Chemistry), Analytical chemistry division, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow;

**V.V. Apyari** – Chief Researcher, Sc.D., Ph.D. (Chemistry), Analytical chemistry division, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow;

**S.G. Dmitrienko** – professor, Sc.D., Ph.D. (Chemistry), Analytical chemistry division, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow.

*Статья поступила в редакцию 01.04.2022; одобрена после рецензирования 21.06.2022; принята к публикации 05.07.2022.*

*The article was submitted 01.04.2022; approved after reviewing 21.06.2022; accepted for publication 05.07.2022.*