

ЛИНЕЙНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИЙ СОЛЬВАТАЦИИ В ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМА УДЕРЖИВАНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Сидоренко А. Ю., Марков В. В., Бойченко А. П., Логинова Л. П.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
optima0722@mail.ru

Изучение процессов, лежащих в основе хроматографических методов разделения, всегда являлось важной задачей теоретической аналитической химии. Интерес к теории хроматографии связан, прежде всего, с возможностью управлять разделением аналитов, адекватно выбирая подходящую стационарную и/или подвижную фазы, а также предсказывать удерживание и возможность разделения сложных смесей веществ.

Мицеллярная жидкостная хроматография (МЖХ) является вариантом обращено-фазовой ВЭЖХ, в которой в качестве подвижных фаз используют растворы поверхностно-активных веществ выше критической концентрации мицеллообразования. При этом стационарная фаза динамически модифицируется компонентами мицеллярного элюента, а аналит может распределяться между объемом водной фазы, мицеллярной псевдофазой и модифицированной стационарной фазой. Такое разнообразие взаимодействий в хроматографических системах с мицеллярными подвижными фазами, с одной стороны, позволяет одновременно разделять аналиты разного зарядного типа и гидрофобности, а с другой – представляет достаточно сложную систему для теоретического описания и предсказания хроматографического удерживания.

В данной работе сделана попытка определить характеристики мицеллярной хроматографической системы, влияющие на удерживание аналитов различной гидрофобности. Для моделирования удерживания использовались линейные зависимости энергий сольватации (linear solvation energy relationships, LSER),

$$\log k = A_0 + eE + sS + aA + bB + vV, \quad (1)$$

где E – избыток молярной рефракции;

S – полярность/поляризованность;

A – обобщенное значение кислотности донора водородной связи;

B – обобщенное значение основности акцептора водородной связи;

V – объем МакГована;

Коэффициенты e , s , a , b , v рассчитывали по стандартному методу наименьших квадратов. Для моделирования использовались ранее полученные экспериментальные данные об удерживании ряда производных бензола при использовании мицеллярных подвижных фаз на основе додецилсульфата натрия, модифицированных алифатическими спиртами (1-бутанол, 1-пентанол) или карбоновыми кислотами (1-бутановая, 1-пентановая) [1], а также данные по удерживанию лекарственных препаратов ряда бенздиазепина и β -блокаторов при использовании подвижных фаз с концентрацией додецилсульфата натрия

от 0.05 до 0.25 моль/л и содержанием 1-пентанола от 0.5 до 3.0 % (по объему) [2].

Результаты моделирования показали, что удерживание группы веществ разной гидрофобности и зарядного типа достаточно точно описываются зависимостями LSER. На основании полученных значений параметров ур. (1) установлено, что мицеллярные подвижные фазы, модифицированные алифатическими карбоновыми кислотами, более чувствительны к способности вещества быть донором водородной связи и имеют большую склонность к удерживанию гидрофобных соединений при использовании. Показано, что мицеллярные хроматографические системы значительно отличаются по свойствам от двухфазной системы 1-октанол-вода. На основании зависимостей коэффициентов ур.(1) от состава подвижной фазы установлено, что уменьшение удерживания веществ при увеличении содержания модификатора в мицеллярном элюенте обусловлено в первую очередь не изменением в свойствах хроматографической системы, а изменением в объемах подвижной и стационарной фазы.

[1] Boichenko A.P., Berthod A. Aliphatic carboxylic acids and alcohols as efficiency and elution strength enhancers in micellar liquid chromatography // J. Chromatogr. A — 2010 — submitted for publication.

[2] Loginova L.P., Boichenko A.P., Kulikov A.Yu Modification of the Murakami Retention Model in Reversed Phase High-Performance Liquid Chromatography for Micellar Liquid Chromatographic Separations // Rus. J. Phys. Chem. — 2008. — Vol. 82, No. 9 — P. 1470-1474.