ПРОСТАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УДЕРЖИВАНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Логинова Л.П., Бойченко А.П.
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
Alexander.P.Boichenko@univer.kharkov.ua

В мицеллярной жидкостной хроматографии (МЖХ) в качестве неподвижной фазы используют такие же сорбенты, как и в обращено-фазовой жидкостной хроматографии (ОФЖХ), а подвижными фазами являются мицеллярные растворы, содержащие поверхностно-активное вещество (ПАВ) и органический растворитель-модификатор. Вторичные химические равновесия сорбата в элюенте, обусловленные наличием мицеллярной псевдофазы, создают новые возможности регулирования селективности по сравнению с ОФЖХ, но в то же время усложняют моделирование процессов в МЖХ.

Для описания удерживания в МЖХ используют эмпирические уравнения [1], например:

$$\lg k' = const + a\varphi + b\mathrm{c}_S, \quad (1)$$

а также уравнения, основанные на трехфазной модели Армстронга и Нома [2]:

$$1/k' = const + a\varphi + b\mathrm{c}_S, \quad (2)$$

$$1/k' = const + a\varphi + b\mathrm{c}_S + c\varphi\mathrm{c}_S + c\varphi\mathrm{c}_S^{\,2}, \quad (3)$$

$$1/k' = const + a\varphi + b\mathrm{c}_S + c\varphi\mathrm{c}_S + c\varphi\mathrm{c}_S^{\,0.5}, \quad (4)$$

где k' – фактор удерживания, φ – объемная доля модификатора, c_S – концентрация ПАВ.

Адекватность модели эксперименту обеспечивают, увеличивая количество подгоночных параметров, что, как известно, уменьшает точность их оценок, усиливает влияние случайных экспериментальных погрешностей, и увеличивает риск получения переопределенной модели [3].

Анализ изменения микроокружения сорбата при переходе из мицеллярного элюента на неподвижную фазу и использование квазихимической концепции мицеллообразования [3] позволили получить новую функциональную зависимость: $\lg k' = const + a\lg\mathrm{c}_R + b\lg\mathrm{c}_S$. (5).

Апробация модели на данных по МЖХ – разделению 5 антибиотиков ряда рубомицина [5] показала (таблица), что при наличии лишь 3-х параметров уравнение (5) описывает удерживание с точностью, сопоставимой с точностью описания уравнениями (3) и (4). Это позволяет рекомендовать уравнение (5) для описания удерживания в МЖХ как альтернативу эмпирическим уравнениям, содержащим большее число параметров [1].

Аналит	Коэффициенты корреляции при использовании уравнений:				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Доксорубицинон	0,92	0,96	0,992	0,995	0,98
Рубомицинон	0,92	0,96	0,997	0,999	0,99
Доксорубицин	0,92	0,97	0,999	0,998	0,99
Эпирубицин	0,92	0,96	0,998	0,998	0,99
Рубомицин	0,92	0,97	0,998	0,998	0,99

1. Berthod A., Garcia-Alvarez-Coque C. Micellar Liquid Chromatography. – Dekker, 2000. – 632 p.
2. Armstrong D.W., Nome F., Anal. Chem. – 1981. – Vol.53. – P.1662-1668.
3. Papa-Louisi A., Nikitas P., Chromatographia – 2003 – Vol. 57. – P.169-176.
4. Логинова Л.П., Самохина Л.В., Куликов А.Ю., Вестник Харьков. нац. ун-та. – 2002. - № 573. Химия. Вып. 9(32). – С.107-114.
5. Kulikov A.U, Loginova L.P., Samokhina L.V., Chromatographia. - 2003. - Vol.57, №7/8. - P.463-469.