

УДК 543.544.5

МЕТИЛЕНОВАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ В РЕЖИМЕ МИКРОЭМУЛЬСИОННОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Л.С. Соколова, А.А. Дербина, Е.Б. Пашкова, А.В. Пирогов, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии, e-mail: sokolovalida@mail.ru)

На примере алкилзамещенных бензолов изучена метиленовая селективность в режиме микроэмульсионной жидкостной хроматографии при использовании различных поверхностно-активных веществ. Рассчитаны значения энтальпии и энтропии сорбции, приходящиеся на каждую метиленовую группу алкилбензола. Предложен механизм сорбции определяемых веществ в МЭЖХ, который подтверждается одновременным определением в изократическом режиме сильно различающихся по удерживанию веществ – витаминных форм витамина А.

Ключевые слова: микроэмульсии, микроэмульсионная жидкостная хроматография, метиленовая селективность.

Микроэмульсия представляет собой термодинамически стабильную дисперсную систему масла и воды, стабилизированную с помощью ПАВ или со-ПАВ. Под маслом в данном случае понимают любое органическое вещество, ограниченно растворимое в воде.

Поскольку возникновение термодинамически стабильной фазы основано на принципах самоорганизации ПАВ, микроэмульсионные фазы во многом схожи с другими организованными системами ПАВ, например мицеллярными растворами и жидкокристаллическими фазами.

К микроэмульсиям проявлен большой интерес в разных областях науки. Их используют для доставки лекарств и препаратов, для повышения их растворимости, в косметической и пищевой промышленности и т.д. В последние годы микроэмульсионная жидкостная хроматография (МЭЖХ) все шире используется в анализе фармацевтических веществ (как в субстанциях, так и в биологических жидкостях). Достоинства метода МЭЖХ в последнее время были исследованы, и число публикаций в этой сфере растет. Основные достижения в области применения микроэмульсий в качестве подвижных фаз в МЭЖХ-методе представлены в табл. 1. Основные характеристики ПАВ, которые были использованы в работе, представлены в табл. 2.

Селективности разделения веществ, строение которых различается на некоторую структурную единицу (метиленовая селективность) в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) посвящено довольно много публикаций. Это один из основных параметров,

позволяющих охарактеризовать способность системы разделять гомологи.

Однако в литературе такие данные отсутствуют для тех случаев, когда в качестве подвижных фаз выступают микроэмульсии, приготовленные с другими ПАВ. Именно поэтому целью нашего исследования стало изучение метиленовой селективности для различных подвижных фаз в режиме МЭЖХ.

Экспериментальная часть

Анализ проводили на жидкостном хроматографе «Agilent 1100», оснащенном бинарным градиентным насосом, *он-лайн* дегазатором подвижной фазы, термостатом колонок, диодно-матричным детектором («Agilent Technologies», Великобритания). Использовали колонку Grace Smart C18 150×4,6 мм («Grace Smart™», США). Объем ввода пробы 20 мкл. Рабочая температура колонки +30°C. Скорость подачи элюента составляла 1 мл/мин. Для сбора и обработки данных использовали программно-аппаратный комплекс «Chemstation» версии А.10.02. Приготовление микроэмульсий осуществляли на ультразвуковой бане «УЗВ-4,0» (ЗАО «Сапфир», Россия). Точные навески отбирали на весах «AR-2140» («Ohaus», США).

В работе использовали ацетонитрил (HPLC gradient grade) и деионизованную воду с сопротивлением 18 МОм («Milli-Q», США), ортофосфорную кислоту (≥85%), гидроксид натрия (≥98%, Испания), бензол («ос.ч.», «Химмед», Россия), толуол («ос.ч.», «Химмед», Россия); этилбензол (≥99%), пропилбензол (≥98%), бу-

Т а б л и ц а 1

Применение микроэмульсий в качестве подвижных фаз в МЭЖХ

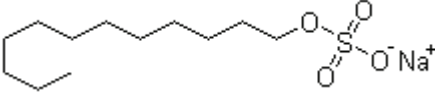
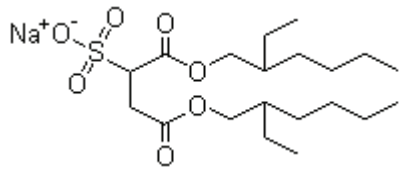
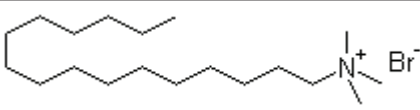
Применение	Состав подвижной фазы	Литература
Определение тербуталина в лекарственных средствах	95,5% фосфатный буфер; 0,5% этилацетат; 1,5% Бридж 35 и 2,5% 1-бутанол	[1]
Разделение периндоприла, третбутиламина и четырех его примесей	0,24% бутилацетат; 0,3% этилацетат; 2% додецилсульфат натрия; 7,75% <i>n</i> -бутанол pH 3,7	[2]
Определение пяти жирорастворимых витаминов (Vitamins (D ₃ , α -токоферол, E, K ₁ , A) в фармацевтических препаратах	73,6 мМ додецилсульфат натрия; 13,64% <i>n</i> -бутанол; 0,48% диэтиловый эфир; 0,02 М фосфатный буфер pH 6,99	[3]
Определение никардипина гидрохлорид в присутствии его метаболитов в лекарственных препаратах и биологических жидкостях	0,175 М додецилсульфат натрия; 10% <i>n</i> -пропанол; 0,3% триэтиламин в 0,02 М фосфорной кислоте; pH 6,5	[4]
Определение парацетамола в свечах	33 г додецилсульфат натрия; 66 г <i>n</i> -бутанол; 8 г <i>n</i> -октан в 1 л 0,05% трифторуксусной кислоте + 3% ацетонитрила	[5]
Определение лоратадина и дезлоратадина лекарственных препаратах	0,1 М додецилсульфат натрия; 1% октанол; 10% <i>n</i> -пропанол; 0,3% триэтиламин в 0,02 М фосфорной кислоте; pH 3,0	[6]
Разделение текстовой смеси консервантов и парацетамола в изократическом режиме	3,3 % додецилсульфат натрия; 6,6 % <i>n</i> -бутанол; 0,8 % октан; 0,05 % трифторуксусная кислота	[7]
Определение симвастатина	0,9 изопропиловый эфир; 1,7% додецилсульфат натрия; 7 % <i>n</i> -бутанол; 90,4% 25 мМ натрия дифосфат, pH 7,0	[8]
Определение парацетамола и его примесей в свечах	41,6 г цетилтриметиламмония бромид; 66 г <i>n</i> -бутанол; 8 г <i>n</i> -октан в 1 л 0,05% трифторуксусной кислоты	[9]
Определение фозиноприла и фозиноприлата в плазме крови	0,9% циклогексан; 2,2% додецилсульфат натрия; 8% <i>n</i> -бутанол; 88,9% 25 мМ натрия дифосфат; pH 2,8	[10]

тилбензол ($\geq 99\%$), гексилбензол ($\geq 97\%$, «Sigma-Aldrich», США); сорбат калия ($\geq 99\%$, «Panreac», Испания), бензойную кислоту ($\geq 99\%$, «ZOCh», Польша), ретинол ацетат ($\geq 99\%$, «Sigma-Aldrich», США), ретинол пальмитат (масляный препарат «Ретинола пальмитат», Россия). Для приготовления микроэмульсий использовали следующие реактивы: додецилсульфат натрия («Panreac», Испания), цетилтриметиламмоний бромид (25%-й раствор, «Sigma-Aldrich», США), докузат натрия («SigmaUltra», США), Эмульгин HRE 60 («БАСФ», Россия), Кремофор А 25 («Fluka Analytical», Германия), *n*-бутанол и *n*-гептан («Panreac», Испания).

Для приготовления микроэмульсии точно взвешенную навеску ПАВ растворяли в необходимом количестве воды на ультразвуковой бане. Затем в смесь вносили гептан, бутанол и снова перемешивали на ультразвуковой бане до образования стабильной микроэмульсии. При получении микроэмульсий важно растворять ПАВ в воде последовательно. При одновременном добавлении ПАВ затрудняется получение микроэмульсий. При последовательном введении ПАВ стабильная микроэмульсия образуется за 5 мин. При хранении при температуре +4°C микроэмульсия стабильна в течение месяца, а при +25°C – в течение недели.

Таблица 2

Характеристики ПАВ, используемых для приготовления микроэмульсий

ПАВ	Структурная формула	Mr, г/моль	ККМ, mM	ГЛБ
Анионные ПАВ				
Додецилсульфат натрия (ДДСН)		288,38	8,2	40
Докузат натрия (ДЗН)		444,56	2,5	40
Катионные ПАВ				
Цетилтриметил-аммоний бромид (ЦТАБ)		364,45	1,0	40
Неионогенные ПАВ				
Эмульгин 60	полиоксиэтилированное гидрогенизированное касторовое масло	3500,0	0,74	16

Обозначения. ККМ – критическая концентрация мицеллообразования; ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс.

В качестве модельного раствора для определения метиленовой селективности использовали смесь бензола, толуола, этилбензола, пропилбензола, бутилбензола и гексилбензола с концентрацией каждого вещества по 400 мкг/мл. Важным достоинством такой смеси является то, что время удерживания компонентов не зависит от pH элюента. В зависимости от состава используемой подвижной фазы данную смесь веществ разбавляли до требуемого объема раствором ацетонитрил–вода или микроэмульсией и тщательно перемешивали.

Результаты и их обсуждение

Сравнение метиленовой селективности в режимах МЭЖХ и ВЭЖХ

Обычно при изучении метиленовой селективности используют понятие инкремент – разность логарифмов факторов удерживания соответствующих пар веществ. Это важно для идентификации компонентов сложных смесей при отсутствии достоверных образцов сравнения. Параметр метиленовой селективности имеет принципиальное значение в обращенно-фазовой хроматографии, так как основными функционально активными поверхностными группами сорбента в этом случае являются именно алкильные радикалы [7].

Метиленовая селективность рассчитывается по параметрам удерживания двух веществ, различие в строение которых состоит в добавлении одной метиленовой группы ($A = R-R_1$) и ($B = R-CH_2-R_1$):

$$\alpha(CH_2) = k(B)/k(A) \text{ и } \lg\alpha(CH_2) = \lg k(B) - \lg k(A)$$

Для идентификации гомологов можно использовать линейную зависимость инкремента пары от числа их метиленовых групп. Строение гомолога определяется по графику, построенному в координатах $n(CH_2) - \lg k$, (если его инкремент укладывается в линейный диапазон зависимости). Для этого проводят перпендикуляр от известного инкремента и экстраполируют его на ось $n(CH_2)$. Такой способ применим только при условии того, что последовательные инкременты отличаются на одну и ту же величину (лежат на одной прямой). Но достаточно строго это условие выполняется только для групп одинакового вида. Таким образом, часто происходит отклонение удерживания бензола в ряду алкилбензолов в координатах «число метиленовых групп» – «параметр удерживания» ($n(CH_2) - \lg k$).

Для оценки параметра «метиленовой селективности» в двух режимах микроэмульсионной и обращенно-фазовой ВЭЖХ мы осуществили

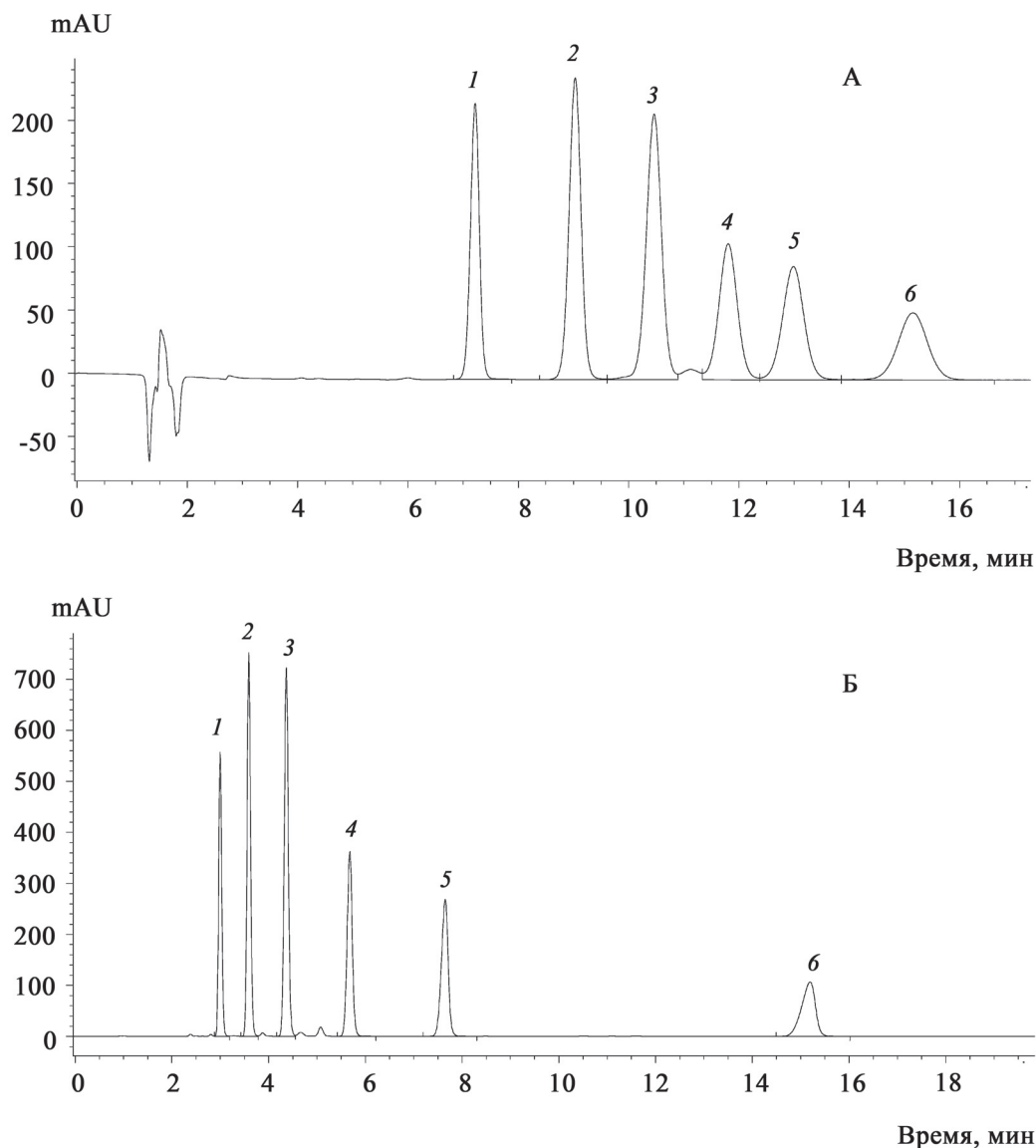


Рис. 1. Хроматограммы тестовой смеси в режимах микроэмульсионной (А) и обращенно-фазовой (Б) хроматографии (1 – бензол, 2 – толуол, 3 – этилбензол, 4 – пропилбензол, 5 – бутилбензол, 6 – гексилбензол). Колонка Grace Smart C18 150×4,6 мм (5 мкм). Подвижная фаза: МЭ 1, для варианта Б: 60% ацетонитрила, 40% воды. Скорость потока 1 мл/мин. Спектрофотометрическое детектирование при $\lambda = 254$ нм

анализ модельной смеси бензола и пяти его алкилбензолов. Полученные хроматограммы для смеси алкилбензолов при использовании микроэмульсий в качестве подвижных фаз на основе различных ПАВ в соотношении 3,3% ПАВ, 0,8% *n*-гептана, 8% *n*-бутанола представлены на рис. 1.

По каждой из полученных хроматограмм для каждого компонента тестовой смеси рассчитаны исправленное время удерживания (t'), коэффициент емкости (k') и число теоретических тарелок (N). Эти характеристики приведены в табл. 3.

Соотношение ацетонитрил:вода (60:40) в подвижной фазе для обращенно-фазового варианта выбрано с целью сокращения времени ана-

лиза до 15 мин, чтобы оно было сопоставимо с режимом МЭЖХ. Важно отметить, что эффективность в режиме ОФ ВЭЖХ немного выше, чем в МЭЖХ, но и с помощью микроэмульсионных подвижных фаз достигается полное разрешение пиков.

Для сравнения режимов МЭЖХ и ОФ ВЭЖХ были построены графики зависимости коэффициента емкости от числа метиленовых групп, входящих в состав алкилбензолов (рис. 2). Из рис. 2 видно, что полученные зависимости для режимов ОФ ВЭЖХ и МЭЖХ (даже при использовании ПАВ разной природы) имеют принципиально разный характер. В случае микроэмульсионных подвижных фаз изменение фактора

Таблица 3

Хроматографические характеристики смеси бензола его гомологов в вариантах МЭЖХ и ОФ ВЭЖХ

Подвижная фаза	Соединение	t_R , мин	k'	Ширина пика, мин	N , тт/м
№ 1 МЭ (3,3% ДДСН, 0,8% гептана, 8% <i>n</i> -бутанола)	бензол	5,90	4,50	0,16	62100
	толуол	7,72	5,88	0,22	52700
	этилбензол	9,15	6,97	0,27	47000
	пропилбензол	1,49	7,99	0,32	40200
	бутилбензол	11,67	8,89	0,38	33800
	гексилбензол	13,84	10,54	0,50	26000
№ 2 МЭ (3,3% ДЗН, 0,8% гептана, 8% <i>n</i> -бутанола)	бензол	6,47	4,89	0,19	63300
	толуол	7,97	6,02	0,25	51400
	этилбензол	8,85	6,69	0,31	39500
	пропилбензол	9,60	7,25	0,42	25200
	бутилбензол	10,29	7,78	0,42	28900
	гексилбензол	11,43	8,64	0,48	26800
№ 3 МЭ (3,3% ЦТАХ, 0,8% гептана, 8% <i>n</i> -бутанола)	бензол	5,71	5,54	0,16	63700
	толуол	6,85	6,65	0,22	49300
	этилбензол	7,67	7,45	0,27	39300
	пропилбензол	8,30	8,06	0,33	30400
	бутилбензол	8,91	8,65	0,37	26200
	гексилбензол	9,80	9,51	0,47	19300
№ 4 МЭ (2% Эмульгин ПЭГ 60, 0,6% гептана, 6% <i>n</i> -бутанола)	бензол	19,05	17,97	0,45	74900
	толуол	28,82	27,19	0,71	66000
	этилбензол	35,61	33,60	1,01	48400
	пропилбензол	40,58	38,28	1,41	32300
	бутилбензол	43,58	41,11	1,81	22600
	гексилбензол	47,96	45,25	3,21	8700
MeCN–H ₂ O (60:40)	бензол	2,07	2,19	0,07	71100
	толуол	2,67	2,82	0,08	82000
	этилбензол	3,45	3,65	0,09	89100
	пропилбензол	4,77	5,04	0,11	95500
	бутилбензол	6,74	7,14	0,15	97500
	гексилбензол	14,30	15,13	0,31	90700

удерживания носит «выпуклый» характер при переходе от бензола к гексилбензолу, причем эта зависимость наблюдается при использовании ПАВ разной природы. Для микроэмульсии на основе неионогенного поверхностно-активного вещества наблюдали значительное увеличение

времени удерживания компонентов тестовой смеси по сравнению с ионогенными ПАВ (анионными и катионными). В рамках одного класса анионных ПАВ в зависимости от выбранного поверхностно-активного вещества при одной и той же его концентрации элюирующая сила под-

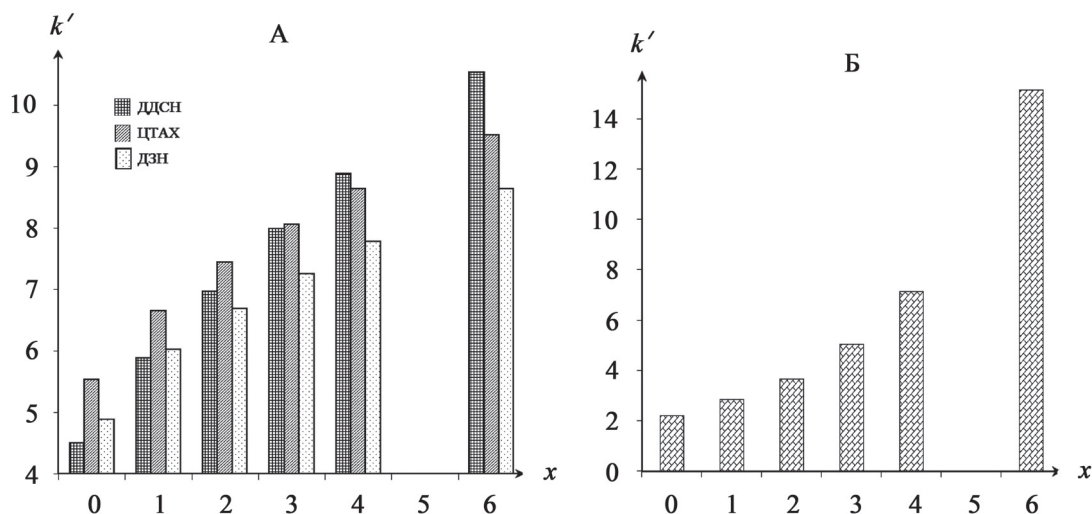


Рис. 2. Зависимость факторов удерживания (k') от числа метиленовых групп (x) в составе алкилбензола в вариантах микроэмульсионной (А) и обращенно-фазовой (Б) жидкостной хроматографии. Подвижная фаза: А – 3,3% ПАВ, 0,8% гептан, 8% *n*-бутанол. Б – 60% ацетонитрил, 40% вода

вижной фазы была как больше, так и меньше по отношению к додецилсульфату натрия. Бензол и толуол удерживались сильнее в случае анионного ПАВ – докузата натрия (ДЗН), для других алкилбензолов наибольшее удерживание достигалось в случае микроэмульсии на основе додецилсульфат натрия (ДДСН).

В обращенно-фазовом варианте исследуемая зависимость является вогнутой, возрастающей по экспоненциальному закону, т.е. с увеличением числа метиленовых групп в составе алкилбензола удерживание веществ заметно увеличивается.

Причиной этого является, вероятно, иной механизм взаимодействия определяемых веществ с каплями микроэмульсии (МЭ) и неподвижной фазой (НФ). Можно предположить, что сначала происходит взаимодействие аналита с каплей МЭ, а затем с неподвижной фазой, и основной вклад в удерживание привносит взаимодействие капля–НФ. Наибольший вклад в удерживание вносит, вероятно, взаимодействие K_3 (рис. 3). Следует отметить, что описанный механизм удерживания аналита в МЭЖХ до сих пор не доказан. Тем не менее данная особенность микроэмульсионных подвижных фаз может быть успешно использована на практике.

Как известно из термодинамики, стандартная энергия Гиббса ΔG^0 адсорбции связана с фактором удерживания k' , который определяется отношением времени нахождения вещества в неподвижной и подвижной фазах. Это дает возможность определить энтальпию ΔH^0 , а также

энтропию ΔS^0 сорбции по данным о температурной зависимости факторов удерживания.

Термодинамические характеристики сорбции

Расчет термодинамических характеристик (энтальпии и энтропии сорбции) проводили на примере тестовой смеси бензола и четырех алкилбензолов в вариантах МЭЖХ и ОФ ВЭЖХ. При анализе смеси в режиме микроэмульсионной ВЭЖХ использовали две подвижные фазы: МЭ 1 (3,3% ДДСН, 0,8% гептана, 8% *n*-бутанола); МЭ 2 (3% ДДСН, 0,5% кремофора А25, 0,8% гептана, 10% *n*-бутанола).

Тестовая смесь была проанализирована с помощью трех подвижных фаз: МЭ 1, МЭ 2 и смеси MeCN–H₂O (60:40). Измерения проводили при температуре от 20 до 60°C с шагом 10°C. На рис. 4 представлен график зависимости энтальпии сорбции от числа метиленовых групп для разных подвижных фаз.

Из полученных зависимостей видно, что в случае МЭ 1 энтальпия сорбции увеличивается с увеличением числа метиленовых групп в составе алкилбензола. В случае МЭ 2 (с добавкой неионогенного ПАВ) энтальпия практически не изменяется, а в случае смеси ацетонитрил–вода с ростом числа метиленовых групп энтальпия сорбции уменьшается. Кроме того, сравнение двух микроэмульсионных подвижных фаз показало, что добавка неионогенного ПАВ приводит к изменению характера зависимости энтальпии сорбции.

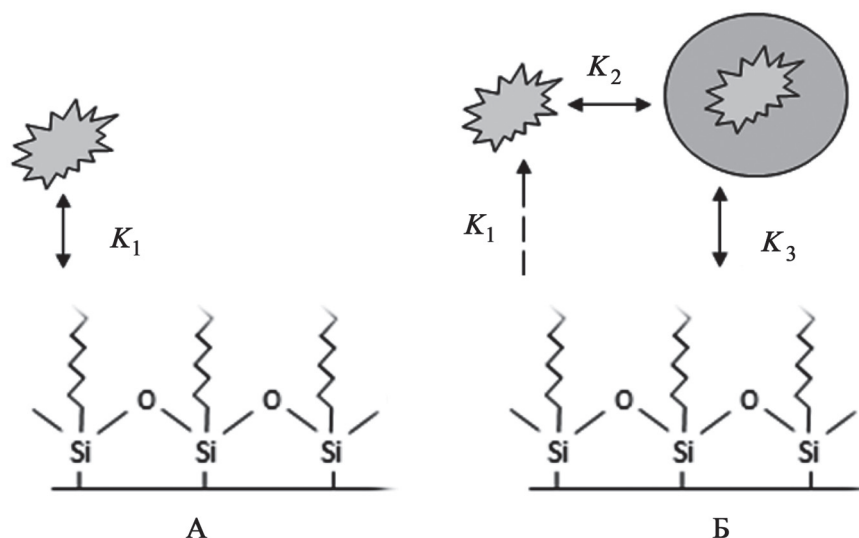


Рис. 3. Процессы, определяющие поведение анализта в вариантах обращенно-фазовой (А) и микроэмульсионной (Б) жидкостной хроматографии. K_1 – равновесие, соответствующее распределению вещества между подвижной и неподвижной фазами; K_2 – равновесие, основанное на распределении вещества между водной фазой и каплями масла; K_3 – равновесие, отвечающее сорбции микроэмульсионных капель на сорбенте

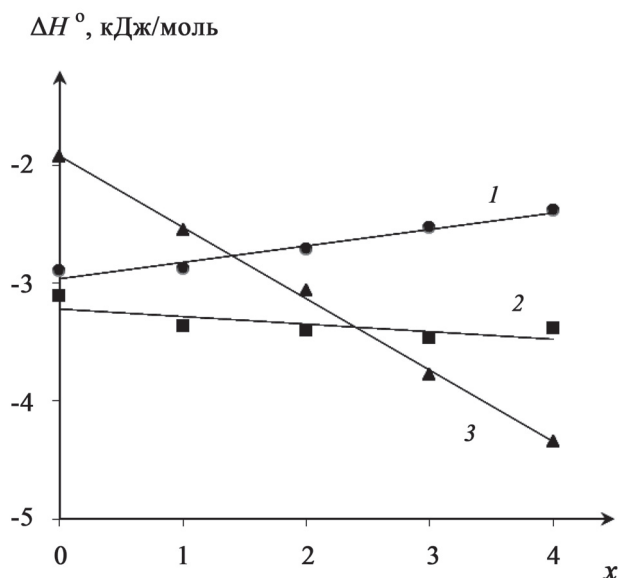


Рис. 4. График зависимости энтальпии сорбции (ΔH°) от числа метиленовых групп (x) в составе алкилбензола в вариантах МЭЖХ и ОФ ВЭЖХ. Подвижные фазы: 1 – МЭ (3,3% ДДСН, 0,8% гептана, 8% *n*-бутанола); 2 – МЭ (3% ДДСН, 0,5% кремофор А25, 0,8% гептан, 10% *n*-бутанол); 3 – 60% ацетонитрил, 40% вода

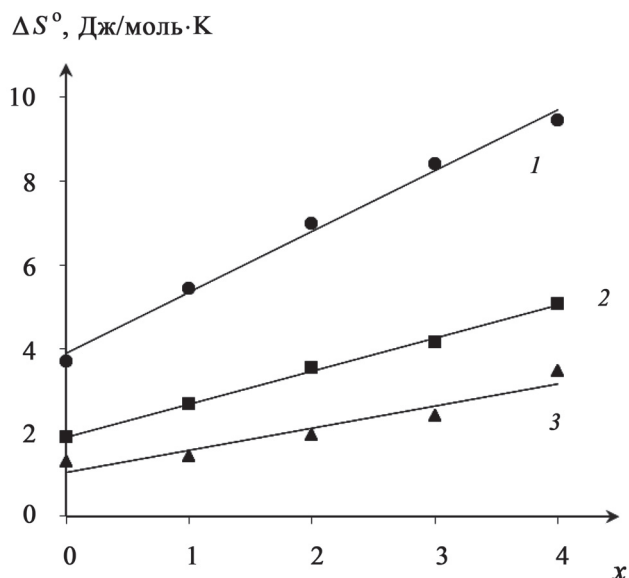


Рис. 5. График зависимости энтропии сорбции (ΔS°) от числа метиленовых групп (x) в составе алкилбензола в вариантах МЭЖХ и ОФ ВЭЖХ. Подвижные фазы: 1 – МЭ (3,3% ДДСН, 0,8% гептан, 8% *n*-бутанол); 2 – МЭ (3% ДДСН, 0,5% кремофор А25, 0,8% гептан, 10% *n*-бутанол); 3 – 60% ацетонитрил, 40% вода

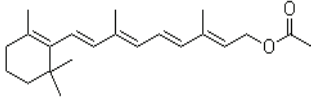
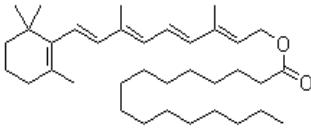
График зависимости энтропии от числа метиленовых групп приведен на рис. 5. Варьирование подвижных фаз показало отсутствие различия в характере изменения энтропии: во всех случаях этот термодинамический показатель увеличивается с ростом числа метиленовых групп.

Определение витаминных форм витамина А

Методы обращенно-фазовой ВЭЖХ и МЭЖХ с использованием микроэмульсий типа «масло в воде» являются пригодными для определения гидрофобных веществ. Отличие в механизме

Т а б л и ц а 4

Хроматографическое определение витамина А в двух режимах

Вещество	Структурная формула	Мг, г/моль	t_R' , мин	
			ПФ 1	ПФ 2
Ретинол ацетат		328	11,8	11,5
Ретинол пальмитат		525	~1 ч	не элюируется за время 3 ч

Примечание. ПФ 1 – МЭ (3,3% ДДСН, 0,8% гептана, 8% н-бутанола); ПФ 2 – MeCN–H₂O (75:25); колонка Grace Smart C18 150×4,6 мм (5 мкм); скорость потока элюента 1 мл/мин; спектрофотометрическое детектирование при 325 нм

удерживания и другой характер метиленовой селективности в сравнении с обращенно-фазовым режимом делают метод микроэмульсионной жидкостной хроматографии пригодным для одновременного определения смеси веществ, сильно отличающихся по гидрофобности. Это продемонстрировано на примере определения витаминных форм витамина А – тестовой смеси ретинола ацетата и ретинола пальмитата (табл. 4). Полученные результаты подтверждают предполагаемый механизм сорбции в микроэмульсионном режиме. В обращенно-фазовом варианте время удерживания увеличивается по экспоненциальному закону с увеличением гидрофобности, что делает невозможным определение гидрофобных веществ в изократическом варианте. В случае МЭЖХ для сильно удерживаемых компонентов основной вклад в удерживание вносит взаимодействие сорбата с микрокаплями масла. При этом прирост в гидрофобности оказывает незначительное влияние на удерживание. Таким образом, использование микроэмульсий дает возможность одновременного определения смесей веществ, сильно различающихся по гидрофобности. Стоит отметить и недостаток метода микроэмульсионной жидкостной хроматографии – это более высокие пределы обнаружения по сравнению с традиционной обращенно-фазовой хроматографией. Для ретинола ацетата

пределы обнаружения составляют 6 нг/мл (ОФ ВЭЖХ) и 21 нг/мл (МЭЖХ). Увеличение пределов обнаружения примерно в 3 раза в МЭЖХ по сравнению с ОФ ВЭЖХ обусловлено возрастанием фонового сигнала, так как микроэмульсионные подвижные фазы имеют большее значение поглощения в выбранном спектральном диапазоне.

Таким образом, на примере смеси гомологов бензола в режиме МЭЖХ при использовании различных ПАВ показано, что зависимость удерживания от числа метиленовых групп имеет выпуклый характер, что принципиально отличается от обычного варианта обращенно-фазовой ВЭЖХ, где данная зависимость возрастает по экспоненциальному закону. Предложен механизм сорбции определяемых веществ в МЭЖХ. Можно предположить, что сначала происходит взаимодействие аналита с каплей МЭ, а затем с НФ, и основной вклад в удерживание привносит взаимодействие капля–НФ. При анализе тестовой смеси алкилбензолов показано различие в характерах зависимостей энтальпии сорбции в вариантах МЭЖХ и ОФ ВЭЖХ. На примере смеси витаминных форм витамина А показана возможность метода МЭЖХ одновременно определять сильно различающиеся по гидрофобности вещества, что оказалось невозможным в изократическом режиме ОФ ВЭЖХ.

Авторы работы выражают благодарность за финансовую поддержку РФФИ (грант № 13-03-00394) и Министерству образования РФ (грант № 14.513.11.0075), а также компании «Agilent Technologies» за предоставленное аналитическое оборудование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Althanyan M.S., Assi K.H., Clark B.J., Hanaee J.* // J. Pharm. Biomed. Anal. 2011. Vol. 55. P. 397.
2. *Malenovic A., Dotsikas Y., Maskovic M., Jancic-Stojanovic B., Ivanovic D., Medenica M.* // Microchem. J. 2011. Vol. 99. P. 454.
3. *Momenbeik F., Roosta M., Nikoukar A.A.* // J. Chromatogr. A. 2010. Vol. 1217. P. 3770.
4. *Walash M.I.* // J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol. 2007. Vol. 30. P. 1015.
5. *McEvoy E., Donegan S., Powe J.J., Altria K.* // J. Pharm. Biomed. Anal. 2007. Vol. 44. P. 137.
6. *El-Sherbiny D.T., El-Enany N., Belal F.F., Hansen S.H.* // J. Pharm. Biomed. Anal. 2007. Vol. 43. P. 1236.
7. *Altria D., Marsh A., Clark B.* // J. Chromatogr. 2006. Vol. 63. P. 309.
8. *Malenovic A., Ivanovic D., Medenica M., Jancic B., Markovic S.* // J. Chromatogr. A. 2006. Vol. 1131. P. 67.
9. *McEvoy E.* // J. Chromatogr. A. 2006. Vol. 68. P. 49.
10. *Jancic B., Ivanovic D., Medenica M., Malenovic A., Dimkovic N.* // J. Chromatogr. A. 2006. Vol. 1088. P. 187.

Поступила в редакцию 12.02.15

METHYLENE SELECTIVITY IN MICROEMULSION LIQUID CHROMATOGRAPHY

L.S. Sokolova, A.A. Derbina, E.B. Pashkova, A.V. Pirogov, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

The example of the chromatographic analysis of a mixture of benzene homologs in a MELC mode with different surfactants showed that the dependence of the retention of the number of methylene groups has a convex character that is fundamentally different from the normal mode of reversed-phase HPLC, where the relationship is exponential. The mechanism of sorption of analytes in MELC is proposed. The analysis of a test mixture of alkylbenzenes shows a difference in the behavior of the enthalpy of sorption in MELC and HPLC modes.

Key words: microemulsion, microemulsion liquid chromatography, methylene selectivity.

Сведения об авторах: *Соколова Лидия Сергеевна* – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (sokolovalida@mail.ru); *Дербина Анастасия Андреевна* – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (nastyakost@list.ru); *Пашкова Елена Борисовна* – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (pashkova@bion.obninsk.ru); *Пирогов Андрей Владимирович* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (pirogov@analyt.chem.msu.ru); *Шпигун Олег Алексеевич* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук, чл.-корр. РАН (shpigun@analyt.chem.msu.ru).