

УДК 543.544:544.77

ХАРАКТЕРИСТИКИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ КАК ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ УДЕРЖИВАНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2002 Л.П.Логина, Л.В.Самохина, А.Ю.Куликов*

Предложена и опробована новая модель удерживания в МЖХ, учитывающая изменение мицеллярных характеристик при изменении состава элюента (концентраций поверхностно-активного вещества и модификатора). Показано, что модель обеспечивает лучшее описание экспериментальных данных по разделению пяти цитостатических антибиотиков ряда рубомицина, чем известные полуэмпирические модели.

В мицеллярной жидкостной хроматографии (МЖХ) в качестве подвижной фазы используют мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащие добавки органических растворителей. Мицеллярные элюенты имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными водно-органическими: солюбилизирующее действие ПАВ позволяет упростить пробоподготовку, особенно при анализе биологических объектов; определять одновременно вещества, существенно различающиеся по гидрофобности; сокращается расход токсичных компонентов подвижной фазы; появляются возможности разделять вещества, весьма сходные по свойствам и строению (например, оптические изомеры) [1].

Чаще всего для создания «гибридных» подвижных фаз используют додецилсульфат натрия (NaDS), в качестве модифицирующих добавок — алифатические спирты или ацетонитрил. На характеристики удерживания в МЖХ влияют концентрации как поверхностно-активного вещества, так и органического модификатора. Это создает дополнительные возможности управления селективностью и эффективностью хроматографирования, но усложняет оптимизацию состава мицеллярного элюента.

Из классической элюационной модели, принятой в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии, следует линейная зависимость логарифма коэффициента емкости от концентрации органического растворителя. Формальное применение этой модели к МЖХ [2-4] дает описание зависимости коэффициента емкости (k) от концентрации одного из компонентов мицеллярного элюента при постоянной концентрации второго:

$$\lg k = b_0 + b_1 \cdot \varphi, \quad (1)$$

$$\lg k = b'_0 + b'_1 \cdot [M], \quad (2)$$

где φ - объемная доля модификатора, $[M]$ - равновесная концентрация мицеллизованного ПАВ, b_1 и b'_1 — коэффициенты, характеризующие чувствительность элюирующей силы к изменению концентрации модификатора или ПАВ соответственно. Однако, как показали исследования Халеди и других авторов [2-5], линейные зависимости (1) и (2) выполняются лишь в узких диапазонах концентраций ПАВ и модификатора, причем зависимость от концентрации ПАВ описывается линейным уравнением хуже, чем зависимость от концентрации модификатора [3,4].

В последние годы для описания влияния состава подвижной фазы на коэффициенты емкости многих классов аналитов предложены модели, учитывающие распределение аналита в трехфазной системе — мицеллярная псевдофаза, водный раствор и стационарная фаза (модели Армстронга [6], Арунъярта и Клин-Лава [7], Фолея [8]). Из представлений о связывании аналита мицеллами и стационарной фазой следует выражение коэффициента емкости от концентрации ПАВ:

$$k = \frac{\phi [L_S] K_1}{1 + K_2 [M]} = \frac{K_{AS}}{1 + K_{AM} [M]}, \quad (3)$$

где ϕ - фазовое отношение колонки, $[M]$ - равновесная концентрация мицеллизованного ПАВ, $[L_s]$ – концентрация активных центров (**active sites**) на стационарной фазе, K_{AS} и K_{AM} - константы ассоциации аналита с неподвижной фазой и мицеллами соответственно; их можно рассматривать как условные константы, относящиеся к заданной концентрации модификатора.

Из уравнения (3) следует, что величина, обратная коэффициенту емкости, должна линейно зависеть от концентрации ПАВ:

$$1/k = a + b [M], \quad (4)$$

где **a** и **b** - эмпирические коэффициенты.

Учет второй переменной – объемной доли модификатора – основан на представлении о том, что в присутствии модификатора изменяется концентрация аналита в каждой из фаз. Предложено считать, что относительное изменение концентрации аналита под влиянием модификатора по сравнению с «чистым» мицеллярным раствором пропорционально объемной доле модификатора; коэффициенты пропорциональности K_{AD} , K_{MD} и K_{SD} , характеризуют относительное изменение концентрации аналита в водной фазе, мицеллярной псевдофазе и на стационарной фазе соответственно [9].

Если считать, что под влиянием модификатора изменяются концентрации аналита в водном растворе и мицеллярной псевдофазе, из уравнения (3) следует уравнение (5):

$$k = \frac{K_{AS} (1/(1 + K_{AD} \phi))}{1 + K_{AM} ((1 + K_{MD} \phi)/(1 + K_{AD} \phi)) [M]}. \quad (5)$$

Если учитывать также изменение концентрации аналита на поверхности стационарной псевдофазы, из уравнения (3) следует уравнение (6):

$$k = \frac{K_{AS} ((1 + K_{SD} \phi)/(1 + K_{AD} \phi))}{1 + K_{AM} ((1 + K_{MD} \phi)/(1 + K_{AD} \phi)) [M]}. \quad (6)$$

При использовании в качестве модификаторов ацетонитрила или тетрагидрофурана оказалось, что для хорошего описания экспериментальных данных достаточно учесть относительное изменение концентрации аналита в водной фазе и мицеллах, однако зависимость этих величин от ϕ не линейна, а описывается уравнением второго порядка, что приводит к выражению:

$$k = \frac{K_{AS}}{1 + K_{AM} \left((1 + K_{MD1} \phi + K_{MD2} \phi^2)/(1 + K_{AD1} \phi + K_{AD2} \phi^2) \right) [M]}. \quad (7)$$

Уравнения (5)-(7) являются нелинейными функциями 4-6 параметров; их определение для каждого аналита требует большого количества экспериментальных данных.

Следует отметить, что в рассмотренных выше моделях никак не учитывались мицеллярные характеристики самого элюента и их изменение при изменении состава подвижной фазы (концентрация ПАВ и модификатора). Известно, однако, что в присутствии среднецепочечных спиртов уже при небольших их добавках резко снижается критическая концентрация мицеллообразования (**cmc**), степень связывания противоионов (β) и электростатический потенциал мицеллярной поверхности [10-20]. Именно такие спирты оказались эффективными модификаторами мицеллярных растворов **NaDS** в МЖХ.

Цель данного исследования заключалась в разработке новой модели хроматографического удерживания в МЖХ, в которой бы учитывались количественные характеристики мицеллярной подвижной фазы и их изменение при варьировании концентрации ПАВ и модификатора.

При построении модели использованы следующие представления о стационарной фазе в МЖХ. При контакте обращенно-фазовой октадецилсиликагельной стационарной фазы с мицеллярным элюентом происходит адсорбция ПАВ, частицы которого покрывают практически все октадецильные группы [21]. Отсюда следует, что стационарная фаза в МЖХ представляет собой слой адсорбированного ПАВ. Упорядоченная адсорбция мономеров ПАВ приводит к образованию «полумицеллы», которая, как и мицелла подвижной фазы, способна связывать аналиты и органический модификатор [9,21]. Среднецепочечные спир-

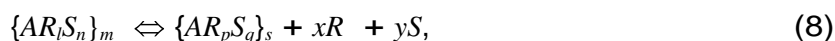
ты, проникая в слой адсорбированного NaDS, уменьшают гидрофильность поверхности стационарной фазы, образованной сульфатными головками ПАВ.

По аналогии с моделью Мураками, известной в обращенно-фазовой хроматографии [22], рассмотрим, как меняется окружение аналита при переходе между подвижной и неподвижной фазами. Предположим, что:

1) аналит A в подвижной фазе находится в мицеллах, содержащих спирт-модификатор, и «сольватирован» в мицеллярной псевдофазе l молекулами спирта (R) и n мономерами ПАВ (S);

2) в «полумицелле» на поверхности неподвижной фазы аналит «сольватирован» p молекулами спирта и q мономерами ПАВ.

Изменение количества молекул спирта и ПАВ в окружении аналита при переходе последнего из подвижной фазы на поверхность неподвижной можно представить уравнением:



где $x = l - p$, $y = n - q$; коэффициенты x и y могут принимать как положительные, так и отрицательные значения, индексы m и s относятся к подвижной и стационарной фазам соответственно.

Коэффициент емкости равен произведению коэффициента распределения и фазового отношения колонки ϕ :

$$k = \frac{n_A^s}{n_A^m} = \frac{[AR_p S_q]_s}{[AR_l S_n]_m} \cdot \phi, \quad (9)$$

Применив закон действующих масс (ЗДМ) к равновесию (8), получим:

$$K = \frac{[AR_p S_q]_s \cdot [R]^x \cdot [S]^y}{[AR_l S_n]_m}, \quad (10)$$

где $[S]$ и $[R]$ – равновесные концентрации мономеров ПАВ и спирта соответственно, отнесенные к объему всего раствора. Выразив коэффициент распределения из уравнения (10) и подставив его в уравнение (9), получим следующее выражение для коэффициента емкости:

$$\lg k = \lg K' - x \lg [R] - y \lg [S], \quad (11)$$

где $\lg K' = \lg K + \lg \phi$.

Равновесную концентрацию мономеров ПАВ в подвижной фазе можно выразить из уравнения ЗДМ для реакции мицеллообразования, представленной в виде:



где β – степень связывания противоионов. Из уравнения материального баланса равновесные концентрации мономеров DS^- и противоионов Na^+ в мицеллярном растворе NaDS с молярной концентрацией C_s равны:

$$[DS^-] = cmc,$$

$$[Na^+] = C_s \cdot (1 - \beta) + \beta \cdot cmc.$$

При достаточно высоких концентрациях C_s можно предположить, что

$$C_s \cdot (1 - \beta) \gg \beta \cdot cmc. \quad (13)$$

Тогда равновесная концентрация противоионов равна

$$[Na^+] = C_s \cdot (1 - \beta). \quad (14)$$

Согласно ЗДМ для реакции (12)

$$[S] = cmc = \frac{K''}{\{C_s \cdot (1 - \beta)\}^\beta}. \quad (15)$$

Отсюда

$$\lg [S] = \lg K'' - \beta \lg C_s - \beta \lg (1 - \beta). \quad (16)$$

Равновесную концентрацию модификатора в объеме раствора можно найти из уравнения материального баланса (17):

$$n_R = n_R^m + n_R^w, \quad (17)$$

учитывая связывание модификатора мицеллами ПАВ, которое характеризует константа связывания (K_b) или коэффициент распределения (P) [23]:

$$P = K_b(C_s - cmc) = \frac{n_R^m}{n_R^w} \cdot \frac{V^w}{V^m}, \quad (18)$$

где V^w и V^m – объемы водной фазы и мицеллярной псевдофазы соответственно. Объем мицеллярной псевдофазы выразим через мольный объем ПАВ (v_s) и концентрацию связанного в мицеллы ПАВ, отнесенную к общему объему раствора:

$$V^m = v_s (C_s - cmc). \quad (19)$$

После подстановки уравнения (19) в уравнение (18) с учетом материального баланса получим выражение для количества вещества модификатора в объеме водной фазы:

$$n_R^w = n_R \frac{V^w}{P v_s (C_s - cmc) + V^w}. \quad (20)$$

При общем объеме мицеллярного раствора 1 л объем водной фазы равен:

$$V^w = 1 - V^m = 1 - v_s (C_s - cmc). \quad (21)$$

Тогда из уравнений (20) и (21) равновесная концентрация модификатора в водной фазе равна:

$$[R] = \frac{C_R}{1 + \frac{P v_s (C_s - cmc)}{1 - v_s (C_s - cmc)}}. \quad (22)$$

Подстановка выражений для равновесных концентраций ПАВ и модификатора в уравнение (11) приводит к следующей зависимости коэффициента емкости k от концентрации ПАВ и модификатора:

$$\lg k = \text{const} - x \lg C_R + y \beta \lg C_s + x \lg \left(1 + \frac{P v_s (C_s - cmc)}{1 - v_s (C_s - cmc)} \right) + y \beta \lg (1 - \beta). \quad (23)$$

Частные случаи зависимости (23) соответствуют фиксированной концентрации одного из компонентов мицеллярного элюента. При фиксированной концентрации модификатора из уравнения (23) следует выражение:

$$\lg k = \text{const}' + y \beta \lg C_s + x \lg \left(1 + \frac{P v_s (C_s - cmc)}{1 - v_s (C_s - cmc)} \right), \quad (24)$$

где $\text{const}' = \text{const} - x \lg C_R + y \beta \lg (1 - \beta)$,

а при фиксированной концентрации ПАВ — выражение:

$$\lg k = \text{const}'' - x \lg C_R + y \beta \lg \{C_s (1 - \beta)\}, \quad (25)$$

где $\text{const}'' = \text{const} + x \lg \left(1 + \frac{P v_s (C_s - cmc)}{1 - v_s (C_s - cmc)} \right)$.

Согласно уравнениям (24) и (25), изменение концентрации модификатора сопровождается изменением степени связывания противоионов мицеллами ПАВ, а изменение концентрации ПАВ сопровождается смещением равновесия распределения модификатора между водной фазой и мицеллярной псевдофазой.

Для проверки предлагаемой модели использованы экспериментальные данные по разделению пяти антибиотиков ряда рубомицина с мицеллярной подвижной фазой на основе додецилсульфата натрия, модифицированного 1-пентанолом или изопентанолом. Концентрацию мицелл NaDS варьировали в диапазоне от 0.025 до 0.25 моль/л, а объемная доля спирта составляла от 0.5 до 2.5-3%. Сделанное выше предположение (13) удовлетворительно выполняется уже при минимальной из исследуемых концентраций NaDS: при $C_s = 0.025$ моль/л, $cmc = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\beta = 0.6$ левая часть неравенства (13) составляет 0.01, правая - $1 \cdot 10^{-4}$.

По методикам, описанным в предыдущих публикациях [24,25], были определены количественные характеристики модифицированных мицелл, используемые в уравнениях (23)-(25); найденные значения приведены в таблице 1.

Для описания экспериментальных данных, наряду с предложенной моделью, использовались также уравнения (1), (2), (4) и уравнение:

$$1/k = a_1 + b_1 \cdot \varphi, \quad (26)$$

являющееся следствием уравнения (5) при $[M] = \text{const}$.

Таблица 1. Основные количественные характеристики мицеллообразования NaDS в присутствии 1-пентанола или изопентанола

Модификатор	Объемная доля модификатора, %	смс, ммоль/л	β
-	-	6.68 ± 0.06	0.74 ± 0.03
изопентанол	0.5	3.02	0.68 ± 0.04
	1.0	2.07	0.56 ± 0.06
	1.5	1.94	0.51*
	2.0	1.54	0.42 ± 0.05
	2.5	1.46	0.40*
	3.0	1.42	0.39*
1-пентанол	0.5	2.21	0.60 ± 0.05
	1.0	0.92	0.33 ± 0.02
	1.5	0.83	0.28*
	2.0	0.82	0.27 ± 0.01
	2.5	0.80	0.27*

* - найдено путем интерполяции зависимости β от $\lg \text{смс}$: в присутствии 1-пентанола:

$\beta = (2.56 \pm 0.12) + (0.74 \pm 0.04) \lg \text{смс}$ ($r = 0.998$), и в присутствии изопентанола:

$\beta = (2.9 \pm 0.3) + (0.88 \pm 0.10) \lg \text{смс}$ ($r = 0.993$).

Обработку экспериментальных данных проводили с помощью прикладного пакета «Sigma Plot 8.0». Сопоставление расчетных характеристик удерживания с экспериментальными показало, что при наличии трех подгоночных параметров предлагаемая модель обеспечивает лучшее описание экспериментальных данных по коэффициентам емкости k , чем известные эмпирические модели. В качестве примера на рис. (1)-(4) приведены отклонения расчетных характеристик удерживания рубомицинона от экспериментальных значений при использовании разных моделей. Аналогичные результаты получены и для остальных компонентов разделяемой смеси антибиотиков.

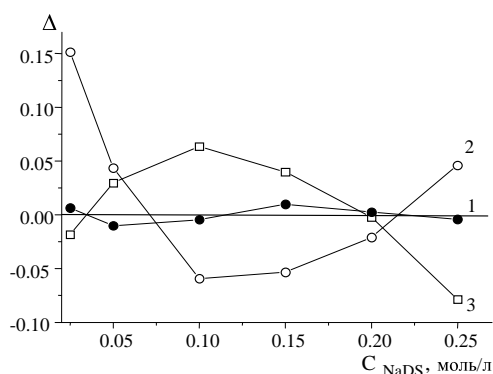


Рис.1. Отклонения экспериментальных и расчетных характеристик удерживания рубомицинона при использовании разных моделей:

1 - уравнение (24), $\Delta = \lg k_{\text{эксп}} - \lg k_{\text{теор}}$;
 2 - уравнение (2), $\Delta = \lg k_{\text{эксп}} - \lg k_{\text{теор}}$;
 3 - уравнение (4), $\Delta = 1/k_{\text{эксп}} - 1/k_{\text{теор}}$;
 модификатор – изопентанол ($\varphi = 1.5\%$).

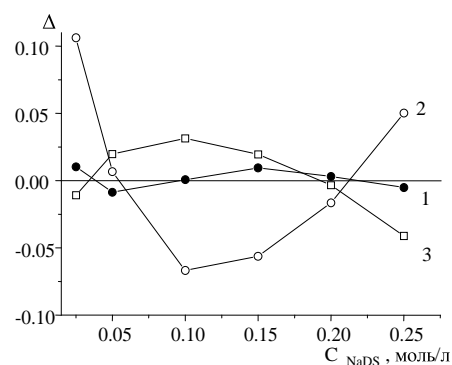


Рис.2. Отклонения экспериментальных и расчетных характеристик удерживания рубомицинона при использовании разных моделей:

1 - уравнение (24), $\Delta = \lg k_{\text{эксп}} - \lg k_{\text{теор}}$;
 2 - уравнение (2), $\Delta = \lg k_{\text{эксп}} - \lg k_{\text{теор}}$;
 3 - уравнение (4), $\Delta = 1/k_{\text{эксп}} - 1/k_{\text{теор}}$;
 модификатор – 1-пентанол ($\varphi = 1.0\%$).

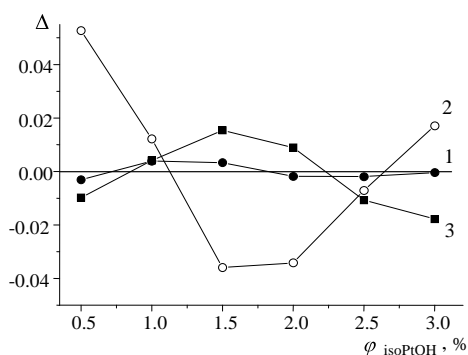


Рис.3. Отклонения экспериментальных и расчетных характеристик удерживания рубомицинона при использовании разных моделей:

- 1 – уравнение (25), $\Delta = \lg k_{\text{эксп}} - \lg k_{\text{теор}}$;
 - 2 - уравнение (1), $\Delta = \lg k_{\text{эксп}} - \lg k_{\text{теор}}$;
 - 3 - уравнение (26), $\Delta = 1/k_{\text{эксп}} - 1/k_{\text{теор}}$;
- $C(\text{NaDS}) = 0.05$ моль/л.

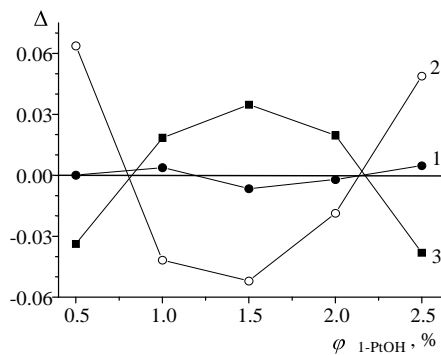


Рис.4. Отклонения экспериментальных и расчетных характеристик удерживания рубомицинона при использовании разных моделей:

- 1 – уравнение (25), $\Delta = \lg k_{\text{эксп}} - \lg k_{\text{теор}}$;
 - 2 - уравнение (1), $\Delta = \lg k_{\text{эксп}} - \lg k_{\text{теор}}$;
 - 3 - уравнение (26), $\Delta = 1/k_{\text{эксп}} - 1/k_{\text{теор}}$;
- $C(\text{NaDS}) = 0.05$ моль/л.

Следует отметить, что концентрации ПАВ и 1-пентанола в элюенте варьировались в более широком диапазоне, чем в аналогичных исследованиях [3,9,26-28], а изопентанол впервые был использован в качестве модификатора мицелл NaDS. Значения параметров уравнений (24) и (25) для исследованных аналитов приведены в таблицах 2-5; полуширина доверительного интервала соответствует доверительной вероятности 95%.

Как видно из таблицы (2), при описании зависимостей коэффициентов емкости от концентрации ПАВ в присутствии 1.5% изопентанола значения коэффициентов регрессии при разделении пяти антибиотиков на основе предлагаемой модели составляют от 0.9991 до 0.9996, тогда как при использовании уравнений (2) и (4) они составляли 0.72-0.88 и 0.96-0.98 соответственно.

Таблица 2. Значения параметров уравнения (24) для пяти антибиотиков ряда рубомицина; модификатор – изопентанол ($\phi = 1.5\%$); $n = 6$

Аналит	x	y	const'	r
доксорубицинон	3.7 ± 1.2	-1.3 ± 1.2	-0.59 ± 0.08	0.9996
рубомицинон	3.9 ± 1.3	-1.38 ± 0.12	-0.43 ± 0.08	0.9995
доксорубицин	5 ± 2	-1.8 ± 0.2	-0.50 ± 0.14	0.9993
эпирубицин	5 ± 2	-1.8 ± 0.2	-0.36 ± 0.15	0.9991
рубомицин	5 ± 2	-1.8 ± 0.2	-0.36 ± 0.15	0.9991

При описании экспериментальных данных, полученных в присутствии 1-пентанола, уравнением (24) значения коэффициентов регрессии составляют 0.9991-0.9996 (табл. 3), что также свидетельствует о существенном улучшении описания с помощью новой модели по сравнению с известными: при использовании уравнений (2) и (4) значения r составляли 0.89-0.92 и 0.96-0.97 соответственно.

Таблица 3. Значения параметров уравнения (24) для пяти антибиотиков ряда рубомицина; модификатор – 1-пентанол ($\phi = 1.0\%$); $n = 8$

Аналит	x	y	const'	r
доксорубицинон	1.1 ± 0.5	-1.91 ± 0.14	-0.38 ± 0.06	0.9994
рубомицинон	1.2 ± 0.4	-1.82 ± 0.11	-0.15 ± 0.05	0.9996
доксорубицин	1.2 ± 0.9	-2.4 ± 0.2	-0.16 ± 0.10	0.9991
эпирубицин	1.3 ± 0.8	-2.3 ± 0.2	-0.05 ± 0.09	0.9991
рубомицин	1.5 ± 0.6	-2.33 ± 0.15	0.07 ± 0.08	0.9994

В экспериментах с варьированием объемной доли модификатора предлагаемая модель обеспечила описание с коэффициентами регрессии от 0.994 до 0.99992, тогда как описание уравнениями (1) и (26) и для изопентанола, и для 1-пентанола характеризовалось более низкими значениями r (0.92-0.97 и 0.97-0.997 соответственно).

К сожалению, отдельные части эксперимента – исследование влияния концентрации ПАВ и содержания спиртов на величины коэффициентов емкости – выполнены в разных условиях (разная подготовка колонки, температура 40 и 30°C соответственно). Это не позволяет сопоставлять значения x и y , полученные из частных случаев зависимости (23). К тому же, небольшое количество экспериментальных точек (5-8 на каждой зависимости) привело к заметной неопределенности в оценках коэффициентов, особенно в случае оценки y из уравнения (25) (табл. 4 и 5). Как и следовало ожидать, более достоверная оценка коэффициента x получена из экспериментальных данных по варьированию содержания спирта, более достоверная оценка y – из эксперимента по варьированию концентрации ПАВ.

Таблица 4. Значения параметров уравнения (25) для пяти антибиотиков ряда рубомицина; элюент – 0.05 моль/ л NaDS + изопентанол ($\varphi = 0.5 \div 3.0 \%$); $n = 6$

Аналит	x	y	const''	r
доксорубицинон	1 ± 1	-0.2 ± 1.3	-0.32 ± 0.16	0.994
рубомицинон	0.77 ± 0.13	0.13 ± 0.16	-0.09 ± 0.02	0.99990
доксорубицин	0.6 ± 0.1	0.11 ± 0.10	0.266 ± 0.016	0.99992
эпирубицин	0.60 ± 0.06	0.08 ± 0.04	0.42 ± 0.04	0.99990
рубомицин	0.73 ± 0.19	0.2 ± 0.2	0.40 ± 0.03	0.9997

Таблица 5. Значения параметров уравнения (25) для пяти антибиотиков ряда рубомицина; элюент – 0.05 моль/ л NaDS + 1-пентанол ($\varphi = 0.5 \div 2.5 \%$); $n = 5$

Аналит	x	y	const''	r
доксорубицинон	0.50 ± 0.10	-0.16 ± 0.11	-0.17 ± 0.05	0.9997
рубомицинон	0.5 ± 0.2	-0.1 ± 0.2	-0.01 ± 0.09	0.9990
доксорубицин	0.35 ± 0.12	-0.09 ± 0.13	0.43 ± 0.06	0.9992
эпирубицин	0.38 ± 0.09	-0.22 ± 0.09	0.42 ± 0.04	0.9998
рубомицин	0.43 ± 0.06	-0.27 ± 0.06	0.48 ± 0.03	0.9999

Знаки полученных оценок x и y соответствуют тому, что переход аналита из подвижной фазы на стационарную сопровождается отщеплением молекул пентанола. Иными словами, соотношение спирт : ПАВ в «полумицеллах» стационарной фазы меньше, чем в мицеллах подвижной фазы.

В предлагаемой модели предполагается, что в подвижной фазе практически весь аналит связан мицеллами. Это условие выполняется в случае достаточно гидрофобных веществ. Представляется целесообразным в дальнейшем испытать модель на примерах хроматографического разделения веществ, относящихся к разным классам гидрофобности.

Литература

1. Garcia-Alvarez-Coque M.C., Carda-Broch S. J. Chromatogr. B. 1999. V.736. No.1-2. P.1-18.
2. Khaledi M.G. J. Chromatography A. 1997. V.780. No.1-2. P.3-40.
3. Lopez Grió S., Baeza-Baeza J.J., Garcia Alvarez-Coque M.C. Anal. Chim. Acta. 1999. V.381. P.275-285.
4. Torres-Lapasio J.R., Baeza-Baeza J.J., Garcia-Alvarez-Coque M.C. J. Chromatography A. 1997. V.769. No.2. P.155-168.
5. Kulikov A.U, Loginova L.P., Samokhina L.V. Chromatographia. To be published.
6. D.W. Armstrong. S.J. Henry, J. Liq. Chromatogr. 1980. V.3. P.657.
7. Arunyanart M., Cline Love L.J. Anal. Chem. 1984. V.56. P.1557
8. Foley J.P. Anal. Chim. Acta. 1990. V.231. P.237.
9. Garcia-Alvarez-Coque M.C., Torres-Lapasio J.R., Baeza-Baeza J.J. Anal. Chim. Acta. 1996. V.324. P.163-173.

10. Логинова Л.П., Самохина Л.В., Мchedlov-Петросян Н.О. Сб. научных трудов Тверского гос. ун-та «Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, применение». 2001. С.79-85.
11. Мchedlov-Петросян Н.О., Пличко А.В., Шумахер А.С. Хим. физика. 1996. Т.15. №11. С.105-120.
12. Hartland G.V., Grieser F., White L.R. J. Chem. Soc., Faraday Trans.1. 1987. V.83. No.3. P.591-613.
13. Bockstahl F., Duplatre G. J. Phys. Chem. B. 2001. V.105. No.1. P.13-18.
14. Chauhan M.S., Kumar G., Kumar A., Chauhan S. Coll. Surfaces A. 2000. V.166. No.1-3. P.51-57.
15. Leaist D.G., Hao L. J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1995. V.91. No.17. P.2837-2842.
16. Forland G.M., Samseth J., Gjerde M.I., Hoiland H., Jensen A.O., Mortensen K. Coll. Interface Sci. 1998. V.203. P.328-334.
17. Caponetti E., Chillura Martino D., Floriano M.A., Triolo R. Langmuir. 1997. V.13. P.3277-3283.
18. Thimons K.L., Brazdil L.C., Harrison D., Fisch M.R. J. Phys. Chem. 1997. V.101. No.51. P.11087-11091.
19. Benito I, Garcia M.A., Monge C., Saz J.M., Marina M.L. Coll. Surfaces A. 1997. V.125. No.2-3. P.221-224.
20. Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. 272 с.
21. Hu W., Haddad P.R. Anal. Communications. 1998. V.35. P.191-194.
22. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
23. Бельский В.Е. Изв. РАН. Сер. Хим. 1999. №5. С.873-878.
24. Логинова Л.П., Маслий О.Г., Решетняк Е.А., Евсюкова Л.В., Коцюр И.Н., Дементьева Т.А., Шумахер А.С., Мchedlov-Петросян Н.О. Вестник ХГУ. Химия, №2. 1998. С.223-229.
25. Loginova L.P., Samokhina L.V., Mchedlov-Petrossyan N.O., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Coll. Surfaces A. 2001. V.193. P.207-219.
26. Рухадзе М.Д., Себискверадзе М.В., Окуджава В.М., Ткешелиадзе Н.Б. Журн. физ. химии. 1998. Т.72. №1. С.111-114.
27. Lopez-Grio S.J., Garcia-Alvarez-Coque M.C., Hinze W.L., Quina F.H., Berthod A. Anal.Chem. 2000. V.72. No.20. P.4826-4835.
28. Lopez-Grio S.J., Vivo-Truyols G., Torres-Lapasio J.R., Garcia-Alvarez-Coque M.C. Anal. Chim. Acta. 2001. V.433. P.187-198.

Поступила в редакцию 12 декабря 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). L.P.Loginova, L.V.Samokhina, A.Yu.Kulikov. Micelle formation characteristics as parameters of retention model in micellar liquid chromatography.

A new retention model in MLC has been suggested and tested. It takes into consideration the changes of micelle characteristics resulting from variations in eluent composition (surfactant and modifier concentrations). The model was shown to provide better fitting of experimental data on separation of the five cytostatic antibiotics of rubomicin derivatives than known semi-empirical models.