

что на SiC16, SiC18, СПС для большинства флавоноидов прослеживается термодинамическая компенсация процесса их перехода из водно-органического элюента в слой сорбента для всех систем с ИЖ и без ИЖ. Для ароматических кислот в системах «SiC18 – водно-ацетонитрильный элюент – гидрофобные ИЖ» прослеживаются зависимости, близкие к изоэнтальпийным. Установлено, что на энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости на ПГУ влияет как природа имидазольной ИЖ, так и состав водно-ацетонитрильного элюента. В водно-ацетонитрильных системах с ИЖ значения энтальпии сорбции ароматических кислот уменьшаются по сравнению с системой без ИЖ; в водно-метанольных системах, напротив, наблюдается увеличение энтальпии сорбции ароматических кислот в системах с ИЖ относительно фазы без ИЖ.

УДК 543.544.544.723.21

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА СОРБЦИЮ
АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ Hypercarb™
МЕТОДОМ ВЭЖХ**

Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П. Королева, Россия, Самара, 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д.34,
shafiro@mail.ru*

В работе изучена сорбция ароматических кислот (галловая кислота; бензойная кислота; салициловая кислота; п-нитробензойная кислота; ванилиновая кислота; коричная кислота) методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Сорбцию изучали на неполярном сорбенте пористом графитированном углероде (ПГУ) из водно-ацетонитрильных и водно-метанольных растворов с добавками бромидных и тетрафторборатных имидазольных ионных жидкостей (ИЖ): 1-бутил-2,3-диметилимидазолий бромид [C₄dMIM][Br]; 1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C₄MIM][Br]; 1-гексил-3-метилимидазолий бромид [C₆MIM][Br]; 1-децил-3-метилимидазолий бромид [C₁₀MIM][Br]; 1-метил-3-октилимидазолий бромид [MC₈IM][Br]; 1-гексил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C₆MIM][BF₄]; 1-октил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C₈MIM][BF₄]; 1-децил-3-метилимидазолий тетрафторборат [C₁₀MIM][BF₄].

Сорбция ароматических кислот на Hypercarb™ (ПГУ) в водно-ацетонитрильных и водно-метанольных системах зависит от природы и структуры ИЖ. В ряду бромидных ИЖ сорбция возрастает при добавлении ИЖ: [C₄dMIM][Br] < [C₄MIM][Br] < [C₁₀MIM][Br] < [C₆MIM][Br], что связано с деструктурированием водородных связей водно-органического элюента менее объёмными и более хаотропными катионами ИЖ. Это приводит к уменьшению вытеснения кислот на поверхность сорбента. Для тетрафторборатных ИЖ ключевую роль, по-видимому, играет тетрафторборатный анион BF₄⁻, обладающий выраженным хаотропным эффектом ([C₈MIM][BF₄] < [C₁₀MIM][BF₄] < [C₆MIM][BF₄]). Сильнополярная галловая кислота проявляет нетипичное поведение для ОФ ВЭЖХ: её сорбция на ПГУ увеличивается с ростом концентрации ацетонитрила, что объясняется формированием гидрофильного слоя на поверхности сорбента (HILIC). Гидрофильный механизм также реализуется в водно-метанольных системах без подкисления элюента трифторуксусной кислотой (ТФУ), а с ТФУ – гидрофобный, поскольку концентрационные зависимости имеют линейный характер в исследуемом диапазоне содержания метанола.

Установлено, что добавление ИЖ снижает энтальпии сорбции в водно-ацетонитрильных системах (кроме [C₄dMIM][Br]), что, вероятно, связано с конкурентной сорбцией на границе раздела фаз или изменением гидрофобного эффекта. В водно-метанольных системах энтальпии выше в системах с ИЖ по сравнению с системой без ИЖ. К увеличению энтальпии сорбции приводит проведение анализа без ТФУ и в системах с малыми катионами ИЖ. Закономерности изменения энтальпий в водно-ацетонитрильных и

водно-метанольных системах противоположны. Термодинамическая компенсация перехода ароматических кислот на ПГУ характерна для водно-ацетонитрильных систем с ИЖ и без них, а для водно-метанольных – только для системы с ИЖ [C₆MIM][Br]. Таким образом, природа и структура ИЖ, а также состав водно-органического элюента определяют механизм и термодинамическую составляющую процесса сорбции ароматических кислот на ПГУ.

УДК 543.544.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНОГО АДСОРБЕНТА НА КРЕМНЕЗЕМНОЙ ОСНОВЕ С НЕЗАМЕЩЕННЫМ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Соболев А.В., Онучак Л.А., Копытин К.А.

*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара
sobolev.av@ssau.ru*

Одним из способов увеличения эффективности хроматографического разделения является применение поверхностно-слойных адсорбентов, в которых активный адсорбционный слой тонкодисперсного вещества распределен на поверхности макропористого инертного носителя. Для такого типа адсорбентов характерно более низкое время анализа, а также меньшая величина высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) по сравнению с объемно-пористыми аналогами. Вместе с тем создание селективных сорбентов по отношению к структурным и оптическим изомерам можно достичь путем модифицирования стандартных фаз макроциклическими соединениями, например, циклодекстринами.

Целью данного исследования являлся синтез поверхностно-слойного композиционного адсорбента на кремнеземной основе с незамещенным β -циклодекстрином (Chr@Bsil/ β -CD), а также изучение его адсорбционных и селективных свойств. Композиционный адсорбент получали нанесением макроцикла из водно-спиртового раствора на поверхность гидрофобизированных наночастиц диоксида кремния (бутасила) с последующей отгонкой растворителя на роторном испарителе. В роли инертного носителя использовали Хроматон N-AW-HMDS. Термодинамические характеристики адсорбции рассчитывали из температурных зависимостей констант Генри адсорбции. В качестве тестовых адсорбатов использовали алканы, алкены, алкины, циклические и бициклические углеводороды, бензол и его алкилпроизводные различной степени замещения. Для определения эффективности колонки с адсорбентом в работе были рассчитаны значения минимальной ВЭТТ и оптимальной скорости газа-носителя (1430 на метр по гексану). Выявлено, что адсорбент Chr@Bsil/ β -CD селективно адсорбирует углеводороды с шестью атомами углерода (рис. 1), порядок элюирования при этом определяется прочностью образующихся комплексов. Установлено также, что адсорбент Chr@Bsil/ β -CD проявил высокую селективность по отношению к *n*-октану и его изомерам и структурным изомерам алкилбензолов.