

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ

**Е.Н. КОЛЕСНИКОВА,
Н.А. ГЛУХАРЕВА,
В.И. ДЕЙНЕКА**

*Белгородский государственный
университет*

e-mail: deineka@bsu.edu.ru

В работе найдены условия для определения высших жирных кислот методом обращено-фазовой ВЭЖХ с рефрактометрическим детектированием. В качестве подвижной фазы предлагаются растворы ацетона (50 -35 об. %) в ацетонитриле при скорости подачи элюента 1 мл/мин, хроматографическая колонка 250? 4 мм, Диасфер-110-С18, 5 мкм. Показано также, что удерживание спиртов от $C_{10}H_{21}OH$ до $C_{15}H_{31}OH$ характеризуется постоянством последовательных инкрементов и наличием точки конвергенции. Объединяющей параметры удерживания при различных составах подвижных фаз. С использованием предложенной методики исследованы образцы высших жирных кислот и показана их высокая чистота в смысле отсутствия примесей других гомологов.

Ключевые слова: ОФ ВЭЖХ, высшие жирные спирты, инкременты, точка конвергенции.

Наибольший интерес в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляют первичные жирные спирты с длиной алкильной цепи от 8 до 18. Им присущи все свойства, характерные для данного класса ПАВ, за исключением способности образовывать агрегаты в водной среде. Спирты лучше растворимы в маслах по сравнению с водой. Их часто используют, например, как соПАВ-эмульгаторы и стабилизаторы пены, образуемой растворами анионных ПАВ (АПАВ). Кроме того, спирты служат промежуточным сырьем для производства водорастворимых ПАВ, таких, как окисэтилированные продукты, алкилсульфаты, алкилэтоксисульфаты, сульфосукциаты [1]. Например, АПАВ, полученные из спиртов «кокосовой фракции» (C_{12} – C_{14}), представляют ПАВ, которые находят широкое применение в моющих и чистящих составах, средствах личной гигиены, в пенообразующих средствах пожаротушения и как текстильно-вспомогательные вещества [2].

Поскольку коллоидно-химические свойства в значительной степени определяются чистотой индивидуальных компонентов, то контроль их степени чистоты приобретает большое значение; особенно это касается присутствия примесей веществ близкого строения.

Экспериментальная часть

Для обращено-фазовой ВЭЖХ использовали хроматографическую систему, составленную из насоса Altex 110А, крана дозатора Rheodyne 7100 с петлей объемом 20 мкл, детектора RI 401 Waters. Для регистрации и обработки хроматограмм использовали ПП Мультихром 1.5 (Ampersand Ltd. 2005). Хроматографические условия: колонка 250? 4 мм, Диасфер-110-С18, 5 мкм. В работе использовали подвижные фазы из системы «ацетонитрил – ацетон», со скоростью подачи элюента - 1 мл/мин.

Результаты и обсуждение

Высшие жирные спирты с длиной углеродной цепи более 8 – 9 являются превосходными объектами для исследования закономерностей удерживания в обращено-фазовой хроматографии, поскольку оказывается пройденной точка излома [3], которая трактуется как «эффект проникновения» липофильных радикалов в привитую С18-фазу.

Действительно, линейность взаимосвязи логарифма фактора удерживания как функции числа атомов углерода в цепи соблюдается, что свидетельствует об неизменности вклада, приходящегося на одну метиленовую группу (CH_2) в свободную энергию $\Delta G_{sp/np}$ переноса спирта из подвижной фазы в стационарную, рис.1:

$$\Delta(CH_2) = \lg k(C_n H_{2n+1} OH) - \lg k(C_{n-1} H_{2n-1} OH) = \frac{\Delta G_{sp/mp}(CH_2)}{RT} = const. \quad (1)$$

Причем эта линейность соблюдается при различных составах ацетонитрил – ацетоновых подвижных фаз (от 20 до 50 об.% ацетона), с пересечением соответствующих прямых линий в одной точке (“точке конвергенции” [4]).

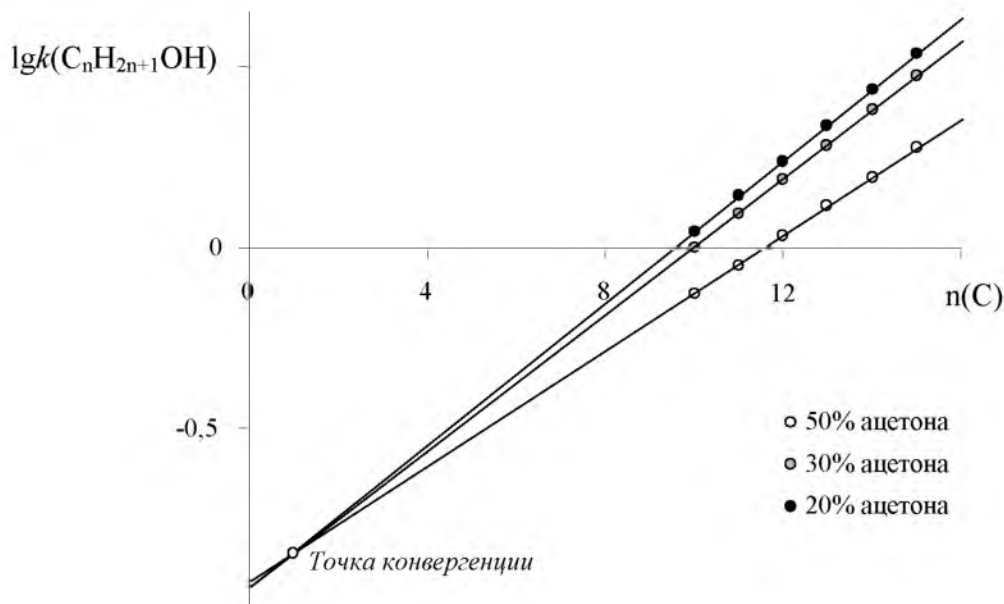


Рис.1. Зависимость удерживания спиртов от числа атомов углерода в цепи при трех составах подвижных фаз

Однако, для расчета параметров удерживания (фактора удерживания и его логарифма) требуется определение “мертвого времени”. Вероятно, наиболее оправданным в данном случае следует признать время, которое может быть получено по рекуррентным соотношениям [5], связывающими времена удерживания последовательных членов гомологического ряда:

$$t_R(C_{n+1} H_{2n+3} OH) = a + b \cdot t_R(C_n H_{2n+1} OH). \quad (2)$$

С учетом постоянства метиленовой разности (уравнение 1) легко выводится соотношение для расчета мертвого времени, t_0 :

$$t_0 = \frac{-a}{b-1}. \quad (3)$$

Кстати, полученные значения для трех различных составов подвижных фаз оказались очень близкими (1.87, 1.89 и 1.89), свидетельствуя о том, что известное формальное “накопление” одного из компонентов подвижной фазы стационарной фазой [6] может не иметь никакого отношения к удерживанию сорбатов.

В целом элюенты системы «ацетонитрил – вода» пригодны для определения высших жирных спиртов с использованием рефрактометрического детектирования, рис.2. Выбор рефрактометрического детектора определяется отсутствием в молекулах спиртов хромофоров, позволивших бы использовать для их детектирования поглощение света в УФ - диапазоне. Однако вследствие сравнительно небольшой чувствительности нижнюю границу содержания ацетона в подвижной фазе нецелесообразно опускать ниже 35% из-за ухудшения формы пиков наиболее липофильных спиртов.

При уменьшении содержания ацетона в подвижной фазе удерживание всех компонентов естественно увеличивается, но элюенты, содержащие от 40 до 50 об. % ацетона, позволяют быстро и надежно разделять последовательные гомологи спиртов.

Для установления чистоты (индивидуальности) спиртов, являющейся важнейшей характеристикой, влияющей в конечном итоге на свойства синтезируемых на их

основе поверхностно-активных веществ, достаточно записи хроматограммы раствора исследуемого соединения в подвижной фазе. При этом отсутствие посторонних пиков (других членов гомологического ряда) может быть оценено методом внутренней нормировки: по сопоставлению площадей пиков без введения поправочных коэффициентов на различие в чувствительности детектора к исследуемым сорбатам, рис.3.

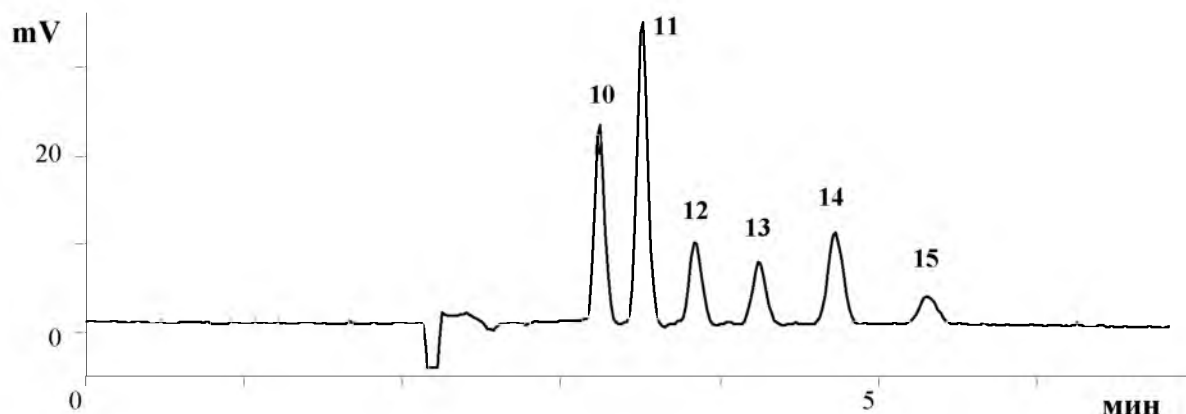


Рис.2. Разделение высших жирных спиртов

Условия: колонка 250? 4 мм, Диасфер-110-С18, 5 мкм. Подвижная фаза: 50 об.% ацетона в ацетонитриле, 1 мл/мин. Детектор рефрактометрический.

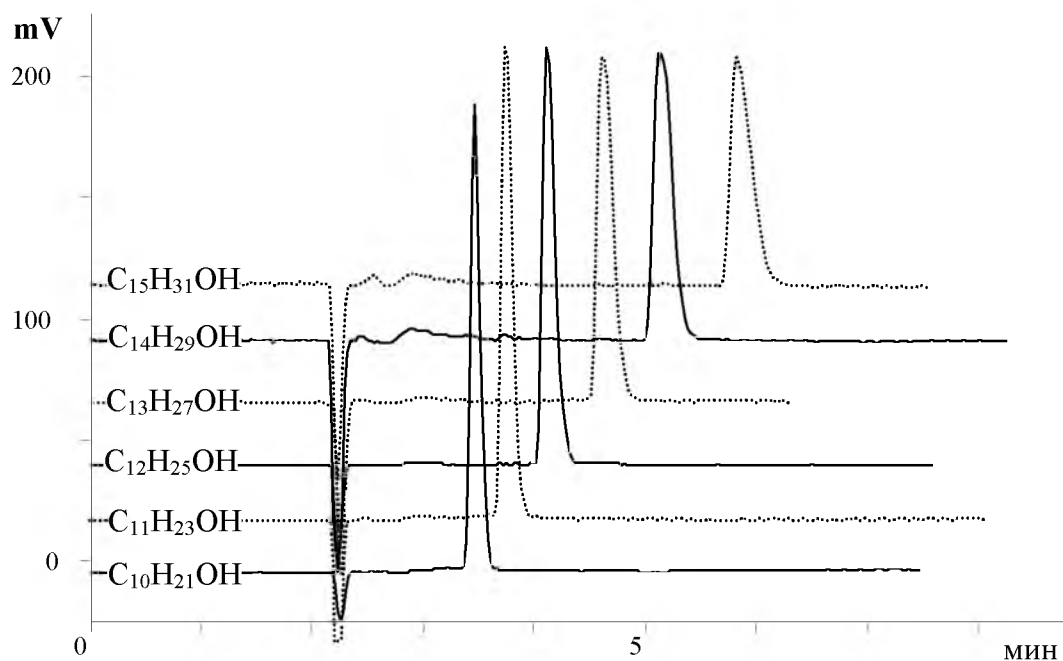


Рис.3. Хроматограммы растворов индивидуальных высших жирных спиртов

Условия: колонка 250? 4 мм, Диасфер-110-С18, 5 мкм. Подвижная фаза: 42 об.% ацетона в ацетонитриле, 1 мл/мин. Детектор рефрактометрический.

Хроматограммы растворов индивидуальных спиртов, использованных в данной работе и приведенные на рис.3, свидетельствуют об отсутствии в них примесей гомологов до уровня порядка 2 %.

Выводы

Таким образом, в работе предложены условия для определения высших жирных кислот методом обращено-фазовой ВЭЖХ с рефрактометрическим детектированием. Для определения удобны элюенты, содержащие 50-35 об. % ацетона в ацетонитриле.

Показано также, что их удерживание характеризуется постоянством последовательных инкрементов. С использованием предложенной методики исследованы образцы высших жирных кислот и показана их высокая чистота в смысле отсутствия примесей других гомологов.

Список литературы

1. Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications (Stud. Interface Sci., 13)/Ed/ V.B. Fainerman, D. Mobius and R. Miller. – Amsterdam: Elsevier, 2001. - 635 p.
2. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. – М.: ООО "Фирма Клавель", 2002. - 768 с.
3. Martin M., Thevenon G., Tchaplal A. Comparison of retention mechanisms of homologous series and triglycerides in non-aqueous reversed-phase liquid chromatography. // *J. Chromatogr.* - 1988. - V.452. - P. 157-173.
4. Colin H., Guiochon G. Selectivity for homologous series in reversed-phase liquid chromatography. I. Theory // *J. Chromatogr. Sci.* - 1980. - V.18. - P. 54-63.
5. Зенкевич И.Г. Общие закономерности изменения физико-химических свойств органических соединений в гомологических рядах // *Ж. орг. химии.* - 2006. - Т.42, Вып.1. - С. 9-20.
6. Yonker C.R., Zweir T.A., Burke M.F. Investigation of stationary phase formation for RP-18 using various organic modifiers. // *J. Chromatogr.* - 1982. - V.241. - P. 269-280.

CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOUR OF FATTY ALCOHOLS

**E.N. KOLESNIKOVA,
N.A. GLUKHAREVA,
V.I. DEINEKA**

Belgorod State University

e-mail: deineka@bsu.edu.ru

The RP HPLC assay for determination of fatty alcohols with RI detection has been proposed. The mobile phase composition should be in the range of 50 – 35 vol.% of acetone in acetonitrile, 1 ml/min for the 250? 4 mm Diasphere-110-C18, 5 µm column. The alcohols C₁₀H₂₁OH ? C₁₅H₃₁OH retention is characterized by a constant methylene increment and by a presence of a convergence point for different mobile phase compositions. The method has been applied for purity of the alcohols determination, showing the absence of another homologues admixture.

Key words: RP HPLC, fatty alcohols, increments, a convergence point.
