

## ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ S,N-ПРОИЗВОДНЫХ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

© 2019 г. А. В. Ульянов<sup>1</sup>, И. А. Полунина<sup>1</sup>, Д. Д. Матюшин<sup>1</sup>,  
К. Е. Полунин<sup>1</sup>, А. К. Буряк<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в редакцию 05.02.2019 г.

После доработки 14.02.2019 г.

Принята к публикации 19.02.2019 г.

Исследовано влияние химии поверхности неполярных сорбентов (силикагель-С18, пористый графитированный углерод), температуры и состава жидкой фазы на параметры хроматографического удерживания S,N-производных 1,1-диметилгидразина (тиосемикарбазидов) в условиях жидкостной хроматографии. Экспериментальные результаты сопоставлены с результатами предварительной оценки адсорбционных характеристик тиосемикарбазидов, полученными на основе молекулярно-статистического метода и методов оценки фактора липофильности. Обнаружено удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретически предсказанных результатов. Показано, что наибольшая эффективность хроматографического разделения смесей этил-, аллил- и фенилтиосемикарбазида достигается при использовании пористого графитированного углерода, упакованного в колонку Huregarb. Селективность этого сорбента в 1.5 раза выше, чем селективность октадецилсиликагеля в колонке Zorbax Eclipse XDB C18.

DOI: 10.1134/S0023291219050173

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время задача качественного и количественного определения алкилгидразинов в объектах окружающей среды является весьма актуальной в связи с широким использованием гидразинов в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства [1].

Методика анализа гидразинов должна обладать высокой чувствительностью, чтобы позволять определять микроколичества таких токсичных соединений как несимметричный диметилгидразин (НДМГ) в воде, воздухе, почве, продуктах питания и конструкционных материалах, а также быть быстрой и универсальной. Этим условиям во многом удовлетворяют методы хроматографии и спектрофотометрии, однако существует ряд ограничений для прямого определения алкилгидразинов хроматографическими методами со спектрофотометрическим детектированием. В частности, НДМГ характеризуется крайней неустойчивостью на воздухе и быстрой трансформацией в десятки продуктов, он сильно взаимодействует с сорбентами и не способен поглощать излучение видимого или ультрафиолетового диапазона [1–3]. Поэтому большинство разрабаты-

ваемых методик анализа НДМГ осложняются необходимостью его перевода в более устойчивую форму с помощью реакций дериватизации строго известной стехиометрии, протекающих с количественным выходом. В [4–6] предложено использовать изотиоцианаты в качестве реагентов-дериватизаторов. Реакция взаимодействия изотиоцианатов с НДМГ протекает без катализаторов, достаточно быстро в мягких условиях и приводит к образованию тиосемикарбазидов с высоким выходом [5].

Наличие в составе тиосемикарбазидов слабополярных функциональных групп обуславливает необходимость использования в хроматографической системе неполярных сорбентов для уменьшения энергии взаимодействия на границе фаз. Чаще всего в качестве неполярных сорбентов используют углеродные и полимерные сорбенты, различные силикагели с гидрофобизованной поверхностью [7, 8]. Химическое модифицирование поверхности SiO<sub>2</sub> плотными монослоями органических соединений уменьшает его адсорбционную активность и позволяет в широких пределах изменять химический состав поверхности и ее селективность. Содержание углерода в модифици-

рующем слое из углеводородных радикалов  $C_4$ – $C_{30}$  составляет 5–20%. Степень покрытия поверхности силикагеля модификаторами не бывает выше 80–90% [7]. Наличие остаточных силанольных групп на поверхности гидрофобизованного силикагеля, упакованного в хроматографические колонки, приводит к тому, что адсорбционный и ионообменный механизмы удерживания соединений всегда сопутствуют обращенно-фазовому механизму.

Углеродные сорбенты в жидкостной хроматографии обладают целым рядом преимуществ: эти соединения эффективно разделяют как полярные, так и неполярные соединения и обладают особой селективностью. Удерживание сильно зависит не только от наличия тех или иных функциональных групп, но и от структуры и геометрической формы углеводородных фрагментов.

Пористый графитированный углерод (PGC) представляет собой пористые сферические углеродные частицы, состоящие из плоских слоев гексагонально упакованных атомов углерода; поверхность сорбента вследствие специфики его получения, почти свободна от ненасыщенных связей, электронных пар, свободных радикалов и ионов [9]. Как отмечается в [10, 11], основной вклад в удерживание соединений на PGC вносят неспецифические взаимодействия молекул адсорбатов с плоской поверхностью графита. Вместе с тем, имеются сведения о реализации на поверхности PGC специфических межмолекулярных взаимодействий адсорбатов с базисной гранью графита, а также с остаточными функциональными группами. Поверхность PGC характеризуется высокой чувствительностью к особенностям электронного и пространственного строения молекул, что значительно расширяет диапазон его селективности в отношении представителей различных классов органических соединений [10–12]. В работах [10, 11] обнаружено, что хроматографические колонки на основе PGC обладают характеристиками удерживания и селективности, отличными от аналогичных характеристик колонок на основе неполярного октадецилсиликагеля  $SiO_2$ – $C_{18}$  (ODS). Это затрудняет идентификацию соединений, основанную на известных закономерностях удерживания веществ на неполярных сорбентах [7].

Поскольку тиосемикарбазиды сравнительно малодоступны и являются сложным объектом для хроматографического анализа, то представляет значительный интерес предварительная оценка характеристик удерживания этих соединений на различных хроматографических колонках. К теоретическим методам оценки относятся различные эмпирические формулы и методы машинного обучения, с одной стороны, и молекулярно-статистический метод моделирования адсорбции, с

другой стороны. Молекулярно-статистический метод [11, 12] позволяет выполнить непосредственное моделирование адсорбционного процесса в условиях адсорбции из газовой фазы на идеальной однородной поверхности углеродных сорбентов, не содержащих функциональных групп и поверхностных дефектов. Однако он может быть использован для прогнозирования закономерностей удерживания различных соединений на неполярных сорбентах в условиях как газовой, так и жидкостной хроматографии [6, 11, 12].

Цель данной работы – изучение влияния химии поверхности неполярных сорбентов, строения молекул тиосемикарбазидов и условий проведения хроматографического анализа на эффективность разделения смесей тиосемикарбазидов для создания физико-химических основ количественного анализа микропримеси гидразина в объектах окружающей среды. Кроме того исследуется возможность применения различных вычислительных методов для прогнозирования удерживания и порядка элюирования таких соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этил-, аллил- и фенил-1,1-диметилтиосемикарбазид были получены в результате взаимодействия 1,1-диметилгидразина с этил-, аллил- и фенилизотиоцианатом (RNCS) соответственно [6].

Хроматографический анализ проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 Series с градиентным насосом Quaternary Pump 1200 с диодно-матричным детектором Agilent G1315B и программным обеспечением ChemStation A.10.02 (Agilent Technologies, США). Хроматографическое разделение проводили в изократическом режиме при скорости элюента 0.5 мл/мин. Объем вводимой пробы – 20 мкл. Элюентом служила вода с добавками органических модификаторов – метанола и трифторуксусной кислоты (Sigma-Aldrich, США). Детектирование соединений проводили по их поглощению в области 240 нм [6].

В качестве сорбента использовали октадецилсиликагель ODS, поверхность которого химически модифицирована углеводородными радикалами  $C_{18}$  (содержание углерода в модифицирующем слое 20%, размер пор 80 Å, удельная поверхность по БЭТ 180 м<sup>2</sup>/г). Сорбент был упакован в хроматографическую колонку Zorbax (Zorbax Eclipse XDB C18, Agilent Technologies, США) размером 4.6 мм × 150 мм с размером зерна 5 мкм.

Также в качестве сорбента использовали пористый графитированный углерод PGC (диаметр пор 250 Å, объем пор 0.7 м<sup>2</sup>/г, удельная поверхность по БЭТ 120 м<sup>2</sup>/г), упакованный в колонку

Hypercarb (Thermo Scientific, США), размером  $2.1 \times 100$  мм с размером зерна 5 мкм.

Молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции на идеальном углеродном сорбенте проводили посредством вычисления конфигурационных интегралов в адсорбированном и свободном состоянии [11, 12]. Метод разработан для моделирования адсорбции на графитированной термической саже (ГТС) из газовой фазы и позволяет определять константы равновесия, теплоты и энтропии адсорбции для молекул разных классов в широком интервале температуры. Потенциальная функция взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом представлялась в виде суммы атом-атомных потенциалов межмолекулярного взаимодействия атомов С, Н, N и S в молекулах тиосемикарбазидов с атомами С базисной грани ГТС. Физико-химические и геометрические параметры рассматриваемых молекул получены из справочных и литературных данных [12, 13]. Метод может быть использован для прогнозирования закономерностей удерживания различных соединений на неполярных сорбентах в условиях как газовой, так и жидкостной хроматографии [12].

Для расчета адсорбции на ODS применение молекулярно-статистического метода невозможно, т.к. пока не разработаны достаточно эффективные методы молекулярного моделирования. Адсорбция на ODS при не очень высоких степенях заполнения поверхности функциональными группами  $C_{18}$  носит характер распределения между полярной и неполярной приповерхностной жидкой фазой. Для оценки вклада этого фактора использовался фактор липофильности  $\lg P$ , оцененный с помощью трех разных алгоритмов: ALogP [14], Mannhold LogP [15] и XLogP [16] с использованием программного пакета CDK [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

S,N-производные 1,1-диметилгидразина (тиосемикарбазиды) – это менее полярные и более устойчивые на воздухе соединения, чем 1,1-диметилгидразин. На рис. 1 приведена структура исследованных 4-*R*-1,1-диметилтиосемикарбазидов, где *R* – этильный  $C_2H_5$ , аллильный  $C_3H_5$  или фенильный  $C_6H_5$  углеводородный радикал.

При разделении смеси 4-этил-1,1-диметилтиосемикарбазид (I), 4-аллил-1,1-диметилтиосемикарбазид (II) и 4-фенил-1,1-диметилтиосемикарбазид (III) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на неполярных сорбентах обычно активную роль играют их неполярные функциональные группы, которые преимущественно взаимодействуют с сорбентом. Полярные группы тиосемикарбазидов в основном взаимодействуют с полярным элюентом. Эф-

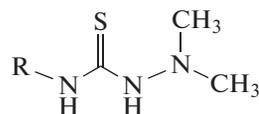


Рис. 1. Структурная формула 4-*R*-1,1-диметилтиосемикарбазидов.

фективность разделения смеси зависит от способности разделяемых соединений взаимодействовать с подвижной и неподвижной фазами при движении по колонке. Исследуемые тиосемикарбазиды имеют одинаковый набор функциональных групп и различаются только углеводородным радикалом, поэтому их факторы хроматографического удерживания будут определяться преимущественно гидрофобными взаимодействиями с сорбентом, т.е. химией поверхности используемых сорбентов – ODS и PGC.

Как уже отмечалось, адсорбция тиосемикарбазидов на ODS при не очень высоких степенях заполнения поверхности углеводородными радикалами  $C_{18}$  носит характер распределения между полярной фазой элюента и неполярной квазижидкой фазой, образуемой радикалами  $C_{18}$  вблизи поверхности. Наиболее распространенной характеристикой способности вещества к переходу из неполярной фазы в полярную является фактор липофильности  $\lg P$ . Существуют различные способы расчета этой величины, большинство из которых основаны на эмпирических линейных моделях.

В табл. 1 приведены величины фактора липофильности для трех исследуемых соединений, рассчитанные по разным алгоритмам [14–16]. Все использованные алгоритмы расчета  $\lg P$  предсказывают увеличение фактора липофильности тиосемикарбазидов в последовательности I–II–III. Количественно значения  $\lg P$ , полученные с использованием различных алгоритмов, несколько различаются вследствие того, что эмпирически подобранные значения коэффициентов, используемых в этих алгоритмах, не вполне точно описывают данный класс соединений. Однако качественно закономерности соблюдаются: для соединений I и II значения  $\lg P$  довольно близки, но они значительно отличаются от значений  $\lg P$ , рассчитанных для соединения III. Для соединения III все использованные методы расчета дают очень близкие значения фактора липофильности, т.к. основной вклад в его липофильность вносит бензольное кольцо.

В табл. 2 приведены значения термодинамических параметров адсорбции тиосемикарбазидов на идеальном углеродном сорбенте ГТС, рассчитанные молекулярно-статистическим методом с учетом внутреннего вращения их молекул [6].

**Таблица 1.** Значения фактора липофильности  $\lg P$  1,1-диметилтиосемикарбазидов I–III, рассчитанные с использованием разных алгоритмов

Соединение	$\lg P$		
	A Log P [14]	Mannhold Log P [15]	X Log P [16]
I	0.83	1.68	1.11
II	1.20	1.79	1.30
III	2.15	2.12	2.35

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики адсорбции 1,1-диметилтиосемикарбазидов I–III при 298 К на поверхности ГТС, рассчитанные с учетом внутреннего вращения молекул

Вещество	$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta S^\circ$ , Дж моль/К	$-\Delta G^\circ$ , кДж/моль
I	54.1	115.2	19.8
II	57.7	117.9	22.6
III	84.7	136.0	44.1

Сравнение значений дифференциальной мольной энергии адсорбции Гиббса  $\Delta G^\circ$ , энтальпии  $\Delta H^\circ$  и энтропии  $\Delta S^\circ$  для трех тиосемикарбазидов показывает, что увеличение термодинамических характеристик адсорбции, как и факторов липофильности, наблюдается в последовательности I–II–III, т.е. с увеличением количества атомов углерода в гидрофобном радикале:  $C_2H_5-C_3H_5-C_6H_5$ . Минимальная адсорбция соединения I, вероятно, обусловлена его стереохимией ( $sp^3$ -гибридизация атома углерода), отличающейся от стереохимии плоских молекул соединений II и III ( $sp^2$ -гибридизация), способных вплотную подхо-

дить к поверхности сорбента, сильнее с ней взаимодействовать и дольше удерживаться.

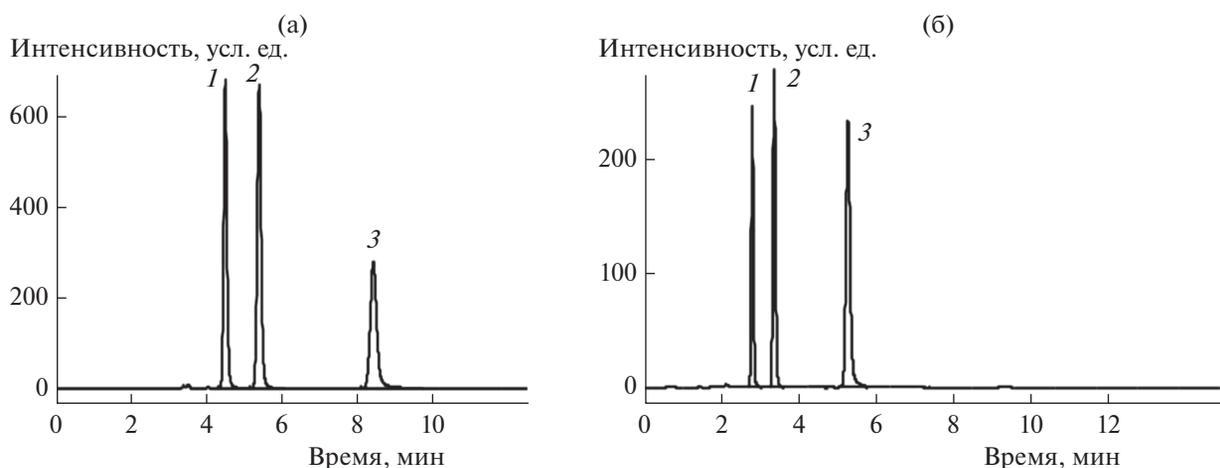
На рис. 2 приведены экспериментальные хроматограммы, полученные при разделении смеси тиосемикарбазидов I–III на колонках Zorbax (рис. 2а) и Нуперcarb (рис. 2б). Видно, что наблюдаемый порядок выхода хроматографических пиков тиосемикарбазидов на ODS и PGC совпадает с теоретически предсказанными значениями фактора липофильности и термодинамических характеристик адсорбции тиосемикарбазидов, т.е. чем больше неполярная углеводородная часть молекулы вещества, тем сильнее его удерживание на неполярных сорбентах.

Для характеристики удерживания исследованных соединений использовали величину фактора удерживания  $k$  и фактора разделения  $\alpha$  (селективности), которые рассчитывали по формулам

$$k = (t_R - t_M)/t_M, \quad \alpha = k_1/k_2,$$

где  $t_R$  – время удерживания исследуемого вещества,  $t_M$  – время удерживания несорбирующегося вещества,  $k_1$  и  $k_2$  – факторы удерживания исследуемых веществ.

Как показывает сравнение результатов, приведенных на рис. 3, значения фактора удерживания  $k$  тиосемикарбазидов на Нуперcarb выше, чем на Zorbax. Особенно заметна разница для соединения III – его фактор удерживания на Нуперcarb и Zorbax равен 10.44 и 1.54 соответственно. Для соединений I и II, значения  $k$  на Нуперcarb в 2 раза больше, чем на Zorbax. Значительно большее удерживание при меньшей удельной поверхности сорбента связано, по-видимому, с реализацией сложного механизма удерживания соединений на PGC. Плоские фрагменты структуры сорбата способны к более сильному дисперсионному взаимодействию с поверхностью, плотно заполнен-



**Рис. 2.** Хроматограммы разделения смеси диметилтиосемикарбазидов на колонках Zorbax (а) и Нуперcarb (б): 1 – I, 2 – II, 3 – III. Элюент: 50 об. % метанола в воде.

ной атомами углерода, по сравнению с взаимодействием с углеводородными радикалами  $C_{18}$ . Кроме того, существенный вклад вносит взаимодействие атомов, несущих частичные отрицательный и положительный заряды, с поляризуемой ароматической системой поверхности PGC. С поверхностью ODS, гидрофобизованной радикалами  $C_{18}$ , такие индуцированные зарядом взаимодействия практически отсутствуют.

Как видно на рис. 3, на обоих сорбентах наблюдается увеличение фактора удерживания  $S, N$ -derivатов НДМГ при увеличении их молекулярной массы и значения  $n_C$  (числа атомов углерода в углеводородном радикале), т.е. в последовательности, предсказанной теоретически. Линейная зависимость  $\ln k = f(n_C)$  для Нуперcarb может быть описана уравнением  $y = 0.6178x - 1.2832$  с высокой степенью корреляции ( $r^2 = 0.9996$ ). Линейная зависимость для Zorbax имеет вид  $y = 0.2788x - 0.8939$  ( $r^2 = 0.9884$ ).

Экспериментально определенные факторы разделения (селективности) соединений I–III в модельной смеси на обоих колонках оказались больше 1, т.е. удовлетворительное разделение смеси тиосемикарбазидов возможно на обоих сорбентах, но на сорбенте PGC селективность разделения почти в полтора раза выше, чем на ODS:  $\alpha = 1.9$  и  $1.4$  соответственно.

Таким образом, использование колонки Нуперcarb с сорбентом PGC дает лучшие результаты при хроматографическом разделении смесей исследованных 1,1-диметилтиосемикарбазидов, чем использование колонки Zorbax с сорбентом ODS, благодаря реализации на поверхности Нуперcarb дополнительных к дисперсионным специфических взаимодействий молекул адсорбатов с базисной гранью графита. Как следствие, поверхность Нуперcarb характеризуется высокой чувствительностью к особенностям электронного строения молекул  $S, N$ -derivатов НДМГ с различной стереохимией.

На удерживание тиосемикарбазидов в хроматографической системе также может существенно влиять состав подвижной фазы, роль которой сводится к регулированию констант равновесия аналит–сорбент, аналит–элюент и аналит–аналит.

Относительно полярные группы молекул тиосемикарбазидов слабо взаимодействуют с неполярными сорбентами, но способны активно взаимодействовать с полярными группами молекул полярного растворителя, используемого в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии. На рис. 4 приведены зависимости фактора удерживания  $1/k$  тиосемикарбазидов I–III от объемной доли  $\varphi$  метанола в воде в координатах уравнения Скотта–Кучера [7]. Наблюдается ослабление удерживания тиосемикарбазидов на обоих сор-

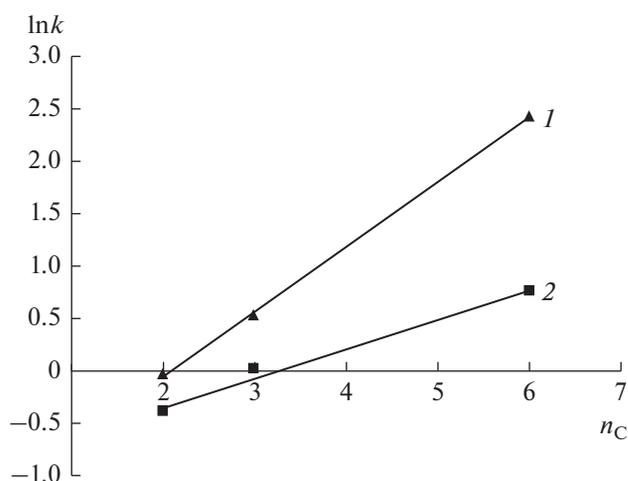


Рис. 3. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  на колонках Нуперcarb (1) и Zorbax (2) от числа атомов углерода  $n_C$  в углеводородном радикале диметилтиосемикарбазидов I–III.

бентах с увеличением содержания метанола в воде, т.е. с ростом полярности подвижной фазы. При этом полярность элюента намного сильнее влияет на удерживание аналитов на колонке Zorbax, чем на колонке Нуперcarb. Наблюдаемый нелинейный характер зависимости  $1/k = f(\varphi)$  подтверждает сильное межмолекулярное взаимодействие соединений I, II с метанолом. Соединение III с метанолом взаимодействует слабее двух других, и состав элюента влияет на его удерживание значительно меньше, особенно, на колонке Нуперcarb. Таким образом, на хроматографическое поведение тиосемикарбазидов III оказывает значительно большее влияние химия поверхности сорбента, чем состав элюента.

Уравнения зависимости  $1/k = f(\varphi)$  для соединений I–III и колонки Zorbax выглядят следующим образом ( $r^2$  – коэффициент детерминации):

$$y_I = 0.0026x^2 - 0.1584x + 2.8843 \quad (r^2 = 0.9988),$$

$$y_{II} = 0.0024x^2 - 0.1646x + 3.0698 \quad (r^2 = 0.9970),$$

$$y_{III} = 0.0020x^2 - 0.1486x + 2.8378 \quad (r^2 = 0.9926).$$

Для удерживания на колонке Нуперcarb зависимости  $1/k = f(\varphi)$  соединений I–III имеют значительно меньшие угловые коэффициенты:

$$y_I = 0.0010x^2 - 0.0475x + 0.8533 \quad (r^2 = 0.9980),$$

$$y_{II} = 0.0011x^2 - 0.0700x + 1.4091 \quad (r^2 = 0.9986),$$

$$y_{III} = 0.0004x^2 - 0.0291x + 0.6096 \quad (r^2 = 0.9996).$$

Данные зависимости позволяют предсказать хроматографическое поведение тиосемикарбазидов при различном содержании метанола в вод-

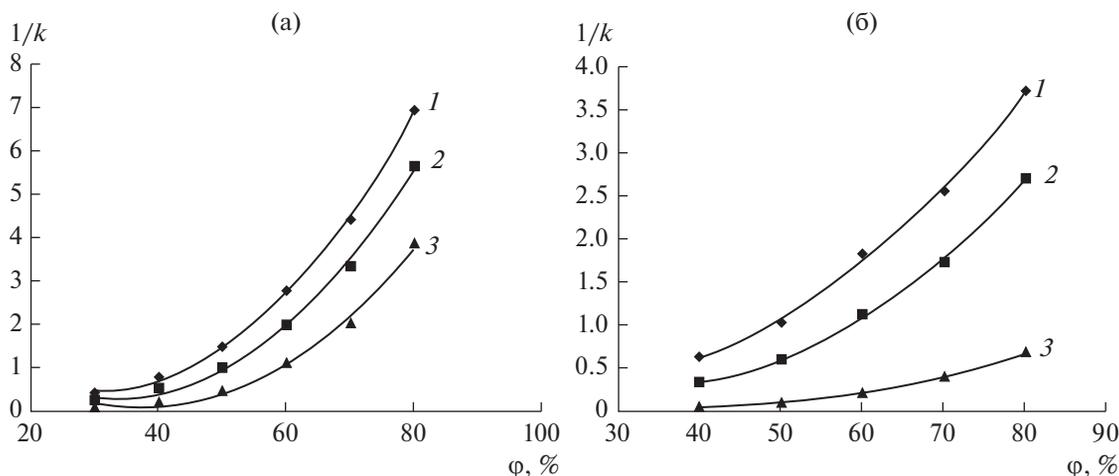


Рис. 4. Зависимости обратного фактора удерживания  $1/k$  диметилтиосемикарбазидов I–III на колонках Zorbax (а) и Нуперкарб (б) от объемной доли  $\phi$  метанола в воде.

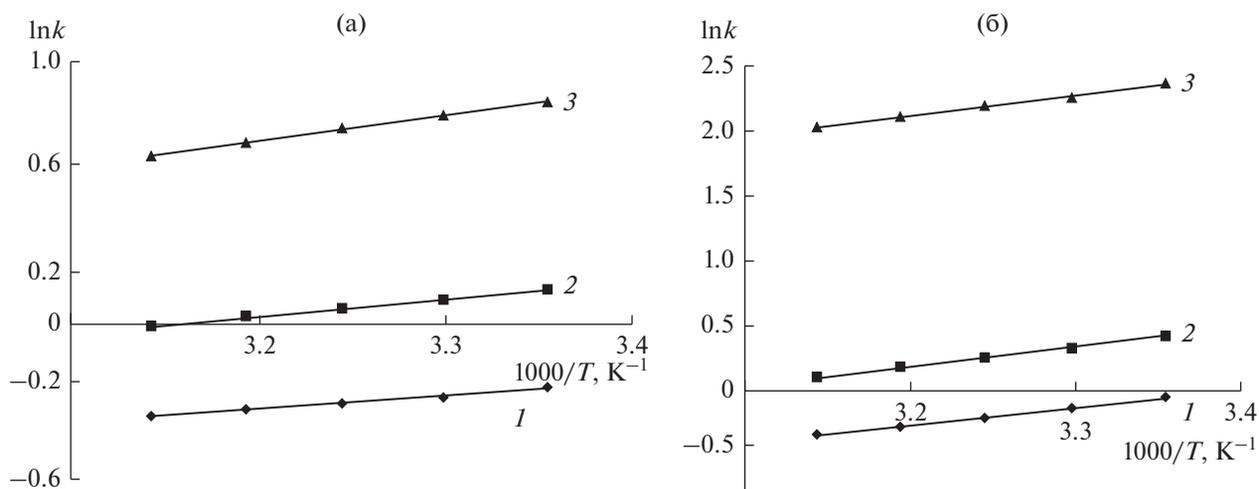


Рис. 5. Экспериментальные зависимости фактора удерживания  $\ln k$  диметилтиосемикарбазидов I–III (1–3) на колонках Zorbax (а) и Нуперкарб (б) от температуры.

ной подвижной фазе. Значительно менее выраженная зависимость удерживания на сорбенте Нуперкарб от состава подвижной фазы подтверждает вывод, что поверхность этого сорбента нельзя рассматривать как полностью гидрофобную (неполярную), а основным механизмом адсорбции не являются гидрофобные взаимодействия.

На рис. 5 приведены экспериментально полученные зависимости значений факторов удерживания тиосемикарбазидов на неполярных сорбентах в зависимости от температуры в хроматографических системах с колонками Zorbax и Нуперкарб. Для всех соединений в широком диапазоне температур 298–318 К эти зависимости линейны (коэффициент детерминации  $r^2 = 0.9874–0.9993$ ). При увеличении температуры

удерживание соединений закономерно снижается, но изменение селективности процессов разделения не наблюдается. Ввиду значительных различий значений  $\ln k'$  для соединений I–III их смесь может быть эффективно разделена на обоих сорбентах во всем исследованном диапазоне температур. Ранее это было теоретически предсказано в [6] молекулярно-статистическим методом.

Из экспериментальных зависимостей  $\ln k = f(1/T)$  были определены теплоты и энтропии адсорбции тиосемикарбазидов на колонках Zorbax и Нуперкарб (табл. 3). Значения термодинамических характеристик адсорбции тиосемикарбазидов на Нуперкарб значительно выше, чем на Zorbax, при этом в обоих случаях теплота адсорбции III существенно выше, чем I и II. Необходи-

мо отметить, что теоретически рассчитанные значения термодинамических характеристик адсорбции, приведенные в табл. 2, количественно не связаны с характеристиками удерживания в условиях жидкостной хроматографии (табл. 3), т.к. молекулярно-статистический метод позволяет дать лишь качественную оценку возможности разделения исследованных соединений на неполярном сорбенте и предсказать порядок их элюирования. Однако он не учитывает влияния растворителя на адсорбцию в условиях ВЭЖХ, когда наблюдается конкуренция между взаимодействиями сорбата с сорбентом, сорбата и сорбента с элюентом.

Для оценки влияния температуры на удерживание I–III в условиях ВЭЖХ был использован температурный коэффициент  $V = [(k_1 - k_2) - 1] / (T_2 - T_1)$ , позволяющий определить изменение фактора удерживания при изменении температуры на 1 К. Минимальное влияние температура оказывает на удерживание соединения I на колонке Zorbax. Максимальное влияние температура оказывает на удерживание III на колонке Нурскаrb, однако на этом сорбенте различия в удерживании I–III не так сильно выражены, как на Zorbax. Как видно в табл. 3, увеличение температуры на 1 К влечет за собой изменение удерживания на колонке Zorbax на 0.6–1.2%, а на Нурскаrb на 2–2.6%, т.е. воспроизводимость времен удерживания соединений I–III на колонке Zorbax будет наилучшей. Чтобы добиться долговременной воспроизводимости величин удерживания на колонке Нурскаrb необходимо ее термостатирование. Информация о температурном коэффициенте  $V$  анализируемых соединений в данной системе также необходима в связи с тем, что повышение температуры колонок – удобное средство уменьшения вязкости подвижной фазы, снижения давления в колонке и повышения эффективности разделения.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования взаимодействия тиосемикарбазидов с неполярными сорбентами позволили изучить хроматографическое поведение S,N-производных 1,1-диметилгидразина в условиях ВЭЖХ и подобрать оптимальные условия хроматографического разделения их смесей. Обнаружено, что использование колонки Нурскаrb на основе пористого графитированного углерода позволяет наиболее эффективно разделить смесь дериватов НДМГ в широком температурном интервале при использовании элюентов с небольшим содержанием метанола. Таким образом, созданы физико-химические основы методики идентификации и количественного анализа микропримеси токсичного 1,1-диметилгидразина в объектах окружающей среды в виде его производ-

**Таблица 3.** Значения энтальпии, энтропийной константы и температурного коэффициента сорбции диметилтиосемикарбазидов I–III на колонках Zorbax и Нурскаrb

Колонка	Вещество	$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta S^\circ/R +$ $+\ln\varphi^*$	$V \times 10^3$ , К <sup>-1</sup>
Zorbax	I	4.2	2.0	6
	II	5.3	2.1	7
	III	8.8	2.5	12
Нурскаrb	I	13.3	5.5	21
	II	14.5	5.4	23
	III	16.0	4.1	26

\* Неопределенность, связанная с тем, что производитель не указал свободный объем хроматографических колонок.

ных с изотиоцианатами в условиях жидкостной хроматографии.

## ВЫВОДЫ

Исследовано влияние химии поверхности неполярных сорбентов (октадецилсиликагель и пористый графитированный углерод), температуры и состава элюента на параметры хроматографического удерживания S,N-производных 1,1-диметилгидразина (тиосемикарбазидов) в условиях жидкостной хроматографии. Экспериментальные результаты сопоставлены с результатами предварительной оценки адсорбционных характеристик тиосемикарбазидов, полученными на основе молекулярно-статистического метода и методов оценки фактора липофильности. Обнаружено удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретически предсказанных результатов.

Показано, что наибольшая эффективность хроматографического разделения смесей этил-, аллил- и фенил-1,1-диметилтиосемикарбазидов достигается при использовании пористого графитированного углерода, упакованного в колонку Нурскаrb. Селективность этого сорбента в 1.5 раза выше, чем селективность октадецилсиликагеля в колонке Zorbax.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-01224). Использовано оборудование Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schmidt W.E.* Hydrazine and Its Derivatives. 2nd Ed. New York: Wiley, 2001.
2. *Smolenkov A.D., Shpigun O.K.* // *Talanta*. 2012. V. 102. P. 93.
3. *Ульянов А.В., Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К.* // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 102.
4. *Буряк А.К., Сердюк Т.М.* // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. С. 493.
5. *Парамонов С.А., Ульянов А.В., Буряк А.К.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2010. Т. 59. С. 517.
6. *Полунин К.Е., Матюшин Д.Д., Ульянов А.В., Полунина И.А., Буряк А.К.* // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 493.
7. *Шатиц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988.
8. *Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003.*
9. *West C., Elfakir C., Lafosse M.* // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. P. 3201.
10. *Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // *Colloids Surf. A*. 2011. V. 383. P. 73.
11. *Матюшин Д.Д., Буряк А.К.* // *Журн. аналит. химии*. 2019. Т. 73. С. 57.
12. *Буряк А.К.* // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. С. 788.
13. *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. СПб.: Специальная литература, 1999.*
14. *Ghose A.K., Crippen G.M.* // *J. Comput. Chem.* 1986. V. 7. P. 565.
15. *Mannhold R., Poda G.I., Ostermann C., Tetko I.V.* // *J. Pharm. Sci.* 2009. V. 98 P. 861.
16. *Cheng T., Zhao Y., Li X., Lin F., Xu Y., Zhang X., Li Y., Wang R., Lai L.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. V. 47. P. 2140.
17. *Willighagen E.L., Mayfield J.W., Alvarsson J., Berg A., Carlsson L., Jeliazkova N., Kuhn S., Pluskal T., Rojas-Chertó M., Spjuth O., Torrance G., Evelo C.T., Guha R., Steinbeck C.* // *J. Cheminform.* 2017. V. 9. P. 33.