

УДК: 543.544

## ЗАВИСИМОСТЬ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ВРЕМЕН МИГРАЦИИ В КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ ОТ СООТНОШЕНИЯ КОЛИЧЕСТВ АНАЛИТОВ

**И.Г. Зенкевич<sup>1</sup>, Н.В. Комарова<sup>2</sup>, Е.С. Уколова<sup>1</sup>,**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет  
198504 С-Петербург, Университетский пр., 26  
izenkevich@mail15.com

<sup>2</sup>Группа компаний «Люмэкс»  
192029 С-Петербург, пр. Обуховской обороны, 70, корп. 2  
KNV@lumex.ru

Поступила в редакцию 10 мая 2011 г.

Показано, что зависимость относительных параметров удерживания (в форме индексов удерживания) аналитов от соотношения их количеств характерна для процессов не только хроматографического, но и электрофоретического разделения. Столь универсальный характер этой зависимости позволяет считать, что она обусловлена закономерным уширением как хроматографических, так и электрофоретических зон при увеличении количеств аналитов в соответствии с тарелочной теорией процессов разделения.

**Ключевые слова:** Капиллярный электрофорез, относительные времена миграции, индексы удерживания, соотношение количеств аналитов.

**Зенкевич Игорь Георгиевич** – профессор, д.х.н., зав. лабораторией газовой хроматографии химического факультета СПбГУ.

**Область научных интересов:** хроматографические методы анализа, идентификация неизвестных веществ.

**Автор/соавтор более 550 публикаций.**

**Комарова Наталья Викторовна** – к.х.н., руководитель отдела разработок, обучения и сервиса Группы компаний «Люмэкс», Санкт-Петербург.

**Область научных интересов:** аналитическая химия, теория и практические применения капиллярного электрофореза.

**Автор/соавтор более 80 публикаций.**

**Уколова Елена Сергеевна** – аспирантка химического факультета СПбГУ.

**Тема диссертационной работы** – повышение точности определения хроматографических индексов удерживания при учете влияния соотношения целевых аналитов и реперных компонентов.

**Соавтор трех публикаций.**

### Введение

Одной из экспериментально регистрируемых характеристик хроматографических пиков являются времена удерживания ( $t_R$ ), из которых следуют результаты идентификации аналитов. При этом наибольшее применение получили не абсолютные, а относительные параметры  $t_{R,отн} = t_{R,x}/t_{R,станд}$  [1], слабо зависящие от вариаций большинства условий разделения. Наиболее воспроизводимой формой относительных величин оказались индексы удерживания (ИУ, обозначение в формулах RI), вычисляемые относительно не одного, а минимум двух реперных компонентов [2]:

$$RI_x = RI_n + (RI_{n+i} - RI_n) [f(t_{R,x}) - f(t_{R,n})] / [f(t_{R,n+i}) - f(t_{R,n})], \quad (1)$$

где  $t_{R,x}$ ,  $t_{R,n}$  и  $t_{R,n+i}$  – времена удерживания характеризуемого аналита и реперных компонентов с числом атомов углерода  $n$  и  $(n + i)$  и индексами  $100n$  и  $100(n + i)$  соответственно ( $i \geq 1$ ). Наибольшая точность оценок достигается при выполнении условия  $t_{R,n} < t_{R,x} < t_{R,n+k}$ . Вид функции  $f(t_R)$  определяется режимом разделения (изотермический или линейное программирование температуры в ГЖХ; изократический или градиентное элюирование в ВЭЖХ). В системе логарифмических индексов Ковача  $f(t_R) = \lg(t_R - t_0)$ ,  $t_0$  – «мертвое время» хроматографической системы; при программировании температуры или градиентном элюировании используют линейные ИУ, для которых  $f(t_R) = t_R$ .

Использование ИУ позволяет заменить сравнение экспериментально определяемых аб-

солютных параметров удерживания идентифицируемых аналитов и образцов сравнения обращением к справочным данным. Одним из условий эффективности такого подхода является наличие достаточно подробных баз данных (см., например, [3]), однако не менее важным представляется повышение межлабораторной воспроизводимости ИУ, так как этот фактор определяет правильность и однозначность идентификации.

К числу основных факторов, влияющих на значения ИУ и, следовательно, снижающих их межлабораторную воспроизводимость, относят следующие:

- неконтролируемые вариации состава и свойств неподвижных фаз;
- нелинейность зависимостей ИУ реперных компонентов от их времен удерживания в условиях программирования температуры, учет которой предполагает нелинейную аппроксимацию данных;
- температурная зависимость ИУ,  $RI(T) = RI(T_0) + \beta(T - T_0)$ ,  $\beta = dRI/dT$ , как правило,  $\beta > 0$ ;
- влияние неконтролируемой сорбции на границах раздела «элюент – стационарная фаза» и «стационарная фаза – твердый носитель (сорбент, материал колонки)» [4, 5]. Роль этого фактора широко обсуждалась еще с 1960-70-х гг. и в настоящее время не вызывает сомнений.

Однако существует еще один фактор – зависимость ИУ от количества дозируемых в хроматографическую колонку проб или, при их постоянстве, от соотношения количеств целевых аналитов и реперных компонентов  $RI(g)$ . Его влияние может быть даже более значимым, чем зависимость ИУ от температуры. Зависимость  $RI(g)$  до последнего времени классифицировали как источник нежелательных погрешностей определения ИУ [7]. Между тем, как и в случае остальных факторов, такая зависимость подчиняется строгому математическому соотношению [8-10]<sup>1</sup>

$$RI = RI_0 + k \ln \gamma \quad (\gamma > 0), \quad (2)$$

где коэффициент  $k$  характеризует «чувствительность» ИУ к вариациям параметра  $\gamma$ , представляющего собой отношение площадей хроматографических пиков целевых аналитов ( $S_x$ ) к сумме площадей пиков соседних реперных компонентов ( $S_n + S_{n+1}$  при условии  $t_{R,n} < t_{R,x} < t_{R,n+1}$ ;  $i \geq 1$ )

$$\gamma = S_x / (S_n + S_{n+1}). \quad (3)$$

Зависимость  $RI(\gamma)$ , аппроксимируемая уравнением (2), соблюдается как в распределительном ( $k > 0$ ) [8, 9], так и в адсорбционном вариантах ( $k < 0$ ) газохроматографического разделения [11]. Более того, соотношение (2)

<sup>1</sup> Первые (устаревшие) уравнения для аппроксимации зависимостей  $RI(\gamma)$  предложены в работе [11].

выполняется в обращенно-фазовой ВЭЖХ, когда по знаку коэффициента  $k$  можно оценить степень «старения» хроматографических колонок [10]. Значения этого коэффициента существенно различаются для насадочных и капиллярных колонок (в первом случае они больше) [8, 9]. В первом приближении можно считать, что эффекты зависимости  $RI(\gamma)$  пропорциональны ширине хроматографических пиков в единицах ИУ, т.е., ориентировочно, 1-3 ед. инд. для капиллярных и 10-30 ед. инд. для насадочных колонок. Таким образом, то, что зависимость  $RI(\gamma)$  проявляется в различных процессах разделения, позволяет предположить, что она обусловлена не столько эффектами сорбции аналитов в хроматографических системах, сколько иными причинами.

Для проверки этого утверждения представляется целесообразным оценить значимость зависимости (2) не только для хроматографических параметров удерживания, но и для относительных времен миграции аналитов в капиллярном зонном электрофорезе (КЭ) [12]. В этом методе разделение осуществляется в кварцевых капиллярах, внутренние диаметры которых, как правило, меньше, чем диаметры капиллярных газохроматографических колонок, что приводит к пренебрежимо малому вкладу вихревой диффузии в размывание электрофоретических зон. Считается, что профили концентрационных зон аналитов в КЭ характеризуются меньшими градиентами по сечению капилляров, чем в хроматографических колонках, что объясняет высокую эффективность таких систем [12, 13].

С учетом изложенного, настоящая работа посвящена рассмотрению особенностей зависимости относительных времен миграции от соотношения количеств аналитов в условиях их электрофоретического разделения.

## Экспериментальная часть

### 1. Реагенты

В качестве модельных соединений использовали две группы дикарбоновых и монокарбоновых кислот-гомологов: а) щавелевую, малоновую и янтарную и б) уксусную, пропионовую и масляную (Fluka, Германия). Концентрации малоновой и пропионовой кислот в образцах варьировали от 10 до 40 мг/л, постоянные концентрации всех остальных кислот составляли 20 мг/л.

Для приготовления ведущего электролита использовали бензойную кислоту (осч, Вектон, Россия), бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) (Fluka, Германия), диэтаноламин (ДЭА) (ч, Реахим, Россия) и дигидрат динатриевой соли этилендиамин-N,N',N'-тетрауксусной

кислоты (ЭДТА) (чда, Вектон). Состав электролита: 10 мМ бензойной кислоты, 9 мМ ДЭА, 0.5 мМ ЦТАБ, 0.1 мМ ЭДТА, pH ~5.0.

## 2. Условия анализа

Система капиллярного электрофореза «Капель-105М» (Группа компаний «Люмэкс») с отрицательной полярностью высокого напряжения (-20 кВ), спектрофотометрическим детектором (косвенное детектирование при длине волны 254 нм) и кварцевым капилляром (жидкостное охлаждение, температура 20 °С) с внешним полимерным покрытием общей (эффективной) длиной 60(50) см и внутренним диаметром 75 мкм. Использовали гидродинамический ввод проб при давлении 30 мбар и времени ввода 5 с (150 мбар·с). Условия анализа выбрали соответствующими оптимальному режиму разделения, охарактеризованному в руководстве [14, с. 172]. Типичная электрофореграмма различных органических кислот (включая характеризуемые, за исключением малоновой кислоты), по данным [14] приведена на рис. 1.

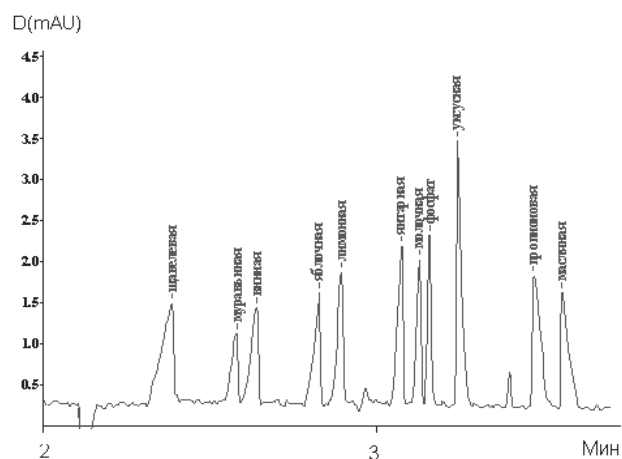
Перед анализом капилляр последовательно промывали 10 мин 0.5 М раствором NaOH, 5 мин дистиллированной водой и 15 мин ведущим электролитом.

Эффективность системы по разным кислотам при изменении их содержания в пробах варьировала в пределах  $(16-23) \cdot 10^3$  (щавелевая),  $(52-93) \cdot 10^3$  (малоновая),  $120 \cdot 10^3$  (янтарная),  $(106-240) \cdot 10^3$  (уксусная),  $(69-123) \cdot 10^3$  (пропионовая) и  $(126-128) \cdot 10^3$  теоретических тарелок - т.т. (масляная).

Обработку данных проводили с помощью программного обеспечения «Мульти-Хром» (ЗАО «Амперсенд», Москва). При вычислении логарифмических индексов Ковача для малоновой кислоты соответствующие параметры щавелевой и янтарной кислот условно принимали равными 200 и 400 ед. индекса. Аналогично, при характеристике пропионовой кислоты ИУ уксусной и масляной кислот также принимали равными 200 и 400.

## 3. Результаты и их обсуждение

Выявление и экспериментальное подтверждение зависимости относительных времен миграции аналитов от соотношения их количеств предполагает сравнение результатов анализа смесей модельных компонентов. Прежде всего, для этого необходимо выбрать оптимальную форму представления относительных времен миграции. Попытки их представления в виде ИУ известны в мицеллярной электрокинетической хроматографии (см., например, [15]), однако они остаются достаточно дискуссионными и не получили распространения. Эквивалент уравнения (2) для зависимости относительных



**Рис. 1.** Электрофореграмма стандартной смеси десяти органических кислот и дигидрофосфата в выбранных условиях разделения (соответствуют рекомендациям руководства [14])

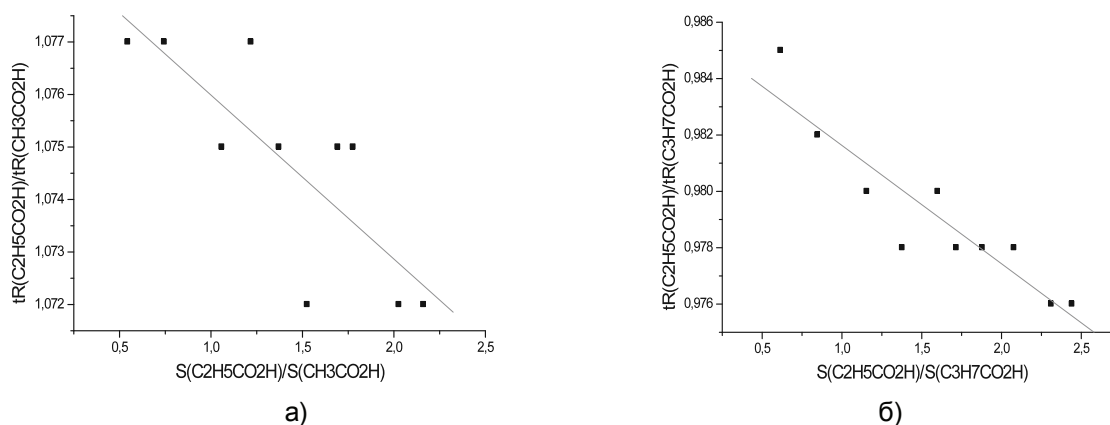
времен миграции  $t_{m,отн} = t_{m,x} / t_{m,отн}$  от относительных площадей пиков  $S_{отн} = S_x / S_{станд}$  может быть записан следующим образом:

$$t_{m,отн} \approx t_{m,отн(0)} + k' S_{отн}, \quad (4)$$

где  $t_{m,отн(0)}$  – значение  $t_{m,отн}$ , соответствующее  $S_{отн} = 0$ .

Вариации концентраций отдельных компонентов проб (малоновая и пропионовая кислоты) всего в четыре раза при постоянстве концентраций других компонентов проявляются в относительно небольших, но отчетливо регистрируемых вариациях как абсолютных, так и относительных времен миграции. Например, для пропионовой кислоты они составляют от 4.45 до 4.49 мин, а для масляной – от 4.53 до 4.59 мин. На рис. 2 представлены графики зависимостей относительных времен миграции  $t_m(C_2H_5CO_2H) / t_m(CH_3CO_2H)$  и  $t_m(C_2H_5CO_2H) / t_m(C_3H_7CO_2H)$  от соответствующих значений  $S_{отн}$ . Заметный разброс точек подтверждается невысокими абсолютными значениями коэффициентов корреляции (0.804 и 0.921, соответственно). Даже эти данные подтверждают существование зависимости  $t_{m,отн}(S_{отн})$ , но в такой форме ее невозможно сравнивать с ранее выявленными примерами зависимостей вида (2). Следовательно, относительные времена миграции в КЭ целесообразно выражать в форме ИУ. Как и ранее [8-10], величина  $Rl_0$  представляет собой значение ИУ, соответствующее  $\ln \gamma = 0$ , т.е. соответствует равенству количеств целевых аналитов и соседних реперных компонентов ( $\gamma = 1$ ).

Для этого в каждой из «триад» модельных ди- и монокарбоновых кислот первому и третьему компонентам следует условно приписать значения ИУ, равные  $100n_c$ , где  $n_c$  – число атомов углерода в молекуле. Для уксусной и щавелевой кислот ИУ равны 200, а для масляной и янтарной – 400. Значения ИУ кислот, элюируемых между выбранными реперами, можно



**Рис. 2.** Зависимости относительных времен миграции от соотношения площадей пиков  $t_{отн}(S_{отн})$  для (а) пропионовой кислоты относительно уксусной и (б) пропионовой кислоты относительно масляной. Параметры линейных регрессий (2):

(а)  $k = -0.0031 \pm 0.0008$ ,  $RI_0 = 1.079 \pm 0.001$ ,  $r = -0.804$ ,  $S_0 = 0.001$ ;

(б)  $k = -0.0042 \pm 0.0006$ ,  $RI_0 = 0.986 \pm 0.001$ ,  $r = -0.921$ ,  $S_0 = 0.001$

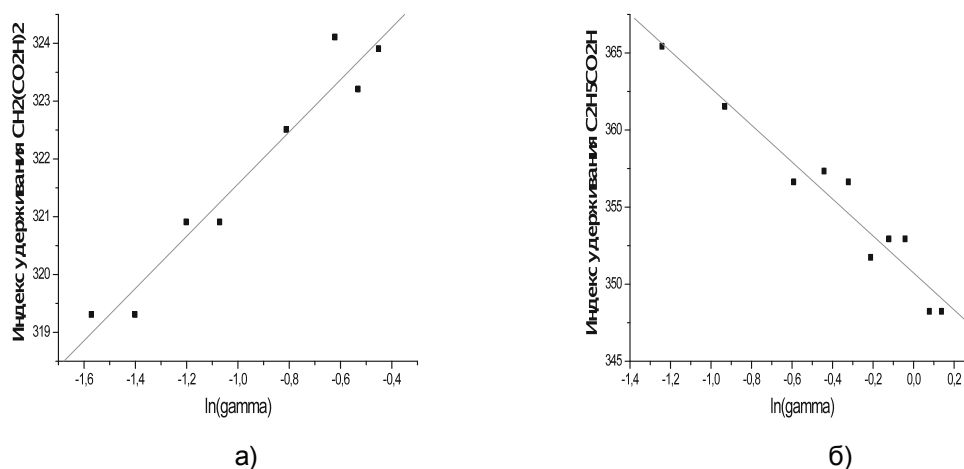
вычислить по соотношению (1) для индексов Ковача, поскольку анализ проводился при постоянстве состава ведущего электролита. После этого для характеристики зависимости относительных времен миграции от соотношения количеств аналитов применимы ранее предложенные уравнения (2) и (3) [8-10].

Из графической иллюстрации зависимости (2) (рис. 3) следует, что ИУ являются более предпочтительной формой отражения относительно малых влияний различных факторов на параметры миграции. Абсолютные значения коэффициентов корреляции выше, чем для зависимости (4) и составляют 0.973 и 0.969, соответственно.

Наиболее необычная особенность зависимости  $RI(\gamma)$  в выбранном варианте разделения методом капиллярного зонного электрофореза связана с неодинаковыми знаками коэф-

фициентов  $k$  для различных соединений, разделяемых не просто в идентичных условиях, а даже в одном и том же аналитическом цикле. В газожидкостной ( $k > 0$ ) и газоадсорбционной ( $k < 0$ ) хроматографии подобных исключений не выявлено. Вариации знаков коэффициентов  $k$  зависимости (2) для одних и тех же соединений были обнаружены в обращенно-фазовой ВЭЖХ [10]. Однако в последнем случае в качестве наиболее вероятной причины этого был предположен эффект «старения» хроматографических колонок, приводящий к снижению степени модификации поверхности силикагеля. В результате преимущественно распределительный механизм разделения постепенно заменяется адсорбционным.

В случае дикарбоновой малоновой кислоты зависимость  $RI(\gamma)$  оказывается возрастающей ( $k = 4.5 \pm 0.4$ ), тогда как для одноосновной



**Рис. 3.** Зависимости индексов удерживания от отношения  $\gamma$  для а) малоновой кислоты относительно щавелевой ( $RI = 200$ ) и янтарной ( $RI = 400$ ) кислот, и б) пропионовой кислоты относительно уксусной ( $RI = 200$ ) и масляной ( $RI = 400$ ) кислот. Параметры линейных регрессий (2):

$k = 4.5 \pm 0.4$ ,  $RI_0 = 326.1 \pm 0.5$ ,  $r = 0.973$ ,  $S_0 = 0.5$ ;

$k = -12.0 \pm 1.1$ ,  $RI_0 = 350.7 \pm 0.6$ ,  $r = -0.969$ ,  $S_0 = 1.4$ .

пропионовой кислоты – убывающей ( $k = -12.0 \pm 1.1$ ). Если сравнивать их значения со значениями коэффициентов  $k$ , типичными для насадочных и капиллярных колонок, то, как ни удивительно, по абсолютным величинам они более соответствуют колонкам первого типа. Причины столь отчетливо выраженной зависимости  $RI(\gamma)$  в капиллярном зонном электрофорезе, а также вариаций знаков коэффициентов  $k$  уравнения (2) для разных аналитов, пока еще не ясны и заслуживают отдельного специального рассмотрения.

Условные значения ИУ малоновой и пропионовой кислот были оценены относительно их ближайших гомологов, относящихся к тем же самым гомологическим рядам алкандикарбоновых и алканкарбоновых кислот. Причиной такого выбора была необходимость минимизировать различия в механизмах взаимодействия аналитов и реперных компонентов с внутренней поверхностью капилляра и, следовательно, в профилях электрофоретических зон. Однако, несмотря на выполнение этого условия, наблюдаемая зависимость  $RI(\gamma)$  выражена настолько отчетливо, что легко выявляется при вариациях количеств одного из аналитов в пробах всего в 2-4 раза. Этот факт позволяет предположить, что ее причиной является, скорее всего, закономерное размывание электрофоретических зон при увеличении количеств аналитов, полностью аналогичное соответствующим эффектам в газовой хроматографии и обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Аналогия механизмов размывания профилей зон аналитов в хроматографических процессах и КЭ представляется достаточно полезной. В тарелочной теории одна из модификаций уравнения, описывающего форму и размывание идеальных хроматографических зон (количество вещества  $M = \text{const}$ , время удерживания  $t_R$ ) в зависимости от  $t_R$  и эффективности хроматографических систем ( $N$ , т.т.) имеет следующий вид [16]:

$$y(x) = (M/t_R) (N/2\pi)^{1/2} \exp[-(N/2)(1 - x/t_R)^2]. \quad (5)$$

Такое уравнение основано на предположении, что в момент дозирования зона аналита была локализована в пределах только одной теоретической тарелки. Однако в реальных процессах выполнение этого условия, скорее всего, невозможно, и хроматографические зоны в зависимости от объема дозируемых проб распределяются по участкам колонок протяженностью  $Y$  теоретических тарелок ( $1 < Y \ll N$ ), вклад каждой из которых в размывание пика составляет  $t_R/N$ . В таких случаях реальные профили аналитических сигналов соответствуют суперпозициям  $i$  фрагментов, каждый следующий из которых смещен от

носителем предыдущего на его длину, т.е. на  $t_R/N$ . Размывание такой составной хроматографической зоны характеризуется более сложным по сравнению с (5) уравнением

$$y(x) = (M/t_R) (N/2\pi)^{1/2} \cdot \sum_{(0 \leq i \leq Y-1)} \exp \{-(N/2)[1 - x/(t_R + it_R/N)]^2\}. \quad (6)$$

Подобная физико-химическая модель, рассмотренная в работе [8], подтверждает, что увеличение дозируемых количеств аналитов всегда сопровождается их распределением по более протяженным участкам колонок. При относительно небольших значениях  $Y \ll N$  этот эффект не приводит к визуально заметным искажениям форм хроматографических пиков, но проявляется в смещении положений их максимумов, что полностью согласуется с наблюдаемой зависимостью  $RI(\gamma)$  [8]. Важно, что подобное уширение зон не связано ни с перегрузкой колонок, ни с нелинейностью изотерм адсорбции.

Следует заметить, что полностью исключить специфические взаимодействия аналитов с внутренней поверхностью капилляра, как одну из причин зависимости  $RI(\gamma)$  в КЭ, скорее всего, невозможно. Они могут оказаться значимыми при интерпретации знака коэффициентов  $k$  для дикарбоновых ( $k > 0$ ) и монокрбоновых ( $k < 0$ ) кислот. Визуально наблюдаемым отличием электрофоретических пиков тех и других является их асимметрия ( $A$ ). У сигналов дикарбоновых кислот (рис. 1) «растянут» передний фронт ( $A < 0$ ), тогда как сигналы монокрбоновых кислот характеризуются отчетливо выраженными «хвостами» ( $A > 0$ ).

## Заключение

Установлено, что зависимость относительных параметров миграции (выраженных в форме индексов удерживания) в капиллярном зонном электрофорезе от соотношения количеств аналитов идентична соответствующим зависимостям для хроматографических процессов. Основной их причиной следует считать закономерное уширение хроматографических и электрофоретических зон аналитов в соответствии с тарелочной теорией процессов разделения. Оно проявляется даже при минимальных количествах аналитов, не приводящих к перегрузке разделительных систем. Рассматриваемая зависимость непосредственно не связана со специфическими взаимодействиями аналитов с поверхностью капилляра, которые, однако, могут влиять на знаки эффектов, наблюдаемых для соединений различной химической природы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по газовой хроматографии / [Под ред. Э. Лейбница и Х.Г. Штруппе]. М.: Мир, 1988. Т. 2. 510 с.
2. Zenkevich I.G. Kovats' Retention Index System. In Encyclopedia of Chromatography / [Ed. J. Cazes]. 3rd Edn. New York: Taylor & Francis. 2010. V. 2. P. 1304-1310.
3. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (2008). Software/Binary Version. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899; NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2008. [Электронный ресурс]: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: май 2011).
4. Березкин В.Г., Айвазов Б.В., Лебединская Л.Ф. Влияние адсорбции на межлабораторную воспроизводимость величин удерживания в газожидкостной хроматографии при использовании насадочных колонок // Ж. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 8. С. 1475-1478.
5. Berezkin V.G., Korolev A.A. The role of adsorption phenomena in capillary gas-liquid-solid chromatography // J. High Res. Chromatogr. & Chromatogr. Commun. 1989. V. 12, № 9. P. 617-619.
6. Kovats E. Gas chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen // Helv. Chim. Acta. 1958. V. 41, P. 1915-1932.
7. Vernon F., Suratman J.B. Errors in the measurement of retention index on packed columns // Chromatographia. 1983. V. 17, № 11. P. 597-599.
8. Зенкевич И.Г., Ивлева Е.С. Зависимость газохроматографических индексов удерживания от соотношения характеризующих и реперных компонентов // Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 1. С. 47-55.
9. Зенкевич И.Г., Уколова Е.С. Об основных факторах, влияющих на межлабораторную воспроизводимость газохроматографических индексов удерживания // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 243-250.
10. Зенкевич И.Г., Ивлева Е.С., Гущина С.В. Зависимость газохроматографических индексов удерживания от соотношения характеризующих и реперных компонентов. Тестирование различных колонок // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. В печати.
11. Зенкевич И.Г., Цибульская И.А. Влияние относительных количеств компонентов смесей на точность измерения хроматографических индексов удерживания // Ж. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 1. С. 90-96.
12. Heiger D. High Performance Capillary Electrophoresis. An Introduction. Hewlett-Packard Publ. № 12-5091-6199E. Waldbronn, Germany: HP GmbH, 1992.
13. Руководство по капиллярному электрофорезу / [Под ред. А.М. Волощука]. М.: Изд. Научн. совета РАН по хроматографии. 1996. 232 с.
14. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб: Веда, 2008. 210 с.
15. Muijselaar P.G.H.M., Claessens H.A., Cramers C.A. Application of the retention index concept in micellar electrokinetic chromatography // Anal. Chem. 1994. V. 66, № 5. P. 635-644.
16. Porter P.E., Deal C.H., Stross F.H. The determination of partition coefficients from gas-liquid chromatography // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78, № 13. P. 2999-3006.

## DEPENDENCE OF RELATIVE MIGRATION TIMES IN CAPILLARY ELECTROPHORESIS ON A RATIO OF QUANTITIES OF ANALYTES

**I.G. Zenkevich<sup>1</sup>, N.V. Komarova<sup>2</sup>, E.S. Ukolova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> St. Petersburg State University, Department of Chemistry  
Universitetskii prosp., 26, St. Petersburg 198504 Russia

<sup>2</sup> "Lumex" Holding

Prosp. Obukhovskoi Oborony, 70, bld. 2, St. Petersburg 192029 Russia

Dependence of relative retention parameters (in the form of retention indices) of analytes on a ratio of their quantities is shown to be typical not only for chromatographic, but electrophoretic separation processes. Such universal character of this dependence permits us to consider it to be caused by regular increasing of widths of chromatographic zones without noticeable distortions of their shapes in the accordance with the theory of theoretical plates.

**Keywords:** capillary electrophoresis, relative migration times, retention indices, ratio of analytes quantities.