

УДК 543.544

Мицеллярная тонкослойная хроматография: особенности и аналитические возможности

С. Н. Штыков, Е. Г. Сумина, Н. В. Тюрина

СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ ШТЫКОВ — доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии, декан Химического факультета Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского (СГУ). Область научных интересов: физико-химические свойства и применение в анализе микрогетерогенных супрамолекулярных организованных сред на основе ПАВ и молекул-рецепторов.

ЕЛЕНА GERMANOVNA СУМИНА — кандидат химических наук, доцент, докторант кафедры аналитической химии и химической экологии СГУ. Область научных интересов: тонкослойная и высокоэффективная жидкостная хроматография в подвижных фазах, содержащих ПАВ.

НАТАЛЬЯ ВАЛЕРЬЕВНА ТЮРИНА — кандидат химических наук, научный сотрудник СГУ. Область научных интересов: тонкослойная хроматография в подвижных фазах, содержащих ПАВ.

410026 Саратов, Астраханская ул., 83, корп.1, Саратовский государственный университет, тел. (845-2) 51-69-60, E-mail ShtykovSN@info.sgu.ru

Метод тонкослойной хроматографии, предложенный М.С. Шрайбер и Н.А. Измайловым в 1938 году [1], активно начал входить в аналитическую практику лишь со второй половины 50-х годов XX столетия. Основанием для его распространения послужили появление закрепленного слоя сорбента, стандартизация сорбентов и методик разделения на открытом слое сорбента.

Дальнейшее развитие метода в течение почти 40 лет шло по нескольким направлениям. Одни направления связаны с созданием новых типов сорбентов, совершенствованием способов, методических приемов и техники хроматографирования, включая подготовительные операции, другие — с расширением способов детектирования, автоматизацией самого метода и процедуры обработки хроматограмм [2–4]. Практически во всех случаях инструментализация метода тонкослойной хроматографии, наряду с несомненными преимуществами, привела к потере его основного достоинства — простоты и дешевизны.

Другой недостаток этого метода, ограничивающий его широкое распространение в практике, связан с использованием в составе подвижных фаз таких растворителей, как бензол, метанол, различные эфиры, хлороформ, дихлорме-

тан, пиридин, водный аммиак, уксусная кислота или их смесей. Большинство этих веществ обладает резким запахом, многие из них токсичны, легко летучи и воспламеняемы, химически агрессивны. Кроме того, из-за малого объема подвижной фазы их достаточно сложно утилизировать.

В 1979 году Армстронг с сотр. предложил в качестве подвижных фаз использовать водные мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) [5, 6], что позволило расширить возможности метода тонкослойной хроматографии. Такие подвижные фазы лишены практически всех перечисленных неудобств традиционных водно-органических фаз. Существенно также, что они достаточно легко биоразлагаемы. Мицеллярные подвижные фазы рекомендованы для работ в производственных, исследовательских и учебных лабораториях [7]. Данное направление получило название псевдофазной [7], а затем мицеллярной тонкослойной хроматографии [8–10]. С тех пор опубликованы несколько десятков работ, в которых продемонстрирована эффективность применения этого метода для разделения смесей соединений различных классов, однако анализ полученных результатов до сих пор не проводился.

Цель настоящего обзора — рассмотреть особенности и характерные закономерности мицеллярной тонкослойной хроматографии, а также возможности и ограничения применения метода.

Общая характеристика метода мицеллярной тонкослойной хроматографии

Прежде чем рассмотреть сущность метода, дадим краткую характеристику мицеллярных подвижных фаз, основным компонентом которых являются мицеллы ПАВ.

В мицеллярной тонкослойной хроматографии используются простейшие представители из широкого круга мицеллярных систем [8]. Общими признаками мицеллярных систем являются присутствие в качестве основного компонента дифильных молекул (ионов) ПАВ, которые способны к спонтанной самоассоциации с образованием организованных ансамблей молекул, и подобие физико-химических свойств всех представителей этих систем. Таким образом, в применении к методу тонкослойной хроматографии речь идет не о всех дифильных молекулах, способных при адсорбции изменять поверхностное натяжение на границе раздела фаз растворитель—воздух, а только о мицеллообразующих ПАВ [9].

Как известно, все типы ПАВ в зависимости от их природы разделяются на четыре основные группы: катионные, анионные, цвиттер-ионные и неионогенные. При растворении в воде они образуют соответствующие заряженные или незаряженные дифильные ионы или молекулы. Вследствие ограниченной растворимости ПАВ в воде или органических растворителях (10^{-5} — 10^{-2} моль/л) при достижении некоторой концентрации в растворе — критической концентрации мицеллообразования (ККМ) — они спонтанно ассоциируют, образуя ансамбли ионов или молекул.

Кроме величины ККМ, мицеллы характеризуются числом агрегации, т.е. числом ионов (молекул), входящих в мицеллу. Следует отметить, что мицеллы могут образовываться не только в растворе, но и на соприкасающейся с ним твердой поверхности. В этом случае их называют гемимицеллами (полумицеллами), или адмицеллами (адсорбционные бислои) [8, 10].

В водных мицеллярных системах формируются прямые мицеллы. Микрофаза прямых мицелл отделена от дисперсионной среды (воды) слоем, содержащим полярные головные группы ПАВ, которые сильно гидратированы. Свойства этого слоя — межфазной поверхности раздела можно изменять, добавляя электролиты, органические растворители или ко-ПАВ, молекулы которых способны радиально встраиваться в межфазный слой между молекулами ПАВ [8]. Гидрофобное

ядро прямых мицелл состоит из углеводородных радикалов ПАВ.

В органических растворителях ПАВ образуют мицеллы обращенного вида — обратные мицеллы. Их ядро составляют полярные головные группы ПАВ, а углеводородные радикалы направлены в сторону неводного растворителя (дисперсионная среда). Присутствие небольших количеств воды стимулирует образование обратных мицелл и увеличивает размер полярного водного ядра [8].

Форма прямых и обратных мицелл в зависимости от концентрации ПАВ может быть сферической, цилиндрической или пластинчатой, возможны и промежуточные варианты. При фазовом описании мицеллы используется модель двухфазной системы с внутренней мицеллярной фазой (микросевдофазой), внешней фазой растворителя и поверхностью их раздела [11].

В основе механизма удерживания в мицеллярной тонкослойной хроматографии, как и других видах мицеллярной жидкостной хроматографии, лежат следующие свойства мицелл ПАВ [8]:

- способность сольбилизовать (растворять и связывать) и концентрировать вещества, не растворимые в растворителе, образующем дисперсионную среду мицеллярной системы ПАВ;

- избирательный характер сольбилизации за счет электростатических, донорно-акцепторных и гидрофобных взаимодействий, обуславливающий дифференцирование и разделение соединений с различными константами связывания;

- способность отдельных ионов и молекул ПАВ сорбироваться на поверхности сорбента и в динамическом режиме изменять свойства неподвижной фазы.

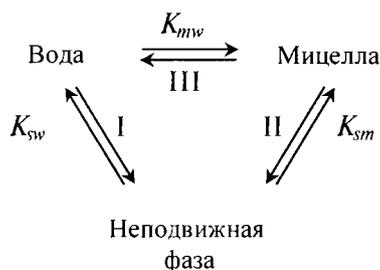
Эффективность связывания веществ мицеллами определяется как особенностями самих мицелл ПАВ, так и природой субстрата. Известно, что прямые мицеллы связывают, как правило, гидрофобные соединения, а обратные мицеллы — гидрофильные. Более тонкое дифференцирование веществ обусловлено следующими факторами: соотношением заряда мицеллы и субстрата, например мицеллы анионных ПАВ связывают преимущественно катионные субстраты; присутствием функциональных групп в молекулах ПАВ и субстратах; наличием в углеводородном радикале ароматических колец, ненасыщенных связей; гидрофильно-липофильным балансом молекулы ПАВ и субстрата в целом.

Дополнительные возможности улучшения селективности разделения в мицеллярной тонкослойной хроматографии могут быть достигнуты модифицированием свойств самих мицелл, например регулированием плотности заряда,

поверхностного потенциала, а также изменением степени гидратации и размера мицелл или вязкости мицеллярной подвижной фазы путем добавления электролитов, органических растворителей или ко-ПАВ [8].

Модель мицеллярной тонкослойной хроматографии

Согласно модели, описывающей хроматографическое поведение растворенного вещества в мицеллярной подвижной фазе [12], в отличие от процесса тонкослойной хроматографии с водно-органическими элюентами, сорбат распределяется не только между неподвижной и подвижной фазами, но и дополнительно внутри самой подвижной фазы — между водой и мицеллами ПАВ (см. схему).



Схематическое представление трехфазовой модели мицеллярной хроматографии [12]

В рамках этой модели хроматографическое поведение сорбата в мицеллярной подвижной фазе определяется тремя коэффициентами распределения:

K_{sw} — коэффициентом распределения между неподвижной фазой и водой;

K_{sm} — коэффициентом распределения между неподвижной фазой и мицеллой;

K_{mw} — коэффициентом распределения между мицеллой и водой.

В соответствии с этой моделью мицеллярной жидкостной хроматографии все соединения можно разделить на четыре группы [10, 13]. К первой группе относят вещества, связывающиеся мицеллами, — их подвижность возрастает с увеличением концентрации ПАВ в подвижной фазе ($K_{mw} > 0$). Вторую группу составляют вещества, не связывающиеся мицеллами, — их подвижность не меняется при изменении концентрации ПАВ ($K_{mw} = 0$). В третью входят так называемые антисвязывающиеся вещества — с увеличением концентрации ПАВ в подвижной фазе их подвижность уменьшается ($K_{mw} < 0$). Четвертый вариант включает высокомолекулярные соединения с аномально большим связыванием, в котором участвует более одной мицеллы ПАВ.

Очевидно, что фактором, определяющим антисвязывающее поведение субстрата, является электростатическое отталкивание одноименно заряженных мицелл ПАВ и частиц субстрата. Однако это правило выполняется не всегда, например, существует много соединений, несущих положительный заряд, связывающихся катионными мицеллами, и отрицательно заряженных, взаимодействующих с анионными мицеллами [10]. В случае антисвязывающего эффекта, обусловленного электростатическими взаимодействиями, на величину K_{mw} должны влиять добавки сильного электролита («солевой эффект») [10, 13]. Для большинства соединений с увеличением в подвижной фазе концентрации соли возрастают и значения K_{mw} . Часто при добавлении соли происходит инверсия субстрата из антисвязывающегося в связывающийся.

Возможность количественной оценки распределения веществ в системе вода—мицеллы ПАВ показана Армстронгом и Стайном на примере солюбилизации нитрофенолов и бромбензойных кислот мицеллами катионных и анионных ПАВ [14]. Для расчета использовалось уравнение вида

$$\frac{R_f}{1 - R_f} = \frac{V_m}{V_s} \left[\frac{(K_{mw} - 1)v}{K_{sw}} \right] C_m + \frac{V_m}{V_s} \frac{1}{K_{sw}} \quad (1)$$

где R_f — подвижность сорбата (фактор запаздывания); V_s — объем неподвижной фазы; V_m — объем подвижной фазы; v — парциальный удельный объем подвижной фазы (мл/г); C_m — концентрация мицелл в подвижной фазе, $C_m = (C - \text{ККМ})$, где C — общая концентрация ПАВ в подвижной фазе, ККМ — критическая концентрация мицеллообразования (г/мл).

Соотношение (1), описывающее эффективность разделения в зависимости от концентрации мицелл ПАВ $R_f/(1 - R_f) = f(C_m)$, представляет собой уравнение прямой $y = ax + b$, в котором коэффициенты равны:

$$a = \frac{V_m}{V_s} \left[\frac{(K_{mw} - 1)v}{K_{sw}} \right]; \quad b = \frac{V_m}{V_s} \frac{1}{K_{sw}} \quad (2)$$

Переход к отношению a/b , т.е. к отношению тангенса угла наклона этой прямой (коэффициент a) к отрезку, отсекаемому на оси ординат (коэффициент b), позволяет сократить в уравнении (1) величины (V_m/V_s) и K_{sw} и получить зависимость

$$\frac{a}{b} = \frac{V_m (K_{mw} - 1) K_{sw} V_s}{V_s K_{sw} V_m} = (K_{mw} - 1)v \quad (3)$$

Тогда, измерив величину R_f и построив графическую функцию $R_f/(1 - R_f) = f(C_m)$, коэффи-

циенты распределения субстрата между водой (дисперсионная среда) и мицеллярной фазой можно рассчитать по формуле:

$$K_{mw} = \frac{a}{bv} + 1 \quad (4)$$

Коэффициент распределения K_{sw} можно вычислить, используя выражение (2), а коэффициент K_{sm} определяется как отношение двух предыдущих коэффициентов:

$$K_{sm} = K_{sw}/K_{mw} \quad (5)$$

Как показывают экспериментальные измерения, солюбилизация вещества в мицеллы определяется зарядом ПАВ, природой его противоиона и природой солюбилизата, причем независимо от того, заряжены или нейтральны частицы разделяемых соединений (табл. 1) [14, 15].

Длина углеводородного радикала ПАВ также оказывает влияние на коэффициент распределения вещества K_{mw} [15]. Это согласуется с резуль-

татами определения K_{mw} другими методами и хорошо выявляется при значительном вкладе в солюбилизацию веществ гидрофобных взаимодействий [9, 10, 16]. Более существенным фактором, также обусловленным гидрофобными взаимодействиями, является природа связываемого мицеллами субстрата. К этому выводу можно прийти на основании анализа данных табл. 2, в которой представлены результаты расчета K_{mw} и K_{sw} для соединений ксантенового и трифенилметанового рядов [16, 17]. Видно, что присутствие атомов брома (эозин) и иода (эритрозин) в молекулах реагентов ряда флуоресцеина значительно увеличивает константу связывания анионов индикаторов с мицеллами анионного ПАВ. Аналогичная зависимость наблюдается и для производных сульфоталеина (феноловый красный и нижеследующие), однако рост связывания здесь не столь велик. Совместное присутствие атомов галогенов и алкильных заместителей усиливает связывание анионных форм реагентов с мицеллами додецилсульфата, при этом чем длиннее

Таблица 1

Коэффициенты распределения K_{mw} некоторых соединений в мицеллах катионных и анионных ПАВ

Вещество	ПАВ		
	цетилтриметиламмония хлорид	цетилтриметиламмония бромид	додецилсульфат
<i>n</i> -Нитроанилин	238 (269)*	342 (274)*	87
<i>n</i> -Нитрофенол	417 (617)*	503 (510)*	28
Пестицид ДДЭ	66	199	497

* В скобках приведены данные по [15].

Таблица 2

Коэффициенты a и b уравнения $R_f/(1 - R_f) = aC_m + b$ и коэффициенты распределения веществ из воды в мицеллы додецилсульфата натрия K_{mw} и на поверхность сорбента K_{sw} (297 К) [16]

Вещество	a	b	K_{mw}	K_{sw}
Флуоресцеин	42,6	4,07	13,1	0,30
Эозин	29,1	0,33	105	3,6
Эритрозин	37,4	0,10	431	11,7
Феноловый красный	59,3	2,14	33,2	0,50
Бромфеноловый красный	56,5	1,39	48,1	0,80
Бромфеноловый синий	35,5	0,38	108	3,1
Крезоловый красный	46,2	0,45	119	2,6
Тимоловый синий	37,1	0,060	681	18,6
Бромтимоловый синий	38,9	0,060	710	18,5

углеводородный радикал заместителя в молекуле реагента, тем сильнее связывание [16].

Следует отметить одно важное обстоятельство. Простой и быстрый метод определения констант связывания методом тонкослойной хроматографии дает воспроизводимые результаты, если мицеллярная концентрация ПАВ в элюенте постоянна в течение всего эксперимента [14, 15]. Такая ситуация возможна только для веществ, находящихся ниже мицеллярного фронта, т.е. значение фактора R_f , как правило, не должно превышать 0,6–0,7. Одним из критериев постоянства концентрации ПАВ может служить линейная зависимость в координатах $R_f/(1 - R_f) = f(C_m)$. Надежность измерения K_{mw} может быть повышена в случае разработки тестового метода определения верхней границы мицеллярного фронта на хроматографической пластине. Строгий же выбор интервала R_f , пригодного для определения K_{mw} , может быть основан на количественном измерении концентрации ПАВ в мицеллярной подвижной фазе непосредственно на пластине.

Особенности и закономерности мицеллярной тонкослойной хроматографии

К особенностям мицеллярной тонкослойной хроматографии можно отнести

- присутствие на хроматограмме двух фронтов растворителя;
- динамическую модификацию поверхности сорбента гидрофобными ионами ПАВ;
- изменение порядка элюирования разделяемых соединений на пластине по сравнению с хроматографическим процессом с использованием неводных и водно-органических подвижных фаз.

Рассмотрим эти особенности подробнее.

Появление двух фронтов растворителя в мицеллярной подвижной фазе впервые отмечено в работе [18]. Сделано предположение, что первый фронт соответствует водному раствору, в котором концентрация ионов ПАВ меньше ККМ. Низкая концентрация ПАВ в области этого фронта обусловлена сильной адсорбцией ПАВ из подвижной фазы при движении элюента вдоль поверхности пластины. Второй фронт содержит мицеллярный раствор ПАВ. Из этого раствора сольubilизированные в мицеллах малорастворимые гидрофобные вещества не могут мигрировать выше линии мицеллярного фронта ПАВ. Гидрофильные соединения, напротив, движутся в промежутке между водным и мицеллярным фронтами элюента.

Существование двух фронтов, наряду с разделением гидрофобных веществ в системе вода—мицелла в мицеллярном фронте, является дополнительным фактором, улучшающим дифференцирование гидрофильных и гидрофобных

веществ. Улучшение условий разделения гидрофобных и гидрофильных соединений в мицеллярной тонкослойной хроматографии продемонстрировано на примере смесей пестицидов, дифенилов, нуклеотидов [5, 19], полициклических ароматических углеводов и аминокислот [6, 20], кислотно-основных индикаторов [17], пирокатехина, резорцина, гидрохинона, фенола и нитрофенола [18].

Следствием двух фронтов является развитие двух механизмов разделения: мицеллярного и ион-парного. Последний реализуется в первом фронте, где концентрация ПАВ ниже ККМ, и может квалифицироваться как ион-парный вариант с гидрофобными взаимодействиями. При существовании в мицеллярной подвижной фазе двух фронтов — водного и собственно мицеллярного — влияние модификаторов подвижных фаз, например электролитов, может быть непредсказуемым, поскольку известно, что электролиты по-разному влияют на процесс сольubilизации в мицеллы и образование ионных пар с участием ПАВ [9, 10].

Другая особенность мицеллярной тонкослойной хроматографии — динамическая модификация поверхности сорбента ионами (молекулами) ПАВ является следствием их сорбции из раствора при прохождении первого фронта элюента [18]. При использовании пластин с полярной фазой, например пластин «Силуфол», «Сорб-фил», поверхность гидрофильного силикагеля гидрофобизируется под действием ПАВ и приобретает свойства обращенной фазы. Поверхность пластин с обращенной фазой, содержащей силикагель с привитыми октильными или октадецильными углеводородными радикалами (RP-8, RP-18), наоборот, принимает заряд сорбируемого ПАВ и приобретает ионообменные свойства [10, 20]. Необходимо отметить, что могут быть и промежуточные варианты, когда порядок элюирования при использовании мицеллярной подвижной фазы не меняется, например, в случае слабогидрофобных обращенных фаз RP-3 или RP-2 [17].

Следствием динамической модификации сорбента в свою очередь является изменение порядка элюирования разделяемых веществ на обратный по сравнению с хроматографированием с использованием водно-органических подвижных фаз. Такой эффект описан для нормально-фазной тонкослойной хроматографии при разделении производных флуоресцеина [16, 17, 21, 22], фенолкарбоновых кислот [23], ксиленолового оранжевого [24], дикетонатов металлов Cu(II), Co(II), Ni(II) [25, 26] на пластине «Силуфол» и для обращенно-фазной тонкослойной хроматографии при разделении аминокислот на слоях силикагеля [20].

Системных сведений, позволяющих прогнозировать порядок элюирования, пока нет. Хорошим критерием, вероятно, может быть сопоставление хроматографического поведения веществ с коэффициентами их экстракции в системе октанол—вода, позволяющими строить ряды гидрофобности соединений.

Среди закономерностей, характерных для мицеллярной тонкослойной хроматографии, можно отметить следующие: линейную зависимость величины R_f от концентрации ПАВ в прямых мицеллах и от концентрации воды в обратных мицеллах; зависимость подвижности разделяемых соединений от их гидрофобности, величины заряда, длины углеводородной цепи ПАВ и присутствия электролитов; влияние природы неподвижной среды на селективность и эффективность разделения.

Линейная зависимость подвижности реагентов от концентрации ПАВ в растворе, содержащем прямые мицеллы, установлена для катионных и анионных ПАВ [5, 12, 14, 15, 17]. Этот факт объясняется усилением связывания реагентов (R) с мицеллярной подвижной фазой вследствие концентрационного сдвига вправо равновесия:



где M — мицелла; M(R) — мицелла ПАВ с сольбулизированным реагентом.

В работе [5] на примере пестицидов показано, что существует концентрационный предел ПАВ, выше которого мицеллярную подвижную фазу использовать практически невозможно из-за высокой вязкости элюента. Для додецилсульфата этот предел составляет 0,6 M, а для цетилтриметиламмонийбромида — 0,2 M.

Аналогичная линейная зависимость фактора R_f от концентрации воды в обращенных мицеллах обнаружена при разделении аминокислот на полиамидных неподвижных фазах [6] и нуклеотидов на силанизированном силикагеле [5]. В качестве подвижной фазы использовался 1,3 M раствор диоктилсульфосукцината натрия (Аэрозоль ОТ) в смеси циклогексан—вода (50 : 4 по объему). Установлено, что при достижении определенной концентрации воды значения R_f для аминокислот не изменяются. При использовании чистого циклогексана нуклеотиды остаются на линии старта. Это подтверждает, что подвижность данных реагентов определяется присутствием обращенных мицелл.

Разделение аминокислот в подвижных фазах на основе обращенных мицелл зависит от их растворимости в воде, электростатического взаимодействия между аминокислотой и головной группой обращенной мицеллы, гидрофобного

взаимодействия между алкильной группой аминокислоты и гидрофобной частью обращенной мицеллы [20]. К аналогичному выводу пришли и авторы работы [5], отметив, что в случае нуклеотидов гидрофобные взаимодействия преобладают над электростатическими. Участие во взаимодействии последних доказывается изменением последовательности элюирования реагентов при изменении природы ПАВ. Так, на примере гидрофобных пестицидов показано, что замена мицеллярных растворов анионного ПАВ додецилсульфата (ДДС) на катионный цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ) приводит к изменению этой последовательности [5]:

ДДС:

4,4'-изомер ДДЭ > 4,4'-изомер ДДТ > 4,4'-изомер ДДД

ЦТАБ:

4,4'-изомер ДДЭ > 4,4'-изомер ДДД > > 4,4'-ДДТ

Влияние длины углеводородного радикала ПАВ отмечено в работе [15]. Показано, что сольбулизация в мицеллы больше зависит от гидрофобности ПАВ, чем от размера самой мицеллы.

Установлено, что для катионных и анионных ПАВ сольбулизация в мицеллы ПАВ регулируется в основном электростатическими и гидрофобными взаимодействиями. В случае неионогенных ПАВ имеют место также донорно-акцепторные взаимодействия сорбата с мицеллой [6, 9, 10, 19, 27].

Однозначных рекомендаций о критериях выбора той или иной неподвижной фазы в мицеллярной тонкослойной хроматографии не существует. Одни исследователи отдают предпочтение фазам в прямом варианте хроматографии, другие — обращенным фазам. Очевидно, выбор в каждом конкретном случае определяется особенностями хроматографируемых систем и специфическим взаимодействием сорбатов с неподвижной фазой.

Выбор подвижной фазы также не всегда однозначен. Например, авторы [25, 26] предлагают для разделения катионов металлов использовать подвижную фазу на основе анионных мицелл додецилсульфата, а в [28] в этой ситуации предпочитают положительно заряженные мицеллы цетилтриметиламмонийбромида. Анионные формы реагентов ряда флуоресцеина одинаково хорошо разделяются в мицеллярных подвижных фазах, содержащих и то и другое указанное выше поверхностно-активное вещество [17, 21, 29].

Кроме мицелл, в качестве подвижных фаз предложено использовать также микроэмульсии [30, 31].

Применение мицеллярной тонкослойной хроматографии

Установлено, что для создания мицеллярных подвижных фаз наиболее пригодны мицеллы ионогенных ПАВ [5, 21, 29]. В случае силикагеля (полярного сорбента) из ионогенных ПАВ чаще используют анионные ПАВ, например додецилсульфат натрия. Это обусловлено тем, что катионные ПАВ связываются с силикагелем более прочно, так как во взаимодействии с поверхностью участвуют не только гидрофобные, но и электростатические взаимодействия [5, 10]. Из катионных ПАВ широко применяют бромид и хлорид цетилтриметиламмония, реже — другие соли алкилтриметиламмония и алкилпиридиния. В ряде работ в состав мицеллярной подвижной фазы вводили также мицеллы неионогенных ПАВ ТХ-100 [21], Спан 20 [32] и Твин 80 [33] или смесь анионных и неионогенных ПАВ [34]. Кроме прямых мицелл, образующихся в воде, в мицеллярной подвижной фазе используют и обратные мицеллы, например Аэрозоль ОТ в циклогексане [5, 6, 20]. Рекомендуемые концентрации указанных ПАВ в подвижной фазе сильно различаются от 1,5—5 ККМ [7, 17, 21, 25] до 10—50 ККМ [5, 6, 19]. Значительно различаются и времена элюирования от 10—20 минут до 1—3 часов.

Смеси соединений разделяют на прямых неподвижных фазах (пластины «Силуфол» и «Сорб-фил», оксид алюминия, целлюлоза) и обращенных фазах (силанизированный силикагель, силикагель с привитой фазой C_3 — пластины «Плазмахром» [11, 12, 28], силикагель с привитой фазой C_{18}), а также на силикагеле, смешанном с полимерным материалом и на полиамиде-6. Сравнивая пластины с различными неподвижными фазами, авторы [5—7, 14, 18—20] пришли к выводу, что лучшим сорбентом при использовании мицеллярной подвижной фазы является полиамид, однако разделение возможно и на пластинах, покрытых оксидом алюминия. Хорошую разделительную способность пластин с полиамидом объясняют относительно слабой адсорбцией ПАВ и вследствие этого относительно постоянной концентрацией мицелл ПАВ на полиамиде при движении подвижной фазы вдоль поверхности сорбента.

О достаточно широком применении мицеллярной тонкослойной хроматографии в аналитической практике свидетельствуют следующие данные. Описано применение мицеллярных подвижных фаз для разделения смеси полициклических ароматических углеводородов [6, 20], пестицидов [5, 19], нуклеотидов [5], антрахинона и 1,4-нафтохинона, витаминов K_1 и K_5 [19], *o*-, *m*-, *n*-аминофенолов [19], аминокислот [6, 20],

n-нитрофенола и *n*-нитроанилина [14, 15], фенола, резорцина и пирогаллола, кофеина, бензамида, β -нафтола и дифенила [19], пищевых и других красителей [35], 33-х лекарственных препаратов [36], десяти производных флуоресцеина [17, 21], соединений цинка(II), кадмия(II), ртути(II) [28] и меди(II), серебра, золота [37], 1,3-дикетонатов меди(II), никеля(II), кобальта(II, III), железа(III) [25], а также ионов этих металлов [26]. Мицеллярную тонкослойную хроматографию используют для оценки чистоты индикатора хромазуrola S [24, 38] и других кислотно-основных индикаторов и органических реагентов [39]. Показана возможность применения подвижных фаз на основе водных растворов ПАВ для анализа сульфаниламидов [36], антипиренов [33, 36], витамина В, адреналинов [36], пенициллинов [40], хлорфениламина [33] и флавонов (кверцетин, морин, рутин) [41], водорастворимых пищевых красителей и водорастворимых витаминов В₂, В₆, В₁₂ [42], жирных кислот [43].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 01-03-32649

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Измайлов Н А, Шрайбер М С Фармация, 1938, № 3, с 1—7
- 2 Геисс Ф Основы тонкослойной хроматографии Т 1, 2 Пер с англ М А Кошевника, Б П Лапина Под ред В Г Березкина М 1999
- 3 Poole C F J Chromatogr A, 1999, v 856, № 1—2, p 399—427
- 4 Sherma J Ibid, 2000, v 880, № 1—2, p 129—147
- 5 Armstrong D W, Terril R Q Anal Chem, 1979, v 51, № 13, p 2160
- 6 Armstrong D W, McNeely M Anal Lett, 1979, v 12, p 1285
- 7 Armstrong D W, Bui K H, Barry R M J Chem Educ, 1984, v 61, № 5, p 457
- 8 Штыков С Н Ж аналит химии, 2002, т 57, № 10, с 1018
- 9 Саввин С Б, Чернова Р К, Штыков С Н Поверхностно-активные вещества М Наука, 1991, 251 с
- 10 Pramauro E, Pelizzetti E Surfactants in Analytical Chemistry Application of organized amphiphilic media Elsevier 1996, 521 p
- 11 Русанов А И Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ СПб Химия, 1992, 280 с
- 12 Armstrong D W, Nome F Anal Chem, 1981, v 53, p 1662
- 13 Armstrong D W, Stine J Y Ibid, 1983, v 55, № 14, p 2317

- 14 *Armstrong D W, Stine J Y* J Amer Chem Soc , 1983, v 105, № 10, p 2962
- 15 *Tabor D G, Underwood A L* J Chromatogr , 1989, v 463, № 1, p 73
- 16 *Штыков С Н, Сумина Е Г, Тюрина Н В* Ж аналит химии, 2002, т 57, № 4, с 383
- 17 *Shtykov S N, Sumina E G, Smushkina E V, Tyurina N V* J Planar Chromatogr — Modern TLC, 1999, v 12, № 2, p 129
- 18 *Armstrong D W, Bui K H* J Liquid Chromatogr , 1982, v 5, № 6, p 1043
- 19 *Armstrong D W* Ibid , 1980, v 3, № 6, p 895
- 20 *Sherma J, Sleckman B P, Armstrong D W* Ibid , 1983, v 6, № 1, p 95
- 21 *Штыков С Н, Сумина Е Г, Паршина Е В, Лопухова С С* Ж аналит химии, 1995, т 50, № 7, с 747
- 22 *Сумина Е Г, Смушкина Е В, Штыков С Н, Тюрина Н В* Всеросс симпоз по теории и практике хроматографии и электрофореза Сб статей Самара Изд-во Самарск ун-та, 1999, с 170
- 23 *Сумина Е Г, Штыков С Н, Тюрина Н В* Изв вузов Химия и хим технол , 2001, т 44, № 4, с 10
- 24 *Сумина Е Г, Смушкина Е В, Штыков С Н, Тюрина Н В* Зав лаб , 2001, т 67, № 10, с 13
- 25 *Штыков С Н, Сумина Е Г* Ж аналит химии, 1998, т 53, № 5, с 508
- 26 *Shtykov S N, Sumina E G, Tyurina N V* J Planar Chromatogr — Modern TLC, 2000, v 13, № 4, p 264
- 27 *Hinze W L* Ann Chim (Ital), 1987, v 77, № 1—2, p 167
- 28 *Mohammad A, Agrawal V* J Planar Chromatogr — Modern TLC, 2000, v 13, № 3, p 210
- 29 *Shtykov S N, Sumina E G, Smushkina E V, Tyurina N V* Ibid , 2000, v 13, № 3, p 182
- 30 *Mohammad A, Tiwari S, Chahar J P S, Kumar S* J Amer Oil Chem Soc , 1995, v 72, p 1533
- 31 *Mohammad A, Iraqi E* J Surf Det , 1999, v 2, p 85
- 32 *Tesaaova E, Snopek J, Smolkova-Keulemansova E* J High Resol Chrom and Chrom Commun , 1987, v 10, p 404
- 33 *Zhao T, Su Y, Chen Y, Yang Q, Yu R* J China Pharm Univ , 1988, v 19, p 62
- 34 *Ge Z, Lin H* Chinese Anal Chem , 1992, v 20, p 1369
- 35 *Сумина Е Г, Ермолаева Е В, Тюрина Н В, Штыков С Н* Зав лаб , 2001, т 67, № 5, с 5
- 36 *Mao Z, Zhang Q* Chinese Anal Chem , 1984, v 12, № 5, p 455, РЖХим, 1984 21Г442
- 37 *Mohammad A, Sirwal Y H* J Planar Chromatogr — Modern TLC, 2002, v 15 № 1, p 107
- 38 Патент России 2038593, МПК 6C01G01N 30/06 Заявл 17 12 92, 5027663/25, Оpubл 27 06 95, Бюлл изобрет , 1995, № 18
- 39 *Sumina E G, Ufimiseva I N, Lopikhova S S* Proc 8-th Rus-Jap Joint Symp on Anal Chem (RJSAC'96) Moscow and Saratov 1996, p 164
- 40 *Cai Sh, Wu Ch, Mao Zh* Zhejiang Med Univ , 1988, v 17, p 118
- 41 *Lin H, Ge Z, Li Zh, Yu R* Acta Pharm Sim , 1991, v 26, p 471
- 42 *Yin P, Li H, Yan Ch* Chin J Chromatogr , 1994, v 12, p 35
- 43 *Menger F M, Doll D W* J Amer Chem Soc , 1984, v 106, p 1109