



43. Штыков С.Н., Белолитцева Г.М. // Журн. аналит. химии. 1998. Т.53, №3. С.297–302.
44. Штыков С.Н., Коренман Я.И., Русанова Т.Ю., Горин Д.А., Калач А.В., Панкин К.Е. // Докл. РАН. 2004. Т.396, №4. С.508–510.
45. Коренман Я.И., Калач А.В., Панкин К.Е., Штыков С.Н. // Сенсор. 2002. №4. С.32–35.
46. Коренман Я.И., Калач А.В., Русанова Т.Ю., Штыков С.Н. // Сенсор. 2002. №2. С.14–17.
47. Коренман Я.И., Штыков С.Н., Калач А.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2003. Т.46, №2. С.31–35.
48. Штыков С.Н., Климов Б.Н., Смирнова Т.Д. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т.71, №7. С.1292–1295.
49. Штыков С.Н., Климов Б.Н., Науменко Г.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т.73, №9. С.1689–1691.

50. Климов Б.Н., Науменко Г.Ю., Воронцова Н.Н. и др. // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 2001. №1. С.35–38.
51. Штыков С.Н., Климов Б.Н., Горин Д.А. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т.78, №3. С.503–506.
52. Штыков С.Н., Климов Б.Н., Горин Д.А. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т.78, №10. С.1852–1857.
53. Мельников Г.В., Русанова Т.Ю., Штыков С.Н. // Датчики и системы. 2002. №11. С.29–31.
54. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58, №8. С.809–818.
55. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Тюрина Н.В. // Рос. хим. журн. 2003. Т.47, №1. С.119–126.

УДК 543:544.42

ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ НА ОСНОВЕ ПАВ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ

Е.Г. Сумина

Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: SuminaEG@yandex.ru

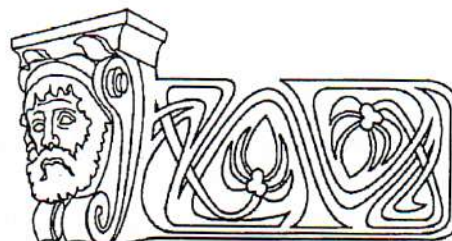
В статье рассмотрены основные варианты жидкостной хроматографии в растворах ПАВ: мицеллярный и ион-парный, основанные на динамической модификации подвижной и неподвижной фаз, а также предварительном импрегнировании сорбента в статических условиях. Показаны особенности каждого из вариантов и закономерности поведения сорбатов.

**Liquid chromatography in mobile phases
on the base of surfactants: regularities and peculiarities**

E.G. Sumina

Experimental data on the use of surfactants as modifiers of mobile and stationary phases in liquid chromatography have been analyzed. The features of micellar and ion-pair version of liquid chromatography, as well as dynamic and static modifications of stationary phases with surfactants, have been considered. Regularities and peculiarities of chromatographic behaviour of different sorbates have been discussed.

Одна из фундаментальных проблем аналитической химии, состоящая в поиске путей улучшения эффективности, селективности разделения и определения химических соединений в сложных объектах, может быть решена, в частности, с помощью методов мицеллярной и ион-парной жидкостной высокоэффективной (ВЭЖХ) и тонкослойной (ТСХ) хроматографии [1, 2]. Указанные подходы основаны на использо-



вании в составе подвижных фаз (ПФ) специфических гидрофобных модификаторов – различных типов поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В мицеллярной жидкостной хроматографии (МЖХ) концентрация ПАВ в ПФ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В этом случае мицеллы ПАВ сольбилизируют и переносят разделяемые компоненты [3–6].

В ион-парной ЖХ (ИПЖХ) концентрация ПАВ в водной или водно-органической ПФ ниже ККМ, т.к. большое количество органического растворителя препятствует образованию мицелл. В данном случае ПАВ выполняет роль противоиона разделяемых ионных компонентов смеси [7].

В обоих вариантах ПАВ являются модификаторами не только подвижной, но и неподвижной (НФ) фаз. Модификация НФ в результате адсорбции ПАВ при движении элюента вдоль поверхности сорбента происходит в динамическом режиме. Статическую модификацию НФ осуществляют путем предварительного импрегнирования сорбента спиртовыми растворами ПАВ.



Благодаря такому разнообразию типов модификации подвижных фаз на основе ПАВ, эти ПФ обладают большими потенциальными возможностями, зачастую превышающими таковые для водно-органических элюентов. Однако, несмотря на перспективность и высокую эффективность использования в жидкостной хроматографии, число работ в данном направлении ограничено.

Настоящая работа является обобщением результатов 15-летних исследований, связанных с применением ПАВ для модификации подвижных и неподвижных фаз в ТСХ и ВЭЖХ при разделении смесей органических реагентов, ионов и хелатов металлов, пищевых красителей, лекарственных и других соединений.

Исследовано хроматографическое поведение реагентов (R) трифенилметанового и ксантенового рядов кислотного и основного характера, азосоединений, β -дикетонов (бензоилацетона, дибензоилметана), карбоксипроизводных и сульфопроизводных бензола, изомеров нитроанилина, азотсодержащих лекарственных препаратов, витаминов, пищевых красителей. Изучено также поведение солей переходных металлов Cu(II), Ni(II), Co(II,III), Fe(III) и синтезированных хелатов этих металлов с бензоилацетоном и дибензоилметаном.

Хроматографирование проводили в изократическом режиме обращенно-фазовой ВЭЖХ на колонках, заполненных сорбентами Диасорб C₁₆T, Диасорб-130-C₁₆, Сепарон C₁₈, Силасорб C₁₆, используя жидкостный микроколоночный хроматограф «Милихром-4» со спектрофотометрическим детектором. В ТСХ применяли пластины с нормальной (Сорбфил, Силуфол) и обращенной – C₃ (Плазмахром) фазами.

Для приготовления ПФ и модификации НФ использованы ряды ПАВ трех типов: катионные (кПАВ) (рядов алкилпиридиния (C₇-C₁₈), алкиламмония (C₁-C₁₆), алкилимидазолина (C₁₁-C₁₇), анионные (аПАВ) (алкилсульфаты (C₁₀-C₁₆), алкилсульфонаты (C₆-C₁₂) и неионные (нПАВ) (ОС-20, ОП-10, Тритон X-100, Твин-80).

Изучено влияние следующих параметров: кислотности среды; природы, концентрации и длины углеводородного радикала ПАВ; природы органического реагента.

Мицеллярная тонкослойная хроматография

На основании систематизации экспериментальных данных выявлены следующие закономерности хроматографического поведения органических реагентов, ионов и хелатов металлов в мицеллярных подвижных фазах (МПФ).

1. Линейное возрастание подвижности (R_f) с увеличением мицеллярной концентрации ПАВ в МПФ. Этот факт может быть объяснен усилением связывания сорбатов с МПФ вследствие концентрационного сдвига равновесия солюбилизации в системе вода – мицелла ($M_{ц}$) вправо, усиливающего десорбцию сорбатов (C) с поверхности и их перенос подвижной фазой:



2. Зависимость подвижности от гидрофобности сорбатов. Чем гидрофобнее сорбат, тем сильнее он удерживается неподвижной фазой. Полученные ряды гидрофобности реагентов различных классов на Силуфоле и Плазмахроме согласуются с изменением их гидрофобности в системе н-октанол – вода. Это является прямым свидетельством влияния адсорбции ПАВ на неподвижной фазе и ее гидрофобизации, поскольку на прямой фазе зависимость является обратной.

3. Возрастание подвижности сорбатов с ростом числа атомов углерода в молекуле ПАВ. Это явление также связано со сдвигом равновесия солюбилизации вправо, в результате усиления гидрофобных взаимодействий в системе реагент–мицелла.

На примере реагентов исследуемых классов установлены также следующие особенности мицеллярной ТСХ:

1. Образование двойного фронта элюента на хроматограмме.

2. Динамическая модификация поверхности силикагеля гидрофобными ионами ПАВ, сорбированными из ПФ.

3. Изменение порядка элюирования соединений на прямой фазе по сравнению с водно-органическими ПФ.

4. Одновременное разделение гидрофильных и гидрофобных веществ.



Установленные закономерности и особенности МПФ согласуются с выводами, сделанными в работах других авторов на примере производных бензола, нафталина, красителей, пестицидов, полиароматических углеводов и других соединений. Количественная оценка распределения в условиях мицеллярной ТСХ, проведенная нами для органических соединений ряда флуоресцеина и сульфоталеинов [8], позволяет полагать, что связывание с мицеллами происходит за счет гидрофобных взаимодействий.

Ион-парная тонкослойная хроматография

При использовании ионных растворов поверхностно-активных веществ как ПФ в планарной хроматографии установлено два типа эффектов, определяемых соотношением знаков заряда ПАВ и сорбата.

1. Модификация только поверхности сорбента вследствие адсорбции на ней ионов ПАВ. В чистом виде это реализуется, если заряды ПАВ и хроматографируемого вещества совпадают.

2. Реализация ИП варианта ТСХ, если заряд ПАВ противоположен заряду разделяемого вещества. В этом случае ПАВ выступает как в роли крупного гидрофобного противоиона, так и модификатора поверхности неподвижной фазы.

Ион-парный вариант ТСХ наиболее эффективен для разделения основных реагентов трифенилметанового ряда, существующих в солевой форме, бензойных кислот, сульфаниламидных лекарственных препаратов.

Можно выделить следующие закономерности хроматографического поведения реагентов и особенности ИП ТСХ [7, 9]:

1. Повышение подвижности с ростом концентрации спирта, ион-парного реагента (ИПР) и длины углеводородного радикала ИПР.

2. Уменьшение подвижности с повышением гидрофобности самих хроматографируемых реагентов.

3. Возможность регулирования селективности разделения варьированием концентрации спирта в подвижной фазе.

Эти закономерности во многом аналогичны варианту мицеллярной ТСХ. Однако,

в ионных растворах ПАВ не происходит изменения порядка элюирования реагентов, меняется только их подвижность.

Модификация неподвижной фазы в тонкослойной хроматографии растворами ПАВ

Другим видом модификации НФ в ТСХ явилось предварительное импрегнирование пластин метанольными растворами ПАВ (статический вариант). Этот прием использован как для пластин с нормальной, так и обращенной фазами [10]. Установлено, что наиболее эффективными модификаторами являются катионные ПАВ, которые вызывают обращение порядка элюирования на полярных НФ. В случае динамического модифицирования (мицеллярная и ион-парная ТСХ) одинаково эффективны как катионные (кПАВ), так и анионные (аПАВ). Сравнение двух вариантов, статического и динамического, показывает, что последний более удобен для практического использования, так как не требует дополнительных временных затрат и применения органических растворителей.

Ион-парная высокоскоростная жидкостная хроматография

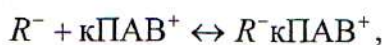
В колоночной хроматографии ИП вариант изучен для сорбатов анионного (бензойные и бензолсульфокислоты), катионного (изомеры нитроанилина) и амфотерного (азотсодержащие лекарственные соединения) типов при оптимальных условиях образования ионных пар. Проведенные исследования показали [11], что для всех систем независимо от природы образующихся ионных пар наблюдаются однотипные изменения в удерживании, заключающиеся в возрастании фактора удерживания (K') с увеличением как концентрации, так и гидрофобности ион-парного реагента.

Однако влияние мицеллообразующих и немицеллообразующих ИПР имеет свои особенности. С ростом концентрации короткоцепочечных ИПР для всех сорбатов, как правило, наблюдается линейное увеличение удерживания. Зависимости K' от концентрации мицеллообразующих ПАВ имеют S-образный вид. Можно полагать, что это связано с образованием гемимицелл

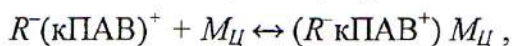


ПАВ на поверхности сорбента, что приводит к резкому увеличению удерживания сорбатов вследствие концентрирования их в этих мицеллах. Разницу в поведении ИПР можно также объяснить различными механизмами сорбции. В первом случае, возможно, происходит адсорбция ионных пар, образующихся в ПФ. Во втором – динамический обмен ИП с преимущественным взаимодействием в НФ, содержащей мицеллы ПАВ. Установлено, что как рост концентрации ПАВ, так и увеличение гидрофобных свойств ИПР увеличивает удерживание ионных пар. Для всех исследуемых систем найдена линейная зависимость между длиной углеводородного радикала и факторами удерживания.

Таким образом, изменение хроматографических параметров при варьировании концентрации и гидрофобности противоионов ПАВ является закономерным для всех типов сорбатов и, вероятно, связано со сдвигом вправо равновесий образования гидрофобных ИП:



В случае мицеллярных концентраций ПАВ возможно также протекание двух равновесных процессов, например:



т.е. сочетание ион-парного и мицеллярного механизмов. Повышение концентрации ПАВ улучшает селективность разделения веществ.

Установленные закономерности поведения сорбатов в хроматографической колонке подтверждают выводы, сделанные при использовании планарного варианта хроматографии.

Мицеллярная и ион-парная ТСХ в подвижных фазах, содержащих ПАВ, и статический вариант модифицирования НФ растворами ПАВ использованы для оценки степени чистоты коммерческих препаратов

органических реагентов, разделения ксантовых реагентов кислотного и основного типов, бензойных кислот, сульфаниламидных препаратов, смесей ионов переходных металлов и их хелатов с β-дикетонатами, идентификации и количественного определения пищевых красителей в пищевых продуктах и аскорбиновой кислоты в витаминных препаратах. Ион-парная ВЭЖХ использована для прямого определения азотсодержащих лекарственных соединений в лекарственных формах и бензойной кислоты в безалкогольных напитках. Преимущество всех разработанных способов в большей эффективности, селективности разделения и меньшей погрешности определения, чем у известных методов. В случае мицеллярной жидкостной хроматографии полностью исключается применение высокотоксичных и канцерогенных растворителей в составе подвижных фаз.

Библиографический список

1. Шатиц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография: основы теории. Методология. Применение в лекарственной химии. Рига, 1988.
2. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография): В 2 т. М., 1999.
3. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. // Журн. физ. химии. 2002. Т.76, №9. С.1697–1702.
4. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58, №8. С.808–818.
5. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Тюрина Н.В. // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 2003. Т.47, №1. С.119–126.
6. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение: Учеб.-метод. пособие. Саратов, 2002.
7. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. // Сорбцион. и хроматограф. процессы. 2003. Т.3, №4. С.412–417.
8. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Тюрина Н.В. // Журн. аналит. химии. 2002. Т.57, №4. С.383–387.
9. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Дорофеева С.В. // Журн. аналит. химии. 2002. Т.57, №3. С.257–261.
10. Shitykov S.N., Sumina E.G., Smushkina E.V., Tyurina N.V. // J. Planar Chromatogr. Modern TLC. 2000. V.13, №3. P.182–186.
11. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Барышева С.В. // Сорбцион. и хроматограф. процессы. 2003. Т.3, №5. С.586–598.