

большой, чем электропроводность ЭДТА. Такие анионы детектируются как положительные пики, а комплексные анионы металлов – как отрицательные, поскольку имеют меньшую электропроводность (рис. 4).

Таким образом, показано, что структура водорастворимого полимера, используемого при синтезе полиэлектролитного сорбента, играет определяющую роль в селективности получаемого сорбента. Варьирование структуры полимера дает возможность простого и эффективного синтеза анионообменников с уникальными селективностями к неорганическим и органическим анионам.

Данное исследование проводилось при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-03-09571а).

#### *Библиографический список*

1. Обрезков О.Н., Пирогов А.В., Семенова С.Н., Крохин О.В., Шпигун О.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1880-1883.
2. Krokhin O.V., Smolenkov A.D., Svintsova N.V., Obrezkov O.N., Shpigun O.A. // J.Chromatogr. A 1995. V. 706. P. 93-98.
3. Pirogov A.V., Svintsova N.V., Kuzina O.V., Krokhin O.V., Platonov M.M., Shpigun O.A. // Fresenius J.Anal.Chem. 1998. V. 361. P. 288-293.
4. Разводовский Е.Ф., Некрасов А.Б., Ениколюрян Н.С. // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. 1971. Т. 9. С. 1980-1985.

*Е.Г.СУМИНА, Е.В.СМУШКИНА, С.Н.ШТЫКОВ, Н.В.ТЮРИНА\**  
*Саратовский государственный университет*

### **ПРИМЕНЕНИЕ ПАВ ДЛЯ СТАТИЧЕСКОЙ И ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Одним из эффективных приемов в тонкослойной хроматографии (ТСХ), улучшающих разделение компонентов сложных смесей, является применение в составе подвижных фаз (ПФ) поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1-4]. Разделение основано на варьировании природы и концентрации ПАВ в водной или органической ПФ. Различают два варианта ТСХ в растворах ПАВ: хроматографию с мицеллярными подвижными фазами (МПФ), если в

---

\* © Сумина Е.Г., Смушкина Е.В., Штыков С.Н., Тюрина Н.В., 1999

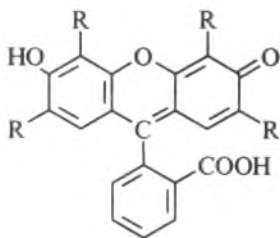
элюенте присутствуют мицеллы ПАВ [5-7], и жидкостную хроматографию ионных пар, если в ПФ находятся отдельные молекулы или ионы ПАВ [8, 9]. Необходимо отметить, что в каждом из вариантов вследствие адсорбции ПАВ из раствора на неподвижной фазе (НФ) одновременно происходит динамическое модифицирование последней [5, 10, 11].

Другим способом модификации НФ является ее предварительное импрегнирование мицеллярными водными [3, 12], метанольными [9] или этанольными [12, 13] растворами ПАВ. Этот прием используется как для пластин с нормальной [9], так и обращенной [3, 12, 13] фазами. Последующий процесс разделения веществ осуществляется либо в водно-органических ПФ с добавками ПАВ [6, 14], либо без добавок [8, 9, 12, 14, 15]. Предварительное импрегнирование пластин растворами ПАВ можно назвать модифицированием НФ в статических условиях.

Несмотря на то, что оба способа модификации используются в анализе, сравнительная оценка их эффективности практически не проводилась. Однако это является важным как для понимания механизма модифицирующего действия ПАВ, так и направленного их использования в аналитической ТСХ. В связи с этим цель настоящей работы состояла в сравнении хроматографических свойств НФ, модифицированных ПАВ как в статических, так и в динамических условиях. Для индикации эффективности модификации использовались реагенты флуоресцеинового ряда. Указанные реагенты широко применяются в титриметрических, фотометрических и флуориметрических методах анализа.

### Реагенты и аппаратура

В качестве модельных веществ использовали флуоресцеин (ФЛ) и эритрозин (ЭР) отечественного производства квалификации (ЧДА) без дополнительной очистки. Как видно из представленной структурной формулы, данные реагенты отличаются своими гидрофобными свойствами. Применяли  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л метанольные растворы реагентов.



Флуоресцеин (ФЛ): R=H;  
Эритрозин (ЭР): R=I

Представителями катионных ПАВ (КПАВ) являлись хлорид цетилпиридиния (ЦПХ) и бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), анионными (АПАВ) – додецилсульфат натрия (ДДС), неионными (НПАВ) – оксиэтилированный алкилфенол Тритон Х-100 (ТХ-100). Содержание основного вещества во всех препаратах ПАВ составляло 96-98%. Их исходные водные растворы имели концентрацию 0,2 моль/л. Подвижные фазы с разной концентрацией ПАВ получали разбавлением исходных растворов дистиллированной водой. Метанольные растворы для импрегнирования имели концентрации 0,1 моль/л ЦТАБ и ДДС и 0,01 моль/л ТХ-100.

Хроматографирование проводили методом восходящей ТСХ на пластинках «Силуфол» UV-254 с сорбентом марки Silpearl фирмы «Kavalier» и «Плазмахром», покрытых силикагелем с привитой фазой  $C_3$  МПО «Манометр». Перед употреблением пластинки очищались и активировались по известным методикам. Динамическая модификация пластин осуществлялась непосредственно в ходе элюирования реагентов с водно-мицеллярными ПФ. Статическая модификация проводилась погружением пластин на одну минуту в метанольные растворы ПАВ с последующим высушиванием на воздухе. Объем хроматографируемой пробы составлял 1-5 мкл. Перед хроматографированием камеры насыщались парами ПФ в течение 1,5-2 ч. Постоянная влажность в камере поддерживалась с помощью гигростата  $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  над кристаллами этой соли.

Все исследования проводили при температуре  $20 \pm 1^\circ C$ . Идентификацию зон осуществляли визуально по собственной окраске реагентов, а также по люминесценции в УФ-лучах. Необходимое значение кислотности водных ПФ создавали с помощью ацетатно-аммиачных буферных растворов. Значения pH контролировали на pH-метре pH 673 М с индикаторным стеклянным и хлоридсеребряным электродами сравнения.

## Экспериментальная часть

### *Статическая модификация пластин*

В данной части работы использовались импрегнированные ПАВ пластины «Силуфол» и «Плазмахром» и водно-метанольные ПФ. Последовательно оценивалось влияние следующих параметров: природы ПАВ, используемого для статической модификации ПФ, природы сорбента и соотношения компонентов «вода-метанол» в ПФ. Контролируемым параметром служило относительное значение хроматографической подвижности  $R_f$ . Полученные данные обобщены в табл. 1.

Зависимость  $R_f$  ФЛ и ЭР от состава ПФ  
на статически модифицированных пластинах ( $n=3$ ,  $P=0,95$ )

Состав ПФ «метанол- вода»	Модифицирующие ПАВ					
	ЦТАБ		ДДС		ТХ-100	
	ФЛ	ЭР	ФЛ	ЭР	ФЛ	ЭР
	«Силуфол»					
1:2	0,04	0,00	0,42	0,49	0,73	0,75
1:1	0,15	0,00	-**	-**	0,73	0,75
4:1	0,69	0,36	0,30	0,32	0,66	0,79
	«Плазмахром»					
1:2	0,00	0,00	-**	-**	0,79	0,73
4:1	0,48	0,40	-**	-**	0,63	0,69

Примечание. \* -  $\Delta R_f = \pm 0,02$ ; \*\* - зоны размыты.

Анализ данных, приведенных в указанной таблице и на рисунке, показывает, что как для «Силуфол», так и «Плазмахром» применение для модификации пластин ДДС нецелесообразно, так как хроматографические зоны ФЛ и ЭР практически совпадают по величине  $R_f$ , а также не имеют четких границ (см. рисунок).

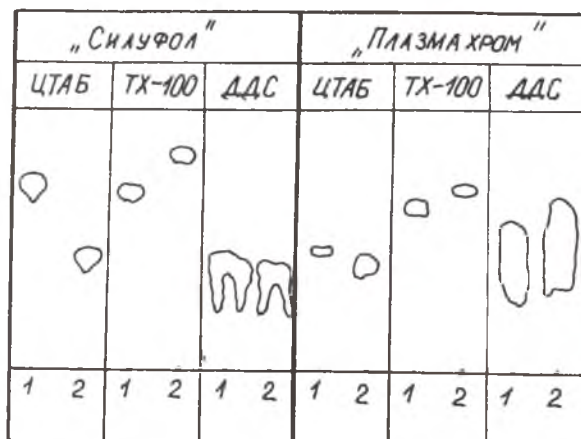


Рис. Хроматограммы ФЛ (1) и ЭР (2) на статически модифицированных пластинах: ПФ – «метанол-вода» (4:1)

Импрегнирование Тритоном X-100 приводит к элюированию реагентов в виде отдельных компактных хроматографических зон с разными  $R_f$ . При этом хроматографическая подвижность реагентов на импрегнированных ТХ-100 сорбентах снижается по сравнению с неимпрегнированными для одних и тех же элюентов. Так, например, до импрегнирования  $R_f$  (ФЛ)=0,83 и 0,70;  $R_f$  (ЭР)=0,90 и 0,75 соответственно для «Силуфол» и «Плазмахром» при соотношении «метанол-вода» 4:1 в ПФ. Порядок элюирования реагентов сохраняется, т.к. ЭР, имеющий четыре гидрофобных заместителя, образует зоны с большими, чем ФЛ значениями  $R_f$ . Меньшая подвижность реагентов на импрегнированных пластинах, свидетельствующая об усилении их связывания с НФ, может быть объяснена гидрофобными взаимодействиями в фазе силикагеля между неполярными фрагментами реагентов и ТХ-100, сорбированным на НФ. Однако изменение адсорбции является незначительным, поскольку не вызывает изменения нормально-фазового порядка элюирования реагентов, характерного для неимпрегнированных пластин [16].

Наибольшие изменения в сорбционных свойствах НФ происходят при импрегнировании катионными ПАВ (ЦТАБ). На обеих пластинах реагенты образуют довольно компактные зоны с различной подвижностью. Например, на пластинах «Силуфол»  $\Delta R_f$  при модифицировании составляет 0,33, а на пластинах «Плазмахром» – 0,08. Следует отметить также большее связывание реагентов с импрегнированной ЦТАБ НФ по сравнению с ТХ-100. Данный факт может быть объяснен адсорбцией ЦТАБ на поверхности силикагеля вследствие не только гидрофобного, но и электростатического взаимодействия катионов ПАВ с диссоциированными силанольными группами сорбента ( $pK=6,5-7,1$  [17,18]). Другой особенностью является изменение порядка элюирования по сравнению с немодифицированными пластинами. Такой порядок характерен для ТСХ с обращенными фазами, описан [11,19] и подтверждает сделанное нами предположение.

Увеличение содержания метанола в ПФ для импрегнированных пластин ЦТАБ, как видно из табл. 1, приводит к возрастанию  $R_f$  и  $\Delta R_f$  реагентов. Оптимальной ПФ является элюент, содержащий метанол и воду в соотношении 4:1, по-видимому, обеспечивающий наибольший массоперенос и компактность зон.

Природа сорбента оказывает также существенное влияние на хроматографическое поведение реагентов. Установлено, что пластины «Плазмахром» имеют преимущество в компактности зон, а «Силуфол» – в значениях  $\Delta R_f$  между ними. Однако «Плазмахром» сохраняет все закономерности, наблюдаемые для пластин «Силуфол», поэтому можно полагать, что привитая фаза  $S_3$  (пластины «Плазмахром») не вносит существенных изменений в

свойства силикагеля при переходе от нормальной фазы к обращенной из-за короткой длины цепи.

Таким образом, сравнение полученных результатов по указанным параметрам позволяет заключить, что при статической модификации «Силуфола» и «Плазмахрома» целесообразно для импрегнирования пластин использовать ЦТАБ, применяя для разделения ПФ «метанол-вода» (4:1).

### *Динамическая модификация пластин*

Динамическую модификацию пластин проводили с водно-мицеллярными ПФ, содержащими ЦПХ, ДДС и ТХ-100. Хроматографическое поведение ФЛ и ЭР изучали, варьируя следующие факторы: кислотность среды в ПФ, природу и концентрацию ПАВ, природу НФ.

Предварительное изучение показало, что оптимальными рН МПФ являются значения в интервале 8-11, которые создавали ацетатно-аммиачными буферными растворами. Данный факт согласуется с известными литературными данными [11,20]. В этой области рН реагенты находятся в одинаковой двукратно ионизированной форме ( $R^{2-}$ ), и получаемые хроматографические зоны компактны с максимальной разницей в значениях  $R_f$ .

Таблица 2

**Влияние природы и концентрации ПАВ на величину  $R_f^*$  ФЛ и ЭР при динамической модификации пластин «Силуфол» (n=3, P=0,95)**

R	ПАВ	$C_{ПАВ} \cdot 10^2$ моль/л						
		0,01	0,05	0,1	0,3	0,5	1	2
ФЛ	ЦПХ	0,26	0,57	0,60	0,70	0,76	0,80	0,86
	ДДС	0,30	0,40	0,47	0,59	0,64	0,70	0,80
	ТХ-100	0,00	0,00	0,03	0,07	0,09	0,10	0,12
ЭР	ЦПХ	0,02	0,11	0,16	0,24	0,32	0,36	0,40
	ДДС	0,09	0,17	0,24	0,39	0,46	0,55	0,60
	ТХ-100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,06	0,09

Примечание. \* -  $\Delta R_f = \pm 0,02$ .

Влияние природы и концентрации ПАВ на хроматографическое поведение реагентов показано в табл. 2. Из представленных данных видно, что использование НПАВ в составе МПФ нецелесообразно, в то время как КПАВ и АПАВ являются перспективными. При концентрации ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) величины  $R_f$  резко уменьшаются по сравнению с водно-органическими ПФ, однако с увеличением концентрации ПАВ в МПФ значения  $R_f$  растут, т.е. удерживание реа-

гентов неподвижной фазой уменьшается. Данный факт объяснен нами ранее [11] усилением связывания реагентов (R) с МПФ вследствие концентрационного сдвига вправо равновесия



где M – мицелла, M(R) – система, состоящая из мицеллы и солюбилизированного в ней реагента. Другим следствием динамического модифицирования и применения МПФ является изменение порядка элюирования ФЛ и ЭР, который характерен для обращенно-фазовой ТСХ: первым элюируется ФЛ, вторым – более гидрофобный ЭР.

Замена пластин «Силуфол» на «Плазмахром» принципиально не изменила хроматографического поведения реагентов. Можно отметить только некоторое возрастание величин  $R_f$  реагентов, несколько большую компактность зон и меньшую разницу  $\Delta R_f$ , что наблюдалось также и в случае статической модификации пластин. Поэтому при динамической модификации катионными и анионными ПАВ целесообразно использовать пластины «Силуфол», а не «Плазмахром».

#### *Аналитическое применение модифицированных неподвижных фаз*

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что способ динамического модифицирования является более простым по сравнению со статическим, т.к. исключает предварительное импрегнирование пластин и работу с токсичными растворителями. Кроме того, применение МПФ почти в два раза уменьшает время хроматографирования. В связи с вышеизложенным нами для разделения исследуемых реагентов использовались МПФ и пластины «Силуфол», динамически модифицируемые в ходе хроматографического процесса.

Исследовались смеси ФЛ и ЭР в соотношениях 1:1, 1:2, 1:3 при использовании МПФ, содержащей ЦПХ и ДДС. Для характеристики процесса разделения нами рассчитывался ряд параметров, позволяющих количественно оценить его эффективность: число теоретических тарелок (N), величина, эквивалентная теоретической тарелке (H) и коэффициент разделения ( $K_s$ ). Полученные критерии приведены в табл. 3 и позволяют более обоснованно, чем использование величин  $R_f$ , выбрать оптимальные условия для разделения. Из указанной таблицы следует, что оптимальным для разделения на «Силуфоле» ФЛ и ЭР является  $pH=11$ . В этом случае число теоретических тарелок находится в интервале 840-930, а коэффициент разделения изменяется от 31 до 47 в зависимости от соотношения компонентов.

**Критерии эффективности разделения смеси ФЛ и ЭР  
при динамической модификации пластин «Силуфол»  
( $C_{\text{ПАВ}}=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $p=3$ ,  $R=0,95$ )**

Состав смеси ФЛ:ЭР	рН	ЦПХ			ДДС		
		$N \cdot 0,1$	$H \cdot 10^2$	$K_s$	$N \cdot 0,1$	$H \cdot 10^2$	$K_s$
1:1	10	9,3	31	12	88	16	34
	11	93	14	31	84	19	44
1:2	10	9,0	26	10	83	9,0	33
	11	93	9,0	47	80	1,3	41
1:3	10	8,1	9,0	9,8	76	19	28
	11	84	7,0	38	70	24	35

### Выводы

Исследовано хроматографическое поведение флуоресцеина и эритрозина в условиях статической и динамической модификации пластин «Силуфол» и «Плазмахром» с помощью катионных, анионных и неионных ПАВ. Установлена целесообразность проведения динамической модификации пластин «Силуфол» водно-мицеллярными растворами КПАВ и АПАВ. Показана возможность практического использования динамически модифицированных пластин «Силуфол» для разделения смесей флуоресцеина и эритрозина.

### Библиографический список

1. Armstrong D.W., Terrill R.Q. // *Anal. Chem.* 1979. V. 51. № 13. P. 2160.
2. Armstrong D.W., Fendler J.H. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1977. V. 478. P. 75.
3. Armstrong D.W., Bui K.H. // *J. Liquid Chromatogr.* 1982. V. 5. № 6. P. 1043.
4. Armstrong D.W., Stine G.Y. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. № 10. P. 2962.
5. Hinze W.L. // *Ann. Chim. (Ital.)*. 1987. V. 27. № 1-2. P. 167.
6. Armstrong D.W., McNeely M. // *Anal. Lett.* 1979. V. A12. P. 1283.
7. Armstrong D.W. // *J. Liquid Chromatogr.* 1980. V. 3. № 6. P. 895.
8. Kovacs-Hadady K., Szilagyi J. // *J. Chromatogr.* 1991. V. 553. № 1-2. P. 459.
9. Petegheim C. Van, Bijl J. // *J. Chromatogr.* 1981. V. 210. № 1. P. 113.
10. Pelizzetti E., Pramauro E. // *Anal. Chim. Acta.* 1985. Vol. 169. P. 1.
11. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Паршина Е.В., Лопухова С.С. // *Журн. аналит. химии.* 1995. Т. 50. № 7. С. 747.



12. Sherma J., Sleckman B.P., Armstrong D.W. // J. Liquid Chromatogr. 1983. V. 6. № 1. P. 95.
13. Lepri L., Desideri P.G., Heimler D. // J. Chromatogr. 1981. V. 209. № 2. P. 312.
14. Tesarova E., Snopek J., Smolkova-Keulemansova E. // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1987. V. 10. № 7. P. 404.
15. Pandey P., Maheshwari N., Dave A. // J. Liquid Chromatogr. 1991. V. 14. № 18. P. 3311.
16. Акимова Т.Г., Сянава Е.М., Саввин С.Б. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 6. С. 999.
17. Беляков В.Н., Солтвский Н.М., Стражеско Д.Н., Стрелко В.В. // Укр. хим. журн. 1974. Т. 40. № 3. С. 236.
18. Руководство по современной тонкослойной хроматографии / Под ред. О.Г.Ларионова. М., 1994. 311 с.
19. Perdih A. // Vestn. Slov. Kem. Drus. 1990. V. 37. № 4. P. 423.
20. Мчедлов-Петросян Н.О., Миндрин В.Ф., Никишина Л.Е. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 3. С. 670.

*Л.Н.ШАРИФЬЯНОВА, Л.Н.КОЛОМИЕЦ, О.Г.ТАТАУРОВА*  
*Институт физической химии РАН, г.Москва,*  
*Э.В.АМИРОВА\**  
*НИТИГ, г.Уфа*

## АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО 4-АМИНО-5-ХЛОР-ФЕНИЛПИРИДАЗОНА И ГЕРБИЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ МЕТОДАМИ ВЭЖХ И ГЖХ

Феназон (4-амино-5-хлор-1-фенилпиридазон-6) применяется в качестве гербицида для борьбы с однолетними двудольными сорняками в посевах свеклы.

С целью расширения ассортимента и спектра действия феназона предложены смесевые препараты:

- 1) феназон + ленацил (3-циклогексил-5,6-триметилаурацил) 4:1;
- 2) феназон + эптам (N,N-дипропил-S-этилтиокарбамат) 2:3;
- 3) феназон + триаллат (N,N-диизопропил-S-2,3,3-трихлораллилтиокарбамат) 3:1.

Известно газохроматографическое определение феназона по ТУ 113-04-297-88 и [1], триаллата по ТУ 113-04-222-86. Ленацил определяют химическим методом по ГОСТ 26372-84.

---

\* © Шарифьянова Л.Н., Амирова Э.В., Коломиец Л.Н., Татаурова О.Г., 1999