

На правах рукописи

СУМИНА

Елена Германовна

**ГИДРОФОБНЫЕ И СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАСТВОРАХ ПАВ
В СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

02.00.02 - аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Саратов - 2004

1

Работа выполнена в Саратовском государственном университете
им. Н.Г. Чернышевского

Научный консультант доктор химических наук, профессор
Штыков Сергей Николаевич

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор
Селеменев Владимир Федорович

доктор химических наук, профессор
Дмитриенко Станислава Григорьевна

доктор химических наук, профессор
Курбатова Светлана Викторовна

Ведущая организация **ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН**
(г. Москва)

Защита состоится "13" мая 2004 года в 14⁰⁰ часов
на заседании диссертационного совета Д 212.243.07 при Саратовском
государственном университете имени Н.Г. Чернышевского (410012 Са-
ратов, ул. Астраханская, 83, СГУ, корп. I, химический факультет).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Саратовско-
го государственного университета

Автореферат "25" апреля 2004 года
разослан

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
профессор

Федотова

О.В.Федотова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

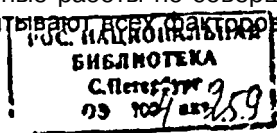
Поверхностно-активные вещества (ПАВ) используют в аналитической химии более 30 лет. Разнообразное и широкое практическое применение ПАВ в различных вариантах спектроскопических, электрохимических, электромиграционных и других методах анализа, возможность модификации протолитических, таутомерных, комплексообразующих свойств органических реагентов, сорбционных свойств поверхности, упрощения пробоподготовки при определении многих неорганических и органических соединений позволили не только улучшить характеристики известных методов разделения, концентрирования и определения, но и предложить их новые варианты, например, мицеллярные варианты экстракции, жидкостной хроматографии, фосфоресценции при комнатной температуре и т.д. Однако, даже в наиболее исследованных областях - молекулярной спектроскопии и жидкостной хроматографии - возможности ПАВ до конца не реализованы.

Это связано с особенностями строения мицеллярных растворов ПАВ, сочетающих фактически две псевдофазы. Огромная граница поверхности раздела вода-мицеллы ПАВ, возможность направленного изменения свойств мицеллярной поверхности являются предпосылками дальнейшей модификации физико-химических свойств и механизма действия организованных мицеллярных сред.

Так, эффективность действия ПАВ в различных методах анализа и разделения веществ при модифицировании аналитических реакций и реагентов можно существенно повысить в результате дополнительного введения в системы аналит-ПАВ, реагент-аналит-ПАВ, реагент-металл-ПАВ различных комплексообразователей, высокомолекулярных соединений, органических растворителей, смесей ПАВ, сильных электролитов. Дополнительные компоненты в первую очередь позволяют изменять гидрофобность и электростатический потенциал мицеллярной поверхности, микрополярность, микрокислотность, микровязкость среды внутри мицеллярной наночастицы, а, следовательно, изменять растворимость компонентов аналитической реакции, распределение частиц в системе вода-мицелла, скорость протекания химических процессов.

Поскольку ПАВ изменяют свойства не только анализируемого раствора, но и поверхности сорбента, за счет различных добавок можно радикально изменять процесс сорбции и хроматографического разделения соединений. В результате следует ожидать значительного увеличения интенсивности аналитического сигнала, оптимизацию спектроскопических, хроматографических, электрохимических параметров и, как следствие, рост чувствительности и селективности аналитических реакций и процессов разделения и концентрирования.

Несмотря на отдельные успехи, известные работы по совершенствованию свойств мицеллярных сред не охватывают все факторы,



собных направленно усиливать действие ПАВ. Например, практически не изучено влияние на аналитические системы сильных электролитов, которые, согласно данным литературы, могут изменять поверхностный заряд мицелл ПАВ, устойчивость ионных и хелатных ассоциатов, влиять на солюбилизацию веществ в мицеллах как в растворе, так и на твердой поверхности, т.е. дополнительно модифицировать реакции и процессы с участием ПАВ. Детально не рассмотрена и роль гидрофобного фактора при модификации аналитических мицеллярных систем.

В соответствии с общехимическими представлениями влияние ПАВ на аналитические системы классифицируется как проявление гидрофобных эффектов, влияние солей электролитов - как солевых.

Цель работы заключается в выявлении закономерностей совместного влияния гидрофобных и солевых эффектов на аналитические свойства систем аналит - реагент - ПАВ - электролит и их практическое применение в спектрофотометрии и жидкостной хроматографии.

Достижение поставленной цели включало решение **следующих задач**:

- выяснение характера влияния концентрации и природы ионов сильного электролита на химико-аналитические свойства органических реагентов и их хелатов с ионами металлов в растворах в присутствии ионных и мицеллярных форм ПАВ и поиск путей управления основными эффектами в системах электролит-ПАВ;
- выявление закономерностей хроматографического разделения органических реагентов в обращенно-фазовой ион-парной высокоэффективной жидкостной хроматографии, обусловленных присутствием ПАВ и электролитов;
- оценка аналитических возможностей ПАВ как модификаторов подвижной и неподвижной фаз в тонкослойной хроматографии хелатообразующих органических реагентов, хромофорных рН-индикаторов, красителей, витаминов, ионов и хелатов металлов и установление основных закономерностей их хроматографического поведения;
- разработка путей практического применения гидрофобных и солевых эффектов для совершенствования спектрофотометрического, титриметрического определения ионов металлов и ПАВ, разделения и определения лекарственных препаратов, консервантов, пищевых красителей, витаминов, оценки степени чистоты органических реагентов, разделения смесей реагентов, хелатов и ионов металлов методами жидкостной хроматографии в колонке и на плоскости.

Научная новизна:

- выявлены закономерности совместного действия сильных электролитов и ПАВ на аналитические системы в водных растворах и на границе раздела жидкость - твердое тело (сорбент), показано их определяющее влияние на синергетические и антагонистические **эффекты в системах аналит - реагент - ПАВ - электролит**;

- установлены четыре типа солевых эффектов при комплексообразовании органических реагентов с ионами металлов в водных растворах в отсутствие и присутствии ПАВ, в основе которых лежит влияние ионной силы раствора и природы анионов сильного электролита;
- выявлена роль сильного электролита в увеличении устойчивости хелатных ассоциатов при избыточной концентрации катионных ПАВ, повышении интенсивности аналитического сигнала при образовании хелатов в мицеллах неионных ПАВ. Показано значение этих эффектов для спектрофотометрического определения ионов металлов и ПАВ;
- установлены закономерности влияния концентрации, гидрофобности ионных ПАВ и сорбируемых веществ в отсутствие и присутствии сильных электролитов на удерживание и селективность разделения кислотных и основных производных бензола в условиях обращенно-фазовой ион-парной высокоэффективной жидкостной хроматографии и обнаружен синергетический эффект совместного действия ПАВ и электролитов;
- на основе систематического исследования предложены подвижные фазы, содержащие ионы и мицеллы ПАВ в тонкослойной хроматографии кислотных и основных хромофорных pH-индикаторов, хелатообразующих органических реагентов трифенилметанового ряда, пищевых красителей, витаминов, ионов переходных металлов и их 1,3-дикетонатов для целей разделения и определения компонентов исследуемых систем. Проведено сравнение динамического и статического вариантов модификации неподвижной фазы, мицеллярного и ион-парного вариантов модификации подвижной фазы растворами ПАВ;
- развиты теоретические представления о методе мицеллярной тонкослойной хроматографии, основанные на расчете коэффициентов распределения, энергий сорбции и переноса в мицеллы ПАВ органических реагентов различных классов.

Выполненные в работе теоретические и экспериментальные исследования позволяют расширить и углубить представления о природе модифицирующего действия ПАВ в растворе и на поверхности сорбента, влиянии сильных электролитов на системы, содержащие ПАВ, направленно осуществлять поиск новых систем и областей их применения и вносят определенный вклад в развитие теории и практики применения ПАВ в спектрофотометрических и хроматографических методах анализа.

Практическая значимость:

- показана возможность применения сильных электролитов для повышения чувствительности и оптимизации условий фотометриче-

ского и титриметрического определения ионов металлов с органическими реагентами, модифицированными катионными ПАВ. и реагентами, солюбилизованными в мицеллах нПАВ. Введение в раствор электролитов позволило в 2-7 раз увеличить чувствительность, 2-3 раза уменьшить погрешность определения ионов металлов в присутствии неионных и катионных ПАВ по сравнению с аналогичными системами без добавок электролитов;

- показана возможность использования хелатов металлов с органическими реагентами трифенилметанового ряда для фотометрического и титриметрического определения катионных и неионных ПАВ в присутствии сильных электролитов, исключающая необходимость предварительного экстракционного концентрирования. По чувствительности фотометрические методы определения катионных ПАВ в водных растворах не уступают стандартному экстракционно-фотометрическому методу с бромфеноловым синим (предел обнаружения 0.05-0.10 мг/л). Предел обнаружения неионных ПАВ на два порядка ниже этой величины для унифицированного экстракционно-фотометрического роданокобальтатного метода. Применение хелатных индикаторов при титриметрическом определении катионных ПАВ в водных растворах позволило снизить пределы обнаружения ПАВ до 1 г/л, что более чем на порядок ниже предела обнаружения с известными индикаторами;
- разработаны способы определения сульфаниламидных препаратов в лекарственных формах, консервантов в безалкогольных напитках в варианте обращенно-фазовой ион-парной высокоэффективной жидкостной хроматографии в присутствии сильных электролитов, отличающиеся от ранее известных более широким диапазоном определяемых концентраций и меньшей погрешностью определения;
- предложены методы мицеллярной, ион-парной и обращенно-фазовой тонкослойной хроматографии в растворах ПАВ для разделения и оценки степени чистоты препаратов органических реагентов. Использование ПАВ в тонкослойной хроматографии позволило заменить токсичные, канцерогенные, легковоспламеняющиеся, резкопахнувшие водно-органические и неводные подвижные фазы, упростить анализ и улучшить условия труда.

Всего разработано 20 способов разделения и определения различных веществ. Новизна, оригинальность разработанных способов определения ионов металлов, ПАВ, оценки степени чистоты препаратов хроматуrola S подтверждены пятью авторскими свидетельствами СССР и патентом Российской Федерации. Способ фотометрического определения алкилтриметиламмоний хлорида внедрен в практику лаборатории "Охраны окружающей среды" Саратовского филиала НИИ Полимеров. Способ титриметрического определения цетилтриметиламмоний бромида внедрен в лабораторию химии Всесоюзного научно-исследовательского института технического углерода (г. Омск). Фото-

метрический способ определения неионного ПАВ ОС-20 внедрен на кафедре рекуперации вторичных материалов промышленности РХТУ им. Д.И. Менделеева. Способы определения неионных, анионных ПАВ при совместном присутствии в сточных водах внедрены в санитарно-промышленных лабораториях ряда предприятий г. Саратова. Способы определения пищевых красителей и консервантов внедрены в лабораторию анализа пищевых и сельскохозяйственных продуктов НИИ Химии СГУ; способы определения сульфаниламидных препаратов и водорастворимых витаминов - в спецпрактикум "Методы разделения и концентрирования".

На защиту выносятся:

1. Четыре типа эффектов в системах аналит - реагент - ПАВ - электролит в водных растворах.
2. Закономерности хроматографического разделения сорбатов в условиях обращенно-фазовой ион-парной высокоэффективной жидкостной хроматографии при варьировании ионной силы раствора, гидрофобности и концентрации ион-парного реагента.
3. Особенности методов мицеллярной и ион-парной тонкослойной хроматографии и закономерности поведения сорбируемых веществ в подвижных фазах на основе ПАВ и электролитов.
4. Разработанные способы разделения и определения ионов и хелатов металлов, ПАВ, сульфаниламидных препаратов, пищевых красителей, консервантов, витаминов в титриметрии, фотометрии, колоночной и плоскостной жидкостной хроматографии.

Апробация результатов исследования

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены на II городской научной конференции молодых ученых "Химия и биология - народному хозяйству" (Саратов, 1976); III городской научной конференции молодых ученых (Саратов, 1977); областной конференции по способам анализа природных и сточных вод (Саратов, 1978); конференции молодых ученых Ленинградского государственного университета им. А.А. Жданова (Ленинград, 1978); III Всесоюзной конференции по аналитической химии (Минск, 1979); IV Всесоюзной конференции по аналитической химии органических соединений (Москва, 1980); Всесоюзной научно-технической конференции "Перспективы развития исследований по естественным наукам на Западном Урале в свете решений XXVI съезда КПСС" (Пермь, 1981); V Всесоюзной конференции по применению органических реагентов в аналитической химии (Киев, 1983); Всесоюзной конференции "Методы анализа объектов окружающей среды" (Москва, 1983); конференции молодых ученых Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (Москва, 1984); II Всесоюзной конференции по электрохимическим методам анализа (Томск, 1985); Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Красноярск, 1987); VI Всесоюзной конференции «Органические реагенты в аналитической химии» (Саратов, 1989); Всесоюзной

конференции "Современные методы анализа металлов, сплавов и объектов окружающей среды" (Ижевск, 1990); VI, VII, VIII, IX Всесоюзных конференциях "Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства" (Волгодонск, 1984, Белгород, 1988, 1992, 1996); Международной конференции ASIA ANALYSIS II (Second Asian Conf. on Anal. Chem., Changchun, China, 1993); Международном симпозиуме по аналитической химии SAC (IUPAC, England, 1995); Российско-японском симпозиуме (Саратов, 1996); Российских научно-производственных семинарах "Современное состояние теории и практики применения метода ТСХ" (Москва, 1996, 2000); Международном конгрессе по аналитической химии (Москва, 1997); VII Международной конференции "The Problem of Solvation and Complex Formation" (Ivanovo, Russia, 1998); Симпозиуме по высокоэффективным методам разделения (Балатон, Венгрия, 1997, 1999); X Всероссийской конференции по химическим реактивам "Реактив-97: химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии" (Уфа, 1997); Всероссийском симпозиуме по теории и практике хроматографии и электрофореза (Москва, 1998); Всероссийском симпозиуме по теории и практике хроматографии и электрофореза, посвященном 95-летию открытия хроматографии М.С. Цветом (Москва, 1998); Всероссийском симпозиуме по химии поверхности, адсорбции и хроматографии: к 90-летию со дня рождения А.В. Киселева (Москва, 1999); VII Всероссийской конференции "Органические реагенты в аналитической химии" (Саратов, 1999); Всероссийской конференции "Химический анализ веществ и материалов" (Москва, 2000); Симпозиуме "Planar Chromatography 2000" (Lillafured, Hungary, 2000); VI конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2000" (Новосибирск, 2000); IX Международной конференции по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии "Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции" (Москва, 2000); VIII Всероссийском симпозиуме по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу (Москва, 2001); Поволжской конференции по аналитической химии (Казань, 2001); Всероссийском симпозиуме "Современные проблемы хроматографии" (Москва, 2002); Международном симпозиуме "Разделение и концентрирование в аналитической химии: к юбилею академика Ю.А. Золотова" (Краснодар, 2002); III Международном симпозиуме "100 лет хроматографии" (Москва, 2003); Международном Форуме "Аналитика и аналитики" (Воронеж, 2003).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 40 статей, получено 5 авторских свидетельств СССР, один патент Российской Федерации.

Личный вклад автора заключается в теоретическом обосновании проблемы, постановке и решении основных задач исследования, обработке и интерпретации экспериментальных результатов.

В диссертации изложены результаты исследований, выполненных автором лично, а также дипломниками и аспирантами, работавшими под

руководством и соавторством автора. Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоит в разработке подходов к изучению гидрофобных и солевых эффектов, прогнозировании путей управления этими эффектами, обосновании основных направлений их практического применения, а также систематизации, обобщении и анализе полученных результатов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 482 страницах машинописного текста, включая введение, 6 глав, заключение, выводы, список цитируемой литературы (548 наименований), приложение и список сокращений. В работе содержится 77 таблиц и 144 рисунка.

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные научные результаты и положения, выносимые на защиту, показана практическая значимость работы.

Первая глава диссертационной работы представляет собой систематизацию и анализ данных литературы, посвященных модифицирующему действию ПАВ и сильных электролитов на аналитические системы, находящиеся в растворе и на поверхности сорбента. Рассмотрено влияние ионов и мицелл ПАВ на образование хелатов металлов в водных растворах. Систематизированы основные фотометрические эффекты в присутствии катионных и неионных ПАВ и показано их аналитическое значение. Рассмотрены сведения о влиянии сильных электролитов в системах металл (М) - реагент (R) - ПАВ, показана их немногочисленность и противоречивость. Проанализированы исследования по адсорбции электролитов на мицеллах ПАВ. Дана характеристика адсорбции ПАВ на поверхности твердой фазы как основы модифицирующего действия в жидкостной хроматографии. Рассмотрены закономерности и особенности адсорбции ионных и неионных ПАВ на гидрофильном и гидрофобном силикагеле, а также факторы, влияющие на этот процесс. Конкретизированы сведения о модифицировании подвижной и неподвижной фаз в высокоэффективной жидкостной хроматографии в присутствии ПАВ и сильных электролитов. Рассмотрены основные варианты модификации тонкослойной хроматографии в растворах ПАВ.

Во **второй главе** дано описание объектов и методов исследования. В **третьей главе** представлены результаты экспериментальных исследований солевых эффектов в растворах органических реагентов и хелатов с ионами металлов в отсутствие и присутствии ПАВ. **Четвертая глава** посвящена исследованию гидрофобных и солевых эффектов в обращенно-фазовой ион-парной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ИП ВЭЖХ). В **пятой главе** описано экспериментальное изучение хроматографического поведения хромофорных индикаторов, хелатообразующих реагентов, хелатов и ионов металлов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) в растворах ПАВ. В **шестой главе** даны примеры практического применения гидрофобных и солевых эффектов в системах R-ПАВ и M-R-ПАВ в спектрофотометрии, титриметрии и

жидкостной хроматографии. **В приложении** даны обобщающие таблицы по применению ПАВ в спектрофотометрии, ВЭЖХ и ТСХ по данным литературы, таблица с рядами исследованных катионных, анионных и неионных ПАЕ}, методики синтеза р-дикетонатов металлов, авторские свидетельства и акты о внедрении результатов исследований, а также некоторые экспериментальные результаты.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с Координационным планом Научного Совета РАН по аналитической химии и координируемым Главным Советом по химии и химической технологии РАН по проблеме 2.20.1 «Развитие теоретических основ аналитической химии» по теме НИР 3.71.96 «Изучение механизма аналитических реакций разных типов в водных, неводных и мицеллярных средах для разработки высокоэффективных методов контроля за содержанием металлов, ПАВ, органических соединений в объектах окружающей среды». Номера государственной регистрации в 1986-1990 гг. № 0186.0119422, в 1991-1995 гг. - № 01.9.10037921, в 1996-2000 гг. - № 01.960.005200, в 2001-2005 гг. - № 01.200.114305.

Финансовая поддержка работы выполнялась в соответствии с тремя проектами РФФИ № 94-03-08759а, 97-03-333Э3а, 01-03-32649а.

* * *

Автор выражает **глубокую благодарность и признательность** своему научному консультанту профессору Штыкову Сергею Николаевичу и заведующей кафедрой аналитической химии и химической экологии СГУ профессору Черновой Римме Кузьминичне за многолетнюю поддержку, ценные советы, всестороннюю помощь и консультации на разных этапах выполнения данной работы.

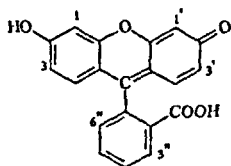
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кислотные органические реагенты

Ксантенового ряда

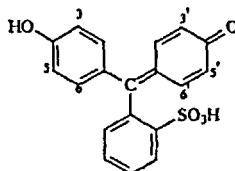
Флуоресцеины и триоксифлуороны



- флуоресцеин (ФЛ) 1,1',3,3',3'',6'' – Н
 дибромфлуоресцеин (ДБФЛ) 1,1' – Br, 3,3',3'',6'' – Н
 озонин (ЗО) 1,1',3,3' – Br, 3'',6'' – Н
 эритрозин (ЭР) 1,1',3,3' – J, 3'',6'' – Н
 бенгальский розовый (БР) 1,1',3,3' – J, 3'',6'' – Cl
 фенилфлуорон (ФФ) 3,3' – OH, 1,1',2'',3'',4'',6'' – Н
 дисульфобензилфлуорон (ДСФФ) 3,3' – OH, 2'',4'' – SO₂H, 1,1',3'',6'' – Н

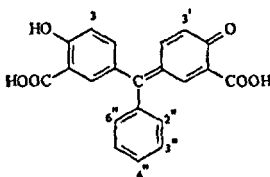
Трифенилметанового (ТФМ) ряда

Сульфопфталеины



- феноловый красный (ФК) 3,3',5,5',6,6' – Н
 пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ) 5,5' – OH, 3,3',6,6' – Н
 бромфеноловый красный (БФК) 3,3' – Br, 5,5',6,6' – Н
 бромфеноловый синий (БФС) 3,3',5,5' – Br, 6,6' – Н
 крезоловый красный (КК) 3,3' – CH₃, 5,5',6,6' – Н
 тимоловый синий (ТС) 3,3' – i-C₃H₇, 6,6' – CH₃, 5,5' – Н
 бромтимоловый синий (БТС) 3,3' – i-C₃H₇, 6,6' – CH₃, 5,5' – Br
 ксиленоловый оранжевый (КО) 3,3' – CH₃, 5,5' – CH₂N(CH₂COOH)₂

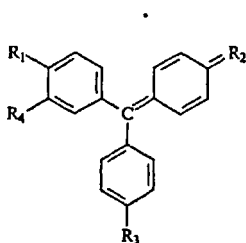
Фенолкарбоновые кислоты



- алюминон (Ал) 3,3',2'',6'' – Н, 3'' – COOH, 4'' – OH
 сульфохром (СХ) 3,3' – CH₃; 2'',4'' – SO₂H; 3'',6'' – Н
 эриохромцианин R (ЭХЦ-R) 3,3' – CH₃; 2'' – SO₂H; 3'',4'',6'' – Н
 хромазуrol S (ХАЗ) 3,3' – CH₃, 2'',6'' – Cl, 3'' – SO₂H, 4'' – Н
 эриохромазуrol B (ЭХАЗ – В) 3,3' – CH₃, 2'',6'' – Cl, 3'',4'' – Н

Основные органические реагенты

ТФМ ряда



малахитовый зеленый (МЗ) $R_1 - N(CH_3)_2$,

$R_2 - N^+(CH_3)_2$, $R_3 = R_4 - H$

бриллиантовый зеленый (БЗ) $R_1 - N(C_2H_5)_2$,

$R_2 - N^+(C_2H_5)_2$, $R_3 = R_4 - H$

метилловый фиолетовый (МФ) $R_1 - N(CH_3)_2$, $R_2 -$

$N^+(CH_3)_2$, $R_3 - NHCH_3$, $R_4 - H$

кристаллический фиолетовый (КФ) $R_1 - N(CH_3)_2$,

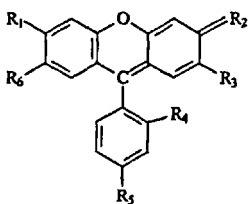
$R_2 - N^+(CH_3)_2$, $R_3 - N(CH_3)_2$, $R_4 - H$

метилловый зеленый (МетЗ) $R_1 - N^+(CH_3)_3$,

$R_2 - N^+(CH_3)_2$, $R_3 - N(CH_3)_2$, $R_4 - H$

фуксин (Фк) $R_1 = R_3 - NH_2$, $R_2 - N^+H_2$, $R_4 - CH_3$

Ксантенового ряда (родамины)



родамин Б (РБ) $R_1 - N(C_2H_5)_2$, $R_2 - N^+(C_2H_5)_2$, $R_3 = R_5$

$= R_6 - H$, $R_4 - COOH$

родамин 200Б (Р200Б) $R_1 - N(C_2H_5)_2$, $R_2 - N^+(C_2H_5)_2$,

$R_3 = R_6 - H$, $R_4 = R_5 - SO_3H$

родамин 6Ж (Р6Ж) $R_1 - NHC_2H_5$, $R_2 - N^+HC_2H_5$, $R_3 =$

$= R_6 - CH_3$, $R_4 - COOC_2H_5$, $R_5 - H$

бутиловый эфир родамина Б (БутЭФРБ)

$R_1 - N(C_2H_5)_2$, $R_2 - N^+(C_2H_5)_2$, $R_3 = R_5 = R_6 - H$,

$R_4 - COOC_4H_9$

β-Дикетоны: бензоилацетон (БА), дибензоилметан (ДБМ). **Карбоксипроизводные бензола:** бензойная кислота (БК), л-нитро- (НБК), л-амино- (АБК), л-гидроксибензойная (ГБК) кислоты. **Сульфопроизводные бензола:** бензол- (БСК), л-толуолсульфонокислоты (ТСК), л-аминобензолсульфонокислота (сульфаниловая кислота) (СК). **Изомеры нитроанилина (o-НА, m-НА, л-НА).** **Азотсодержащие лекарственные препараты:** анестезин, новокаин, норсульфазол, стрептоцид растворимый, сульфацил-натрий. **Витамины:** тиамин (В₁), пиридоксин (В₆), цианокобаламин (В₁₂), аскорбиновая кислота (С), никотиновая кислота (РР). **Пищевые красители:** тартразин (Е102), желтый солнечно-закатный (Е110), азорубин (Е122), эритрозин (Е127), патентованный голубой V (Е131), индигокармин (Е132), эозин.

Чистоту препаратов реагентов контролировали электрофоретическим и термогравиметрическим анализом. Использовали фармакопейные субстанции лекарственных препаратов.

Хелаты

Использовали хелаты Al(III), Fe(III), Sc(III), Cu(II), Be(II) с ХАЗ и СХ; W(VI), Mo(VI), Ge(IV), Sn(IV), Ti(IV), Al(III), Cu(II) с ПКФ; Mo(VI), Ge(IV), Zr(IV), Sn(IV), Ti(IV), Bi(III), Cu(II) с ДСФФ; La(III) и Lu(III) с КО, образующиеся в растворе при сливании компонентов М-Р, а также синтезированные 1,3-бензоилацетонаты и 1,3-дифенилпропанонаты Cu(II), Ni(II), Co(II, III), Fe(III).

Поверхностно-активные вещества

Катионные (рядов алкилпиридиния (C₇-C₁₈), алкиламмония (C₁-C₁₆) и алкилимидазолина (C₁₁-C₁₇)), анионные (алкилсульфаты (C₁₀-C₁₆), алкилсульфонаты (C₆-C₁₂)) и неионные ПАВ (ОС-20, ОП-10, Тритон X-100, Твин 80), содержание основного вещества в которых составляло 96-99 %.

Сильные электролиты

KCl, KBr, KJ, K₂SO₄, K₂HPO₄, CH₃COOK, NaClO₄, NaCl, LiCl, NH₄Cl в диапазоне концентраций C = 10⁻⁴ - 1.5 М. Основным фоновым электролитом служил хлорид калия, не вступающий в конкурирующие реакции в изучаемых равновесных процессах и не изменяющий значений pH растворов.

Всего исследовано 57 органических реагентов, 36 хелатов металлов, 40 поверхностно-активных веществ, 10 сильных электролитов, ~ 700 аналитических систем.

Методы исследования

Спектральные (ультрафиолетовая-, видимая-, ИК-, ЯМР-спектроскопия), электрохимические (вольтамперометрия (полярография), потенциометрия), хроматографические (тонкослойная и высокоэффективная жидкостная хроматография), экстракционные (периодическая экстракция) и препаративные методы.

СОЛЕВЫЕ И ГИДРОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ И ИХ ХЕЛАТОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ. В ОТСУТСТВИИ И ПРИСУТСТВИИ ПАВ

Выяснение физико-химических закономерностей, лежащих в основе солевых эффектов в системе М-Р-ПАВ в растворах, требует детального изучения взаимодействия между отдельными ее компонентами в отсутствие и присутствии сильных электролитов. Поэтому предварительно изучено действие солевого фона на некоторые свойства самих хелатообразующих органических реагентов в водных растворах ПАВ.

Агрегация и протолитическое равновесие в растворах реагентов

Полярографическим и ЯМР-спектроскопическим методами установлено, что ХАЗ, ПКФ, ДСФФ и КК при концентрации $< 5 \cdot 10^{-4}$ М находятся в растворе в мономерной форме, что обеспечивает стабильность аналитического сигнала при комплексообразовании с ионами металлов. Повышение концентраций реагентов выше указанной величины, а также введение в раствор сильных электролитов в интервале $\mu = 0.2 - 1.5$ приводит к появлению агрегатов молекул. Так, значения чисел агрегации ХАЗ при введении электролита, рассчитанные из данных полярографического метода, возрастают более чем в 5 раз, КК - в 3 раза. Установлено, что в случае ХАЗ агрегирование частиц связано с образованием водородных связей между молекулами реагента, в случае КК, как показано методом ЯМР, с усилением гидрофобных взаимодействий. Если электролиты, дегидратируя органические реагенты, *усиливают* агрегацию, то мицеллы ПАВ вызывают противоположный эффект, *уменьшая* ее за счет *диспергирования* реагентов, вследствие образования смешанных мицелл $R(\text{ПАВ})_n$ и солюбилизации молекул реагентов в гомомицеллах ПАВ.

Спектрофотометрическим методом изучено влияние фонового электролита на *протолитические свойства* ХАЗ, СХ, ПКФ, ДСФФ, ФФ и КО в интервале $\rho = 0.0001 - 1.5$ и установлено *усиление* диссоциации реагентов с ростом величины ионной силы раствора. Экспериментально определены и рассчитаны по уравнению Дебая-Хюккеля значения pK диссоциации кислотных групп и установлено, что экспериментальные результаты хорошо согласуются с расчетными данными при ионной силе < 0.1 . При $\mu > 0.1$ возникают отклонения, что согласуется с граничными условиями расширенного закона Дебая-Хюккеля. Показано, что в присутствии мицелл *неионных* и *анионных* ПАВ кислотные свойства реагентов *ослабляются*, что связано с их солюбилизацией в мицеллы ПАВ, внутри которых среда менее полярна по сравнению с водой. При постоянной μ рассчитаны значения pK_2 и pK_3 диссоциации ХАЗ при варьировании концентрации ОП-10 (нПАВ) в интервале $8 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$ М и найден диапазон линейной зависимости между увеличением pK диссоциации протонов карбоксильных групп и концентрацией нПАВ. Установлена тождественность результатов спектрофотометрического и рН-потенциометрического определения pK в мицеллярных и водно-этанольных растворах, свидетельствующая об односторонней природе наблюдаемых эффектов - уменьшении диэлектрической проницаемости среды вокруг растворенных частиц, которое в мицеллярных растворах имеет локальный характер. При совместном присутствии электролита и мицелл ПАВ определяющим является эффект *подавления* диссоциации, обусловленный солюбилизацией реагентов в мицеллах.

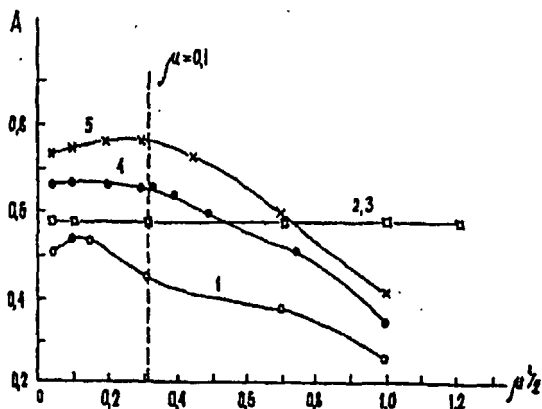
Ионная ассоциация реагентов с катионными ПАВ

Спектрофотометрическим методом изучена ионная ассоциация кислотных реагентов с катионами ПАВ (кПАВ) в присутствии фоновых электролитов и обнаружена ее зависимость от природы реагента, ионной силы раствора и природы аниона соли. Обнаружена аномальная устойчивость ассоциатов фенолкарбоновых кислот (ФКК) с кПАВ, образующихся по кислотным группам, к действию электролита до $\mu = 1.5$ (рис. 1).

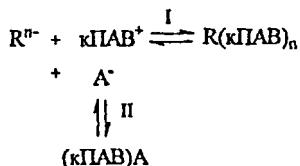
Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов ассоциатов органических реагентов с катионами цетилпиридиния (ЦП) от ионной силы KCl

1 – рН 8.1; 2,3 – рН 3.2;
4 – рН 7.3; 5 – рН 11.2;
 $C_R = 4 \cdot 10^{-5}$ М;
 $C_{ЦП} = 2 \cdot 10^{-4}$ М.

1 – ПКФ(ЦП)₂; 2 – ХАЗ(ЦП)₂;
3 – СХ(ЦП)₃; 4 – ДСФФ(ЦП)₃;
5 – КО(ЦП)₆



Установлено, что электролиты регулируют состав ионных ассоциатов ФКК, препятствуя взаимодействию хелатообразующих групп реагента с катионами ПАВ, что изменяет характер комплексообразования с ионами металлов и имеет большое практическое значение. В случае реагентов других классов обнаружена устойчивость ассоциатов до $\mu < 0.1$ и их разрушение при $\mu > 0.1$. Эффекты увеличения устойчивости ионных ассоциатов до концентрации электролита 0.1 М объяснены усилением гидрофобного взаимодействия между неполярными фрагментами ионов в ассоциатах, что приводит к смещению ионного равновесия (I) вправо в соответствии с законом действующих масс:



При $\mu > 0.1$ преобладающее влияние на равновесие I оказывают силы электростатического взаимодействия между ионами кПАВ и противоионами электролитов, способствующие разрушению ассоциатов $R \sim \kappa \text{ПАВ}^+$ (равновесие II).

Установлено сильное влияние малых концентраций (0.0001 - 0.01 М) анионов электролита и компонентов буферных растворов на устойчивость ионных ассоциатов R-кПАВ («отвлекающий» эффект), вследствие конкурирующей реакции II. Показана зависимость «отвлекающего» эффекта аниона от его размера, степени локализации заряда, гидратации и т.д.

анион	Cl^-	$< \text{NO}_3^-$	$< \text{Br}^-$	$< \text{SO}_4^{2-}$	$< \text{J}^-$	$< \text{HPO}_4^{2-}$	$< \text{ClO}_4^-$
$R_{\text{эфф.}}^{\text{нм}}$	0.181	0.189	0.196	0.206	0.215	-	0.236

Комплексообразование в системах М-Р и М-Р-ПАВ в присутствии фоновых электролитов

При изучении влияния фоновых электролитов на комплексообразование в системах М-Р и М-Р-ПАВ установлено четыре типа эффектов (рис.2.):

- увеличение числа координируемых ионом металла лигандов органического реагента при повышении ионной силы раствора в отсутствие ПАВ (наблюдается для всех хелатных систем М-Р) (рис. 2а.);
- усиление и стабилизация аналитического сигнала в системах М-Р-кПАВ, где R - ХАЗ или СХ, М - **Cu(II), Be(II), Fe(III), Al(III), Sc(III)** в присутствии Cl^- и NO_3^- - ионов при избыточной концентрации кПАВ (рис.26.);
- сильное подавление аналитического сигнала в системах М-Р-ПАВ электролитами, содержащими ионы ClO_4^- , HPO_4^{2-} , J^- (рис. 2в) (наблюдается для всех систем М-Р-ПАВ);
- резкое увеличение интенсивности аналитического сигнала в системах М-ХАЗ-мицеллы нПАВ, где М - **Cu(II), Be(II), Fe(III), Al(III), Sc(III)** в растворах всех исследуемых нПАВ в присутствии Cl^- и NO_3^- -ионов (рис. 2г.).

Указанные эффекты важны как для определения ионов металлов, так и ПАВ. Поэтому рассмотрим их подробнее.

Влияние солей на комплексообразование в системах М-Р в отсутствие ПАВ

Нами впервые описаны и объяснены эффекты увеличения числа координированных лигандов в бинарных комплексах при возрастании р раствора до 1.0 - 1.5 (первый тип эффектов, рис 2а). Такое увеличение числа координируемых лигандов, наблюдаемое также в присутствии ПАВ и органических растворителей, свидетельствует о родственной природе этих явлений, связанной с частичной дегидратацией иона металла и реагента в результате «осушающего» эффекта электролита.

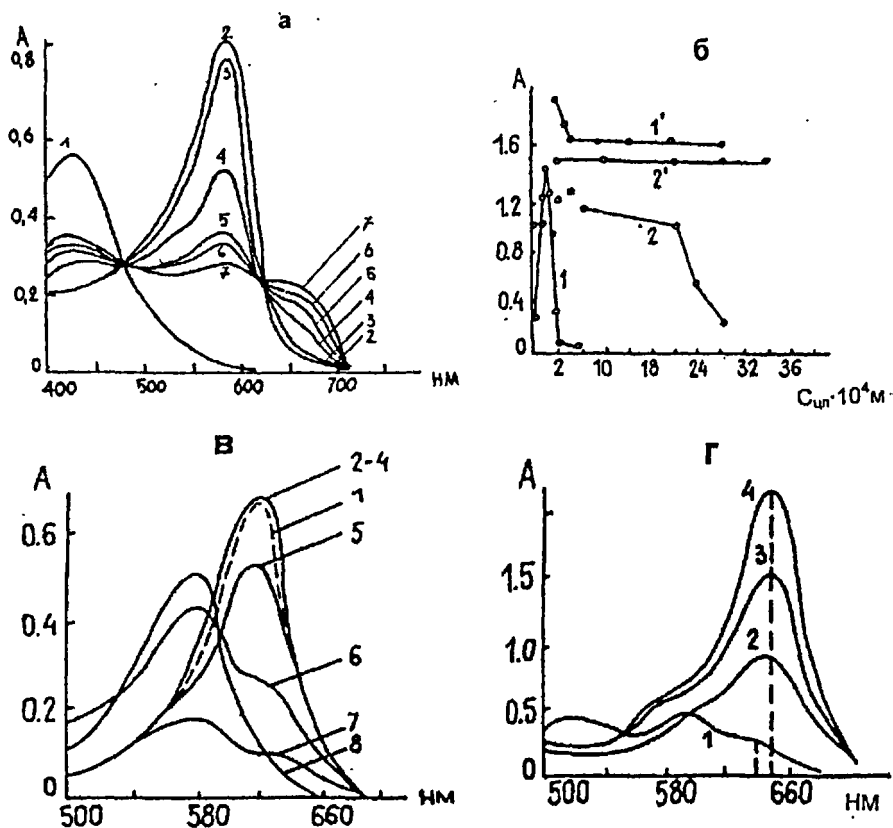


Рис. 2. Четыре типа эффектов в системах М-Р и М-Р-ПАВ в присутствии фоновых электролитов $C_R=4 \cdot 10^{-5} M$, $C_M=2 \cdot 10^{-5} M$: а – влияние хлорида калия на комплексообразование ХАЗ с ионами $Cu(II)$. $C_{KCl}(M)$: 2 – 0; 3 – 0.015; 4 – 0.1; 5 – 0.5; 6 – 1.0; 7 – 1.5; 1 – ХАЗ, 2-7 – ХАЗ- $Cu(II)$; б – зависимость $A \cdot C_{ин}$ для комплекса ХАЗ с $Cu(II)$ (1, 1') и $Fe(III)$ (2, 2') в отсутствие (1, 2) и присутствии (1', 2') KCl . $C_{соли}=1.5 M$; в – комплексообразование $La(III)$ с KO и кПАВ в отсутствие (1) и присутствии (2-8) солей. 2 – KCl , 3 – KBr , 4 – KNO_3 , 5 – K_2SO_4 , 6 – KJ , 7 – K_2HPO_4 , 8 – $NaClO_4$. $C_{соли}=0.5 M$; г – взаимодействие ХАЗ с $Cu(II)$ в мицеллах ОП-10 в отсутствие (1) и присутствии (2-4) хлорида калия. $C_{соли}(M)$: 2 – 0.05, 3 – 0.5, 4 – 1.5. $C_{ОП-10}=4 \cdot 10^{-4} M$

Именно дегидратация иона комплексообразователя приводит к присоединению дополнительных молекул реагента, т.е. образованию хелатов с большим числом координируемых лигандов и оптимизации, таким образом, условий определения ПАВ с помощью хелатов металлов. Опреде-

ленную роль в этих процессах играет усиление агрегации самих органических реагентов, поскольку действие ионной силы на этот процесс является значимым фактором.

Солевые эффекты при образовании хелатных ассоциатов с катионами ПАВ

Наиболее сильное влияние фоновый электролит оказывает на системы М-ФКК-кПАВ, основным недостатком которых является сильное разрушающее действие кПАВ при молярном отношении кПАВ/М выше 7-10-кратного. Нами впервые установлено, что присутствие фонового электролита *расширяет область устойчивости комплексов* до 50-80-кратного избытка кПАВ.

Стабилизирующее действие электролита связано с тем, что фоновый электролит выступает в роли «регулятора» химических форм реагентов, модифицированных кПАВ, разрушая ионные ассоциаты ФКК-кПАВ по хелатообразующим кислотным группам и стабилизируя ассоциаты с меньшим числом присоединенных катионов ПАВ. Это создает возможность образования хелатов в более широком диапазоне pH и концентраций катионного ПАВ.

Указанное действие лежит в основе второго типа эффектов в системах М-Р-ПАВ (рис. 2б.) и является чрезвычайно важным для анализа, поскольку резко увеличивает возможности практического использования систем М-Р-ПАВ и улучшает воспроизводимость результатов определения.

Основой третьего типа эффектов, оказывающих разрушающее действие на системы М-Р-ПАВ (рис. 2в.), является «отвлекающий» эффект анионов фонового электролита, рассмотренный на примере ионных ассоциатов с кПАВ (равновесие II, стр. 15). В хелатных системах с ПАВ «отвлекающий» эффект определяется также конкурирующей реакцией между анионом соли и ионом металла.

Солевые эффекты при образовании хелатов в мицеллах неионных ПАВ

Одной из причин невоспроизводимости спектральных и аналитических характеристик систем М-ФКК-нПАВ является зависимость положения максимума и интенсивности спектра поглощения солюбилизированного хелата от природы и концентрации нПАВ.

Установлено, что присутствие только мицелл нПАВ при низкой ионной силе раствора вызывает такие же слабые изменения в спектрах хелатов (рис. 2г, крив. 1.), как и добавка одного электролита (рис 2а.). В то же время, одновременное введение высоких концентраций электролита и мицеллярных концентраций нПАВ резко увеличивает интенсивность поглощения хелата (четвертый тип эффектов, рис. 2г, табл. 1).

Таблица 1

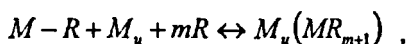
Влияние хлорида калия на фотометрические характеристики хелатов ХАЗ в присутствии ОП-10. Концентрация КСl - 1.5 М; ОП-10 – (2-5) 10⁻⁴ М

Ион металла	Соотношение М : R	λ _{макс} , нм		ε _{мол} · 10 ⁴ , л/(моль·см)		Данные лит-ры
		-	КСl	-	КСl	
Cu(II)	1:2	590, 620	640	0.78	8.7	1.7
Be(II)	1:2	620	630	4.6	13	8.2
Al(III)	1:3	550, 620	640	4.1	20	13
Sc(III)	1:3	600	620	5.2	16	2.1
Fe(III)	1:3	600	680	4.5	11	8.2

Оптимизация ионной силы раствора, как следует из табл. 1, позволяет значительно увеличить молярные коэффициенты поглощения хелатов, солюбилизованных мицеллами нПАВ, что видно из сравнения с данными литературы. Кроме того, при совместном действии мицелл ПАВ и электролитов наблюдается дополнительный батохромный сдвиг ($\Delta\lambda = 10-20$ нм) полосы поглощения солюбилизованного хелата (табл. 1).

Таким образом, совместное действие мицелл нПАВ и электролитов приводит к *синергетическому* эффекту, выражающемуся в резком росте интенсивности поглощения в системе М-ХАЗ-нПАВ (рис. 2г, крив. 2-4). Воздействие электролита в этом случае может быть объяснено влиянием нескольких рассматриваемых ниже факторов.

1. Понижением ККМ нПАВ в присутствии электролита и, следовательно, увеличением концентрации мицелл в растворе.
2. Сдвигом солюбилизационного равновесия вправо



где $M_{\text{ц}}$ - мицеллы нПАВ. Это может происходить как в результате увеличения концентрации мицелл, так и усиления связывания хелата и свободных молекул реагента с мицеллой в результате их дегидратации.

3. Образованиием внешнесферных ассоциатов аква-ионами калия с сульфогруппой ХАЗ. Происходящая при этом практически полная нейтрализация заряда хелата увеличивает его гидрофобность. Это способствует не только усилению солюбилизации, но, вероятно, и сдвигу места локализации частицы от периферии к центру мицеллы. В пользу последнего свидетельствует то, что *синергетическое* действие электролита уменьшается в ряду $K^+ > Na^+ > Li^+$, в то время как дегидратирующая способность указанных катионов изменяется в обратном порядке.

Усиление солюбилизации ХАЗ в мицеллы нПАВ в растворах хлорида калия доказано нами методом ЯМР-спектроскопии на протонах (рис. 3).

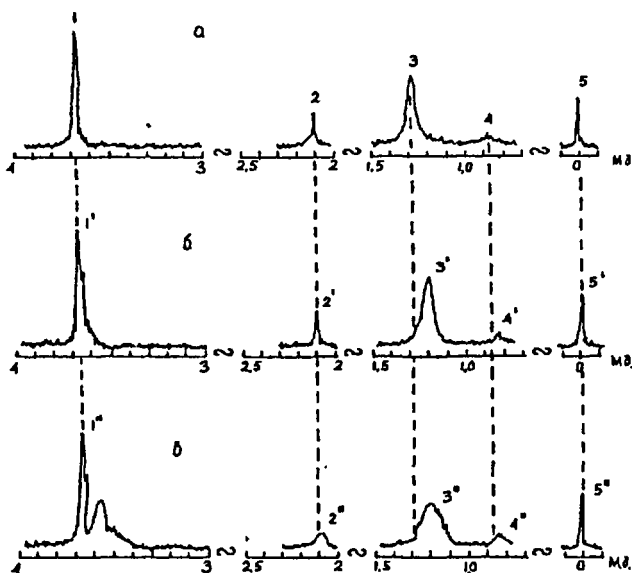


Рис.3. ПМР-спектры водных растворов ХАЗ и ОС-20 (а) и смеси ОС-20 с ХАЗ в отсутствие (б) и присутствии хлорида калия (в) в D_2O

1-1'' - $(OCH_2CH_2)_m$;
 2-2'' - $CH_3(XAZ)$;
 3-3'' - $(CH_2)_n$;
 4-4'' - $CH_3(OC-20)$;
 5-5'' - 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфонат натрия;

$C_{OC-20} = C_{XAZ} = 5 \cdot 10^{-3} M$,
 pH 4.0-4.2;
 $C_{KCl} = 1.5 M$

Из сравнения рис. 3б и 3в следует, что в присутствии хлорида калия наиболее сильно изменяются сигналы протонов углеводородного ядра и оксиэтилированных групп мицеллы нПАВ. Указанные изменения полностью совпадают с эффектами, обнаруженными для исследуемой системы при увеличении концентрации ХАЗ и снижении pH раствора, когда, вследствие уменьшения диссоциации реагента и усиления его гидрофобных свойств, увеличивается солюбилизация. Установленные закономерности свидетельствуют о том, что введение электролита также усиливает связывание реагента с мицеллой.

Кроме синергизма, результатом совместного действия электролита и мицелл в системах М-ХАЗ-нПАВ является стабилизация аналитического сигнала. Молярный коэффициент поглощения и положение максимума поглощения хелатов становятся неизменными, что важно для практического применения этих систем.

Влияние природы электролита на взаимодействие в системе М-ХАЗ-нПАВ иллюстрируют данные табл. 2.

Так, введение в мицеллярный раствор хелата ХАЗ с медью (II) хлоридов, нитратов калия и натрия, приводит к синергетическому эффекту в указанной системе, однако добавление хлоридов аммония, лития и особенно иодида калия, частично или полностью разрушает хелат, т.е. наблюдается антагонизм действия мицелл и электролита. Причиной антагонизма могут быть как изменение pH раствора, например, при добавке NH_4Cl , так и конкурирующие специфические взаимодействия между анионами электролита и катионом хелата.

Таблица 2

Влияние природы электролита на молярный коэффициент поглощения хелатов ХАЗ ($\mu = 0.5$)

Металл	$\epsilon_{\text{моп}} \cdot 10^{-4}, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$						
	LiCl	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	KBr	KNO ₃	KJ
Cu(II)	1.5	6.0	6.5	0.1	6.0	5.0	0.0
Be(II)	2.0	6.5	6.6	0.6	6.1	7.2	6.2
Al(III)	5.5	7.5	8.2	8.2	8.4	7.9	6.0
Sc(III)	6.0	6.2	6.5	6.7	6.2	6.7	5.0

Гидрофобные эффекты в водных растворах хелатов металлов тесно связаны с влиянием солей на гидрофобные взаимодействия в системах R-ПАВ и M-R-ПАВ в целом. Они проявляются в изменении протолитических свойств реагентов при солюбилизации в мицеллах ПАВ, аномальной устойчивости ионных ассоциатов с кПАВ в присутствии электролитов, смещении равновесий комплексообразования в бинарных комплексах в сторону хелатов с максимальным числом координируемых лигандов, усилении солюбилизации реагентов и их хелатов в мицеллы неионных ПАВ. Электролиты позволяют регулировать как гидрофобные эффекты при образовании хелатов M-R, так и ионных R-ПАВ и хелатных ассоциатов M-R-ПАВ.

Закономерности совместного влияния сильных электролитов и ПАВ определяются действием четырех факторов: ионной силы, природы аниона фонового электролита, концентрации и гидрофобных свойств ПАВ.

Гидрофобные и солевые эффекты определяют особенности аналитических фотометрических реакций в присутствии ПАВ и нашли разнообразное практическое применение в фотометрических и титриметрических методах определения ионов металлов и самих ПАВ (глава 6).

ГИДРОФОБНЫЕ И СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ИОН-ПАРНОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В отличие от реакций в растворах, в жидкостной хроматографии новым участником равновесных процессов является поверхность сорбента, которая участвуя в распределении веществ между подвижной (ПФ) и неподвижной (НФ) фазами может влиять на гидрофобные и солевые эффекты в исследуемых системах.

Для выявления роли этих эффектов в ион-парной ВЭЖХ в растворах ПАВ изучено взаимное влияние природы разделяемых компонентов и ион-парного реагента (ИПР), концентрации и гидрофобных свойств ИПР, совместное действие ИПР и электролитов. С этой целью выбраны анионные (бензойные и бензолсульфокислоты), катионные (изомеры нитроанилина) и амфотерные (азотсодержащие лекарственные соединения) сорбаты. В качестве катионных ИПР использованы ряды четвер-

тичных солей аммония и пиридиния, анионными ИПР служили алкилсульфаты и алкилсульфонаты.

Оптимальные условия образования ионных пар

При выборе оптимальных условий образования ИП в подвижной фазе рассматривали влияние *природы растворителя и сорбатов*, проявляющееся в разном характере и степени изменения параметров удерживания. Так, в *ацетонитриле* являющемся апротонным растворителем, удерживание *бензойных кислот* уменьшается, что согласуется с вытеснительным механизмом сорбции, предложенным Хорватом. Удерживание в присутствии *спиртов*, наоборот, увеличивается. Причиной, возможно, является то, что в процессе сорбции спиртов на гидрофобной поверхности их гидроксильные группы образуют с ароматическими кислотами водородные связи и поэтому удерживают, а не вытесняют сорбаты с неподвижной фазы. Порядок выхода сорбатов из хроматографической колонки определяется природой заместителей.

Хроматографическое поведение *толуолсульфо- и бензолсульфокислот, нитроанилинови азотсодержащих лекарственных соединений* в *протонных и апротонных* растворителях полностью согласуются с сольвофобной теорией Хорвата. Исключением является *сульфаниловая кислота*, удерживание которой возрастает с увеличением концентрации *метанола*, по-видимому, вследствие сильного водородного связывания с растворителем в фазе сорбента.

Выбор оптимальной кислотности буферного раствора проводили, учитывая рК диссоциации соединений кислотного и рК протонирования основного характера. Установлено, что независимо от природы буферного раствора (ацетатно-аммиачный, цитратный, фосфатный) с ростом рН удерживание *бензойных кислот* уменьшается (рис. 4а), *изомеров нитроанилина* возрастает (рис. 4б), а соединений *амфотерного* характера, имеет вид, представленный на рис. 4в.

В первом случае установленные эффекты обусловлены увеличением диссоциации кислот и усилением переноса их ионизированных частиц полярной подвижной фазой. Во втором - увеличением содержания нейтральной формы нитроанилинов, сильнее связывающейся неполярной неподвижной фазой. Зависимости $K'-pH$ амфотерных соединений соответствуют переходу катионной формы в анионную.

Установлено, что при увеличении *ионной силы* (KCl) в интервале 0.3-2.0 значения коэффициентов емкости (K') всех типов сорбатов растут (рис. 5). Полученные закономерности свидетельствуют об усилении гидрофобных взаимодействий в фазе сорбента вследствие «высаливающего» действия электролита. Гидратация ионов электролита уменьшает содержание свободной воды («осушающий» эффект) и приводит к гидрофобизации частиц в растворе. Из рис. 5 и табл. 3 также следует, что изменение параметров удерживания сопровождается ростом

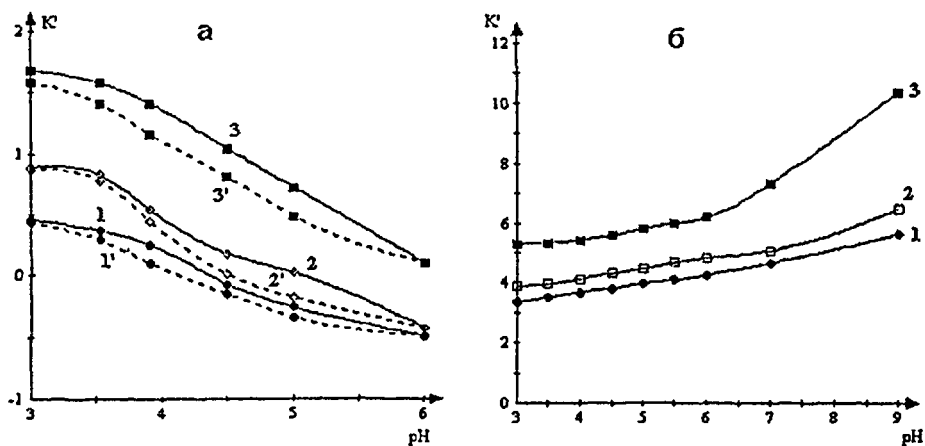


Рис. 4. Влияние рН на удерживание бензойных кислот (а), изомеров нитроанилина (б), азотсодержащих амфотерных соединений (в)

а) $C_R = 6 \cdot 10^{-4}$ М, ПФ - изопропанол - ацетатно-аммиачный буферный раствор (1:9), НФ = Диасорб C_{16} ; 1,1' - АБК, 2,2' - ГБК, 3,3' - БК; 1,2,3 - экспериментальные кривые, 1',2',3' - расчетные кривые

б) $C_R = 4 \cdot 10^{-4}$ М, ПФ = метанол - ацетатно-аммиачный буферный раствор (6:4), НФ = Силасорб C_{18} ; 1 - п-НА, 2 - м-НА, 3 - о-НА

в) $C_R = 3 \cdot 10^{-4}$ М, ПФ = ацетонитрил - ацетатно-аммиачный буферный раствор (1 : 3), НФ = Силасорб C_{18} ; 1 - стрептоцид, 2 - анестезин, 3 - сульфацил-натрий, 4 - норсульфазол, 5 - новокаин .

коэффициентов селективности и разрешения хроматографических пиков компонентов с близкими параметрами удерживания.

Установлено, что *природа катионов, в отличие от анионов, практически не влияет на удерживание сорбатов*. В ряду $Cl^- < NO_3^- < Br^- < J^- < ClO_4^-$ с увеличением эффективного радиуса аниона наблюдается небольшое уменьшение удерживания сорбатов и ухудшение их разделения. Это может быть объяснено конкурентной сорбцией соединений и крупных гидрофобных анионов на неподвижной фазе. По аналогии со спектрофотометрией, отмеченные эффекты в ВЭЖХ представляют

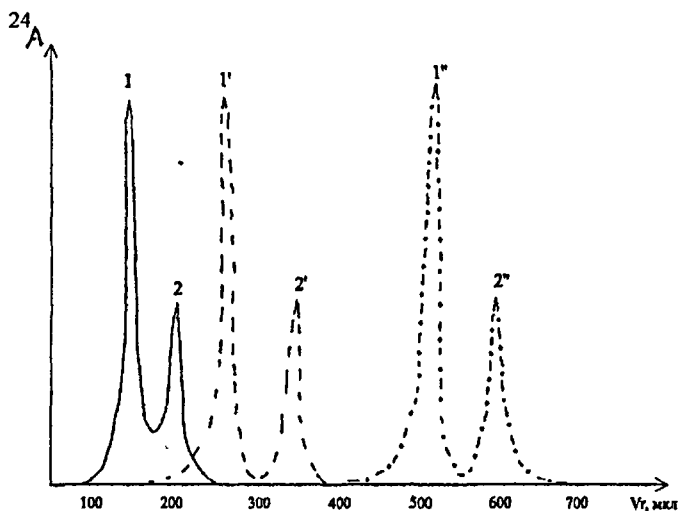


Рис. 5. Хроматограмма смеси бензолсульфокислот в присутствии хлорида калия

$C_R = 3 \cdot 10^{-4}$ М,
 ПФ = метанол – цитратный буферный раствор рН 4.5 (1:9) – хлорид калия,
 $\mu = 0.5$ (1-2),
 $\mu = 1.5$ (1'-2'),
 $\mu = 2.0$ (1''-2''),
 НФ = Силасорб С₁₈;
 1-1'' – СК, 2-2'' – БСК

Таблица 3

Влияние ионной силы на параметры эффективности и селективности разделения СК и БСК

С _{ксл} , М	Число теоретических тарелок · 10 ⁻³	Селективность	Разрешение
-	4.5 5.3	1.0	0.50
0.6	4.6 8.8	1.1	1.3
1.5	5.0 4.9	1.3	2.0
2.0	6.2 5.1	1.5	2.2

своеобразный «отвлекающий» эффект поверхности сорбента, которая активно участвует в хроматографическом процессе.

На основании проведенного исследования выбраны оптимальные условия ион-парного взаимодействия сорбатов с противоионами ПАВ.

Гидрофобные эффекты при образовании ионных пар

Установлено, что для всех систем независимо от природы образующихся ионных пар наблюдаются однотипные изменения в удерживании, заключающиеся, как и в случае электролитов, в возрастании K с увеличением как концентрации, так и гидрофобности ИПР.

Однако, влияние мицеллообразующих и немиецеллообразующих ИПР имеет свои особенности. С ростом концентрации короткоцепочечных ИПР для всех сорбатов, как правило, наблюдается линейное увеличение удерживания (табл. 4), что иногда характерно и для некоторых

Примеры уравнений зависимости K' - сипр

Ион-парные реагенты	Сорбаты	Уравнение прямой	Коэффициент корреляции
Тетраметиламмоний бромид (ТМА)	АБК	$K' = 0.27C + 0.12$	0.98
	ГБК	$K' = 0.46C + 0.15$	0.99
	БК	$K' = 1.4C + 0.06$	0.98
	НБК	$K' = 0.95C + 0.23$	0.98
Додецилсульфат натрия (ДДС)	o-НА	$K' = 0.45C + 6.1$	0.98
	m-НА	$K' = 0.66C + 4.2$	0.99
	p-НА	$K' = 0.57C + 3.4$	0.99

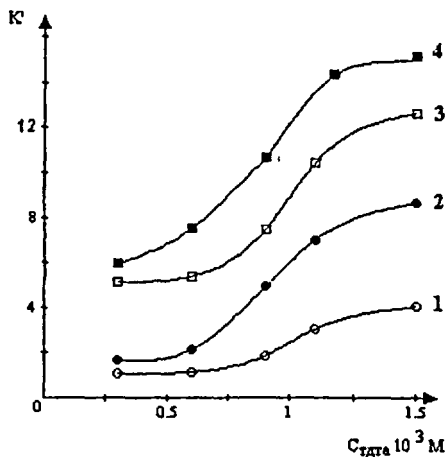
длинноцепочечных ионов ПАВ, например ДДС. Однако, в целом зависимости коэффициента емкости от концентрации мицеллообразующих ПАВ имеют S-образный вид (рис. 6).

Рис. 6. Зависимость коэффициентов емкости бензойных кислот от концентрации бромида тетрадецилтриметиламмония (ТДТА)

$$C_R = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M,}$$

ПФ = изопропанол - ацетатно-аммиачный буферный раствор pH 5.0(1:9), НФ = Диасорб C_{16} ;

1 - АБК, 2 - ГБК, 3 - БК, 4 - НБК



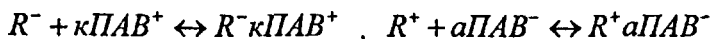
Можно полагать, что это связано с образованием гемимицелл ПАВ на поверхности сорбента, что приводит к резкому увеличению удерживания сорбатов вследствие концентрирования их в этих мицеллах. Разницу в поведении ИПР можно также объяснить различными механизмами сорбции. В первом случае, возможно, происходит 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. Найдена линейная зависимость между длиной углеводородного радикала и коэффициентами емкости для всех исследуемых систем (табл. 5). Таким образом, изменение хроматографических параметров при варьировании концентрации и гидрофобности противоионов ПАВ является закономерным для всех типов сорбатов и, вероятно, связано со сдвигом вправо

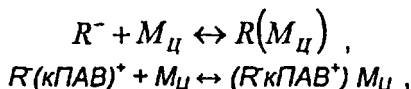
Уравнения зависимости K' - Спипи

Ион-парный реагент (длина цепи)	Сорбаты	Уравнение прямой	Коэффициент корреляции
Четвертичные аммониевые соли ($C_1 - C_{14}$)	АБК	$K' = 0.19Cn + 0.30$	0.94
	ГБК	$K' = 0.06Cn + 0.36$	0.89
	БК	$K' = 0.17Cn + 0.37$	0.96
	НБК	$K' = 0.26Cn + 0.69$	0.98
Алкилсульфаты ($C_{10} - C_{14}$)	о-НА	$K' = 0.26Cn + 3.0$	0.99
	м-НА	$K' = 0.29Cn + 1.4$	0.99
	п-НА	$K' = 0.21Cn + 1.0$	0.99
Соли алкилпиридиния ($C_{10} - C_{18}$)	Норсульфазол	$K' = 0.01Cn + 0.68$	0.97
	Стрептоцид	$K' = 0.10Cn + 0.78$	0.97
	Сульфацил-натрий	$K' = 1.2Cn + 0.42$	0.99

равновесий образования гидрофобных ИП:



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



т.е. сочетание ион-парного и мицеллярного механизмов. Также как и электролиты, ПАВ *улучшают селективность разделения*, что видно из рис. 7 и табл. 6.

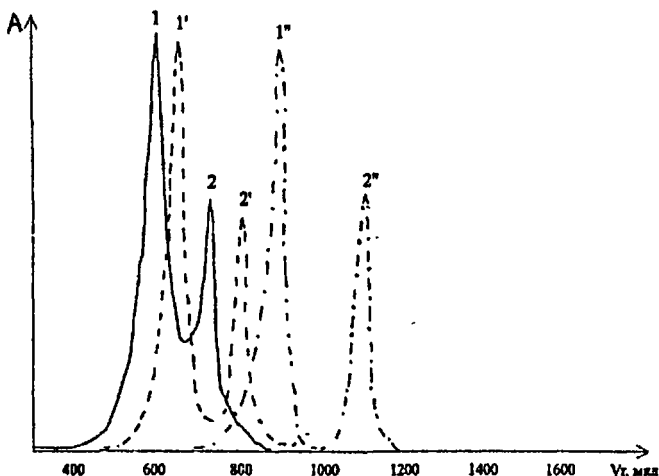


Рис. 7. Хроматограмма смеси бензойных кислот в отсутствие (1 - 2) и присутствии (1', 1'' - 2', 2'') бромида додецил-триметиламмония (ДДТА)

$C_R = 3 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{ддта} = 6 \cdot 10^{-4}$ М (кривые 1' - 2'),
 $C_{ддта} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ М (кривые 1'' - 2''), ПФ = изо-пропанол - ацетатно-аммиачный буферный раствор pH 5.0 (1:9),
 НФ = Диасорб C_{16} ;
 1-1'' - АБК, 2-2'' - ГБК

Таблица 6

Параметры эффективности и селективности разделения смеси АБК-ГБК в присутствии бромида ДДТА

Сддта 10^{-3} М	Число теоретических тарелок $\cdot 10^{-3}$	Селективность	Разрешение
-	3.6 4.9	1.0	0.52
0.3	4.7 5.1	1.2	0.74
0.6	7.1 6.0	1.5	1.8
0.9	7.3 5.9	1.6	2.2
1.2	6.5 7.4	1.9	2.5
1.5	5.8 6.2	2.1	2.6

Влияние сильных электролитов и гидрофобных взаимодействий ионных пар Р-ПАВ на удерживание сорбатов

На примере бензолсульфокислот показано, что изменение параметров удерживания сорбатов при одновременном образовании ионных пар с ПАВ и добавке сильных электролитов сопровождается синергетическим эффектом (табл. 7).

Наибольшие изменения наблюдаются для самого гидрофобного сорбата - ТСК. Эти изменения коррелируют с гидрофобностью анализируемых соединений - $\lg R^*$. Так, зависимость удерживания от коэффициента распределения исследуемых веществ в системе н-октанол - вода имеет линейный характер и описывается уравнением $V_R = 2.08 \lg R - 1.13$ с коэффициентом корреляции 0.99.

Для количественной оценки гидрофобных эффектов при образовании ионных пар использовали изотермы сорбции; построенные в интервале концентраций, соответствующих ион-парному взаимодействию с ПАВ, а также рассчитанные значения энергии сорбции. Из таблиц 8 и 9

Таблица 7

Влияние хлорида калия на изменение удерживаемого объема (ΔV_R) ионных пар бензолсульфокислот с хлоридом цетилпиридиния (ЦП)

Сорбаты	$\lg R$	ΔV_R в прис. КСl	ΔV_R в прис. ЦП	ΔV_R в прис. КСl и ЦП
ТСК	1.9	20	71	294
БСК	1.4	23	49	115
СК	0.65	35	45	75

* Расчеты $\lg R$ сорбатов в ВЭЖХ и ТСХ по атомно-аддитивной схеме получены и интерпретированы совместно с д.х.н., профессором Панкратовым А.Н.

Таблица 8

Коэффициенты емкости и свободная энергия сорбции бензойных кислот
в отсутствие и присутствии ДДТА ($n = 3$, $P = 0.95$)
 $pH\ 5.0$, $\mu = 0.1$

Соединение	Обращенно-фазовая хроматография			Ион-парная хроматография		
	K'_i	$K'_{\text{мол}}$	$-\Delta G_{\text{оф}}$, кДж/моль	$K'_{\text{ип}}$	$K'_{\text{мол}}$	$-\Delta G_{\text{ип}}$, кДж/моль
НБК	0.96	6.7	4.8	8.6	0.80	5.8
БК	1.2	5.2	3.7	8.3	1.2	4.6
ГБК	0.84	2.0	3.4	5.3	0.95	4.2
АБК	0.32	1.3	2.2	3.6	0.83	3.6

Таблица 9

Свободная энергия сорбции азотсодержащих лекарственных соединений
в отсутствие и присутствии ПАВ ($\mu = 0.1$; $n = 3$, $P = 0.95$)

Соединение	$-\Delta G$, кДж/моль			
	pH 4.2		pH 7.0	
	Протонированная форма	Ионная пара с ДДС	Диссоциированная форма	Ионная пара с ЦП
Анестезин	2.00	3.5	5.5	8.5
Сульфацил-натрий	2.6	3.2	4.3	6.4
Новокаин	1.0	2.0	2.9	3.5
Норсульфазол	0.20	0.90	2.9	3.6
Стрептоцид	0.10	0.50	4.9	5.4

видно, что в присутствии ПАВ энергия сорбции возрастает, что является причиной увеличения удерживания сорбатов на неподвижной фазе и значений их коэффициентов емкости. Движущей силой процесса являются гидрофобные взаимодействия в системе R-ПАВ, которые, как показано ранее, можно существенно усилить путем увеличения концентрации ПАВ, длины углеводородного радикала ИПР или введением сильного электролита, т.е. *направленным* действием тех же факторов, что и в фотометрии.

Закономерности, установленные методом колоночной хроматографии, подтверждены результатами хроматографирования исследуемых соединений методом планарной хроматографии.

ГИДРОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ, ХЕЛАТОВ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПАВ

Одним из ярких примеров проявления гидрофобных эффектов в системах R-ПАВ и M-R-ПАВ на поверхности сорбента является тонкос-

лойная хроматография. Основой разделения в гидрофобной ТСХ является варьирование концентрации ПАВ в подвижной фазе, что позволяет модифицировать как ее физико-химические свойства, так и свойства неподвижной фазы и реализовать разные варианты ТСХ, в частности мицеллярный, ион-парный и гидрофобный.

Мицеллярная тонкослойная хроматография

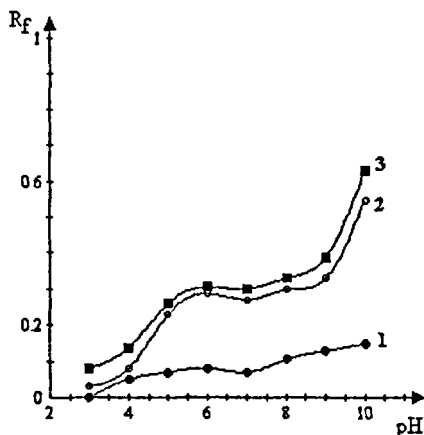
Хроматографическое поведение органических реагентов в мицеллярных подвижных фазах (МПФ) изучено на примере кислотных реагентов ряда флуоресцеина, сульфопфталеинов и фенолкарбоновых кислот, способных солибилизироваться в мицеллах ПАВ.

Установлено, что независимо от типа ПАВ, входящего в состав ПФ, и природы буферного раствора с увеличением pH и величины отрицательного заряда частиц наблюдается *однотипный рост* подвижности исследуемых реагентов и уменьшение степени размывания хроматографических зон (рис. 8).

Рис. 8. Зависимость подвижности флуоресцеинов от кислотности среды

ПФ = 0.002 М ЦП,
НФ = Силуфол;

1-ЭР, 2-ДБФл, 3-ФЛ



На кривых $R_f = f(\text{pH})$ обычно наблюдаются две точки перегиба, отвечающие, вероятно, диссоциации сульфо- (карбоксо-) и гидроксильной группы. Анионы реагентов, образующиеся при диссоциации в щелочной среде, слабее связываются с силикагелем, силанольные группы которого при этой кислотности находятся в диссоциированном состоянии ($\text{pK}_{\text{дисс}} = 5-7$). В щелочной среде реагенты исследуемых рядов находятся в одной и той же R^{2-} форме. В связи с этим, в дальнейших исследованиях использовали значения pH, соответствующие условию полной диссоциации реагентов.

Анализ совокупности полученных результатов также показал, что природа неподвижной фазы (Силуфол, Плазмахром) существенно не влияет на поведение исследуемых веществ. Однако, хроматографиче-

ские зоны, полученные на Плазмахроме, компактнее. Поэтому в дальнейшем использовали преимущественно эту неподвижную фазу.

Природа, концентрация и длина углеводородного радикала ПАВ

Первые два фактора изучены в подвижных фазах, содержащих мицеллярные растворы цетилтриметиламмония (ЦТА), ДДС и тритона X-100 (ТХ-100). Установлено, что хроматографические зоны реагентов в МПФ на основе ТХ-100 сильно размыты, а на основе ЦТА и ДДС, напротив, компактны и пригодны для разделения. Этот факт, по-видимому, можно объяснить особенностями адсорбции ионных и неионных ПАВ на поверхности силикагеля. Неионные ПАВ адсорбируются на поверхности таким образом, что неполярные радикалы лежат параллельно поверхности, а при адсорбции ионных ПАВ неполярные радикалы располагаются вертикально и сильнее модифицируют поверхность НФ.

Анализ экспериментальных данных позволил выявить следующие закономерности хроматографического поведения реагентов в МПФ:

1. Линейное возрастание подвижности с увеличением мицеллярной концентрации ПАВ в МПФ (табл. 10.). Этот факт может быть объяснен усилением связывания реагентов с МПФ вследствие концентрационного сдвига равновесия солюбилизации в системе вода - мицелла вправо, усиливающего десорбцию реагентов с поверхности и их перенос подвижной фазой: $M_n + R \leftrightarrow M_n(R)$.

2. Зависимость подвижности от гидрофобности соединений. Чем гидрофобнее реагент (сорбат), тем сильнее он удерживается неподвижной фазой. Нами получены следующие ряды гидрофобности реагентов различных классов на Силуфоле и Плазмахроме, которые согласуются с изменением их гидрофобности в системе *n*-октанол - вода: **ФЛ << ДБФЛ < ЭО < ЭР < БР; КК < ТС < БТС; ФК < БФК < БФС; АЛ < СХ << ЭХЦ-Р < ХАЗ < ЭХАЗ-В.**

Это является прямым свидетельством влияния адсорбции ПАВ на неподвижной фазе и ее гидрофобизации, поскольку на прямой фазе зависимости являются обратными. Установленные закономерности

Таблица 10

Уравнения зависимостей $R_f = f(pC_{\text{ДДС}})$ органических реагентов различных классов.

Реагент	Уравнение	Коэффициент корреляции
Флуоресцеины		
Флуоресцеин	$R_f = 0.085pC + 0.98$	0.98
Дибромфлуоресцеин	$R_f = -0.22pC + 1.0$	0.99
Эозин	$R_f = -0.37pC + 0.95$	0.99
Сульфогфалеины		
Феноловый красный	$R_f = -0.32pC + 1.2$	0.98
Бромфеноловый красный	$R_f = -0.39pC + 1.2$	0.99
Тимоловый синий	$R_f = -0.64pC + 1.2$	0.99

подтверждены определением краевого угла смачивания поверхности силикагеля в водных растворах в отсутствие и присутствии ПАВ.

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

На примере реагентов указанных 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 реагентов.

Количественные характеристики разделения в МПФ

В отличие от классического варианта ТСХ, селективность разделения веществ в МПФ зависит от особенностей их распределения в "трех-фазной системе":



Количественная оценка распределения позволяет выявить процесс, оказывающий основное влияние на разделение веществ в мицеллярной ТСХ.

Для расчета коэффициентов распределения органических реагентов в системе вода-мицелла использовали уравнение, предложенное Армстронгом:

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

где V_s - объем неподвижной фазы; V_m - объем подвижной фазы; V_s/V_m - "фазовое отношение", величина V_s/V_m численно равна A_s/A_m - отношению фаз в сечении слоя; v - парциальный удельный объем ПАВ (мл/г); C_m - концентрация мицелл в подвижной фазе: $C_m = C - KKM$, где C - общая концентрация ПАВ в ПФ, ККМ - критическая концентрация мицеллообразования, (г/мл); K_{mv} - коэффициент распределения между МПФ и водой; K_{sw} - коэффициент распределения реагента между не-

подвижной фазой и водой. Графическое выражение этого уравнения представляет прямую в координатах $\frac{R_f}{1-R_f} = f(C_m)$.

Если обозначить $a = \frac{V_m}{V_s} \times \left[\frac{(K_{mw} - 1)v}{K_{sw}} \right]$ и $b = \frac{V_m}{V_s} \times \frac{1}{K_{sw}}$, то из уравнения следуют выражения для расчета коэффициентов распределения:

$$K_{mw} = \frac{a}{bv} + 1, \quad K_{sw} = \frac{V_m}{V_s b}$$

Результаты расчета коэффициентов распределения представлены в табл. 11, из которой следует, что присутствие гидрофобных атомов галогенов в молекулах органического соединения приводит к увеличению КМВ - Поскольку заряд мицеллы ДДС и реагентов обоих классов одинаков, связывание может объясняться только гидрофобными взаимодействиями. Подтверждением этому является возрастание связывания как при увеличении в молекуле реагентов числа атомов галогенов, так и числа или длины алкильных заместителей.

Из экспериментальных данных рассчитаны также энергии переноса реагентов в мицеллы ПАВ и энергии их сорбции на неподвижной фазе (табл. 11). Видно, что основное влияние на подвижность оказывает процесс распределения исследуемых сорбатов в малополярную среду мицелл ПАВ. Сорбция реагентов на НФ незначительна и сравнима с энергией теплового движения молекул.

В отличие от ВЭЖХ, электролиты практически не оказывают влияния на хроматографическое поведение сорбатов на твердой поверхности. Возможно, это связано с присутствием двойного фронта элюента на поверхности сорбента в мицеллярной ТСХ, что определяет одновременное существование двух механизмов разделения: мицеллярного и

Таблица 11

Коэффициенты распределения K_{mw} , K_{sw} , энергии переноса $\Delta G_{пер}$ реагентов из воды в мицеллы ДДС и энергии сорбции $\Delta G_{адс}$ реагентов на НФ при 297К (кДж/моль) ($\mu = 0.5$) ($n = 3$, $P = 0.95$)

Реагент	$K_{mw} \cdot 10^{-2}$	$-\Delta G_{пер}$	K_{sw}	$-\Delta G_{адс}$
Флуоресцеин	0.13	6.8	0.30	-3.3
Эозин	1.1	12	3.6	1.5
Эритрозин	4.3	15	12	2.1
Феноловый красный	0.33	8.6	0.50	-2.2
Бромфеноловый красный	0.48	9.6	0.80	-1.4
Бромфеноловый синий	1.1	12	3.1	1.0
Крезоловый красный	1.2	12	2.6	0.50
Тимоловый синий	6.8	16	19	2.4
Бромтимоловый синий	7.1	16	19	2.2

ион-парного. Последний реализуется в первом водном фронте, где концентрация ионов ПАВ намного меньше ККМ. Сильные электролиты усиливают сольubilизацию гидрофобных соединений мицеллами ПАВ в мицеллярном фронте и снижают устойчивость ионных пар с участием ПАВ в водном. Поэтому их присутствие в данных системах не проявляется.

Хроматографическое поведение ионов переходных металлов и их хелатов в МПФ

Исследовали хроматографическое поведение ионов **Cu(II)**, **Ni(II)**, **Co(II, III)**, **Fe(III)** и синтезированных нами их 1,3-дикетонатов с бензоил-ацетоном и дибензоилметаном. Хелаты **Ni(II)**, **Co(II)** и **Cu(II)** являются координационно-ненасыщенными, в то время как **Co(III)** и **Fe(III)** образуют, соответственно, кинетически устойчивый и лабильный координационно-насыщенные комплексы, которые при хроматографировании в водно-органических ПФ адсорбируются на силикагеле без видимого разложения или разлагаются при адсорбции.

Установлено, что в МПФ наиболее компактные зоны образуются только в мицеллах ДДС при концентрации ПАВ, равной (2-4) ККМ. При хроматографировании хелаты **Co(II)** и **Ni(II)** полностью разрушаются и на хроматограмме появляются две зоны. Одна зона содержит свободный реагент, другая - ион металла. Хелаты **Cu(II)** разлагаются лишь частично. Следует отметить, что в противоположность водно-органическим ПФ, зоны ионов этих металлов элюируются мицеллярной подвижной фазой ДДС, а не остаются на линии старта.

Еще одной особенностью хроматографического поведения ионов металлов в мицеллах ДДС является изменение порядка элюирования, отмеченное ранее для кислотных органических реагентов. Значения R_1 ионов металлов линейно возрастают с изменением радиуса иона металла в порядке **Cu(II) < Ni(II) < Co(II)**. Такое поведение характерно для обращенно- фазовой ТСХ и наблюдается также для хелатов этих металлов с бензоилацетоном. Как и в случае органических реагентов, эта особенность может быть объяснена динамической модификацией НФ вследствие адсорбции ионов ПАВ на поверхности силикагеля и ее гидрофобизации. В результате этого взаимодействие двухвалентных ионов металлов и их координационно-ненасыщенных хелатов с НФ уменьшается, в то время как взаимодействие с ПФ становится сильнее за счет их сольubilизации в мицеллах ДДС.

Координационно-насыщенные хелаты **Co(III)** и **Fe(III)**, несмотря на однотипность их структуры, ведут себя по-разному. Хелаты **Co(III)** остаются на линии старта без видимого разрушения, в то время как хелаты **Fe(III)** разрушаются. Такое поведение является противоположным тому, которое наблюдается при использовании в качестве ПФ органических растворителей. Таким образом, хелат **Co(БА)з** более сильно связывается с гидрофобно-модифицированной НФ, чем координационно-

ненасыщенные хелаты двухвалентных металлов. При разрушении хелата Fe(III) на хроматограмме обнаруживается зона свободного реагента и ионов Fe(III) на уровне старта, т.к. наблюдается сильная адсорбция ионов металла на силикагеле.

Изучение влияния природы НФ показало, что на Силуфоле и Плазмахроме ионы переходных металлов и их 1,3-дикетонаты ведут себя идентично, хотя на обращенно-фазовых пластинках удерживание несколько сильнее. Этот эффект типичен для обращенно-фазовой хроматографии хелатов. Установлено также, что независимо от типа НФ, значения R_f хелатов Cu(II) , Ni(II) и Co(II) выше, а ΔR_f меньше, чем для свободных ионов металлов. Хроматографические зоны ионов металлов и их хелатов на Плазмахроме более компактны, чем на Силуфоле.

Ион-парная тонкослойная хроматография

При использовании ионных растворов поверхностно-активных веществ в составе ПФ 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.

При реализации ион-парного варианта ТСХ использованы основные реагенты трифенилметанового ряда, которые существуют в солевой форме и находятся в растворе в диссоциированном состоянии. Кислотность раствора в этом случае не оказывает влияния на хроматографическое поведение, поэтому исследовано только действие органических растворителей, в частности этанола (рис.9).

Установлено, что при малой концентрации этанола реагенты имеют очень низкие подвижности, в связи с их сильным электростатическим взаимодействием с противоположно заряженной поверхностью силикагеля. При концентрации этанола выше 25-30 % происходит сольватация как силикагеля. так и катионов реагентов, результатом которой является ослабление электростатического взаимодействия с поверхностью сорбента и рост значений R_f . Подвижность достигает максимума при содержании спирта в ПФ около 60-65 %.

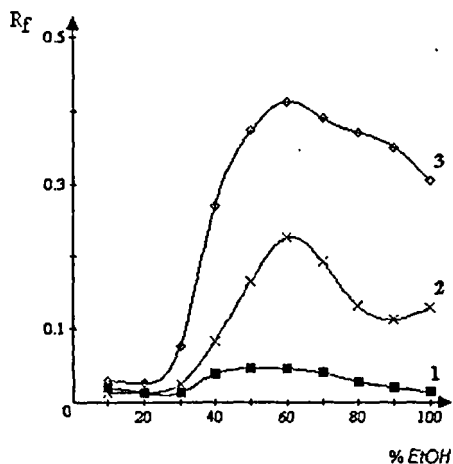
Добавление в ПФ ионных ПАВ, вне зависимости от их природы, уменьшает размывание хроматографических пятен, однако, действие анионных ПАВ, способных образовывать ионные пары с катионами реагентов, резко отличается от катионных (рис. 10).

Видно, что образование гидрофобных ионных пар $\text{R}^+\text{ДДС}^-$ резко увеличивает R_f реагентов, что характерно для нормально-фазовой ТСХ.

Рис. 9. Влияние этанола на подвижность основных реагентов ТФМ ряда

НФ = Сорбфил;

1 - МетЗ, 2 - КФ, 3 - Фк



При малой концентрации этанола (20-30 об.%) (рис. 10 а) подвижность ИП остается высокой и они двигаются вместе с фронтом растворителя. По мере увеличения спиртовой компоненты ПФ подвижность ИП умень-

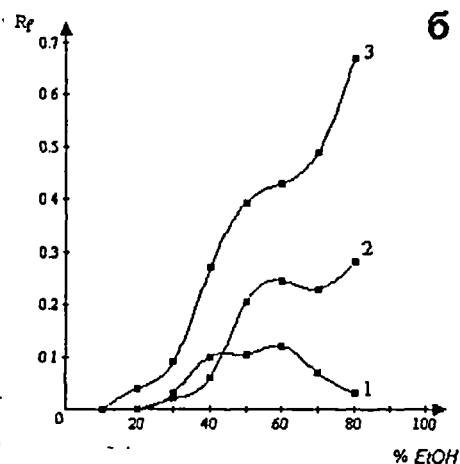
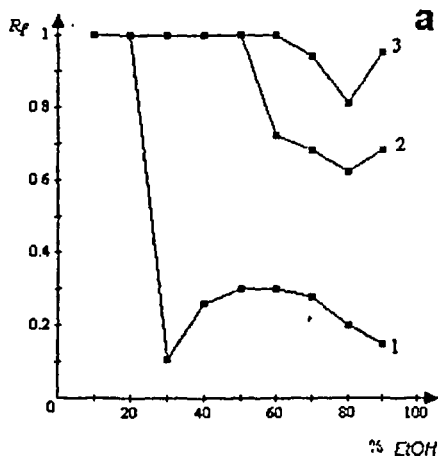
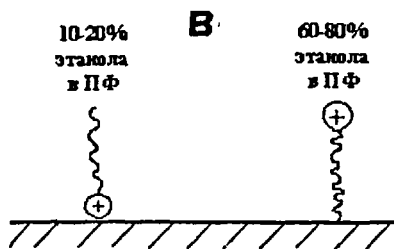


Рис. 10. Влияние этанола на подвижность основных ТФМ-реагентов в присутствии ДДС (а) и ЦП (б) и вероятная ориентация ЦП при различной концентрации этанола в ПФ (в)

НФ = Сорбфил,

С_{ддс} = 0.02 М, С_{цп} = 0.002 М.

1-МетЗ, 2- КФ, 3 - Фк



шается, поскольку спирт, оказывая *дифференцирующее* действие, в разной степени разрушает образующиеся ассоциаты.

В отличие от ДДС, цетилпиридиний модифицирует только НФ, вследствие адсорбции на ее поверхности. При малых содержаниях спирта происходит *гидрофобизация* поверхности НФ, следствием которой является сильная адсорбция реагентов за счет гидрофобных взаимодействий с модифицированным сорбентом (рис. 10 б) Увеличение спиртовой компоненты в ПФ вызывает сольватацию поверхности силикагеля, и, по-видимому, изменяет ориентацию кПАВ на неподвижной фазе (рис. 10 в) Это приводит к росту величин R1 вследствие электростатического отталкивания катионов реагентов от положительно заряженной поверхности сорбента. Порядок хроматографирования реагентов в водно-этанольных системах не меняется в присутствии ПАВ, что, по-видимому, можно объяснить конкурирующей сорбцией спирта на поверхности НФ, препятствующей сорбции ПАВ.

На основании проведенного исследования можно выделить следующие *закономерности* хроматографического поведения основных красителей и особенности ИП ТСХ.

1. Повышение подвижности реагентов с ростом концентрации спирта, ИПР и длины углеводородного радикала ион-парного реагента - ПАВ.
2. Уменьшение подвижности с повышением гидрофобности самих хроматографируемых реагентов.
3. Неизменность порядка элюирования реагентов при образовании ИП
4. 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. Как и в мицеллярной ТСХ сильные электролиты на хроматографическое поведение сорбатов в ИП-ТСХ также не влияют.

Модификация неподвижной фазы растворами ПАВ. Возможности и ограничения подхода

Другим видом модификации НФ в ТСХ явилось предварительное импрегнирование пластин метанольными растворами ПАВ. Этот прием использовался как для пластин с нормальной, так и обращенной фазой. Установлено, что наиболее эффективными модификаторами являются катионные ПАВ, которые вызывают обращение порядка элюирования на полярных НФ. На примере реагентов флуоресцеинового ряда показано, что для статической модификации пластин Силуфол и Плазма-хром целесообразно использовать эти импрегнирующие агенты в соче-

тании с подвижной фазой метанол : вода (4 : 1). В случае динамического модифицирования (мицеллярная и ион-парная ТСХ) одинаково эффективны как катионные, так и анионные ПАВ. 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.

Таким образом, гидрофобные эффекты находят проявление как в колоночной, так и в плоскостной хроматографии в растворах ПАВ, солевые - в ТСХ практически отсутствуют. Одной из возможных причин является «отвлекающий» эффект поверхности силикагеля вследствие наличия двойного электрического слоя.

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ И СОЛЕВЫХ ЭФФЕКТОВ В СИСТЕМАХ R-ПАВ И M-R-ПАВ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ, ТИТРИМЕТРИИ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Рассмотрены следующие аспекты прикладного использования гидрофобных и солевых эффектов в анализе:

- возможность увеличения чувствительности и воспроизводимости фотометрического и титриметрического определения ионов металлов в системах M-R-кПАВ и M-R-нПАВ в присутствии фоновых электролитов;
- аналитические возможности хелатов металлов как реагентов и индикаторов для фотометрического и титриметрического определения ПАВ, соответственно, в присутствии электролитов;
- новые способы определения лекарственных препаратов и консервантов в варианте обращенно-фазовой ион-парной ВЭЖХ в растворах ПАВ и сильных электролитов;
- применение всех вариантов модификации метода тонкослойной хроматографии с применением ПАВ для оценки степени чистоты, разделения органических реагентов, ионов металлов и их хелатов, количественного определения пищевых красителей и витаминов.

Спектрофотометрия. В табл. 12 приведены аналитические характеристики некоторых реакций из 20 исследованных в системах M-XAZ-ПАВ в отсутствие и присутствии сильного электролита. Из сравнения видно, что введение электролита расширяет интервал рН образования хелатов, повышает чувствительность, снижает нижнюю границу определения ионов металлов и расширяет интервал подчинимости закону Бугера-Ламберта-Бера.

Нами впервые показана принципиальная возможность применения и определены аналитические характеристики 26 хелатов металлов как реагентов для прямого безэкстракционного фотометрического определения катионных и неионных ПАВ (табл. 13).

Таблица 12

Сравнение аналитических характеристик фотометрических реакций хромазуrola S с ионами металлов и ПАВ в отсутствие и присутствии хлорида калия

Ион металла	рН		Чувствительность определения (tg α град. гр.)		Линейный диапазон, мг/л	
	-	KCl	-	KCl	-	KCl
Катионные ПАВ						
Cu(II)	6-7	4-8	0.32	2.3	0.2-1.2	0.05-0.60
Al(III)	5-6	4-7	0.42	2.7	2.0-12	0.2-2.4
Неионные ПАВ						
Be(II)	6-7	6-8	1.2	3.3	0.005-0.016	0.0002-0.016
Cu(I)	6-7	6-8	1.1	2.3	0.2-12	0.04-0.80

Таблица 13

Фотометрические характеристики некоторых хелатов металлов как реагентов на ПАВ

Комплекс реагента с ионом металла		рН _{опт}	λ _{макс} , нм	Интервал подчинимости закону Бугера-Ламберта-Бера, мг/л
R	M			
Катионные ПАВ				
ПКФ	Mo(VI)	2	670	0.1-3.6
	W(VI)	1	670	0.1-3.6
	Sn(IV)	2	670	0.1-6.0
ХАЗ	Cu(II)	6-7	610-615	0.05-1.2
	Al(III)	5-6	640-650	0.1-3.0
	Fe(III)	4-5	670-680	0.1-3.0
ДСФФ	Ti(IV)	1-2	610	0.1-5.0
	Bi(III)	3-4	560-570	0.1-3.6
Неионные ПАВ				
ХАЗ	Al(III)	6	630-640	0.05-2.4
	Fe(III)	6	640-650	0.05-2.2

Установлен диапазон подчинимости закону Бугера-Ламберта-Бера и показано, что предел обнаружения ПАВ в водных растворах составляет десятые и сотые мг/л, что позволяет достигнуть уровня ПДК ПАВ без применения предварительного концентрирования (табл. 13). В случае кПАВ разработанные способы соответствуют уровню лучших экстракционно-фотометрических, однако позволяют существенно упростить определение и значительно расширить круг аналитических реагентов на ПАВ. Для нПАВ наблюдается снижение более чем в 100 раз предела обнаружения по сравнению с унифицированным экстракционно-фотометрическим роданокобальтатным способом. Введение сильного электролита дополнительно повышает чувствительность определения ПАВ с хелатными реагентами в 2-3 раза.

Установлено, что хелаты металлов наиболее эффективны для определения кПАВ с длиной углеводородной цепи C14-C17 и могут быть использованы как *групповые* реагенты. Резкое снижение чувствительности

наблюдается при уменьшении длины углеводородного радикала ПАВ (< C_{13}). Это позволяет *раздельно* определять кПАВ с длиной радикала $\geq C_{14}$ на фоне короткоцепочечных. Так, на примере системы ДСФФ - Ti(IV) найдено, что при pH 1 возможно определение ЦП в присутствии 100-кратного избытка нонилпиридиния и 150-кратного избытка гептилпиридиния. Установленные закономерности являются следствием гидрофобных эффектов в системах М-Р-ПАВ.

Эти закономерности использовались при анализе реальных объектов. Так, с применением хелата ДСФФ и **Bi(III)** разработан фотометрический способ определения микроколичеств алкилтриметиламмоний хлорида (АТМА) в сточных водах производства латекса с погрешностью до 3% при содержании АТМА 0.13-0.17 мг/л.

Комплекс ХАЗ с **Fe(III)** применен для определения следовых количеств нПАВ (интервал концентраций 0.013 - 0.020 мг/л) при совместном присутствии с аПАВ в сточных водах различных производств (погрешность определения 6-7 %). Для отделения нПАВ от сопутствующих компонентов разработан экстракционный способ с применением гексана. Двухкратное экстрагирование приводит к полному извлечению нПАВ в органическую фазу и повышает фактор селективности для к- и аПАВ соответственно в 500 и 125 раз, для **Al(III)**, **Cu(II)**, **Sc(III)**, **Be(II)** в 50-70 раз (все компоненты до экстракции мешали в любом соотношении).

Преимуществами разработанных способов перед ранее известными являются более высокая чувствительность, меньшая погрешность, простота и экспрессность определения.

Титриметрия. Оценена возможность применения 19 хелатов металлов как индикаторных систем для прямого титриметрического определения ионов металлов и катионных ПАВ в водных растворах. На примере комплексонометрического определения висмута (**III**) показано, что лучшей является индикаторная система ДСФФ - ЦП. Ее использование приводит к снижению нижней границы определяемых концентраций титриметрическим методом и уменьшению погрешности определения (табл. 14). Присутствие фонового электролита способствует дополнительному увеличению контрастности реакции и более четкому фиксированию точки эквивалентности.

Комплексы **ПКФ с Mo(VI)** и **КО с La(III)** использованы в качестве индикаторов для титриметрического определения ЦТА в технических водах с содержанием ПАВ в интервале 1 - 10 г/л (титрант додецилсульфат натрия, погрешность определения до 3%) (табл. 15).

Высокоэффективная жидкостная хроматография. На основании метода ОФ ИП ВЭЖХ в присутствии сильных электролитов разработаны способы прямого определения *сульфацил-натрия*, *стрептоцида* *растворимого* в лекарственных формах и *бензойной кислоты* в безалкогольных напитках. Определение отличается широким интервалом

Комплексонометрическое определение висмута в сточных водах ($n = 5, P = 0.95$)

Образцы сточных вод	Найдено, г/л			
	Индикатор КО		Индикатор ДСФФ в присут. ЦП и KNO_3	
	$\bar{X} \pm \Delta X$	$\frac{\Delta X}{\bar{X}} \cdot 100\%$	$\bar{X} \pm \Delta X$	$\frac{\Delta X}{\bar{X}} \cdot 100\%$
1	не определяется		1.21 ± 0.03	2.5
2	10.12 ± 0.08	0.8	10.10 ± 0.02	0.2
3	15.10 ± 0.10	0.7	15.13 ± 0.02	0.1
4	21.12 ± 0.11	0.5	21.11 ± 0.02	0.09
5	35.48 ± 0.10	0.3	35.43 ± 0.03	0.08
6	48.15 ± 0.15	0.3	48.17 ± 0.03	0.06

Таблица 15

Титриметрическое определение ЦТА в технических водах ($n = 4, P = 0.95$)

Образцы технических вод	Найдено, г/л								
	Индикаторы								
	ПКФ – Mo(VI)-KCl			КО – La(III)-KCl			Дихлорфлуоресцеин		
	X	S _r	ΔX	X	S _r	ΔX	X	S _r	ΔX
1	9.82	0.002	0.01	9.82	0.002	0.01	9.84	0.007	0.02
2	7.41	0.002	0.01	7.42	0.002	0.01	7.44	0.008	0.02
3	5.34	0.002	0.01	5.35	0.002	0.01	5.36	0.008	0.02
4	1.86	0.004	0.01	1.87	0.002	0.01	Не определяется		
5	1.25	0.002	0.01	1.25	0.003	0.01	Не определяется		
6	0.883	0.002	0.002	0.881	0.002	0.002	Не определяется		

линейности градуировочного графика и меньшей погрешностью, чем у стандартных методов.

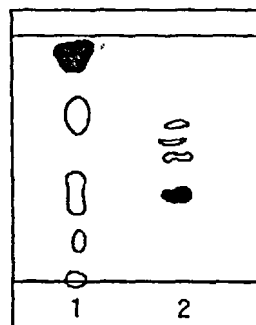
Тонкослойная хроматография. Подвижные фазы на основе ПАВ использованы для оценки степени чистоты коммерческих препаратов галогензамещенных флуоресцеина, фенолкарбоновых кислот, ксиленолового оранжевого (рис. 11).

С помощью предлагаемых МПФ в ряде препаратов реагентов выделено большее число зон примесей с большими значениями ΔR_f между ними. Время разделения уменьшилось примерно в 3-4 раза и составляет 7-10 минут. Повысились безопасные условия труда при контроле чистоты препаратов.

Проведено разделение смесей реагентов ряда флуоресцеина, бензойных кислот, сульфаниламидов, ионов переходных металлов и их хелатов с β-дикетонами, отличающееся большей эффективностью, селективностью и разрешением.

Рис. 11. Хроматограммы КО (изготовитель - завод им. Войкова) на Силуфоле

ПФ: 1 - $1 \cdot 10^{-2}$ М ДДС; 2 - н-бутанол - 25%-ный NH_4OH - изопропанол (5:5:3), (зоны КО окрашены)



Используя метод ТСХ с предварительным импрегнированием сорбента растворами ПАВ, проанализированы синтетические красители, содержащиеся в напитках "Тархун", "Персик", "Манго", а также в красках для пасхальных яиц. Установлено, что в качестве пищевых красителей в них использованы тартразин, индигокармин, азорубин, патентованный голубой V, желтый солнечно-закатный (табл. 16). В сочетании с хроматографическим разделением проведено фотометрическое определение тартразина в безалкогольных напитках, где он являлся основным красящим веществом. Результаты определения приведены в табл. 17. Правильность определения контролировали методом стандартных добавок.

Исследовали водорастворимые витамины основного (B_1 , B_6 , B_{12}) и кислотного (С, РР) характера. Установлено, что полное разделение витаминов группы В в водно-этанольных ПФ осуществляется в присутствии ионов ДДС, витаминов С и РР - в присутствии ионов ЦТА. Разработан способ прямого определения аскорбиновой кислоты в варианте ион-парной ТСХ, который отличается простотой, экспрессностью и точностью (табл. 18).

Таблица 16

Идентификация, ПК в пищевых продуктах* ($n=3$, $P=0.95$)

Объект исследования	ПФ на основе ПАВ	Идентифицируемый краситель	\bar{R}_f **	
			Свидетель	Краситель в объекте
Красители для пасхальных яиц	$5 \cdot 10^{-3}$ М ЦТА	(E102 + E132)	0.35(E102) 0.47(E132)	0.35 0.47
Красители для пасхальных яиц	110^{-3} МТХ-100	(E102 + E132)	0.31(E102) 0.43(E132)	0.31 0.43
"Тархун"	$5 \cdot 10^{-3}$ М ЦТА	(E102 + E131)	0.34(E102) 0.54(E131)	0.34 0.54
"Манго"	$5 \cdot 10^{-3}$ М ЦТА	(E102 + 110)	0.35(E102) 0.28(E110)	0.35 0.28
"Персик"	$5 \cdot 10^{-3}$ М ЦТА	(E102)	0.36(E102)	0.36

* Пластины Плазмахром, импрегнированные ЦТА

** ΔR_f не превышает ± 0.02

Таблица 17

Фотометрическое определение тартразина ($n = 4$, $P = 0.95$)

Безалкоголь- ные напитки	Найдено методами, мг/л			
	градуировочного графика		добавок	
	$\bar{X} \pm \Delta X$	Sr	$\bar{X} \pm \Delta X$	Sr
"Персик"	23 ± 1	0.02	24 ± 1	0.02
"Тархун" (I)	11 ± 1	0.03	11 ± 1	0.03
"Тархун" (II)	13 ± 2	0.03	13 ± 1	0.02
"Тархун" (III)	15 ± 2	0.03	15 ± 1	0.02

Таблица 18

Определение аскорбиновой кислоты ($n = 4$, $P = 0.95$)

Витаминные препараты	Найдено методами, мг/г			
	Тонкослойной хроматографии		Фотометрии	
	$\bar{X} \pm \Delta X$	Sr	$\bar{X} \pm \Delta X$	Sr
"Кальцид"	10 ± 1	0.08	10.4 ± 0.3	0.01
"Дрожжи"	11 ± 2	0.15	11.5 ± 0.5	0.02
"Асвитол"	24 ± 2	0.07	24.7 ± 0.5	0.01
"Пиковит"	10 ± 1	0.09	10.3 ± 0.2	0.01

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа является первым систематическим исследованием и обобщением в области теории и практики совместного действия ПАВ и сильных электролитов на свойства аналитических систем в растворе и на поверхности сорбента, позволяющего совершенствовать аналитические характеристики в спектрофотометрических и хроматографических методах анализа. Проведенные исследования показали, что в основе изменения оптических и хроматографических параметров систем R-ПАВ и M-R-ПАВ в присутствии сильных электролитов лежит дегидратирующее действие солей, которое усиливает гидрофобные взаимодействия при образовании ионных и хелатных ассоциатов в растворе и на поверхности сорбента, солюбилизацию реагентов и хелатов металлов в мицеллах ПАВ. В основе действия электролитов на мицеллы лежит регулирование их формы, размера и величины заряда, места локализации солюбилизированной частицы в мицелле, соотношения между гидрофобными и электростатическими взаимодействиями при солюбилизации субстрата в мицеллы.

Это позволяет выявить дополнительные возможности улучшения свойств органических реагентов и хелатов с ионами металлов в мицеллярных и ионных растворах ПАВ. При этом значительно расширяется

число аналитических систем, для которых достигаются практически предельные спектрофотометрические характеристики как при определении ионов металлов, так и ПАВ. Перспективы развития этого направления связаны:

- с расширением использования многокомпонентных систем М-Р-ПАВ-Х, где Х может быть органический растворитель, еще один ПАВ, дополнительный органический или неорганический лиганд;
- с совместным использованием систем ПАВ - электролит, а также других организованных сред в градиентном и изократическом режимах ВЭЖХ, сверхкритической флюидной, электрокинетической мицеллярной, экстракционной хроматографии;
- с применением этих систем в капиллярном и гель-электрофорезе, люминесцентных, электрохимических и других методах разделения, концентрирования и определения.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены основные закономерности, эффекты и особенности в *системах реагент-электролит, реагент-ПАВ-электролит, аналит-реагент-ПАВ-электролит* в водных растворах и на поверхности твёрдой фазы (сорбента) при совместном действии ионов, мицелл ПАВ и сильных электролитов, позволяющие существенно улучшить и прогнозировать модифицирующее действие ПАВ в спектрофотометрическом анализе, дать теоретическое обоснование различных вариантов применения ПАВ в тонкослойной хроматографии, выявить условия оптимизации разделения ионных сорбатов в ион-парной ВЭЖХ и в результате расширить границы применения ПАВ в спектрофотометрическом анализе и жидкостной хроматографии.

2. Выявлены 4 типа эффектов в системах металл-реагент и металл-реагент-ПАВ в растворах, обусловленные влиянием сильных электролитов или совместным действием ПАВ и электролитов на гидратацию компонентов указанных систем, устойчивость ионных и хелатных ассоциатов с катионными ПАВ, солюбилизацию хелатов в мицеллах неионных ПАВ, состоящие в:

- увеличении числа координируемых ионом металла лигандов органического реагента в присутствии высоких концентраций электролитов;
- расширении плато рН существования аналитических форм R-кПАВ и стабилизации аналитического сигнала в системах М-Р-кПАВ при избыточной концентрации кПАВ;
- подавлении аналитического сигнала в системах М-Р-кПАВ и М-Р-нПАВ электролитами, содержащими ионы ClO_4^- , HPO_4^{2-} , J^- ;
- резком увеличении интенсивности аналитического сигнала в системах М-ХАЗ-мицеллы нПАВ в присутствии фоновых электролитов.

Показано, что варьируя концентрацию и природу электролита можно усиливать или ослаблять модифицирующее действие ПАВ и регулировать синергетические и антагонистические эффекты в системах аналит-реагент-ПАВ-электролит.

3. Выявлены закономерности влияния ПАВ как ион-парных реагентов в присутствии сильных электролитов в ион-парной ОФ ВЭЖХ на удерживание и хроматографическое разделение ионных сорбатов, заключающиеся в:

- линейном увеличении коэффициентов емкости, а также эффективности и селективности разделения ионных сорбатов с увеличением длины углеводородного радикала, концентрации ион-парного реагента и фонового электролита;
- линейной зависимости между коэффициентом распределения в системе *n*-октанол - вода, характеризующим гидрофобность сорбата, и его удерживанием на неподвижной фазе;
- синергетическом эффекте, обусловленном совместным действием ион-парных ПАВ и сильных электролитов;
- присутствию «отвлекающего» эффекта аниона электролита при образовании ионных пар ПАВ-анион электролита или «отвлекающего» эффекта поверхности сорбента.

4. На основании обобщения результатов систематического исследования влияния природы и концентрации мицелл ПАВ на хроматографическое поведение органических реагентов, ионов металлов и их 1,3-дикетонатов выявлены особенности мицеллярной ТСХ и закономерности хроматографического поведения сорбатов. Установлено, что основой метода является распределение органических реагентов и их хелатов в системе вода - мицелла - неподвижная фаза, обуславливающее его следующие особенности, лежащие в основе повышения селективности разделения соединений:

- динамическую модификацию (гидрофобизацию) неподвижной фазы ионами ПАВ, сорбированными из подвижной фазы;
- обращение ряда элюирования веществ на прямой фазе вследствие её динамической модификации;
- образование двойного фронта элюента на хроматограмме: водного, содержащего ионы ПАВ и мицеллярного, содержащего мицеллы колюбилизированные соединения.

Закономерности поведения сорбируемых веществ в ТСХ состоят в:

- линейном возрастании подвижности с увеличением мицеллярной концентрации ПАВ в подвижной фазе;
- зависимости подвижности от гидрофобности соединений, выражающейся в корреляции между коэффициентами распределения в системе *n*-октанол - вода и системе мицелла ПАВ - вода.

5. Установлены особенности хроматографического поведения сорбатов в молекулярных растворах ионных ПАВ, проявляющиеся в:

- модификации только сорбента, если заряды ПАВ и сорбата совпадают;
- ион-парном взаимодействии с сорбатом, если заряды ПАВ и сорбата противоположны.

Показана возможность регулирования селективности разделения в ион-парном варианте при варьировании концентрации спирта в подвижной фазе.

6. Определены основные направления прикладного использования гидрофобных и солевых эффектов в анализе, заключающиеся в:

- увеличении чувствительности и воспроизводимости фотометрического, титриметрического определения ионов металлов в системах М-Р-кПАВ и М-Р-нПАВ в присутствии фоновых электролитов;
- новом подходе к определению катионных и неионных ПАВ в фотометрии и титриметрии, состоящем в использовании хелатных реагентов и индикаторных систем в присутствии электролитов, позволяющем снизить предел обнаружения ПАВ, повысить экспрессность и упростить определение;
- новых способах определения лекарственных препаратов и консервантов в варианте обращенно-фазовой ион-парной ВЭЖХ в растворах ПАВ и сильных электролитов, характеризующихся широким интервалом определяемых концентраций и меньшей погрешностью определения;
- применении подвижных фаз на основе ПАВ в методе тонкослойной хроматографии для оценки степени чистоты, разделения органических реагентов, ионов металлов и их хелатов, количественного определения пищевых красителей и витаминов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Чернова Р.К., Харламова Л.Н., Белоусова В.В., Кулапина Е.Г., Сумина Е.Г. Разнолигандные комплексы некоторых элементов с пирокатехиновым фиолетовым и хлоридом цетилпиридиния // Журн. аналит. химии. - 1978. - Т.33, №10. - С.858-864.
2. Сумина Е.Г., Чернова Р.К. Сравнительная характеристика фотометрических реакций на олово(IV) с органическими реагентами в присутствии третьих компонентов // Журн. аналит. химии. - 1983. - Т.38, №6. - С.1048-1055.
3. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Семененко Э.В. Влияние сильных электролитов на ассоциацию органических аналитических реагентов с катионными ПАВ // Журн. аналит. химии. - 1984. - Т.39, №6. - С. 1029-1033.
4. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В. Новый экспрессный метод раздельного определения неионных и анионных поверхностно-активных веществ в сточных водах // Журн. аналит. химии. - 1985. - Т.40, №5 - С.907-910.
5. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Паршина Е.В., Лопухова С.С. Применение мицеллярных подвижных фаз для разделения производных флуоресцеина методом ТСХ // Журн. аналит. химии. - 1995. - Т.50, №7. - С.747-751.

6. **Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Малова М.И.** Синергизм и антагонизм в системах электролиты - мицеллы неионных поверхностно-активных веществ и их влияние на фотометрические и аналитические характеристики хелатов хромазуrola S // Журн. аналит. химии. - 1997. - Т.52. №7. - С.707-712.

7. **Штыков С.Н., Сумина Е.Г.** Протолитические свойства хромазуrola S в растворах электролитов и мицеллах неионных поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. - 1997. - Т.52, №7. - С.697-702.

8. **Штыков С.Н., Сумина Е.Г.** Аналитические возможности мицеллярных подвижных фаз в ТСХ 1,3 - дикетонатов некоторых металлов // Журн. аналит. химии. - 1998. - Т.53, №5. - С.508-513.

9. **Shtykov S.N., Sumina E.G., Smushkina E.V., Tyurina N.V.** Thin layer chromatography of fluoresceine derivatives on direct and reversed stationary phases with aqueous micellar solutions // J. Planar Chromatogr. - Modern TLC. - 1999. - V.12, №2. - P.129-134.

10. **Shtykov S.N., Sumina E.G., Smushkina E.V., Tyurina N.V.** Dynamic and static modification of stationary phases with surfactants in TLC: A comparative study // J. Planar Chromatogr. - Modern TLC. - 2000. - V.13, №3. - P.182-186.

11. **Shtykov S.N., Sumina E.G., Tyurina N.V.** Micellar mobile phases in TLC separation of some transition metal ions and their 1,3-diketones // J. Planar Chromatogr. - Modern TLC. - 2000. - V.13, №4. - P.264-268.

12. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В.** Гидрофобная ТСХ фенолкарбонных кислот трифенилметанового ряда в мицеллах ПАВ // Изв. Вузов. Химия и хим. технол. - 2001. - Т.44, №4. - С.10-13.

13. **Сумина Е.Г., Смушкина Е.В., Штыков С.Н., Тюрина Н.В.** Применение мицеллярных подвижных фаз для оценки чистоты препаратов ксиленолового оранжевого методом ТСХ // Заводск. лаб. - 2001. - Т.67, №10. - С.13-15.

14. **Сумина Е.Г., Ермолаева Е.В., Тюрина Н.В., Штыков С.Н.** Применение поверхностно - активных веществ для модификации подвижных и неподвижных фаз при определении пищевых красителей методом ТСХ // Заводск. лаб. - 2001. - Т.67, №5. - С.5-8.

15. **Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Тюрина Н.В.** Расчёт коэффициентов межфазного распределения органических реагентов в мицеллярной тонкослойной хроматографии // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т.57, №4. - С.383-387.

16. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Дорофеева С.В.** Ион-парная обращенно-фазовая тонкослойная и высокоэффективная жидкостная хроматография бензойных кислот // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т.57, №3. - С.257-261.

17. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В.** Физико-химические особенности метода мицеллярной тонкослойной хроматографии // Журн. физ. химии. - 2002. - Т.76, №9. - С.1697-1702.

18. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Дорофеева С.В.** Ион-парная жидкостная хроматография азотсодержащих лекарственных веществ в присутствии ПАВ и сильных электролитов // Изв. Вузов. Химия и хим. технол. - 2002. - Т.45, №6. - С.133-136.

19. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В.** Поверхностно-активные вещества в тонкослойной хроматографии // Журн. аналит. химии. - 2003. - Т.58, №8. - С.808-818.

20. **Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Тюрина Н.В.** Мицеллярная тонкослойная хроматография: особенности и аналитические возможности // Журн. Росс. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. - 2003. - Т.47, №1. - С.119-126.

21. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В.** Ион-парная тонкослойная хроматография основных трифенилметановых и ксантеновых реагентов в растворах ПАВ // Сорбцион. и хроматограф. процессы. - 2003. - Т.3, №4. - С.412-417.

22. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Барышева С.В.** Гидрофобные и солевые эффекты в ион-парной жидкостной хроматографии кислотных и основных производных бензола в присутствии поверхностно-активных веществ и сильных электролитов // Сорбцион. и хроматограф. процессы. - 2003. - Т.3, № 5. - С. 586-598.

23. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В.** Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. Учеб.-метод. пособие. (Допущено Советом по химии УМО по класс, универ. образованию). Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. -2002. - 108с.

Статьи в сборниках

24. **Харламова Л.Н., Сумина Е.Г.** Комплексообразование олова (IV) с пирокатахиновым фиолетовым в присутствии цетилпиридиния хлористого // Современные проблемы неорганической химии: Сб. науч. статей. - Л.: изд-во ЛГУ. - 1978. - 4.2. - С.19-24.

25. **Кулапина Е.Г., Сумина Е.Г.** К вопросу об ассоциации некоторых трифенилметановых реагентов // Органические реактивы в анализе: Сб. науч. статей. - Саратов: изд-во СГУ. - 1979. - Вып.3/5. - С.133-141.

26. **Сумина Е.Г.** Полярнографическое изучение ассоциации некоторых триарилметановых реагентов // Химия и биология народному хозяйству: Сб. науч. статей. - Саратов: изд-во СГУ. - 1979. - С.35-37.

27. **Сумина Е.Г., Чернова Р.К.** Определение четвертичных аммониевых оснований при помощи хелатов металлов с полиидентантными реагентами // Некоторые вопросы анализа и очистки сточных вод: Сб. науч. статей. - Саратов: изд-во СГУ. - 1979.-С. 122-125.

28. **Чернова Р.К., Штыков С.Н., Сухова Л.К., Кулапина Е.Г., Коробова Т.Д., Амелин В.Г., Белолипцева Г.М., Сумина Е.Г.** Свойства фотометрических реагентов трифенилметанового класса, модифицированных катионными ПАВ // Органические реактивы в анализе: Сб. науч. статей - Саратов: изд-во СГУ. - 1983. - Вып. 4(6). - С.3-20.

29. **Сумина Е.Г.** Комплексообразование пирокатахинового фиолетового с ионами металлов и цетилпиридинием в присутствии хлорида калия // Сб. тр. молодых учёных МГУ. - М.: изд-во МГУ. - 1984. - 4.2. - С.252-255.

30. **Козлова Л.М., Великанова С.А., Ивакина Е.Г., Сумина Е.Г.** Фотометрические методы определения некоторых неионных ПАВ с помощью хелатов хромазурила S с железом (III) // Применение ПАВ в анализе природных и пром. объектов: Сб. науч. статей. - Саратов: изд-во СГУ. - 1986. - 4.2. - С.24-26.

31. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Паршина Е.В., Дорофеева С.В., Тюрина Н.В.** Поверхностно-активные вещества как модификаторы подвижной и неподвижной фаз в жидкостной хроматографии // Проблемы аналит. химии. Мустафинские чтения: Сб. науч. работ*. - Саратов: изд-во СГУ. - 1999. - С.52-55.

32. **Тюрина Н.В., Смушкина Е.В., Сумина Е.Г., Штыков С.Н.** Разделение флуоресцеина и эритрозина методом ТСХ на пластинах, импрегнированных ПАВ, в статических условиях // Химия: состояние и перспективы науч. исслед. на пороге третьего тысячелетия: Сб. науч. статей. - Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. - 1999. - С.118-119.

33. **Сумина Е.Г., Смушкина Е.В., Штыков С.Н., Тюрина Н.В.** Применение ПАВ для статической и динамической модификации неподвижной фазы в тонкослойной хроматографии // Всерос. симл. по теории и практике хроматогр. и электрофореза, посвящ. 95-летию открытия хроматографии М. С. Цветом: Сб.статей. - Самара: Изд-во "Самарский ун-т". - 1999. - С.170-178.

34. **Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Дорофеева С.В., Каргин И.А.** Оптимизация ион-парной ВЭЖХ бензойных кислот // Проблемы аналит. химии. Черкесовские чтения: Сб. науч. статей. - Саратов: Изд-во «Слово». - 2002. - С.105-107.

35. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Дорофеева С.В., Щербакова В.В.** Ион-парная обращенно-фазовая ВЭЖХ бензойных кислот в присутствии четвертичных аммониевых солей // Органические реагенты в организованных средах: Сб. науч. статей. - Саратов: изд-во СГУ. - 2003. Вып. 7. - С.148-152.

Депонированные рукописи

35 **Сумина Е.Г., Чернова Р.К.** Хелаты металлов как аналитические реагенты для определения катионных поверхностно-активных веществ // Саратов, гос. ун-т. - Саратов, 1983. - 31с. - Деп. в ОНИИТЭХим 13.04.83. № 341хл-Д-83.

37. **Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Паршина Е.В.** Анализ поверхностно-активных веществ. Методы определения неионных ПАВ // Саратов, гос. ун-т. - Саратов, 1990. - 96с. - Деп. в ОНИИТЭХим 12.02.91. №78хп-91.

38. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Дорофеева С.В., Атаян В.З.** Факторы, влияющие на удерживание сорбатов в ион-парной высокоэффективной жидкостной хроматографии. (Обзор литературы 1970-1999 г.г.) // Саратов, гос. ун-т. - Саратов, 2001. - 32 с. - Деп. в ВИНТИ 26.04.01. №1099-В2001.

39. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Дорофеева С.В., Тюрина Н.В.** Анализ пищевых красителей методами жидкостной колоночной и планарной хроматографии. (Обзор литературы 1960-1999) // Саратов, гос. ун-т. - Саратов, 2001. - 35 с. - Деп. в ВИНТИ 26.04.01. №1098-В2001.

40. **Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В.** Применение поверхностно-активных веществ в тонкослойной хроматографии органических и неорганических реагентов (Обзор литературы 1978-2000г.г.) // Саратов, гос. ун-т. - Саратов, 2001. - 46с. - Деп. в ВИНТИ 25.07.01. №1775-В2001.

Патент Российской Федерации

41. **Штыков С.Н., Паршина Е.В., Сумина Е.Г., Барабанова И.В., Малова М.И.** Способ оценки чистоты препарата хромазуrola S (патент) // Пат. РФ № 2038593 Б.И. №18, 1995.

Авторские свидетельства СССР

42. А.С. № 1096575. **Чернова Р.К., Сумина Е.Г.** Способ комплексометрического определения висмута // Б.И. № 21, 1984.

43. А.С. № 1154618. **Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Штыков С.Н., Попова М.Ю., Раздьяконова Г.И., Орехов С.В.** Способ определения цетилтриметиламмония в водных растворах. // Б.И. № 17, 1985.

44. А.С. № 1160303. **Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Штыков С.Н., Попова М.Ю., Раздьяконова Г.И., Орехов С.В.** Способ определения цетилтриметиламмония в водных растворах // Б.И. № 21, 1985.

45. А.С. № 1482391. **Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Штыков С.Н., Раздьяконова Г.И., Орехов С.В.** Способ определения удельной поверхности тонкодисперсных материалов // Б.И. № 17, 1987.

46. А.С. № 1456885. **Чернова Р.К., Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Кузнецова Л.И.** Способ определения бериллия // Б.И. № 5. 1989.

Сумина

Подписано в печать 03.03.2004. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 3. Тираж 120. Заказ 24

Типография Издательства Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.

№ - 6459