



УДК 543.544

Применение CAMAG TLC-MS Interface в двумерной ТСХ: ТСХ – капиллярная ГХ

Чаусов А.В., Хребтова С.С., Борисов Р.С., Березкин В.Г., Заикин В.Г.

Учреждение Академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

Дзидо Т.Н.

Медицинский Университет, Люблин, Польша

Поступила в редакцию 21.09.2011 г.

Аннотация

Совместное последовательное использование нескольких хроматографических методов (например, ТСХ и ГХ) для идентификации компонентов исследуемых смесей несомненно представляет интерес, поскольку повышает ее информативность и надежность. При использовании ТСХ в качестве одного из методов двумерной хроматографии главной проблемой является перенос разделенных зон соединений с пластинки ТСХ в колоночный хроматограф для последующего разделения. Для решения этой проблемы недавно разработанное устройство "CAMAG TLC-MS Interface" (CAMAG) было применено для экстракции зон с пластинки ТСХ при использовании методов как кругового, так и двумерного элюирования при определении качественного состава отдельных хроматографических зон на пластинке ТСХ. В качестве объектов исследования были использованы смеси стероидов и хлорфенолов. Применение CAMAG TLC-MS Interface в n-мерной хроматографии позволило быстро и надежно идентифицировать качественно разделенные соединения (что особенно актуально при анализе неизвестных проб). Впервые, показано, что устройство TLC-MS Interface можно также использовать для различных вариантов круговой (например, угловой и боковой ТСХ), двумерной ТСХ и других вариантов ТСХ.

Ключевые слова: CAMAG TLC-MS Interface, n-мерная хроматография, круговая ТСХ, двумерная ТСХ, идентификация стероидов, разделение хлорфенолов.

The combined consecutive application of several chromatographic methods (for example, TLC and GC) for identification of components of the researched mixtures is, undoubtedly, of interest, since it increases its informativity and reliability. When using TLC as a method of two-dimensional chromatography, the main problem is the transfer of separated zones of compounds with TLC plate to column chromatography for further separation. To solve this problem, recently developed the device "CAMAG TLC-MS Interface" (CAMAG) has been applied for the extraction of the zones from the TLC plate when using the methods of both circular and two-dimensional elution within identifying the qualitative composition of the individual chromatographic zones on the TLC plates. As objects of the investigation the mixtures of steroids and chlorophenols were used. The application of CAMAG TLC-MS Interface in n-dimensional chromatography allowed rapidly and reliably identifying qualitatively separated compounds (what is especially actual when analyzing the unknown samples). For the first time, it is shown that the device CAMAG TLC-MS Interface can be used for the different variants of circular (for example, of corner and lateral TLC), two-dimensional TLC and other variants of TLC.

Keywords: CAMAG TLC-MS Interface, n-dimensional chromatography, circular TLC, two-dimensional TLC, identification of steroids, separation of chlorophenols

Введение

Планарная хроматография (ТСХ) является наиболее простым, достаточно эффективным и высокоэкономичным методом для хроматографического разделения большинства веществ [1]. Одним из недостатков ТСХ по сравнению с ВЭЖХ

является отсутствие удобного универсального прибора и метода, позволяющего даже эпизодически эффективно совместно с ТСХ использовать газовую хроматографию, масс-спектральные и другие аналитические методы.

Следует отметить, что надежность идентификации исследуемых компонентов смеси резко увеличивается, если последовательно использовать для исследования не один, а несколько хроматографических методов (см., например, [2]). Поэтому авторам представлялось целесообразным использовать (при исследовании смесей, не содержащих летучих компонентов) комбинацию методов ТСХ (жидкостная хроматография) и газовой хроматографии. Однако, комбинация вышеуказанных методов практически возможна и целесообразна при условии быстрой экстракции с пластинки ТСХ хроматографических зон, представляющих интерес для исследователя-аналитика. Поэтому для экстракции хроматографических зон с пластинки представляло интерес использовать устройство SAMAG TLC-MS Interface.

Описанный ранее метод удаления микроучастка сорбента с пластины ТСХ и последующей экстракцией разделенных зон является достаточно трудоемким и длительным [3-5]. Поэтому были предложены другие подходы для решения этой задачи (см., например [3-11]). Оригинальное устройство для прямого извлечения разделенных соединений с пластин ТСХ на алюминиевой подложке было разработано Люфтмэном [12]. При помощи данного устройства зона вещества может быть извлечена непосредственно с подложки пластинки ТСХ и введена в масс-спектрометр (или другой аналитический прибор), причем экстрактор может быть использован с любым жидкостным детектором. В данной работе для этой цели был использован промышленно-выпускаемый экстрактор SAMAG TLC-MS Interface (фирма SAMAG, Швейцария), принцип работы которого аналогичен описанному выше.

В аналитической практике используется, в основном, линейный вариант ТСХ, хотя, для решения некоторых задач целесообразно использовать более эффективные методы круговой и двумерной ТСХ [13, 14], которые характеризуются более высокой эффективностью разделения и разрешающей способностью.

Таким образом, основная цель данной работы состояла в расширении области применения экстрактора TLC-MS Interface в комбинации ТСХ с газовой капиллярной хроматографией.

Эксперимент

Хроматографическое разделение проводили на пластинках Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck, Германия) размером 10x10 см на стеклянной подложке. Пластинки ТСХ перед проведением экспериментов промывали метанолом, высушивали, а затем активировали при температуре 120⁰ в течение 20 минут. В качестве подвижных фаз применяли смесь гексан-этилацетат (3:1) (чда), бензол (чда). В качестве анализируемой смеси использовали смесь стероидов: дигоксигенин, дегидроандростерон, 5-прегнен-3 β -ол-20-он, эстрон, 5 α -хлостан-7-ен-3 β -ол, 5 β -хлостан-3 α -ол (в равном соотношении), и смесь хлорфенолов: 4-хлоро-2-метилфенол, 2,4,5-трихлорфенол, 3,5-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол (в равном соотношении), разделение которых является важной аналитической задачей [15]. Величина пробы составляла 0,6 мкл. Для аналитической обработки полученных хроматограмм использовали видеоденситометр "Сорбфил" (ИМИД, Россия) с УФ-облучением ($\lambda=254/365$ нм) и соответствующее программное обеспечение.

Метод круговой ТСХ

Для проведения круговой ТСХ нами было использовано устройство с горизонтально расположенной пластинкой, подробно описанное ранее [16]. Схема устройства для осуществления круговой ТСХ представлена на рис. 1.

При проведении данного исследования для разделения были использованы два новых варианта круговой хроматографии [16], идея использования которых показана на рис. 2. Для реализации этих нетрадиционных вариантов круговой ТСХ, точку питания пластинки подвижной фазой размещали в углу пластинки (угловой вариант ТСХ), и посередине одной из сторон пластинки (боковой вариант ТСХ) (см. рис. 2). Новые нетрадиционные варианты круговой ТСХ отличаются тем, что позволяют на пластинке ТСХ размером 10x10 см осуществить разделение с большей общей эффективностью (по сравнению с традиционным методом).

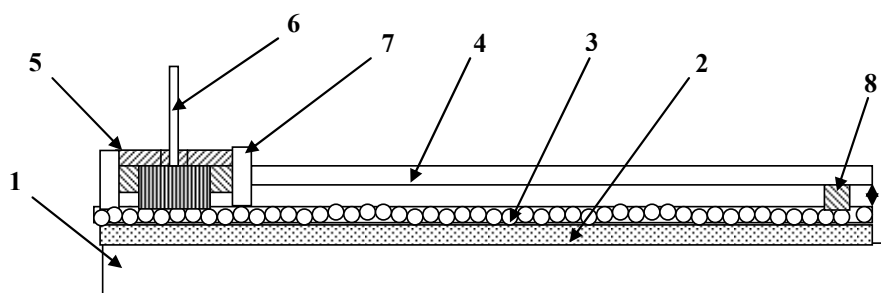


Рис. 1. Схема используемого устройства для реализации новых вариантов круговой ТСХ: 1 – основание, 2 – подложка пластинки ТСХ, 3 – сорбционный слой пластинки ТСХ, 4 – защитное стекло, 5 – круглый питатель, 6 – капилляр для подачи подвижной фазы; 7 – стеклянное кольцо; 8 – опора для защитного стекла

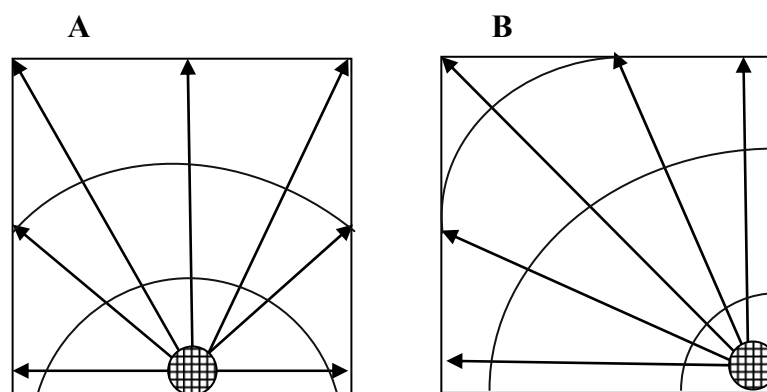


Рис. 2. Нетрадиционные варианты круговой ТСХ, использованные в данной работе (заштрихованное пространство – расположение точки подачи подвижной фазы на пластинку ТСХ): А – "угловая" ТСХ, В – "боковая" ТСХ

В работах [13,17,18] описаны близкие варианты угловой хроматографии (треугольная ТСХ), в которых угол, на который подается подвижная фаза, составляет $\sim 30^\circ$. Однако, в предложенном нами варианте был использован угол 90° , причем "питатель" (источник подвижной фазы) был размещен в этом углу. Отметим, что стандартная пластинка ТСХ при этом не подвергается какому-либо изменению (например, разрезанию). Положительные особенности нетрадиционных вариантов круговой ТСХ: 1) увеличивается расстояние для разделения (путь разделения - диагональ квадрата), 2) одновременно реализуют круговой (например, разделение по диагонали квадратной пластинки) и линейный (например, разделение вдоль стороны квадрата) варианты ТСХ. Аналогов "бокового" варианта круговой хроматографии нам не известно.

Необходимо отметить и некоторые ограничения предложенного нами варианта угловой круговой ТСХ. Во-первых, сокращается число одновременно анализируемых образцов на пластинке, во-вторых, при анализе образцов неизвестного состава необходим перерасчет значений R_f и, в-третьих, методы количественного анализа круговых хроматограмм разработаны менее детально, чем для линейного варианта. Однако для препаративного разделения круговой метод является, несомненно, перспективным.

Традиционный линейный вариант элюирования осуществляли в стандартной камере для проведения восходящей ТСХ. При реализации традиционной круговой ТСХ подвижную фазу подавали в центр пластинки.

Метод двумерной ТСХ

Разделение стероидов проводили также методом двумерной ТСХ на пластинках Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) и ПТСХ-П-В-УФ (ИМИД, Россия) в традиционных камерах для восходящей ТСХ. Схема проведения эксперимента представлена на рис. 3. Пластинку ТСХ проявляли в первом направлении с использованием в качестве подвижной фазы смесь н-гексан-этилацетат (3:1), затем пластинку высушивали потоком воздуха. Далее пластинку ТСХ поворачивали по часовой стрелке на 90° и проявляли во втором направлении смесью хлороформ-этилацетат (3:1). После проявления пластинку снова высушивали потоком воздуха.

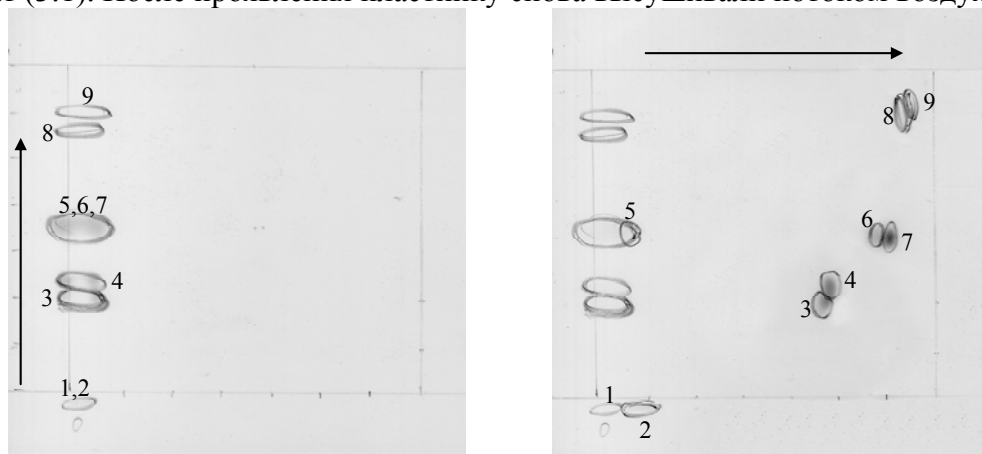


Рис. 3. Схема проведения двумерной ТСХ (стрелками показано направление движения подвижной фазы). Реальные хроматограммы разделения смеси стероидов двумерной ТСХ. (пластинки ПТСХ-П-В-УФ (ИМИД), подвижная фаза в первом направлении н-гексан – этилацетат (3:1), подвижная фаза во втором направлении хлороформ-этилацетат (3:1), 1 – хенодиоксихолева кислота, 2 – дигоксигенин, 3 – дегидроандростерон, 4- транс-андростерон, 5 – эстрон, 6 – андростерон, 7 - 5-прегнен-3b-ол-20-он, 8 – 5a-холест-7 ен-3b-ол, 9 – 5b-хлостестан-3a-ол

Постхроматографическое определение зон соединений

В качестве реагента для образования окрашенных зон стероидов применяли йод, причем продолжительность воздействия паров йода на стероиды составляла ~1 мин при комнатной температуре. Важно отметить, что по данным исследования Брауна и Тернера [19] реакция происходит достаточно медленно: только 10% йодсодержащего стероида образуется через 20 мин. Поэтому уменьшением количества анализируемого соединения (за счет реакции с парами йода) можно пренебречь. После проявления парами йода зоны разделенных соединений (стероидов), которые имели более темное окрашивание по сравнению с фоном пластинки ТСХ, обводили карандашом. При разделении хлорфенолов разделенные зоны детектировали при облучении УФ-светом ($\lambda=254$ нм), и также обводили. Затем

обозначенные на хроматограммах зоны соединений последовательно экстрагировали с помощью прибора CAMAG TLC-MS Interface. В качестве экстрагента использовали метанол. В результате экстракции получали 1 мл экстракта, который анализировали с помощью масс-спектрометра. Схема CAMAG TLC-MS Interface приведена на рис. 4.

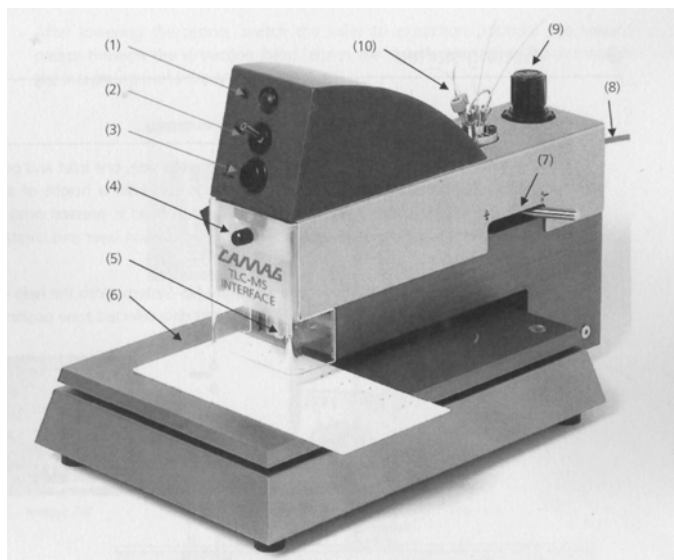


Рис. 4. Схема устройства CAMAG TLC-MS Interface.

1 – управление лазерным прицелом, 2 – кнопка управления поршнем, 3 – кнопка очистки, 4 – винт крепления защитной крышки, 5 – поршень для экстракции, 6 – столик, 7 – переключатель режима работы экстракция-холостой ход, 8 – вход повышенного давления, 9 – регулятор давления, 10 – 6-портовый вентиль для соединения капилляров ТСХ-МС

При проведении экспериментов для получения характеристик движения фронта подвижной фазы измеряли время достижения фронтом подвижной фазы каждого сантиметра на пластинке ТСХ, рассчитывали следующие величины: R_f – подвижность, H – высота эквивалентная теоретической тарелки, R_s – степень разделения. Расстояние от линии старта до линии финиша составляло 8 см для всех используемых вариантов ТСХ.

Расчет разрешения R_s проводили по уравнению [20-23]:

$$R_s = \frac{2 \cdot (l_2 - l_1)}{(w_2 + w_1)},$$

где l – расстояние от линии старта до центра зоны, w – ширина зоны.

Величины l и w определялись из хроматограммы, путем измерения соответствующих расстояний с помощью линейки и измерительной лупы с точностью до 0,1 мм.

После получения характеристик разделения проводили расчет относительных ошибок анализа. В результате проведенные расчеты показали, что относительная ошибка определения характеристик не превышала 5-6%.

Газо-хроматографическую/масс-спектрометрическую (ГХ/МС) идентификацию исследованных соединений проводили на ГХ/МС системе Thermo Focus DSQ II. При анализе использовали газо-хроматографическую колонку Supelco SLB-5ms (длина 15м, внутренний диаметр 0.25 мм, фаза полидиметилсилоксан (с 5% фенильных групп, толщина слоя 0.25 мкм). Режим работы газового хроматографа: деление потока 1/50, изотерма при 30°C в течении 1 мин, затем программирование

температуры до 290°C со скоростью 15°C/мин, газ-носитель-гелий. Измерение масс-спектров анализируемых соединений проводили при энергии ионизации 70 eV, температура источника 200°C. Соединения идентифицировали путем сравнения их масс-спектров и времен удерживания с масс-спектрами и временами удерживания стандартов, а так же путем сравнения экспериментально полученных масс-спектров с масс-спектрами представленными в базе данных NIST'08. Сравнение масс-спектров осуществляли расчетом коэффициентов прямой и обратной схожимости масс-спектров, которые во всех случаях были не ниже 90%.

Обсуждение результатов

Разделение стероидов

Круговые варианты ТСХ

При разделении смеси, состоящей из 6 стероидов, использовали в качестве подвижной фазы смесь гексан-этилацетат (3:1), разделенные вещества проявляли парами йода. Полученные в процессе разделения данные для новых вариантов круговой ТСХ сравнивали с данными для традиционных линейной восходящей и круговой ТСХ. Продолжительность анализа для различных вариантов проявления различна, так традиционный линейный вариант элюирования имеет наименьшую продолжительность эксперимента (25 мин), а традиционный круговой – наибольшую (52 мин). Угловой (43 мин) и боковой (47 мин) варианты ТСХ по продолжительности эксперимента занимают промежуточное положение между линейной и круговой ТСХ, а именно продолжительность анализа для угловой и боковой ТСХ больше, чем продолжительность анализа при линейном элюировании на 72% и 88% соответственно, но меньше, чем для традиционной круговой ТСХ на 21% и 11% соответственно. Динамика движения фронта подвижной фазы по пластинке в нетрадиционных вариантах круговой ТСХ описывается уравнением $Z_f^2=kt+b$ [13, 14] (где Z_f – расстояние, пройденное фронтом подвижной фазы, t – продолжительность эксперимента, k – коэффициент угла наклона прямой, b – постоянная).

Одной из важнейших характеристик разделения в ТСХ является эффективность хроматографического процесса. Результаты по эффективности разделения, полученные при использовании нетрадиционных вариантов круговой ТСХ, представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что величины подвижности для всех исследуемых стероидов больше (по сравнению с линейным вариантом) в случае круговых вариантов ТСХ по всем соединениям, что главным образом обусловлено наличием градиента скорости подвижной фазы. Степень разделения (R_s) также выше для всех соединений в случае круговых вариантов элюирования, что свидетельствует о лучшем разделении анализируемых соединений (при расчете использованы характеристики двух последовательных соседних зон). Следует отметить, что при расчете средних значений R_s величины для дигоксигенина не использовали, т.к. данное вещество характеризуется малой подвижностью в выбранных условиях.

Таблица 1. Сравнение эффективности разделения (R_f – подвижность; R_s – степень разделения) новых вариантов круговой ТСХ с традиционными методами при разделении стероидов

Соединение	Характеристики эффективности разделения							
	Линейная ТСХ		Традиционная круговая ТСХ		Угловая ТСХ		Боковая ТСХ	
	R_f	R_s	R_f	R_s	R_f	R_s	R_f	R_s
Дигоксигенин	0.02	14.7	0.04	18.7	0.05	22.7	0.03	19.8
Дегидро-андростерон	0.32	1.7	0.42	1.9	0.47	3.6	0.38	3.1
5-прегнен-3 β -ол-20 он	0.36	2.6	0.46	5.1	0.54	4.7	0.44	5.7
эстрон	0.45	3.0	0.59	2.2	0.63	2.5	0.57	3.9
5 α -хлolest-7-ен-3 β -ол	0.57	2.9	0.65	4.3	0.70	6.1	0.67	4.1
5 β -хлolestан-3 α -ол	0.65	-	0.76	-	0.86	-	0.78	-
Среднее значение	-	2.6	-	3.4	-	4.2	-	4.2

Двумерная ТСХ

При разделении стероидов методом двумерной тонкослойной хроматографии были получены результаты, которые представлены ниже. Продолжительность экспериментов и характеристики эффективности разделения представлены в табл. 2. Реальная хроматограмма разделения смеси стероидов представлена на рис. 3. Идентификацию компонентов проводили сопоставляя значения подвижности пятен в смеси с подвижностями зон индивидуальных компонентов, разделяемых в тех же условиях, а также проводя масс-спектрометрический анализ.

Как показывают представленные в табл. 2 данные, проявление стероидов в первом направлении не обеспечивает полного их разделения. После первого проявления только 4 из девяти анализируемых соединений можно идентифицировать, а остальные, а именно: хенодеоксихолиевая кислота, дигоксигенин имеют близкие значения подвижности ($R_f=0.03$, как на пластинках Silica gel 60 F₂₅₄, так и на ПТСХ-П-В-УФ), а также эстрон, прегненолон и андростерон также имеют одинаковые значения подвижности ($R_f=0.46$ на пластинках Silica gel 60 F₂₅₄, $R_f=0.65$ на пластинках ПТСХ-П-В-УФ), что затрудняет их идентификацию. При втором проявлении вышеупомянутые стероиды проявляют различные хроматографические характеристики. Таким образом, двумерная ТСХ обеспечивает полное разделение всех исследуемых стероидов на одной пластинке ТСХ с достаточно высокой эффективностью.

Разделенные вещества с пластинок ТСХ экстрагировали с помощью прибора SAMAG TLC-MS Interface, а далее проводили масс-спектрометрический анализ для всех разделенных веществ при использовании различных вариантов элюирования. Из 9 стероидов, разделенных методом двумерной ТСХ, 7 были идентифицированы масс-спектрометрически. К сожалению, следов двух веществ, а именно хенодеоксихолевои кислоты и дигоксигенина, зоны которых обнаружены на пластинке методом ТСХ, методом масс-спектрометрии не были обнаружены. Из 6 стероидов, разделенных методами круговой ТСХ и линейной ТСХ обнаружены все шесть стероидов.

Таблица 2. Хроматографические характеристики при использовании двумерной ТСХ для разделения стероидов (R_f – подвижность, H – высота эквивалентная теоретической тарелке, мкм).

Стадии проявления	Разделяемые соединения	Эффективность разделения			
		Silica gel 60 F ₂₅₄		ПТСХ-П-В-УФ	
		R_f	H	R_f	H
Первое проявление	дегидроандростерон	0.27	15	0,42	8
	транс-андростерон	0.34	12	0,48	18
	5а-хлolest-7-ен-3b-ол	0.68	14	0,78	10
	5b -хлolestан-3а-ол	0.96	13	0,91	8
Продолжительность проявления t, мин		22,9		25.4	
Второе проявление	хенодеоксихолевая кислота	0.01	67	0,02	375
	дигоксигенин	0.03	78	0,09	37
	дегидроандростерон	0.18	13	0,42	16
	транс-андростерон	0.21	11	0,47	16
	эстрон	0.59	6	0,59	7
	андростерон	0.65	6	0,65	6
	5-прегнен-3b-ол-20 он	0.72	6	0,72	6
	5а-хлolest-7-ен-3b-ол	0.53	8	0,53	6
5b -хлolestан-3а-ол	0.71	7	0,71	4	
Продолжительность проявления t, мин		26,9		29.1	

На рис. 5 и 6 приведены масс-спектры некоторых стероидов. Таким образом, применение экстрактора в соединении с масс-спектрометром позволило с большой надежностью и быстрой подтвердить наличие вещества в зоне на пластинке ТСХ, или идентифицировать наличие неизвестного вещества.

Разделение хлорфенолов

Круговые варианты ТСХ

Необходимо отметить, что при разделении хлорфенолов наблюдаются те же закономерности, что и при разделении стероидов. Продолжительность анализа для угловой (41 мин) и боковой ТСХ (44 мин) больше, чем продолжительность анализа при линейном элюировании (28 мин) на 46% и 57% соответственно, но меньше, чем для традиционной круговой ТСХ (70 мин) на 71% и 59% соответственно.

Результаты эффективности разделения, полученные при использовании нетрадиционных вариантов круговой ТСХ, представлены в табл. 3. Из табл. 3 следует, что величины подвижности для всех исследуемых галоген-замещенных фенолов больше в случае круговых вариантов ТСХ (по сравнению с линейным вариантом), что главным образом обусловлено наличием градиента скорости подвижной фазы. Степень разделения также выше для всех соединений в случае круговых вариантов элюирования, что говорит о лучшем разделении анализируемых соединений.

15_06_2009_23 #1094 RT: 19.75 AV: 1 SB: 1 19.55 NL: 4.04E6
T: + c Full ms [10.00-750.00]

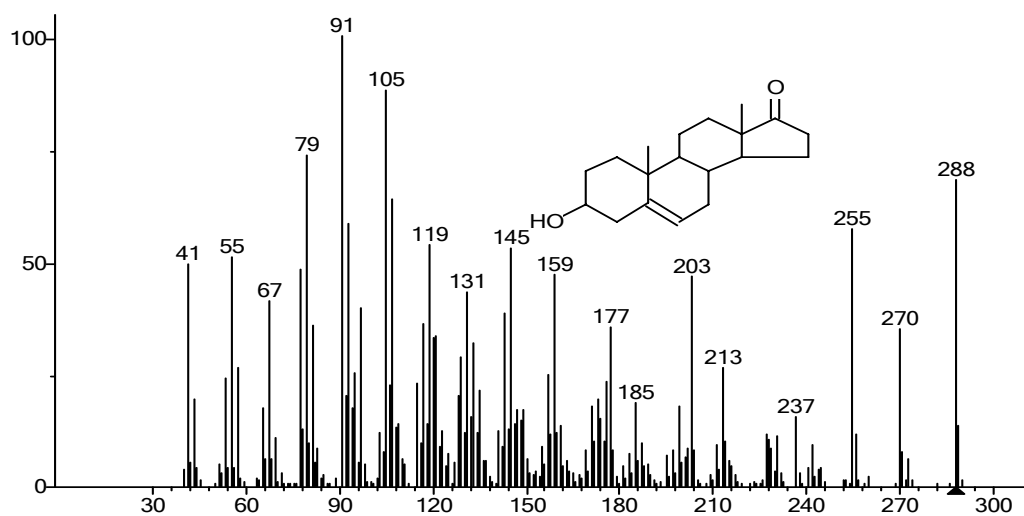
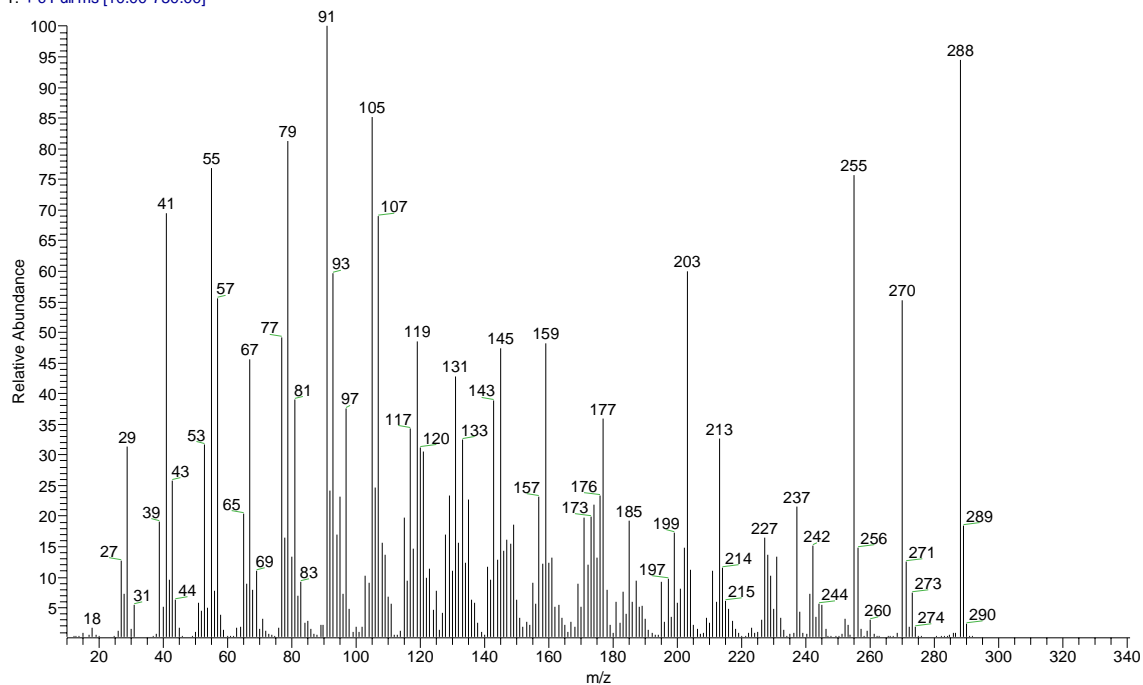


Рис. 5. Масс-спектры дегидроандростерона
(А – масс-спектр экстрагированного образца, Б - стандартный масс-спектр).

15_06_2009_21 #1380 RT: 24.27 AV: 1 SB: 1 24.19 NL: 2.33E6
T: + c Full ms [10.00-750.00]

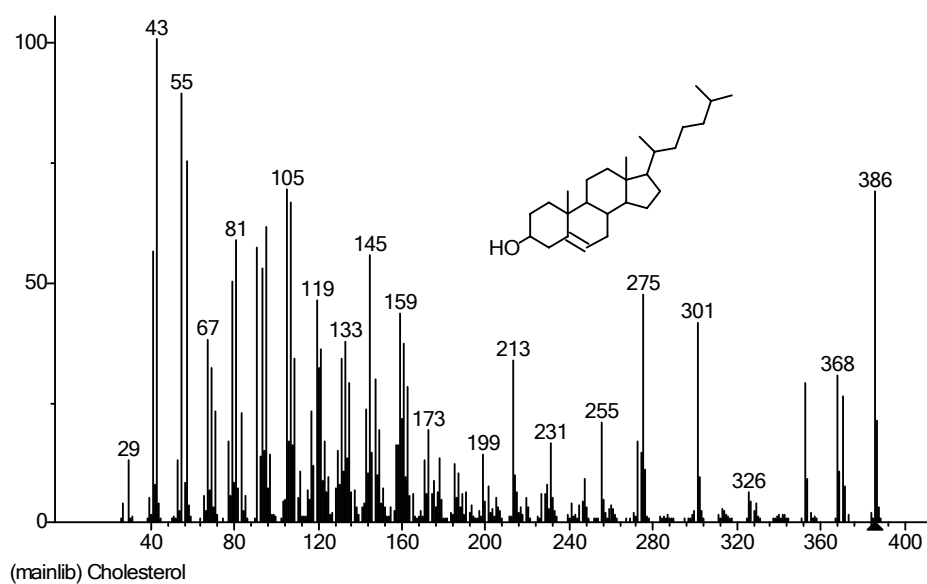
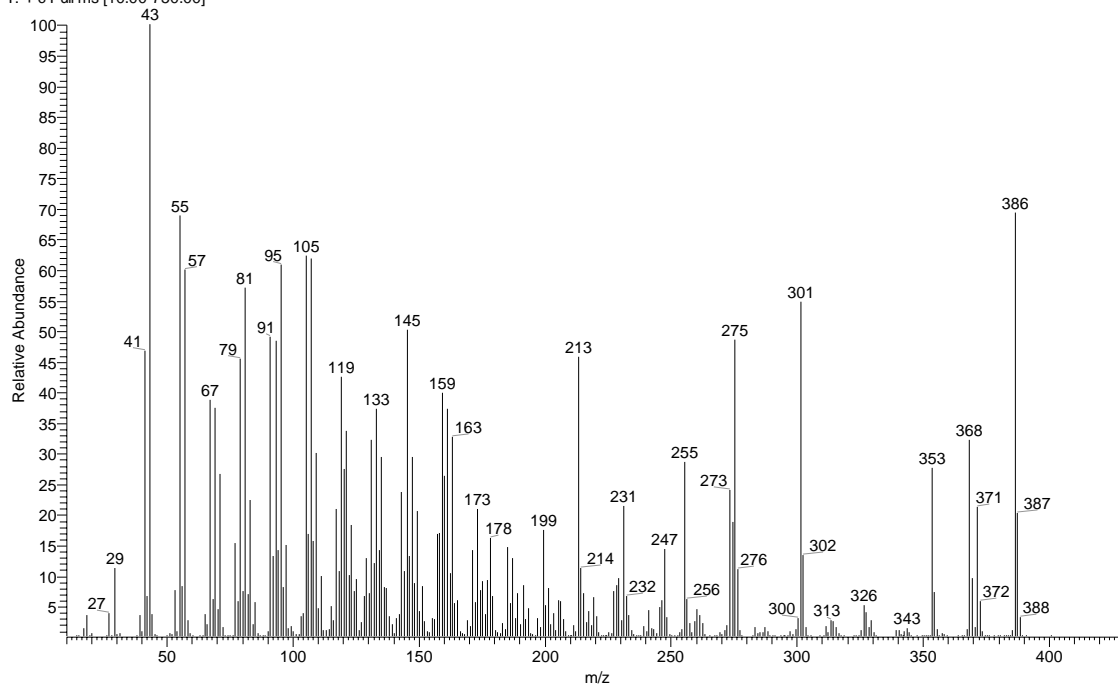


Рис. 6. Масс-спектры 5 α -хлolest-7-ен-3 β -ола
(А – масс-спектр экстрагированного образца, Б - стандартный масс-спектр).

Масс-спектрометрический анализ проводили для всех разделенных веществ при использовании как линейной, так и круговых вариантов ТСХ. По данным масс-спектрометрического анализа из 4 хлорфенолов, разделенных методом круговой ТСХ и линейной ТСХ обнаружены все четыре компонента.

Таким образом, использование экстрактора TLC-MS Interface совместно с масс-спектрометрией дает положительные результаты при использовании не только линейного варианта ТСХ.

Таблица 3. Сравнение эффективности разделения (R_f – подвижность; R_s – степень разделения) новых вариантов круговой ТСХ с традиционными методами при разделении хлорфенолов

Соединение	Характеристики эффективности разделения							
	Линейная ТСХ		Традиционная круговая ТСХ		Угловая ТСХ		Боковая ТСХ	
	R_f	R_s	R_f	R_s	R_f	R_s	R_f	R_s
4-хлоро-2-метилфенол	0.32	1.2	0.45	1.3	0.47	1.6	0.45	1.4
2,4,5-трихлорфенол	0.39	1.6	0.50	2.1	0.51	2.2	0.50	2.0
3,5-дихлорфенол	0.45	2.6	0.57	3.2	0.59	3.5	0.55	3.2
2,4,6-трихлорфенол	0.59	-	0.70	-	0.65	-	0.66	-
Среднее значение	-	1.8	-	2.2	-	2.4	-	2.2

Заключение

В данной работе впервые предложено совместное использование недавно разработанного фирмой SAMAG экстрактора TLC-MS Interface в двумерной хроматографии (ТСХ-капиллярная ГХ) с масс-спектрометрическим детектированием. Предложенное новое решение позволяет быстро получать ценную и надежную информацию о качественном составе анализируемой пробы, следовательно, ускорить процесс идентификации анализируемых соединений. Отметим что, проведенное исследование позволяет рекомендовать более широкое использование SAMAG TLC-MS Interface в аналитической практике.

Список литературы

1. Красиков В.Д. Современная планарная хроматография // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 8. С. 792-807.
2. Mondello L., Lewis A.C., Bartle K.D. (Eds.) Multidimensional Chromatography. Chichester, John Wiley. 2002.
3. Alpmann A., Morlock G. Improved online coupling of planar chromatography with electrospray mass spectrometry: extraction of zones from glass plates // Analyt. Bioanalyt. Chem. 2006. V. 386. P. 1543-1551.
4. Luftmann H., Aranda M., Morlock G. Automated interface for hyphenation of planar chromatography with mass spectrometry // Rapid Communications in Mass Spectrom. 2007. V. 21. P. 3772-3776.
5. Aranda M., Morlock G. New method for caffeine quantification by planar chromatography coupled with electrospray ionization mass spectrometry using stable isotope dilution analysis // Rapid Communications in Mass Spectrom. 2007. V. 21. P. 1297-1303.
6. Gusev A. Interfacing matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry with column and planar separations // Fres. J. Analyt. Chem. 2000. V. 366. P. 691-700.
7. Salo P.K., Salomies H., Harju K., Ketola R.A., Kotiaho T., Yli-Kauhala J.,

Kostiainen R. Analysis of Small Molecules by Ultra Thin-Layer Chromatography-Atmospheric Pressure Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2005. V. 16. P. 906–915.

8. Oriňák, A., Arlinghaus H.F., Vering G., Justinová M., Oriňáková R., Turčániová L., Halama M. New interfaces for coupling TLC with TOF SIMS // *J. Planar Chromatogr.* 2003. V. 16. P. 23-27.

9. Hisao O., Yoshitomo I., Junko H., Kenichi H., Katsuyoshi M., Makoto S., Ruriko H., Masakazu H., Hiroyuki N. Identification of residual tetracyclines in honey by TLC/FABMS // *J. Food Hygien. Soc. Japan.* 1993. V. 34. P. 517–523.

10. Van Berkel G.J., Ford M.J., Deibel M.A. Thin-layer chromatography and mass spectrometry coupled using desorption electrospray ionization // *Analyt. Chem.* 2005. V. 77. P. 1207–1215.

11. Kertesz V., Ford M.J., Van Berkel G.J. Automation of a Surface Sampling Probe/Electrospray Mass Spectrometry System // *Analyt. Chem.* 2005. V. 77. P. 7183–7189.

12. Luftmann H. A simple device for the extraction of TLC spots: direct coupling with an electrospray mass spectrometer // *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* 2004. V. 378. P. 964–968.

13. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. М.: Научный совет РАН по хроматографии. 1999.

14. Златкис А., Кайзер Р. Высокоэффективная тонкослойная хроматография. М.: Мир. 1979.

15. Шаршунова М., Шварц В., Михалец Ч. Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии. М.: Мир. 1980.

16. Березкин В.Г., Чаусов А.В. Новые варианты круговой тонкослойной хроматографии // *Доклады АН.* 2009. Т. 424. № 2. С. 205-209.

17. Issaq H.J. Triangular Thin-Layer Chromatography // *J. Liquid Chromatogr.* 1980. V. 3. №6. P. 789-796.

18. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. М.: Мир. 1981.

19. Brown W., Turner A.B. Iodine as a location reagent in thin-layer chromatography iodination of phenols // *J. Chromatogr.* 1967. V. 26. P. 518-519.

20. Ettre L.S. Nomenclature for Chromatography // *Pure Appl. Chem.* 1993. V. 65. № 4. P. 819-872.

21. Poole C.F., Poole S.K. Resolution and separation capacity in planar chromatography // *J. Planar Chromatogr.* 1989. V. 2. P. 165-168.

22. Reich E., Schibli A. High-Performance Thin-Layer Chromatography for the Analysis of Medicinal Plants. Stuttgart, Thieme. 2006.

23. Waksmundzka-Hajnos M., Kowalska T., Sherma J. Thin-layer chromatography in phytochemistry. New York, Taylor&Francis Group. 2008.

Березкин Виктор Григорьевич – профессор, д.х.н., г.н.с. Учреждения Академии наук Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, тел. (495) 955-42-20

Чаусов Алексей Викторович – аспирант, м.н.с. Учреждения Академии наук Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

Berezkin Victor G. – Professor, doctor of science, chief researcher in Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow, e-mail: berezkin@ips.ac.ru

Chausov Aleksey V. – graduate student, junior researcher in Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow

Хребтова Светлана Сергеевна – аспирант, м.н.с. Учреждения Академии наук Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

Борисов Роман Сергеевич – к.х.н., вед.н.с. Учреждения Академии наук Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

Заикин Владимир Георгиевич – профессор, д.х.н., зав. лаб. Учреждения Академии наук Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

Дзидо Тадеус – профессор, д.х.н., зав. лаб. Кафедра физической химии, Химический факультет, Медицинский Университет, Люблин, Польша

Khrebtova Svetlana V. – graduate student, junior researcher in Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow

Borisov Roman S. – Ph.D., senior research fellow in Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow

Zaikin Vladimir G. – Professor, doctor of science, head of laboratory in Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow

Dzido Tadeousz H. – Professor, doctor of science, head of laboratory in Department of Physical Chemistry, Chair of Chemistry, Medical University of Lublin, Poland