



УДК 543.544.943.3

## Организованные наносистемы в тонкослойной хроматографии

Сумина Е.Г.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

Поступила в редакцию 28.11.2009

### Аннотация

Исследованы организованные наносистемы на основе поверхностно-активных веществ и циклодекстринов как модификаторов подвижных и неподвижных фаз в тонкослойной хроматографии. Выявлены основные закономерности и особенности поведения сорбатов. Показаны возможности применения в анализе.

**Ключевые слова:** Тонкослойная хроматография, наносистемы, поверхностно-активные вещества, циклодекстрины, органические реагенты

Organized nanosystems on the base of surfactants and cyclodextrins for modification of mobile and stationary phases in thin-layer chromatography have been studied. General regularities and peculiarities of the sorbates behaviour have been revealed. The results of application of organized nanosystems in thin-layer chromatography have been considered.

**Key words:** Thin-layer chromatography, nanosystems, surfactants, cyclodextrins

### Введение

Организованные наносистемы на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и молекул-рецепторов (циклодекстринов, каликсаренов, циклофанов и др.) используют в аналитической химии более 30 лет. Разнообразное и широкое их практическое применение в различных вариантах спектроскопических, электрохимических, электромиграционных и других методах анализа, возможность модификации протолитических, таутомерных, комплексообразующих свойств органических реагентов, сорбционных свойств поверхности 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 [1-6]. Анализ литературных данных показал, что около 60 % известных работ по применению организованных систем в анализе относится к спектроскопическим методам, более 30 % - к хроматографии и капиллярному электрофорезу (рис. 1).

Применение организованных систем в хроматографии связано с необходимостью решения, по крайней мере, трех ключевых проблем: одновременного хроматографического разделения гидрофильных и гидрофобных

соединений, разделения энантиомеров, радикального изменения в динамическом режиме свойств твердой поверхности.

Эти проблемы не могли быть решены с применением водно-органических элюентов и явились основными предпосылками применения ПАВ и циклодекстринов (ЦД) в качестве модификаторов подвижных и неподвижных фаз в высокоэффективной жидкостной, тонкослойной, ионной, гель, сверхкритической флюидной, экстракционной, капиллярной газовой, мицеллярной электрокинетической хроматографии (рис. 2).

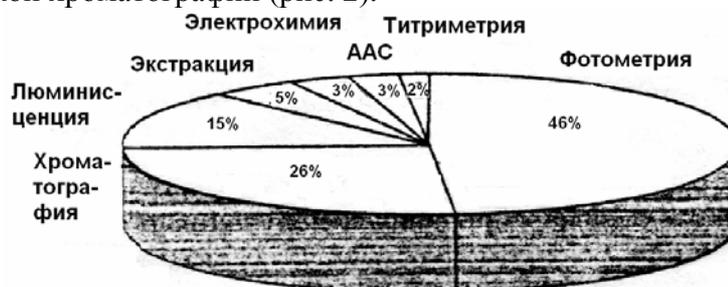


Рис. 1. Распределение числа публикаций, посвященных применению организованных систем в анализе



Рис. 2. Области применения организованных наносистем в хроматографии.

Настоящая работа является обобщением результатов исследований, выполненных на кафедре аналитической химии и химической экологии СГУ и посвященных применению ПАВ и ЦД для модификации подвижных (ПФ) и неподвижных (НФ) фаз в тонкослойной хроматографии (ТСХ) органических реагентов, ионов и хелатов металлов, пищевых красителей, лекарственных веществ и других соединений.

## Эксперимент

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

В ТСХ применяли пластины с полярной (Сорбфил, Силуфол), слабополярной (Полиамид) и неполярной (Плазмахром) фазами.

Для приготовления ПФ и модификации НФ использовали ряды ПАВ трех типов: катионные (кПАВ) (рядов алкилпиридиния ( $C_7-C_{18}$ ), алкиламмония ( $C_1-C_{16}$ ), алкилимидазолина ( $C_{11}-C_{17}$ )), анионные (аПАВ) (алкилсульфаты ( $C_{10}-C_{16}$ ), алкилсульфонаты ( $C_6-C_{12}$ )) и неионные (нПАВ) (ОС-20, ОП-10, Тритон Х-100, Твин-80), а также циклодекстрины:  $\alpha$ -циклодекстрин ( $\alpha$ -ЦД),  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД), 2-гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрин (2-ГП- $\beta$ -ЦД),  $\gamma$ -циклодекстрин ( $\gamma$ -ЦД), гидроксипропил- $\gamma$ -циклодекстрин (ГП- $\gamma$ -ЦД).

Варьируемыми параметрами в подвижной фазе явились: природа и концентрация буферного раствора, природа, концентрация, длина углеводородного радикала ПАВ, природа и концентрация ЦД. В качестве критериев оценки удерживания, эффективности и селективности разделения использовали подвижность хроматографической зоны –  $R_f$ , число теоретических тарелок –  $N$ , высоту, эквивалентную теоретической тарелке –  $H$ , коэффициент селективности –  $\alpha$ , разрешение –  $R_s$ .

## Обсуждение результатов

### Мицеллярная и циклодекстриновая ТСХ

Предварительные исследования показали, что для подвижных фаз на основе ПАВ и ЦД природа неподвижной фазы является существенным фактором. Зоны, полученные в мицеллярных подвижных фазах (МПФ) компактнее на Плазмахроме, в случае ЦД – на Полиамиде (рис. 3). Поэтому рассмотрим результаты хроматографирования на этих неподвижных фазах.

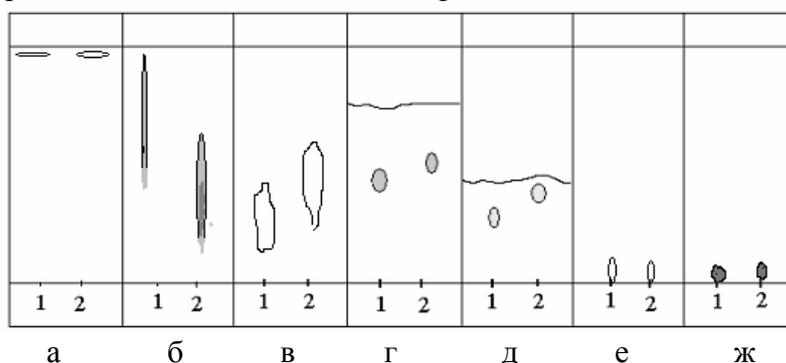


Рис. 3. Влияние природы неподвижной фазы на селективность и эффективность разделения сорбатов в циклодекстриновых ПФ.  $C_R = 1 \cdot 10^{-3}$  М.  $C(2\text{-ГП-}\beta\text{-ЦД}) = 0.01$  М,  $C(\text{ГП-}\gamma\text{-ЦД}) = 0.004$  М. 1 – этилхинолиний I, 2 – озонин. а) силикагель, б) Силуфол, в) Сорбфил, г) Полиамид, д) Плазмахром (RP – 3), е) RP – 18, ж) силикагель, модифицированный бромидом цетилтриметиламмония (ЦТА)

Анализ экспериментальных данных позволил выявить следующие закономерности хроматографического поведения реагентов в мицеллярных и циклодекстриновых ПФ [7-12].

1. Линейное возрастание подвижности с увеличением мицеллярной концентрации ПАВ и ЦД в подвижной фазе (табл. 1). Этот факт может быть объяснен усилением связывания реагентов с мицеллами ПАВ или циклодекстринами вследствие концентрационного сдвига равновесия солюбилизации в системе вода –

мицелла, вода – ЦД вправо, усиливающего десорбцию реагентов с поверхности и их перенос подвижной фазой:



2. Зависимость подвижности от гидрофобности соединений. Чем гидрофобнее реагент (сорбат), тем сильнее он удерживается неподвижной фазой. Нами получены ряды гидрофобности исследуемых реагентов различных классов на Силуфоле и Плазмахроме, которые согласуются с изменением их гидрофобности в системе н-октанол – вода.

Это является прямым свидетельством влияния адсорбции ПАВ или ЦД на неподвижной фазе и её *гидрофобизации*, поскольку на прямой фазе зависимости являются обратными. Установленные закономерности подтверждены определением краевого угла смачивания поверхности силикагеля в водных растворах в отсутствие и присутствии ПАВ.

Таблица 1. Уравнения зависимостей  $R_f=f(pC_{ДДС*})$  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
Сульфоталеины		
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

\*ДДС – додецилсульфат натрия.

3. Возрастание подвижности реагентов с ростом числа атомов углерода в молекуле ПАВ. Это явление также связано со сдвигом равновесия солнобилизации 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: верхнего водного, содержащего молекулы и ионы ПАВ, нижнего мицеллярного, содержащего мицеллы ПАВ (рис. 4).

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 (табл. 2).

4. Одновременное разделение гидрофильных и гидрофобных реагентов, т.е. возможность решения проблем, неразрешимых в классической ТСХ с водно-органическими ПФ.

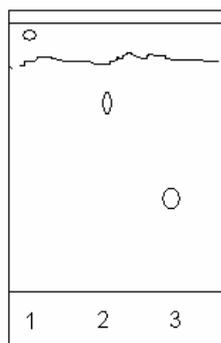


Рис. 4. Двойной фронт элюента в мицеллярной тонкослойной хроматографии. ПФ=0.002 М р-р ЦТАБ, рН 10; НФ: Плазмахром. 1 – флуоресцеин, 2 – дибромфлуоресцеин, 3 – эритрозин

Таблица 2. Хроматографическое поведение исследуемых реагентов в водно-органических и мицеллярных подвижных фазах

ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКАЯ ПФ (диоксан: аммиак: изопропанол (2:1:1))	МПФ*
*Фл < ДБФ < ЭО < ЭР < БР 0.22 0.33 0.38 0.39 0.40	Фл > ДБФ > ЭО > ЭР > БР 0.78 0.74 0.68 0.65 0.52
ФК < БФК < БФС 0.33 0.45 0.65	ФК > БФК > БФС 0.77 0.66 0.59
АЛ < СХ < ЭХЦ-Р < ХАЗ < ЭХАЗ-В 0.03 0.05 0.17 0.23 0.36 (ПФ = этилацетат: изопропанол: аммиак (5:3:3:))	СХ > ЭХЦ-Р ~ ХАЗ > ЭХАЗ-В 0.78 0.45 0.46 0.10

\* Фл – флуоресцеин; ДБФ – дибромфлуоресцеин; ЭО – эозин; ЭР – эритрозин; БР – бенгальский розовый; ФК – феноловый красный; БФК – бромфеноловый красный; БФС – бромфеноловый синий; АЛ – алюминон; СХ – сульфохром; ЭХЦ-Р – эриохромцианин R; ХАЗ – хромазурол S; ЭХАЗ-В – эриохромазурол В.

Основной улучшение селективности разделения является разная степень связывания мицеллами или циклодекстринами компонентов разделяемой смеси и вклад в удерживание сорбатов трех видов равновесий в системах: растворитель – сорбент, растворитель – мицелла (ЦД) и мицелла (ЦД) – сорбент [13].

#### Количественные характеристики разделения в мицеллярных и циклодекстриновых ПФ

Согласно [14, 15], в отличие от классического варианта ТСХ, селективность разделения веществ в МПФ и циклодекстриновых подвижных фазах зависит от особенностей их распределения в “трефазной системе”:



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

Для расчета коэффициентов распределения органических реагентов в системе вода – мицелла (ЦД) использовали уравнение, предложенное Армстронгом [15]:

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

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 или ЦД (мл/г);  $C_m$  – концентрация мицелл в подвижной фазе:  $C_m = C - \text{ККМ}$ , где  $C$  – общая концентрация ПАВ в ПФ, ККМ – критическая концентрация мицеллообразования, (г/мл);  $K_{mw}$  – коэффициент распределения между МПФ (ЦДПФ) и водой;  $K_{sw}$  – коэффициент распределения реагента между неподвижной 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 в мицеллярных ПФ представлены в табл. 3, из которой следует, что присутствие гидрофобных атомов галогенов в молекулах органического соединения приводит к увеличению  $K_{mw}$ . Поскольку заряд мицеллы ДДС и рассмотренных реагентов одинаков, связывание может объясняться только гидрофобными взаимодействиями. Подтверждением этому является возрастание связывание как при увеличении в молекуле реагентов числа атомов галогенов, так и числа или длины алкильных заместителей.

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

Реагент	$K_{mw} \cdot 10^{-2}$	$-\Delta G_{\text{пер}}$	$K_{sw}$	$-\Delta G_{\text{адс}}$
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

Из экспериментальных данных рассчитаны также энергии переноса реагентов в мицеллы ПАВ и энергии их сорбции на неподвижной фазе (табл. 3). Видно, что основное влияние на подвижность оказывает процесс распределения исследуемых сорбатов в малополярную среду мицелл ПАВ. Сорбция реагентов на ПФ

незначительна и сравнима с энергией теплового движения молекул. К аналогичному выводу можно прийти на основании анализа табл. 4.

Таблица 4. Коэффициенты распределения  $K_{CD}$ ,  $K_{SW}$  в циклодекстриновых ПФ

Реагенты	$K_{CDW} \cdot 10^{-2}$	$K_{SW}$	$K_{CD}$
ГП-γ-ЦД			
Флуоресцеин	34	0.20	0.006
Эритрозин	12	2.7	0.24
α-ЦД			
Тропеолин 0	2.4	36	0
Тропеолин 000	1.6	67	0.1
Метилловый красный	3.4	14	0.1
Метилловый оранжевый	3.8	2.2	0
Кислотный хром темно-синий	16	1.5	0.1
Люмогаллион	2.4	3.4	0
Эриохром черный Т	5.1	16	0

### Практическое применение исследуемых систем в ТСХ

Подвижные фазы на основе ПАВ использованы для оценки степени чистоты коммерческих препаратов галогензамещенных флуоресцеина [16], фенолкарбоновых кислот [17, 18], ксиленолового оранжевого [19] (рис. 5), гормональных препаратов и витаминов. Для определения гормонов в таблетированных и инъекционных лекарственных формах.

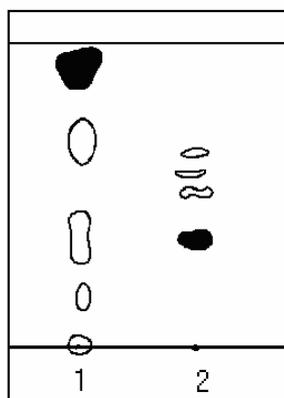


Рис. 5. Хроматограмма ксиленолового оранжевого (КО) (изготовитель завод им. Войкова) на Силуфоле. ПФ: 1 –  $1 \cdot 10^{-2}$  М ДДС; 2 – н-бутанол – 25%-ный  $NH_4OH$  – изопропанол (5:5:3); зоны КО окрашены

С помощью предлагаемых МПФ в ряде препаратов реагентов выделено большее число зон примесей с большим значением  $\Delta R_f$  между ними. Время разделения уменьшилось примерно в 3-4 раза и составляет 7-10 минут. При контроле чистоты препаратов повысились безопасные условия труда.

Проведено разделение смесей реагентов ряда флуоресцеина [20, 21], бензойных кислот, сульфаниламидов, ионов переходных металлов [22] и их хелатов с β-дикетонами [23], отличающиеся большей эффективностью, селективностью, разрешением.

На основе циклодекстриновых ПФ разработан способ разделения D- и L-изомеров аминокислот, апробированный на реальных объектах (рис. 6). Проведено определение флавоноидов в лекарственных формах растительного происхождения.

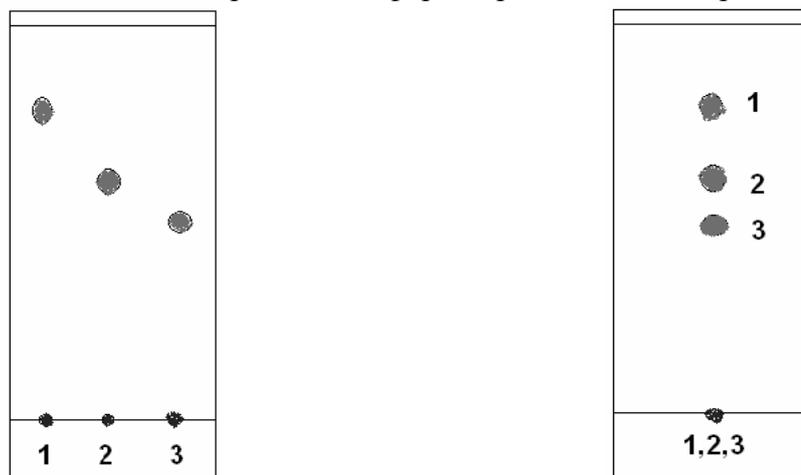


Рис. 6. Хроматограммы индивидуальных D-, L-аминокислот (а) и их смеси (б) в препарате “Нефрамин”. НФ: Сорбфил;  $C_{ЦД} = 8 \cdot 10^{-4}$  М;  $C_R = 5 \cdot 10^{-2}$  М. 1 – D-, L-тирозин; 2 – D-, L-лейцин; 3 – D-, L-триптофан. D-изомеры остаются на старте

Используя метод ТСХ с предварительным импрегнированием сорбента растворами ПАВ и ЦД, проанализированы синтетические красители, содержащиеся в напитках “Тархун”, “Манго”, “Персик”, а также в красках для пасхальных яиц [24]. Установлено, что в качестве пищевых красителей в них использованы тартразин, индигокармин, азорубин, патентованный голубой V, желтый солнечно-закатный (табл. 5). В сочетании с хроматографическим разделением проведено фотометрическое определение тартразина в безалкогольных напитках, где он является основным красящим веществом. Правильность определения контролировали методом стандартных добавок.

Таблица 5. Идентификация пищевых красителей в пищевых продуктах (n=3, P=0.95)

Объект исследования	ПФ на основе ПАВ	Идентифицируемый краситель	$R_f^*$	
			Свидетель	Краситель в объекте
Красители для пасхальных яиц	$5 \cdot 10^{-3}$ М ЦТА	(E102 + E132)	0.35(E102)	0.35
			0.47(E132)	0.47
Красители для пасхальных яиц	$1 \cdot 10^{-3}$ МТХ-100	(E102 + E132)	0.31(E102)	0.31
			0.43(E132)	0.43
"Тархун"	$5 \cdot 10^{-3}$ М ЦТА	(E102 + E131)	0.34(E102)	0.34
			0.54(E131)	0.54
"Манго"	$5 \cdot 10^{-3}$ М ЦТА	(E102 + 110)	0.35(E102)	0.35
			0.28(E110)	0.28
"Персик"	$5 \cdot 10^{-3}$ М ЦТА	(E102)	0.36(E102)	0.36

Пластины Плазмахром, импрегнированные ЦТА

\*  $\Delta R_f$  не превышает  $\pm 0.02$

Исследованы водорастворимые витамины основного (В1, В6, В12) 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. Разобран способ прямого определения аскорбиновой кислоты в варианте ион-парной ТСХ, который отличается простотой, экспрессностью и точностью (табл. 6).

Таблица 6. 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

### Заключение

Таким образом, преимуществом применения мицеллярных и циклодекстриновых подвижных фаз в ТСХ по сравнению с водно-органическими элюентами является отсутствие резкого запаха, летучести, легкой воспламеняемости, агрессивности и токсичности, что позволяет их рекомендовать для широкой аналитической практики.

Перспективы развития этого направления связаны с расширением использования многокомпонентных систем Ме-Р-ПАВ(ЦД)-Х, где Х может быть органический растворитель, сильный электролит, еще один ПАВ, дополнительный органический или неорганический лиганд; с использованием других организованных сред в градиентном и изократическом режимах ТСХ и 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.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ  
(грант № 08-03-00725).*

### Список литературы

1. Hinze W.L. Use the surfactant and micellar systems in analytical chemistry // Solution chemistry of surfactants V.1/ Ed. K.L. Mittal. N.Y.: Plenum Press, 1979. P.79-128.
2. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). М.: Наука, 1991. 251с.
3. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, №7. С.679-685.
4. Shtykov S.N. Analytical Chemistry in microreactors. State of the art and problems // Proceedings Intern. Trace Anal. Symp. 98. Tokyo, 1998. P.173-176.
5. Штыков С.Н. Организованные среды – стратегия, основанная на принципах биоподобия в аналитической химии // Вісник Харків. Нац. Ун-т. №495. Хімія. Вип.6(29). Харків. 2000. С.9-14.

6. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. 2002. Т.57, №10. С.1-11.

7. 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.

8. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Тюрина Н.В. Мицеллярная тонкослойная хроматография: особенности и аналитические возможности // Рос. хим. журн. 2003. Т.47, №1. С.119-126.

9. 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.

10. Атаян В.З., Сумина Е.Г., Штыков С.Н. Тонкослойная хроматография азосоединений в подвижных фазах, модифицированных циклодекстринами // Сорбционные и хроматогр. процессы. 2003. Т.3, №4. С.392-398.

11. Атаян В.З., Сумина Е.Г., Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. 2003. Т.68, №7. С.721-722.

12. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Атаян В.З. Циклодекстрины как модификаторы подвижных и неподвижных фаз в жидкостной хроматографии // Сорбцион. и хроматограф. процессы. 2005. Т.5, вып.5. С.719-735.

13. Armstrong D.W., Bui K.H., Barry R.M. Use of pseudophase TLC in teaching laboratories // J. Chem. Educ. 1984. V.61, №5. P.457-459.

14. Armstrong D.W., Terril R.Q. Thin Layer Chromatography separation of Pesticides, Decachlorobiphenyl and Nucleosides with Micellar Solution // Anal. Chem. 1979. V.51, №13. P.2160-2164.

15. Armstrong D.W. Pseudophase Liquid Chromatography: Application to TLC // J. Liquid. Chromatogr. 1980. V.3, №6. P.895-900.

16. Sumina E.G., Ufimtseva I.N., Lopukhova S.S. // Proc. 8-ts Rus.-Jap. Joint Symp. on Anal. Chem. (RJSAC'96). Moscow and Saratov. 1996. P.164-165.

17. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Гидрофобная ТСХ фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда в мицеллах ПАВ // Изв. вузов. Химия и химич. технол. 2001. Т.44, №4. С.10-13.

18. Патент РФ № 2038593. Способ оценки чистоты препарата хромазуrola S / С.Н. Штыков, Е.В. Паршина, Е.Г. Сумина, И.В. Барабанова, М.И. Малова // Б.И. № 18. – 1995.

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

20. 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.

21. 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. 1999. V.12, №2. P.129-134.

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

23. 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.

24. 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.

---

**Сумина Елена Германовна** – д.х.н., проф. кафедры аналитической химии и химической экологии, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

**Sumina Elena G.** – Doctor of Chemical Sciences (Dr.Sc., Highest Degree), Prof., Division of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, N.G. Chernyshevskii Saratov State University, Saratov, e-mail: [SuminaEG@yandex.ru](mailto:SuminaEG@yandex.ru)