

УДК 543.544.943.3+543.635.35

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ТСХ-РАЗДЕЛЕНИЯ СТЕАРИНОВОЙ И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ С ЭЛЮЕНТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПАВ**Д.В. Калинин*, О.Ю. Коновалова*, М.Н. Дояренко***

* Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Методом тонкослойной хроматографии оценена возможность разделения олеиновой и стеариновой кислот с подвижными фазами на основе поверхностно-активных веществ. В работе исследовано влияние типа и концентрации поверхностно-активного вещества на параметры удерживания исследуемых кислот при использовании нормально-фазовых пластинок для тонкослойной хроматографии Sorbfil UV-254. Оценивали влияние на подвижность олеиновой и стеариновой кислот анионного *n*-додецилсульфата натрия, катионного цетилпиридиний хлорида и неионогенного Твин-80 в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0.1 моль/л. Также исследовали смешанные подвижные фазы на основе двух последних поверхностно-активных веществ, взятых в различных концентрациях. рН элюентов варьировали в интервале от 1 до 9. Добавление 2-пропанола в подвижную фазу, содержащую поверхностно-активное вещество, не приводило к улучшению эффективности разделения кислот. Наилучшие результаты были получены с элюентом, содержащим $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л цетилпиридиний хлорида и тетраборатный буферный раствор с рН 9. Предварительная модификация поверхности силикагеля цетилпиридиний хлоридом не изменяла результаты хроматографирования. Для выяснения связи удерживания кислот с длиной углеводородного фрагмента, а, следовательно, вклада гидрофобных взаимодействий, в системе со смешанной подвижной фазой на основе цетилпиридиний хлорида и Твин-80 при рН 3 хроматографировали муравьиную, уксусную, пропионовую, гексановую и миристиновую кислоты. Наименьшая подвижность наблюдалась для миристиновой кислоты ($\lg P_{o/w} = 6.09 \pm 0.19$), что указывает на очень сильные гидрофобные взаимодействия кислоты с модифицированной поверхностно-активными веществами поверхностью силикагеля. Такие взаимодействия являются основной причиной плохой подвижности исследуемых олеиновой ($\lg P_{o/w} = 7.7 \pm 0.2$) и стеариновой ($\lg P_{o/w} = 8.22 \pm 0.19$) кислот в системе с элюентами, содержащими поверхностно-активные вещества. Для проявления зон кислот после хроматографирования испытывали: раствор фосфорномолибденовой кислоты, раствор родамина Б, раствор серной кислоты и йодную камеру. Лучшая визуализация ТСХ-хроматограмм достигнута при опрыскивании пластинок 6 %-ным раствором серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием их при 110 °С.

Ключевые слова: тонкослойная хроматография, стеариновая кислота, олеиновая кислота, поверхностно-активное вещество.

Введение

Жирные кислоты входят в состав животных и растительных жиров. В состав растительных масел входят линолевая, олеиновая, стеариновая, миристиновая, пальмитиновая, леноленовая кислоты [1-3]. Причем, отношение концентраций этих кислот индивидуально для данного растительного масла. Например, для подсолнечного масла отношение концентраций стеариновой и олеиновой кислот порядка 0.2 единиц, а для более дорогостоящего оливкового масла – 0.04 [3]. Тогда по данному параметру для анализируемого образца можно выявлять наличие фальсификации оливкового масла добавками подсолнечного. Стеариновую кислоту относят к насыщенным жирным кислотам, а олеиновую кислоту, содержащую в углеводородной цепи одну двойную связь, к ненасыщенным кислотам этого класса [1,4,5] (Рис. 1).

Для контроля содержания жирных кислот в растительных маслах используют методы газовой [3], высокоэффективной жидкостной [6] и тонкослойной (ТСХ) [7,8] хроматографии. Первые два метода связаны с использованием дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного персонала. В работе [7] используют в качестве подвижных фаз (ПФ) смеси ледяной уксусной кислоты (класс токсичности 3), петролейного эфира (класс опасности 3), хлороформа (класс токсичности 2) [9]. Применение ПФ на основе растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет отказаться от токсичных органических растворителей. Кроме того, при использовании элюентов содержащих ПАВ, отпадает необходимость насыщения хроматографической камеры [10-13]

Целью данного исследования являлось установление возможности разделения стеариновой и олеиновой жирных кислот на дешёвых нормально-фазовых ТСХ-пластинках с элюентами, содержащими ПАВ.

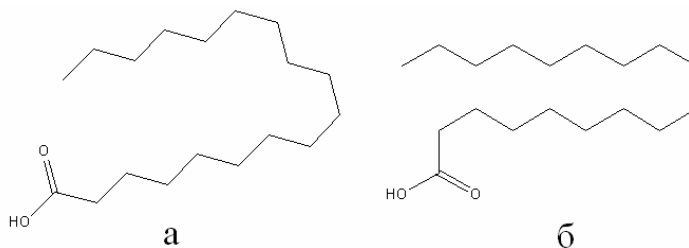


Рисунок 1. Стеариновая (а) и олеиновая (б) кислоты

Экспериментальная часть

Используемые реактивы: йод (х.ч., Аллхим, Украина), родамин Б (х.ч., Аллхим, Украина), фосфорномолибденовая кислота (х.ч., Аллхим, Украина) н-додецилсульфат натрия (ДСН, Merck, содержание основного вещества 98.1%, Германия), цетилпиридиний хлорид моногидрат (ЦПХ, Merck, массовая доля основного вещества 96%, массовая доля воды 4.5-5.5%, Германия), Твин-80 (плотность 1.074 г/см³, AppliChem GmbH, Германия), муравьиная кислота (ч.д.а., Макрохим); уксусная кислота (ч.д.а., Макрохим, Украина), пропионовая кислота (ч., Ереванский завод химреактивов, Армения), гексановая кислота (ч.д.а., Макрохим); миристиновая кислота (х.ч., Sigma-aldrich, США); олеиновая кислота (х.ч., Sigma-aldrich, США), стеариновая кислота (х.ч., Sigma-aldrich, США), серная кислота (ч., Химлаборреактив, Украина), этанол (х.ч., объемная доля 96%, Макрохим, Украина), 2-пропанол (ч.д.а., Макрохим, Украина), хлороформ (фарм., Укрхимэкспо). рН элюента 1, 2 создавали с помощью хлороводородной кислоты (х.ч., Химлаборреактив, Украина); рН 3, 4 – используя лимонную кислоту (х.ч. Аллхим, Украина), гидроксид натрия (х.ч., Аллхим, Украина) и хлороводородную кислоту; рН 5-7 – используя гидрофосфат натрия (х.ч., Аллхим, Украина) и дигидрофосфат калия (х.ч. Аллхим, Украина); рН 8, 9 – используя тетраборат натрия десятиводный (х.ч. Аллхим, Украина) и хлороводородную кислоту. Раствор гидроксида натрия, свободный от карбонатов, готовили по методике, описанной в работе [14], стандартизовали по навескам адипиновой кислоты.

Для приготовления ПФ использовали бидистиллированную воду. Исходные растворы с концентрацией 0.2 моль/л муравьиной, уксусной, пропионовой, гексановой, миристиновой, стеариновой и олеиновой кислот готовили растворением точных навесок или аликвот в хлороформе. Рабочие растворы получали, разбавляя исходные хлороформом.

Оборудование. Стекланные камеры для хроматографирования, пластины для тонкослойной хроматографии марки ПТСХ-АФ-А-УФ (ТУ 4215-002-43636866-2007, Sorbfil, Россия), микрошприц с ценой деления 0.1мкл. Значение рН определяли потенциометрическим методом с рН-метром рН-150МИ и комбинированным электродом ЭСК-10603.

Величины логарифмов констант распределения кислот в системе октанол-вода ($\lg P_{o/w}$) рассчитывали, используя программу ACDLabs 6.0.

Результаты и обсуждения

Выбор проявителя для химической визуализации хроматограмм. Для проявления зон кислот после хроматографирования использовали раствор фосфорномолибденовой кислоты, раствор родамина Б, раствор серной кислоты и йодную камеру.

В случае химической визуализации хроматограммы опрыскивали 4 %-ным раствором фосфорномолибденовой кислоты в этаноле с последующей термической обработкой в сушильном шкафу при 120°C [15,16] и наблюдали синие пятна кислот на желтом фоне. Однако, на пластинках появлялись синие разводы, что затрудняло наблюдение искомым зон кислот и искажало результаты анализа. В случае работы с мицеллярными ПФ часть пластинки ниже мицеллярного фронта окрашивалась в желтый цвет, маскируя пятна аналитов.

После выдерживания пластинок в камере, насыщенной парами йода [15,16], наблюдали желтые пятна на белом фоне. Однако, после хроматографирования с мицеллярными ПФ наблюдалось окрашивание в желтый цвет области ниже мицеллярного фронта. Это мешало обнаружению зон исследуемых кислот.

При проявлении ТСХ-хроматограмм 0.4 %-ным водным раствором родамина Б неокрашенные зоны жирных кислот было сложно наблюдать на розовом фоне.

Лучшие результаты были получены при химической визуализации пятен опрыскиванием 6 %-ным раствором серной кислоты в этаноле с последующей термической обработкой в сушильном шкафу при 110° С. При этом наблюдали на белом фоне коричнево-серые пятна анализов. Кроме того, область ниже мицеллярного фронта при проявлении не окрашивалась, что делало возможным наблюдение пятен кислот на пластинке.

Влияние типа и концентрации ПАВ на параметры удерживания стеариновой и олеиновой кислот. Известно, что в процессе хроматографирования поверхность силикагеля модифицируется мономерами ПАВ за счет их сорбции на ней. Причем, порядок элюирования на такой модифицированной поверхности совпадает с порядком в обращенно-фазовой хроматографии. Мицеллы ПАВ сольбилизируют нерастворимые в воде компоненты, что дает возможность отказаться от применения летучих органических растворителей [10-13]. В работе использовали элюенты на основе ПАВ (анионного ДСН, катионного ЦПХ, неионого Твин-80), а также элюенты, содержащие смесь ЦПХ и Твин-80. Концентрации ПАВ в растворах варьировали ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), при ККМ и выше ККМ. В исследовании также варьировали кислотность элюентов в интервале рН от 1 до 9.

При использовании растворов ДСН пятна кислот оставались на старте во всем интервале рН. В области рН выше 6-7, где силанольная поверхность приобретает частичный отрицательный заряд [17], модификация поверхности, вероятно, отсутствует вследствие электростатического отталкивания отрицательно заряженных мономеров или мицелл ДСН и диссоциированных силанольных групп. Кроме того при кислотности элюентов выше рН 6 олеиновая и стеариновая кислоты диссоциированы по карбоксильной группе (рK_a составляет 5.02 и 4.75 соответственно [18]), что препятствовало связыванию с отрицательной поверхностью мицелл ДСН [19]. В кислой области с рН ≤ 2, где силанольные группы силикагеля протонированы [17], добавки ДСН тоже не приводили к улучшению хроматографирования.

Применение элюентов на основе Твин-80 также не привело к смещению от линии старта пятен кислот. Полярная поверхность силикагеля модифицировалась ПАВ за счет образования водородных связей между силанольными группами сорбента и этиленоксидной цепью Твин-80. Это приводило к сильному удерживанию кислот на обращенной поверхности силикагеля за счет гидрофобных взаимодействий и водородных связей.

В случае элюентов на основе ЦПХ наблюдалось изменение поведения кислот. Концентрацию ПАВ варьировали от $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0.1 моль/л. Наибольшую подвижность олеиновой кислоты наблюдали при концентрации ПАВ $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и 0.1 моль/л при рН 9. Во всех случаях стеариновая кислота оставалась на линии старта.

При концентрации ЦПХ $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, вероятно, происходит неполное покрытие отрицательно заряженной поверхности силикагеля положительно заряженными мономерами ПАВ. Тогда, с одной стороны, хроматографическое разделение олеиновой кислоты обеспечивается гидрофобными взаимодействиями ее углеводородного фрагмента с гидрофобной частью связанного ЦПХ. С другой стороны, имеет место электростатическое отталкивание диссоциированной карбоксильной группы кислоты, а также ее двойной связи от остаточных диссоциированных силанольных групп поверхности сорбента. В случае стеариновой кислоты электростатические взаимодействия обеспечиваются только за счет диссоциированной карбоксильной группы. Поэтому стеариновая кислота не смещалась от линии старта.

В ПФ с концентрацией ЦПХ 0.1 моль/л на пластинке наблюдалось три фронта: мицеллярный, раствора мономеров ЦПХ в воде и водный. Появление трех фронтов при работе с мицеллярными ПФ наблюдали и в работах [11,12]. Пятно олеиновой кислоты растягивалось от линии старта до уровня мицеллярного фронта, который не поднимался выше середины пластинки. Взаимодействие олеиновой кислоты, главным образом, электростатическое с положительно заряженной поверхностью мицелл ограничивает её перемещение по пластинке.

Известно, что добавки органических модификаторов, в частности 2-пропанола, приводят к получению более компактных пятен [10,20,21]. Объемную долю 2-пропанола в ПФ варьировали от 1 до 20 % (Таблица 1). При работе с мицеллярным элюентом добавки спирта существенно не изменяли подвижность олеиновой кислоты на пластинке. В случае ПФ, содержащей $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ЦПХ, увеличение доли спирта приводило к уменьшению подвижности олеиновой кислоты, однако, полного отрыва пятна кислоты от линии старта не наблюдалось. Стеариновая кислота оставалась на линии старта.

Таблица 1. Влияние добавок 2-пропанола на хроматографическое поведение стеариновой и олеиновой кислот, $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

| Объемная доля спирта, % | Смещение от линии старта, см | | | |
|-------------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|
| | Состав подвижной фазы | | | |
| | 0.1 моль/л ЦПХ, pH 9 | | $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ЦПХ, pH 9 | |
| | Стеариновая кислота | Олеиновая кислота | Стеариновая кислота | Олеиновая кислота |
| 0 | 0 | 0–1.2 | 0 | 0–4.8 |
| 1 | 0 | 0–1.6 | 0 | – |
| 3 | 0 | 0–1.3 | 0 | – |
| 5 | 0 | 0–1.1 | 0 | 0–4.8 |
| 10 | 0 | 0–1.1 | 0 | 0–2.7 |
| 15 | 0 | – | 0 | 0–2.2 |
| 20 | 0 | – | 0 | 0–1.9 |

Для модификации ПФ в работах [22,23] предлагается использовать добавки неиононого ПАВ Твин-80. В подвижные фазы, содержащие $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и 0.1 моль/л ЦПХ, добавляли Твин-80, получая его концентрацию равной $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л и 0.01 моль/л в конечных растворах. pH элюентов варьировали от 1 до 9. Существенного изменения в хроматографическом поведении кислот не наблюдалось.

В работе исследовали возможность предварительной модификации поверхности силикагеля цетилпиридиний хлоридом. Для этого нормально-фазовые пластинки помещали на 1 ч в растворы с концентрацией ЦПХ от $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0.1 моль/л с последующим хроматографированием в ПФ с теми же концентрациями ПАВ. Кислотность элюентов и растворов для модификации изменяли в диапазоне pH от 1 до 9. Улучшения результатов хроматографирования не происходило.

Исследование влияния гидрофобности кислот на хроматографическое поведение. Как видно из описанного выше эксперимента, значительное влияние на удерживание олеиновой и стеариновой кислот оказывают гидрофобные взаимодействия их углеводородной части с модифицированной поверхностью силикагеля. Для выяснения связи удерживания кислот с длиной углеводородного фрагмента, а, следовательно, вклада гидрофобных взаимодействий в системе, хроматографировали муравьиную, уксусную, пропионовую, гексановую и миристиновую кислоты. В смешанной подвижной фазе, содержащей 0.1 моль/л ЦПХ, 0.01 моль/л Твин-80, поддерживали pH 3 для перевода всех кислот в протонированную форму и уменьшения роли электростатических взаимодействий в системе. Как видно из рисунка 2 от линии старта сместились все кислоты, кроме миристиновой. Для кислоты с 14 атомами углерода (миристиновая кислота) имели место сильные гидрофобные взаимодействия с поверхностью, препятствующие смещению от линии старта. Подобное поведение наблюдалось для исследуемых олеиновой и стеариновой кислот (18 углеродных атомов). Все кислоты, пятна которых сместились с линии старта, имеют невысокие значения $\lg P_{o/w}$. Наибольшее значение этой константы у гексановой кислоты ($\lg P_{o/w} = 1.84 \pm 0.18$). Для миристиновой кислоты величина $\lg P_{o/w}$ составила 6.09 ± 0.19 . Для исследуемых в работе олеиновой и стеариновой кислот величины $\lg P_{o/w}$ еще больше и составляют 7.7 ± 0.2 и 8.22 ± 0.19 соответственно. В случае олеиновой кислоты значительное влияние на ее подвижность оказывает еще и наличие двойной связи в углеводородной цепи, что и приводило к сильному растяжению ее пятна от линии старта, в то время как стеариновая кислота полностью оставалась на старте.

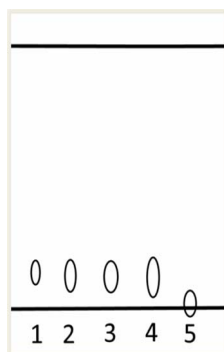


Рисунок. 2. Хроматограмма муравьиной (1), уксусной (2), пропионовой (3), гексановой (4) и миристиновой (5) кислот в смешанной подвижной фазе 0.1 моль/л ЦПХ, 0.01 моль/л Твин-80, pH 9.

Выводы

Наилучшие результаты по ТСХ-разделению олеиновой и стеариновой кислот были достигнуты с подвижной фазой, содержащей $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л цетилпиридиний хлорида и тетраборатный буферный раствор с pH 9. Добавки 2-пропанола или Твин-80 в ПАВ-содержащую подвижную фазу не приводили к улучшению эффективности разделения. Основной причиной плохой подвижности жирных кислот в хроматографической системе с ПАВ-содержащими элюентами являются сильные гидрофобные взаимодействия кислот с модифицированной ПАВ поверхностью. Лучшая визуализация ТСХ-хроматограмм достигнута при опрыскивании пластинок 6 %-ным раствором серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием их при 110 °С. Такой проявитель не окрашивал область ниже мицеллярного фронта, что сделало возможным наблюдение пятен аналитов на ТСХ-пластинке.

Література

1. Зиновьев А.А. Химия жиров / А.А. Зиновьев. — М.: Пищепромиздат, 1952. — 551 с.
2. Додонкин Ю.В. Таможенная экспертиза товаров: учебник для студ. высш.учеб. заведений / Ю.В. Додонкин, И.А. Жебелева, В.И. Криштафович. — М.: Академия, 2003. — 272 с.
3. Рудаков О.Б. Развитие метода интерпретации хроматограмм при идентификации растительных масел // Химия растительного сырья. — 2001. — № 4. — С. 77-82.
4. Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure/ IUPAC Recommendations 1995. Pure & Appl. Chem/ 1995. V. 67, P/ 1307-1375.
5. Тютюнников Б.Н. Химия жиров: учебное пособие для ВУЗов / Тютюнников Б.Н., Бухштаб З.И., Гладкий Ф.Ф.. — М.: Колос, 1992. — 448 с.
6. Дейнека В.И., Рудаков О.Б. Использование высокоэффективной жидкостной хроматографии для идентификации и обнаружения фальсификации масел // Масла и жиры: отраслевые ведомости. — 2005. — № 9. — С.4-5.
7. Державна Фармакопея України. — 2 вид. — Київ: ДП НЕФЦ, 2001. — 532 с.
8. Чечета О.В., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И. Идентификация растительных масел и масляных экстрактов методом ТСХ // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2008. — Т. 8. — Вып. 4. — С. 646-653.
9. Исаев Л.К. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Л.К. Исаев. Санкт-Петербург: "Союз", 1998. — 851 с.
10. 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.
11. Едаменко Д.В., Логинова Л.П. Разработка и валидация методики определения парабеенов в косметической продукции методом тонкослойной хроматографии с мицеллярными подвижными фазами // Наук. Вісн. Східноєвр. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Серія: Хімічні науки. — 2013. — № 23 (272). — С. 20-27.
12. Loginova L.P. Sorption of surfactants on silica gel in conditions of ascending thin-layer chromatography with micellar mobile phases / L.P. Loginova, D.V. Yedamenko // Functional materials. — 2014. — Vol. 21. — P. 200-205.

13. Мчедлов-Петросян Н.О. Коллоидные поверхностно-активные вещества: учебно-методическое пособие / Мчедлов-Петросян Н.О., Лебедь А.В., Лебедь В.И. – Харьков: издательство ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. – 72 с.
14. Кольтгоф И.М. Количественный анализ / И.М. Кольтгоф, Е.Б. Сендел. - М.: ГОНТИ, 1938. - 712 с.
15. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография: пер. с англ. в 2 т. / Ю. Кирхнер. – М. : Мир, 1981. – . – Т.1. –1981. – 616 с.
16. Jork H. Thin-Layer Chromatography: Reagents and Detection Methods / H. Jork, W. Funk, W.R. Fischer, H. Wimmer. – Weinheira: VCH Verlagsgesellschaft rabH , 1990. – 496 p.
17. Тертых В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В.А. Тертых, Л.А. Белякова.– Киев: Наук. думка, 1991. – 260с.
18. Riddick J.A. Techniques of Chemistry 4th ed., Volume II. Organic Solvents / J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano. – N.Y.: John Wiley and Sons, 1985. - 379 p.
19. Водолазкая Н.А. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н.А. Водолазкая, Н.О. Мчедлов-Петросян. - Харьков: Изд. ХНУ, 2014. - 460 с.
20. Логинова Л.П., Бойченко А.П., Галат М.Н., Куак Нгуен Кхань Нгуен, Камнева Н.Н., Варченко В.В. Характеристики мицеллообразования додецилсульфата натрия и цетилпиридиний хлорида в присутствии алифатических спиртов и карбоновых кислот // Вісник Харківського національного університету, Серія Хімія. – 2010. – № 895, Вип. 18(41). – С 47-55.
21. Yedamenko D. Application of surfactant micellar solutions as extragents and mobile phases for TLC-determination of purine bases and dopes in biological liquids / D. Yedamenko, L. Loginova// Orbital – The Electronic Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 7. – P. 28-35.
22. Едаменко Д.В., Логинова Л.П., Пугач А.И., Труфанов О.В. Применение мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ в качестве элюентов при ТСХ-определении микотоксинов в зерне // Вісник Харківського національного університету, Серія Хімія. – 2007. – № 770, Вип. 15(38). – С. 147-154.
23. Mohammad A., Gupta R. Mobility behavior of amino acids on silica static phase: Micelles activated separations // Coll. Surf. A. – 2008. – 65. – P. 166–171.

References

1. Zinov'ev A.A. Himiya jirov / A.A. Zinov'ev. - M.: Pisch'epromizdat, 1952. - 551 s. [in Russian].
2. Dodonkin YU.V. Tamojennaya e`kspertiza tovarov: uchebnik dlya stud. vy'ssh.ucheb. zavedeniy / YU.V. Dodonkin, I.A. Jebeleva, V.I. Krishtafovich. - M.:Akademiya, 2003. - 272 s. [in Russian].
3. Rudakov O.B. Razvitie metoda interpretacii hromatogramm pri identifikacii rastitel'ny'h masel // Himiya rastitel'nogo sy'r'ya. -2001. – № 4. - S. 77-82. [in Russian].
4. Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure/ IUPAC Recommendations 1995. Pure & Appl. Chem/ 1995. V. 67, P/ 1307-1375.
5. Tyutyunnikov B.N. Himiya jirov: uchebnoe posobie dlya VUZov / Tyutyunnikov B.N., Buhsthab Z.I., Gladkiy F.F.. - M.: Kolos, 1992. - 448 s. [in Russian].
6. Deyneka V.I., Rudakov O.B. Ispol'zovanie vy'sokoe`ffektivnoy jidkostnoy hromatografii dlya identifikacii i obnaruzeniya fal'sifikacii masel // Masla i jiry': otraslevy'e vedomosti. – 2005. – № 9. – S.4-5. [in Russian].
7. Derjavna Farmakopeya Ukrai`ni. - 2 vid. - Kii`v: DP NEFC, 2001. - 532 s. [in Ukrainian].
8. CHEcheta O.V., Safonova E.F., Slivkin A.I. Identifikaciya rastitel'ny'h masel i maslyany'h e`kstraktov metodom TSH // Sorbcionny'e i hromatograficheskie processy'. - 2008. - T. 8. - Vy'p. 4. - S. 646-653.[<http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20080411.pdf>] [in Russian].
9. Isaev L.K. Kontrol' himicheskikh i biologicheskikh parametrov okrujayusch'ey sredy' / L.K. Isaev. Sank-Peterburg: “Soyuz”, 1998. - 851 s. [in Russian].
10. SHty'kov S.N., Sumina E.G., Tyurina N.V. Micellyarnaya tonkosloynaya hromatografiya: osobennosti i analiticheskie vozmojnosti // Ros. him. jurn. - 2003. - T. 47. - № 1. - S. 119-126. [in Russian].

11. Yedamenko D.V., Loginova L.P. Development and Validation Characteristics Description of Parabens Determination in Cosmetic Products by Micellar Thin-Layer Chromatography Technique // Methods and objects of chemical analysis. – 2015.- Vol. 10.- No. 1. – p. 29–34.
12. Loginova L.P. Sorption of surfactants on silica gel in conditions of ascending thin-layer chromatography with micellar mobile phases / L.P. Loginova, D.V. Yedamenko // Functional materials. – 2014. – Vol. 21. – P. 200-205.
13. Mchedlov-Petrosyan N.O. Kolloidny'e poverhnostno-aktivny'e vesh'estva : uchebno-metodicheskoe posobie / Mchedlov - Petrosyan N.O., Lebed' A.V., Lebed' V.I.. - H.: Izdatel'stvo HNU im. V.N. Karazina, 2008. - 73 s. [in Russian].
14. Kol'tgof I.M. Kolichestveny'y analiz / I.M. Kol'tgof, E.B. Sendel. - M.: GONTI, 1938. - 712 s. [in Russian].
15. Kirchner J. Thin-layer Chromatography / J. Kirchner. – N.Y.: Wiley - Interscience, 1978. – 558 p.
16. Jork H. Thin-Layer Chromatography: Reagents and Detection Methods / H. Jork, W. Funk, W.R. Fischer, H. Wimmer. – Weinheira: VCH Verlagsgesellschaft rabH , 1990. – 496 p.
17. Terty'h V.A. Himicheskie reakcii s uchastiem poverhnosti kremnezema / V.A. Terty'h, L.A. Belyakova.- Kiev: Nauk. dumka, 1991. - 260s. [in Russian].
18. Riddick J.A. Techniques of Chemistry 4th ed., Volume II. Organic Solvents / J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano. – N.Y.: John Wiley and Sons, 1985. - 379 p.
19. Vodolazkaya N. A. Kislотно-osnovny'e ravновесиya indikatory'h krasiteley v organizovanny'h rastvorah / N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan. - Har'kov: Izd. HNU, 2014. - 460 s. [in Russian].
20. Loginova L.P., Boychenko A.P., Galat M.N., Kuak Nguen Khan' Nguen, Kamneva N.N., Varchenko V.V. // Visn. Hark. nac. univ., 2010, № 895, Ser. Him., issue 18(41), P. 47-55. [in Russian].
21. Yedamenko D. Application of surfactant micellar solutions as extragents and mobile phases for TLC-determination of purine bases and dopes in biological liquids / D. Yedamenko, L. Loginova// Orbital – The Electronic Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 7. – P. 28-35.
22. Yedamenko D.V., Loginova L.P., Pugach A.I., Trufanov O.V. // Visn. Hark. nac. univ., 2007, № 770, Ser. Him., issue 15(38), P. 147-154. [in Russian].
23. Mohammad A., Gupta R. Mobility behavior of amino acids on silica static phase: Micelles activated separations // Coll. Surf. A. – 2008. – 65. – P. 166–171.

Поступила до редакції 12 березня 2018 р.

Д.В. Калінін, О.Ю. Коновалова, М.Н. Дояренко. Оцінка можливості ТСХ-розділення стеаринової та олеїнової кислоти з елюентами, що містять ПАР.

Методом тонкошарової хроматографії оцінено можливість розділення олеїнової та стеаринової кислот з рухомими фазами на основі поверхнево-активних речовин. В роботі досліджено вплив типу та концентрації поверхнево-активної речовини на параметри утримування кислот, що досліджують, при використанні нормально-фазових пластинок для тонкошарової хроматографії Sorbfil UV–254. Оцінювали вплив на рухомість олеїнової та стеаринової кислот аніонного *n*-додецилсульфата натрію, катіонного цетилпіридиній хлориду та неіонного Твін-80 в інтервалі концентрацій від $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до 0.1 моль/л. Також досліджували змішані рухомі фази на основі двох останніх поверхнево-активних речовин, узятих у різних концентраціях. рН елюентів варіювали в інтервалі від 1 до 9. Додавання 2-пропанолу в рухому фазу, що містила поверхнево-активну речовину, не призводило до покращення ефективності розділення кислот. Найкращі результати було отримано з елюентом, що містив $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л цетилпіридиній хлориду та тетраборатний буферний розчин з рН 9. Попередня модифікація поверхні силікагелю цетилпіридиній хлоридом не змінювала результатів хроматографування. Для виявлення зв'язку утримування кислот з довжиною вуглеводневого фрагменту, а, отже, вкладу гідрофобних взаємодій, в системі зі змішаною рухомою фазою на основі цетилпіридиній хлориду та Твін-80 при рН 3 хроматографували мурашину, оцтову, пропіонову, гексанову та міристинову кислоти. Найменша рухомість спостерігалась для міристинової кислоти ($\lg P_{o/w}=6.09 \pm 0.19$), що вказує на дуже сильні гідрофобні взаємодії кислоти з модифікованою поверхнево-активними речовинами поверхнею силікагелю. Такі взаємодії є основною причиною поганої рухомості олеїнової ($\lg P_{o/w}=7.7 \pm 0.2$) та стеаринової ($\lg P_{o/w}=8.22 \pm 0.19$) кислот в системі з елюентами, що містять поверхнево-активні речовини. Для проявлення зон кислот після хроматографування випробовували: розчин фосфорномолібденової кислоти, розчин родаміну Б, розчин сульфатної кислоти та йодну камеру. Краща візуалізація ТСХ-хроматограм

досягнута під час обприскування пластин 6%-вим розчином сульфатної кислоти в етиловому спирті з подальшим нагріванням їх при 110 °С.

Ключові слова: тонкошарова хроматографія, стеаринова кислота, олеїнова кислота, поверхнево-активна речовина.

D.V. Kalinin, O.Yu. Konovalova, M.N. Doyarenko. The estimation of possibility of stearic and oleic acids' TLC-separation with eluents containing surfactants.

The possibility of separation of oleic and stearic acids with mobile phases on the basis of surfactants was estimated by the method of a thin-layer chromatography. The influence of surfactant's type and concentration on the retention parameters of the studied acids when using of normal-phase plates for a thin-layer chromatography of Sorbfil UV-254 is investigated in the work. The influence on mobility of oleic and stearic acids of the anionic sodium *n*-dodecylsulphate, cationic cetylpyridinium chloride and non-ionic Tween-80 in the range of concentration from $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l to 0.1 mol/l is estimated. The mixed mobile phases on the basis of two last surfactants taken in various concentrations are also investigated. The pH of eluents was varied in the range from 1 to 9. The addition of 2-propanol into the mobile phase containing surfactant didn't lead to improvement of acids' distribution efficiency. The best results have been received with the eluent, containing $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l of cetylpyridinium chloride and boric buffer solution with pH 9. Preliminary modification of silica gel surface with cetylpyridinium chloride did not change the results of chromatography. For clarification of relation of acids' retention with a length of a hydrophobic fragment, and, therefore, a contribution of hydrophobic interactions, in system with the mixed mobile phase on the basis of cetylpyridinium chloride and Tween-80 at pH 3 formic acid, acetic acid, propionic acid, hexanoic acid and myristic acid were analyzed. The smallest mobility was observed for myristic acid ($\lg P_{o/w}=6.09 \pm 0.19$) that indicates very strong hydrophobic interactions of acid with the surface of silica gel modified by surfactants. Such interactions are the main reason of bad mobility of studied oleic ($\lg P_{o/w}=7.7 \pm 0.2$) and stearic ($\lg P_{o/w}=8.22 \pm 0.19$) acids in system with the surfactant-containing eluents. For the manifestation of acidic zones after chromatography, a solution of phosphomolybdic acid, a solution of rhodamine B, a solution of sulfuric acid and an iodine chamber were tested. The best visualization of TLC-chromatogram is obtained after sprinkle the plates by 6% solution of sulfuric acid in ethanol with their subsequent heating at 110 °C.

Keywords: thin-layer chromatography, stearic acid, oleic acid, surfactant.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 30 (53), 2018