



Новый подход и конструкция камеры для реализации метода с изменяемой во времени газовой фазой, контактирующей с адсорбционным слоем пластинки

Березкин В.Г., Чаусов А.В.

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Москва

Аннотация

Предложен новый диффузионный вариант реализации предложенного ранее метода ТСХ с изменяемой во времени газовой фазой, контактирующей с адсорбционным слоем пластинки ТСХ. Изменение содержания активного компонента в газовой фазе происходит в результате введения в камеру (в процессе разделения анализируемой смеси) пластинки-донора с летучим реагентом. Этот реагент испаряется с этой пластинки и вновь сорбируется на разделяющей, рабочей пластинке ТСХ, изменяя ее рН и, следовательно, селективность разделения. Приведены примеры, показывающие целесообразность практического использования нового метода

Введение

Ранее авторами этой работы был предложен новый вариант ТСХ с изменяемой во времени газовой фазой [1-4]. Согласно условиям проведения эксперимента для изменения газовой фазы в герметичную камеру на определённой стадии хроматографического разделения подавали поток газа, содержащего активные компоненты, которые при растворении в жидкой используемой подвижной фазе изменяли её рН. Это имело своим следствием изменение селективности исследуемой хроматографической системы, что позволяло экспериментатору использовать ещё один новый фактор для улучшения разделения исследуемой смеси.

В настоящем исследовании установлено, что в ряде случаев предложенную идею можно реализовать более простым методом, не используя потока газа, содержащего активные компоненты. Для реализации нового метода нами был использован новый диффузионный принцип подачи целевых активных компонентов подвижной фазы с одной (питающей) пластинки, сорбционный слой которой содержит эти компоненты, через небольшой газовый промежуток (5-10мм), на другую рабочую пластинку, на которой происходит собственно хроматографическое разделение. На рис.1 приведена схема новой камеры, отражающая идею предлагаемого метода.

Эксперимент

Используемые материалы и реактивы

Исследование проводили на пластинках ПТСХ-П-А (фирма «Сорбфил», Краснодар, Россия) размером 10×10 см. В качестве подвижных фаз использовались следующие индивидуальные растворители и их растворы: толуол, толуол + этанол (в соотношении 8:2), толуол + этанол (в соотношении 1:1). В качестве разделяемой смеси использовали смесь красителей для толуола – Сибя-Ф II, Индофенол, Ариабел красный, Судан синий, Судан II и диметил-аминоазобензол в соотношении 1:1:1:1:1.

Для образования активной газовой фазы в специальной камере применяли водный раствор аммиака (2,5%), водный раствор уксусной кислоты (5%).

Специальная камера для проведения разделения на пластинках ТСХ с изменяемой газовой фазой, контактирующей с адсорбционным слоем.

В нашей работе применяли специальную камеру, которая схематично представлена на рис. 1.

Камера представляет собой стеклянный прямоугольный параллелепипед (размером 52×19×105 мм), полый внутри. Камера смонтирована на стеклянном основании 4 (размером 70×150 мм). Внутри камеры установлена стеклянная перегородка 7 (размером 46×30 мм), делящая камеру на две симметрические половины (I и II), в нижней части которых образуются две независимые подкамеры (резервуара). Для проведения разделения рабочая пластинка ТСХ с анализируемыми пробами устанавливается в подкамеру I адсорбционным слоем к перегородке 7. Для того чтобы предотвратить заливание пластинки (или попадание ПФ на пластинку ТСХ вне зоны питания, например, сбоку), к внутренней стороне камеры были приклеены, так называемые, «отжимы» 3, представляющие собой небольшие стеклянные бугорки. «Отжимы», находящиеся в нижней части камеры, образуют V – образный профиль, что позволяет зафиксировать нижний край пластинки ТСХ, а «отжимы», находящиеся в верхней части камеры, предотвращают контакт пластинки ТСХ с перегородкой 7 и внутренней поверхностью камеры (а, следовательно, препятствуют дополнительной подаче ПФ на пластинку ТСХ, искажающей хроматографический процесс там, где происходит прямой контакт адсорбционного слоя пластинки и промежуточной перегородки). Пластинка-донор с раствором летучего агента устанавливается в часть II сорбционным слоем к перегородке 7. Для исключения контакта этой пластинки с внутренней поверхностью камеры (пластинка может прилипнуть к стенке) также установлены отжимы в верхней части камеры. Камера закрывается крышкой 2 (обычная стеклянная пластинка). Вся камера смонтирована из стекла и зафиксирована с помощью эпоксидного клея Glue Epoxy (Барселона, Испания).

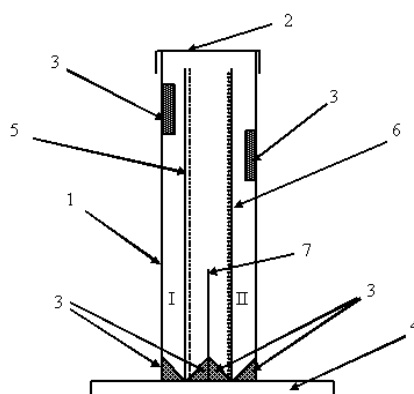


Рис. 1. Схема нового типа камеры для реализации ТСХ с изменяемой во времени газовой атмосферой (разрез). 1 – боковая стенка, 2 – крышка камеры, 3 – фиксаторы положения пластинки в камере (верхние фиксаторы на схеме не показаны), 4 – основание камеры, 5 – рабочая пластинка, на которой происходит разделение, 6 – пластинка-донор, с которой происходит десорбция активного компонента диффундирующего на адсорбционный слой рабочей пластинки (5), 7 – промежуточная перегородка между пластиками

Методика проведения эксперимента

Подвижную фазу объемом 2-3 мл наливали в I-ую подкамеру с помощью шприца. После того как на пластинку ТСХ (размер 4,5-4,8×10 см) были нанесены анализируемые пробы смеси красителей на расстоянии 15 мм от края пластинки, пластинку с помощью пинцета осторожно, не касаясь внутренних стенок, опускали на дно I подкамеры в подвижную фазу (адсорбционным слоем к перегородке), внимательно следя, чтобы пластинка попала в V-образный профиль. Затем закрывали камеру крышкой. Фронт подвижной фазы начинал подниматься по пластинке ТСХ, разделяя анализируемую смесь. На 3 см движения фронта во II-ую половину камеры устанавливали другую, донорную пластинку ТСХ, смоченную либо раствором аммиака, либо раствором уксусной кислоты. Для повышения емкости этой пластины, возможно, прикреплять к ней полоску фильтровальной бумаги (такого же размера). После окончания эксперимента вынимали рабочую пластинку с разделенными пробами с помощью пинцета, а затем пластинку-донор. Следует отметить, что крайне нежелательно оставлять подвижную фазу (а особенно толуол и др. растворители) в резервуаре камеры на длительное время (например, на ночь или более чем на 4 часов). Это может привести к частичному растворению клея и нарушению целостности камеры, поэтому после окончания эксперимента необходимо слить подвижную фазу, промыть и просушить камеру.

Добавление основного или кислотного агентов по-разному сказывалось на процесс разделения.

Обсуждение результатов

Разделение красителей при использовании неполярной подвижной фазы: толуол-этанол (8:2)

В экспериментах использовали смесь толуола с этанолом (в соотношении 8:2). В качестве летучих растворителей, изменяющих рН рабочей пластинки использовали основной раствор аммиака и кислотный раствор уксусной кислоты, как агенты изменяющие рН на слое сорбента. В ходе эксперимента измеряли скорость движения фронта подвижной фазы и характеристики эффективности разделения. Полученные результаты приведены в таблицах

Таблица 1. Движение фронта элюента по пластинке ТСХ

Z, см	Время движения фронта элюента t, мин (средняя величина)		
	Подвижная фаза - смесь толуола и этанола (8:2)	Пластинка донор содержит раствор	
		уксусной кислоты	аммиака
2	1,08	1,2	0,9
3	2,25	2,28	2,32
4	3,7	4,32	4,50
5	7,35	7,85	8,1
6	11,6	12,4	12,8
7	16,7	17,8	18,0

Z – расстояние, пройденное фронтом подвижной фазы, t – время прохождения фронтом подвижной фазы расстояния Z.

Разделение красителей при использовании неполярной подвижной фазы: толуол-этанол (1:1).

В экспериментах использовали в качестве подвижной фазы: смесь толуола с этанолом (в соотношении 1:1). Также основной (раствор аммиака) и кислотный (раствор уксусной кислоты) агенты. В ходе эксперимента измеряли скорость движения фронта подвижной фазы и характеристики эффективности разделения. Полученные результаты приведены в таблицах.

Таблица 2. Хроматографические характеристики некоторых красителей (N – число теоретических тарелок, H – высота эквивалентная теоретической тарелке, ВЭТТ, мкм)

Название	Подвижная фаза - смесь толуола и этанола (8:2)			Пластика донор содержит раствор					
				уксусной кислоты			аммиака		
	N	H	R _f	N	H	R _f	N	H	R _f
Сйба-Ф II	952	37	0,49	977	34	0,48	1840	17	0,44
Индифенол	1542	37	0,81	1303	38	0,70	2507	17	0,63
Ариабел красный				1987	28	0,79			
Судан синий	2320	26	0,87	1585	39	0,89	2128	26	0,78
Судан II	1542	37	0,81	1367	47	0,92	1627	38	0,89
Диметил-аминоазобензол	2320	26	0,87						

Таблица 3. Движение фронта элюента по пластинке ТСХ (общая таблица результатов)

Z, см	Время движения фронта элюента t, мин (средняя величина)		
	Подвижная фаза - смесь толуола и этанола (1:1)-	Пластика донор содержит раствор	
		уксусной кислоты	аммиака
2	1,25	1,23	1,26
3	3,0	3,35	3,28
4	6,12	7,10	6,90
5	10,85	12,75	11,90
6	17,2	19,6	17,8
7	25,4	29,0	27,0

Z – расстояние, пройденное фронтом подвижной фазы, t – время прохождения фронтом подвижной фазы расстояния Z.

Таблица 4. Хроматографические характеристики некоторых красителей (N – число теоретических тарелок, H – высота эквивалентная теоретической тарелке, ВЭТТ, мкм)

Название	Подвижная фаза - смесь толуола и этанола (1:1)			Пластика донор содержит раствор					
				уксусной кислоты			аммиака		
	N	H	R _f	N	H	R _f	N	H	R _f
Сйба-Ф II	1289	43	0,80	1294	35	0,64	1940	27	0,75
Индифенол	1462	45	0,94	6932	6	0,57	5210	13	0,95
Ариабел красный				1970	31	0,89			
Судан синий				1493	45	0,95			
Судан II				1337	41	0,79			
Диметил-аминоазобензол				1493	45	0,95			

Как видно по рис. 2, для смеси толуол и этанол (8:2) наблюдается разделение всего на 3 зоны, а при использовании пластинки с раствором уксусной кислоты уже можно зафиксировать 5 разделенных компонентов. При использовании в качестве подвижной фазы смеси толуол и этанол (1:1) наблюдается разделение всего на два пятна, а при использовании пластинки с раствором уксусной кислоты уже визуально можно зафиксировать все 6 компонентов (с помощью денситометра только 5). Таким образом можно заключить, что нетрудно видеть улучшение разделения компонентов смеси красителей, что обусловлено влиянием кислой газовой атмосферы.

<p>ПФ 1: смесь толуола и этанола (8:2)</p>	<p>ПФ 1 + модифицирование, используя пластинку-донор с раствором уксусной кислоты</p>	<p>ПФ 2: смесь толуола с этанолом (1:1)</p>	<p>ПФ 2 + модифицирование, используя пластинку-донор с раствором уксусной кислоты</p>

Рис. 2. Фотографии хроматограмм, получающиеся при разделении стандартной смеси красителей для толуола

Список литературы

1. Berezkin V.G., Sumina E.G., Stykov S.N., Atayan V.Z., Tyurina N.V., Zagniboroda D.A., Gaidamakin D.V et al. New Variant of Planar Chromatography with Time-Dependent Properties of Chromatographic System upon Contact with Acidic and Basic Gas Stream // In: Planar Chromatography 2005: Proc. Intern Symp., Siofoc. 2005. P.273-277.
2. Березкин В.Г., Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Загниборода Д.А., Атаян В.З. Новый метод тонкослойной хроматографии ионизируемых соединений, основанный на изменении кислотности подвижной фазы в процессе элюирования // Докл. Акад. Наук. 2005. Т.407, №3. С.349-351.
3. Berezkin V.G., Sumina E.G., Stykov S.N., Atayan V.Z., Zagniboroda D.A., Nekchoroshev G.A. Effect of Chamber Gas Phase on Mobile Phase pH and Separation Efficiency in NLC. A New Mode of Chromatography // Chromatographia. 2006. V.64, №1/2. P.105-108.
4. Березкин В.Г., Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Загниборода Д.А., Атаян В.З. Динамическое модифицирование хроматографического разделения в ТСХ, основанное на свойствах газовой фазы // Сорбц. и хромат. процессы. 2007. Т.7, вып.1. С.28-32.