

УДК 543.544

Об использовании различных форм пластинки в тонкослойной хроматографии

Березкин В.Г., Чаусов А.В.

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

Поступила в редакцию 8.10.2010 г.

Аннотация

Экспериментально изучено использование в ТСХ различных форм пластинки, включая треугольную, а также комбинацию треугольной и линейной ТСХ. Выбор формы пластинки зависит от решаемой задачи.

Ключевые слова: круговая ТСХ, треугольная ТСХ, форма пластинки ТСХ.

Experimentally investigated using a TLC plate of different forms, including triangular, as well as a combination of triangular and linear TLC. The choice of form plate depends on the task at hand.

Keywords: circular TLC, triangular TLC, form of TLC plate

Введение

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является наиболее простым, достаточно эффективным и высокоэкономичным методом жидкостной хроматографии. В аналитической практике используется, в основном, линейный вариант ТСХ, однако, для решения некоторых задач, несомненно, целесообразно использовать также и круговую ТСХ [1,2], которая характеризуется наиболее высокой эффективностью разделения. Широкое использование круговой ТСХ в аналитической практике ограничено рядом причин, в том числе недостаточным развитием вариантов этого метода. Поэтому данная статья посвящена, в основном, дальнейшему развитию методов круговой ТСХ.

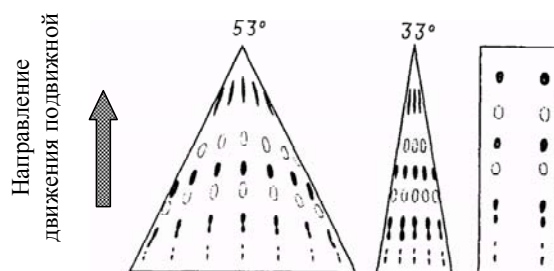


Рис. 1. Вид хроматограмм, получаемых при проявлении на треугольных пластинках [1]

Среди близких к круговой ТСХ методов следует отметить, так называемую, треугольную ТСХ. Этот метод был ранее описан, например, в монографии Ф.Гейсса [1,3] (рис. 1). Треугольная ТСХ приблизительно может рассматриваться, как метод антикруговой (секторной) хроматографии (движение жидкой подвижной фазы от периферии к центру). В этом методе используется пластинка ТСХ, которая имеет форму треугольника, при этом подвижная фаза подается на одну из сторон этого

треугольника и движется к его вершине. Следует отметить, что при использовании данного метода ТСХ наблюдается удлинение зон соединений под действием боковых сдвигающих сил, а, следовательно, происходит снижение эффективности разделения [1]. Однако, в этом случае элюирование осуществляется быстрее, чем при использовании традиционной линейной ТСХ.

Эффект кругового элюирования ограниченно имеет место и в хроматографии на клиновидных слоях. Метод клиновидных полос (метод Маттиаса) можно рассматривать как вариант круговой ТСХ, который проводится в секторе круга [4]. Его применяют для разделения веществ с близкими значениями R_f , так как он дает более разграниченные зоны. Возможен и другой вариант реализации клиновидного слоя сорбента. Этот метод заключается в том, чтобы изменить тонкослойную пластинку таким образом, чтобы вначале проба перемещалась по узкой полоске сорбента, а затем распространялась по большей площади пластинки ТСХ. При этом пятна превращаются в узкие полосы, благодаря чему разделение улучшается [4,5]. Клиновидные полоски различной формы представлены на рис. 2.

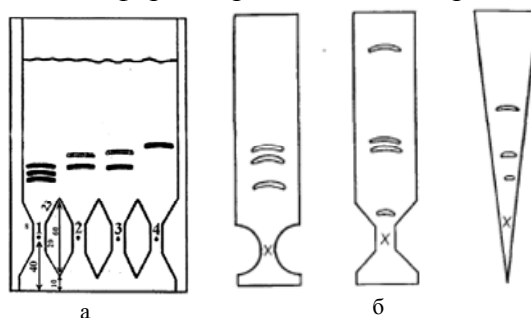


Рис. 2. Различные типы хроматографии на клиновидном слое: а) разделение по Маттиасу (1-4 – точки нанесения пробы); б) различные формы клиновидных пластин ТСХ [4,5]

Недавно нами были предложены новые нетрадиционные варианты круговой ТСХ, которые можно легко реализовать на стандартной пластинке ТСХ [6,7]. Боковая и угловая ТСХ характеризуются тем, что в них подвижная фаза подается не в центр пластинки ТСХ, как это было принято ранее при реализации традиционных методов круговой ТСХ [1,2,8,9], причем для осуществления нетрадиционных вариантов используются распространенные стандартные камеры для восходящей линейной ТСХ. Предложенные варианты круговой ТСХ (угловая и боковая ТСХ) сочетают в себе преимущества линейной и круговой ТСХ и характеризуются более высокой эффективностью разделения по сравнению с традиционной линейной ТСХ и позволяют наиболее рациональным способом использовать пластинку ТСХ.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные о достаточно подробных исследованиях применения в ТСХ различных форм пластинки, в том числе направленных на сочетание линейной и круговой ТСХ. Поэтому в данной работе представлялось целесообразным изучить различные варианты формы пластинок ТСХ, сочетающих в себе черты линейной и круговой ТСХ, а также провести их сравнение с традиционной линейной ТСХ.

Эксперимент

Исследование проводили на пластинках «Сорбфил» ПТСХ-АФ-В-УФ (ИМИД, Россия). В качестве подвижной фазы использовали толуол (чда), а в

качестве объекта для разделения – смесь красителей – сибя-Ф II, индофенол, ариабел красный, судан синий, судан II и диметил-аминоазобензол (Test Dye Mixture III, SAMAG). Величина пробы 0,1 мкл. Все полученные хроматограммы обрабатывали с помощью видеоденситометра и программного обеспечения «Сорбфил» (ИМИД, Россия, ТУ 4436-003-16943778-99, погрешность определения хроматографических характеристик 3-7%), рассчитывали следующие характеристики разделения: R_f – подвижность, N – число теоретических тарелок и R_S – степень разделения. Относительная ошибка при определении продолжительности эксперимента не превышала 5%.

Для проведения экспериментов использовали стандартную хроматографическую камеру для восходящего элюирования для пластин 10×10 см (N-камера). Исследование проводили на пластинках ТСХ различной формы (рис. 3): а) треугольная; б) антитреугольная (противоположность треугольной); в) ромбовидная; г) треугольно-линейная и д) линейно-треугольная. Расстояние от нижнего края пластинки до линии старта составляло 1 см, а расстояние от линии старта до линии фронта – 7 см.

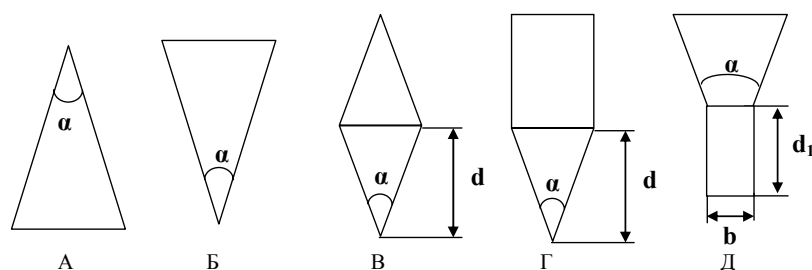


Рис. 3. Различные варианты формы пластинки ТСХ.

А – треугольная, Б – антитреугольная, В – ромбовидная, Г - треугольно-линейная, Д - линейно-треугольная. α – угол при вершине треугольника, d – длина треугольной части пластинки ТСХ, d_1 – длина линейной части пластинки ТСХ, b – ширина линейной части пластинки

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем. Анализируемые пробы наносили на пластинку ТСХ на линию старта с помощью микрошприца. Затем пластинку с нанесенными образцами помещали в хроматографическую камеру (N-камеру). Пластинка ТСХ при этом опиралась на нижнюю часть, в случае Б), В), Г) пластинка опирается на острый угол, который для удобства расположения был немного скошен, образуя небольшое основание. В момент прохождения фронта подвижной фазы через линию старта начинали отсчет времени и измеряли время движения фронта ПФ при прохождении каждой "сантиметровой" отметки. По достижении фронтом ПФ 7 см отсчет времени прекращали, пластинку ТСХ вынимали из камеры и высушивали. При проведении линейного элюирования использовали стандартную хроматографическую камеру для восходящей ТСХ (N-камеру) [1,4], для осуществления традиционной круговой ТСХ использовали камеру для круговой ТСХ [2,8].

Обсуждение результатов

А) Треугольная пластинка ТСХ

Исследование проводили на треугольных пластинках ТСХ с различным углом при вершине треугольника, на противоположную сторону которой подают

подвижную фазу; угол α изменяли от 10 до 60 градусов с шагом 10 градусов. Также проводили и традиционную линейную ТСХ. Полученные характеристики представлены в таблицах 1-2. При изменении угла при вершине пластинки ТСХ происходит изменение величин подвижности, а именно величины подвижности уменьшаются, и довольно ощутимо отличаются (в меньшую сторону) от величин подвижности в традиционной линейной ТСХ.

Таблица 1. Сравнение величин подвижности для различных вариантов проявления

Соединение	Линейная ТСХ	Треугольная пластинка с α , град					
		10	20	30	40	50	60
Сйба-Ф II	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Индифенол	0,11	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08
Ариабел красный	0,21	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Судан синий	0,30	0,23	0,22	0,22	0,21	0,22	0,22
Судан II	0,45	0,37	0,34	0,34	0,32	0,32	0,32
Диметил-аминоазобензол	0,60	0,51	0,48	0,48	0,45	0,45	0,45

При увеличении угла при вершине пластинки ТСХ наблюдается уменьшение эффективности разделения (числа теоретических тарелок) по сравнению с традиционной линейной ТСХ, так при $\alpha=10^0$ в среднем в 0,8 раза, а при $\alpha=60^0$ - в 0,6 раза (промежуточные углы занимают промежуточные значения) (табл. 2). Уменьшение эффективности разделения можно объяснить тем, что при увеличении угла при вершине пластинки происходит увеличение скорости движения ПФ, что приводит к большему размытию зон соединений в направлении движения и небольшому уменьшению подвижности. Следует отметить, что при большом угле ($>40^0$) треки по краям более вытянуты, чем треки по центру. Для степени разделения соединений характерны описанные выше закономерности для эффективности разделения, так для $\alpha=10^0$ R_S в среднем составляет 3,3, для $\alpha=60^0$ - 3,0, а для линейной ТСХ - 3,7.

Продолжительность разделения в ряду линейная ТСХ – треугольная ТСХ с углом 10-60⁰ уменьшается; так при $\alpha=10^0$ на 29% меньше, чем в линейном варианте ТСХ, а при $\alpha=60^0$ – на 40%. Следует отметить, что при движении фронт ПФ имеет форму обратной дуги (т.е. по краям пластинки подвижная фаза движется быстрее, чем посередине), но при подходе к вершине треугольника (расстояние для разделения 7 см), фронт превращается в линию и на общее время эксперимента форма фронта подвижной фазы не влияла. Таким образом, на треугольной пластинке ТСХ организуется разделение подобное антикруговому элюированию.

На рис. 4 приведен обобщающий график, на котором показаны зависимости продолжительности анализа и эффективности разделения при изменении угла при вершине треугольника. Из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее оптимальным является угол при вершине треугольной пластины $\alpha=20^0$, т.к. именно при этом значении наблюдается достаточно высокая эффективность разделения и меньшее время анализа, чем при линейном варианте ТСХ. Также стоит отметить и крайние положения угла $\alpha=10^0$ и $\alpha=60^0$, так при первом варианте наблюдается наиболее высокая эффективность разделения, а при втором – минимальное время проведения эксперимента на треугольной пластинке ТСХ.

Таблица 2. Сравнение различных вариантов проявления (обозначения в таблице N – число теоретических тарелок, $\lambda=N_x/N_{\text{лин}}$ – отношение к значениям для линейной ТСХ, R_s – степень разделения, t – продолжительность разделения)

Соединение	Треугольная пластинка с α , град												Линейная ТСХ $N_{\text{лин}}$
	10		20		30		40		50		60		
	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ	
Сибя-Ф II	98	1,0	82	0,9	73	0,8	70	0,7	73	0,8	72	0,8	96
Индофенол	248	0,7	268	0,8	248	0,7	229	0,7	240	0,7	243	0,7	344
Ариабел красный	383	0,5	391	0,5	400	0,5	400	0,5	400	0,5	394	0,5	792
Судан синий	818	0,8	842	0,8	836	0,8	756	0,7	785	0,7	750	0,7	1080
Судан II	1910	0,8	1630	0,7	1470	0,7	1430	0,6	1410	0,6	1400	0,6	2290
Диметил- аминоазобензол	2490	0,9	1820	0,7	1630	0,6	1600	0,6	1570	0,6	1580	0,6	2740
Среднее значение N	990	0,8	840	0,7	780	0,7	750	0,6	750	0,7	740	0,6	1220
Среднее значение R_s	3,28		3,20		3,15		3,05		3,04		3,00		3,70
t_x , мин	16,6		16,0		15,9		15,8		15,1		14,2		23,5
$t_x/t_{\text{лин}}$	0,71		0,68		0,68		0,67		0,64		0,60		-

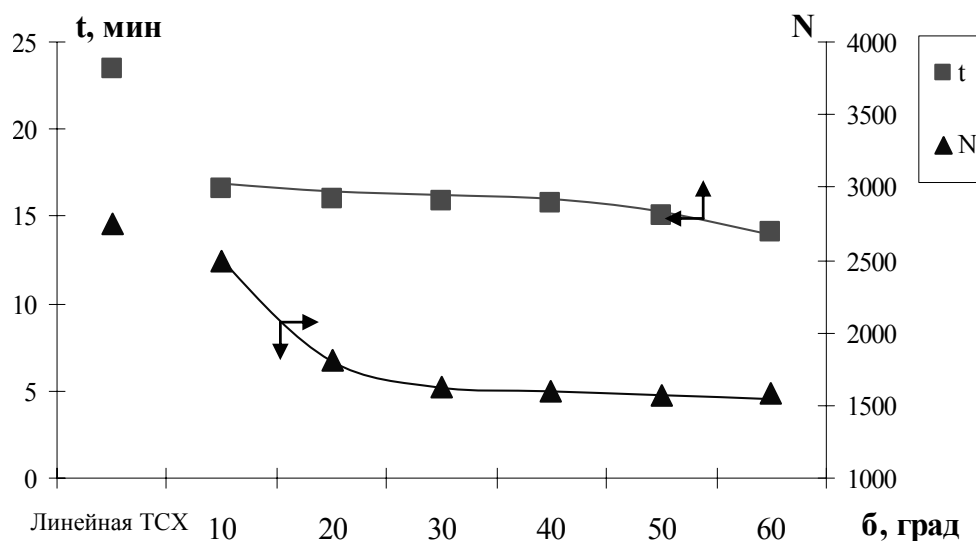


Рис. 4. Изменение хроматографических характеристик при изменении угла α треугольной пластинки ТСХ (N – число теоретических тарелок, t – продолжительность разделения)

Б) Антитреугольная пластинка ТСХ

Исследование проводили на треугольных пластинках ТСХ с различным углом при вершине треугольника, на которую подают подвижную фазу; угол α изменяли от 10 до 60 градусов с шагом 10 градусов. Полученные характеристики представлены в таблицах 3-4. При увеличении угла пластинки ТСХ величины подвижности немного увеличиваются, и довольно сильно отличаются (в большую сторону) от величин подвижности для традиционной линейной ТСХ. Следует отметить, что величины подвижности на антитреугольной пластинке ТСХ немного больше, чем в случае

традиционной круговой ТСХ. Это связано, главным образом, с тем, что хроматографирование на антитреугольных пластинках проводится в восходящем режиме, а традиционная круговая ТСХ – в горизонтальном. При осуществлении одного и того же варианта ТСХ (линейная, либо круговая) в различных режимах проявления (нисходящий, горизонтальный, восходящий) величины подвижности возрастают в указанном ряду.

Таблица 3. Сравнение величин подвижности для различных вариантов проявления

Соединение	Линейная ТСХ	Круговая ТСХ	Антитреугольная пластинка с α , град					
			10	20	30	40	50	60
Смба-Ф II	0,03	0,06	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07
Индофенол	0,11	0,15	0,15	0,18	0,18	0,20	0,20	0,20
Ариабел красный	0,21	0,27	0,31	0,32	0,31	0,33	0,33	0,33
Судан синий	0,30	0,32	0,41	0,41	0,40	0,42	0,42	0,42
Судан II	0,45	0,45	0,56	0,55	0,54	0,56	0,56	0,56
Диметил-аминоазобензол	0,60	0,58	0,68	0,66	0,65	0,66	0,67	0,67

При увеличении угла пластинки ТСХ происходит увеличение эффективности разделения (числа теоретических тарелок) по сравнению с традиционной линейной ТСХ, так при $\alpha=10^0$ в среднем в 2,3 раза, а при $\alpha=60^0$ - в 3,6 раза (промежуточные углы занимают промежуточные значения) (табл. 4). Данное увеличение эффективности можно объяснить тем, что при увеличении угла пластинки происходит увеличение градиента скорости движения фронта подвижной фазы, что приводит к сужению зон соединений и небольшому увеличению подвижности. Следует отметить, что полученные данные превышают значения для традиционной круговой ТСХ, что связано с несколько большими значениями подвижности. Для степени разделения характерны те же закономерности, что и для эффективности разделения, так для $\alpha=10^0$ R_S в среднем составляет 4,5, а для $\alpha=60$ град - 5,0, в линейной ТСХ – 3,7, в круговой ТСХ – 4,7.

Продолжительность эксперимента в ряду линейная ТСХ – антитреугольная ТСХ с углом 10-60⁰ – круговая ТСХ увеличивается; так при $\alpha=10^0$ на 32% превышает линейный вариант ТСХ, а при $\alpha=60^0$ – на 54%. Таким образом, на антитреугольной пластинке ТСХ организуется разделение подобное круговому элюированию, которое происходит при восходящем режиме подачи подвижной фазы на пластинку ТСХ.

На рис. 5 приведен обобщающий график, на котором показаны зависимости продолжительности анализа и эффективности разделения при изменении угла при вершине треугольника. Из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее оптимальным является угол $\alpha=40^0$, т.к. именно при этом значении наблюдается достаточно высокая эффективность разделения и небольшое время анализа. Также стоит отметить и крайние положения угла $\alpha=10^0$ и $\alpha=60^0$, так при первом значении наблюдается минимальное время проведения эксперимента, а при втором – самая высокая эффективность разделения при исследуемой форме пластинки ТСХ.

Таблица 4. Сравнение различных вариантов проявления (обозначения в таблице N – число теоретических тарелок, $\lambda=N_x/N_{\text{лин}}$ – отношение к значениям для линейной ТСХ, R_s – степень разделения, t – продолжительность разделения)

Соединение	Антитреугольная пластинка с α , град												Линейная ТСХ $N_{\text{лин}}$	Круговая ТСХ λ
	10		20		30		40		50		60			
	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ		
Сйба-Ф II	329	3,4	435	4,6	435	4,6	581	6,1	585	6,1	594	6,2	96	3,6
Индифенол	673	2,0	1050	3,1	1050	3,1	1340	3,9	1390	4,1	1580	4,6	344	3,9
Ариабел красный	1710	2,2	1840	2,3	1880	2,4	2050	2,6	2180	2,8	2260	2,9	792	2,4
Судан синий	2530	2,3	3120	2,9	3080	2,8	3350	3,1	3340	3,1	3490	3,2	1080	2,6
Судан II	4160	1,8	4590	2,0	4770	2,1	5030	2,2	5070	2,2	5240	2,3	2290	1,9
Диметил-аминоазобензол	5620	2,1	6310	2,3	6720	2,5	7100	2,6	7140	2,6	7300	2,7	2740	2,1
Среднее значение N	2510	2,3	2890	2,9	2990	2,9	3240	3,4	3290	3,5	3410	3,60	1220	2,8
Среднее значение R_s	4,54		4,68		4,71		4,74		4,89		5,03		3,70	4,70
t_x , мин	31,0		31,7		32,8		34,6		35,3		36,2		23,5	71,5
$t_x/t_{\text{лин}}$	1,32		1,35		1,40		1,48		1,50		1,54		-	3,05

В) Ромбовидная пластинка ТСХ

Исследование проводили на ромбовидных пластинках ТСХ с углом $\alpha=40^\circ$ (как наиболее оптимальном) при вершине треугольника, на которую подают подвижную фазу, и с различной длиной треугольной части пластинки d (изменяли от 2 до 5 см); в верхней части ромба угол при вершине треугольника также составлял 40° . Полученные данные сравнивали с характеристиками для антитреугольной пластинки ТСХ (d=7 см), традиционной линейной и круговой ТСХ. Полученные характеристики представлены в таблицах 5-6. При увеличении расстояния d происходит увеличение величин подвижности; R_f соединений на ромбовидных пластинках немного больше, чем в традиционной линейной ТСХ. При величине d=4-5 см величины подвижности схожи и несколько больше, чем в традиционной

круговой ТСХ. При $d=5$ см на ромбовидных пластинках наблюдается почти полное соответствие с данными на антитреугольной пластинке ($\alpha=40^\circ$), это можно объяснить подобностью формы пластинки.

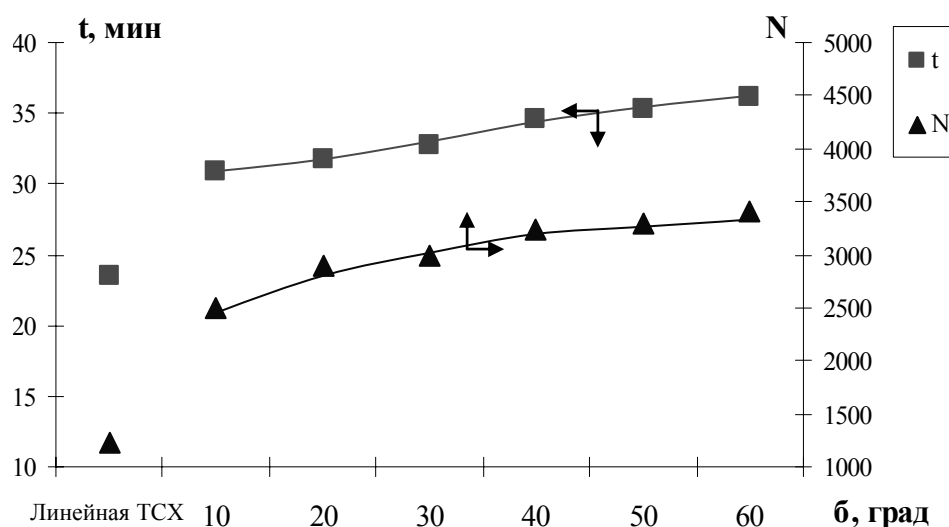


Рис. 5. Изменение хроматографических характеристик при изменении угла α антитреугольной пластинки ТСХ (N – число теоретических тарелок, t – продолжительность разделения)

Таблица 5. Сравнение величин подвижности для различных вариантов проявления

Соединение	Линейная ТСХ	Круговая ТСХ	Ромбовидная пластинка с d, см				Анти-треугольная ТСХ ($\alpha=40^\circ$)
			2	3	4	5	
Смба-Ф II	0,03	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07
Индофенол	0,11	0,15	0,14	0,15	0,18	0,19	0,20
Ариабел красный	0,21	0,27	0,24	0,25	0,30	0,32	0,33
Судан синий	0,30	0,32	0,31	0,32	0,38	0,41	0,42
Судан II	0,45	0,45	0,43	0,44	0,51	0,54	0,56
Диметиламиноазобензол	0,60	0,58	0,55	0,55	0,62	0,66	0,66

При увеличении расстояния d происходит увеличение эффективности разделения (числа теоретических тарелок) по сравнению с традиционной линейной ТСХ, так при $d=2$ см в среднем в 1,7 раза, при $d=5$ см - в 3,2 раза, на антитреугольной пластинке - в 3,4 раза (табл. 6). Данное увеличение эффективности можно объяснить тем, что при увеличении расстояния d за счет увеличения треугольной части пластинки ТСХ происходит увеличение градиента скорости движения фронта подвижной фазы, что приводит к сужению зон соединений и увеличению подвижности. Следует отметить, что полученные данные по эффективности разделения (при $d=4-5$ см) превышают значения для традиционной круговой ТСХ. В целом разделение на ромбовидных пластинках подобно круговой ТСХ. Для степени разделения соединений характерны описанные выше закономерности для эффективности разделения, так при $d=2$ см R_s в среднем составляет 3,8, а при $d=5$ см – 4,8, для линейной ТСХ – 3,7, для антитреугольной ТСХ – 4,7, в круговой ТСХ – 4,7.

Таблица 6. Сравнение различных вариантов проявления (обозначения в таблице N – число теоретических тарелок, $\lambda=N_x/N_{\text{лин}}$ – отношение к значениям для линейной ТСХ, R_s – степень разделения, t – продолжительность разделения)

Соединение	Ромбовидная пластинка с d, см								Анти-треугольная ТСХ ($\alpha=40^\circ$)		Линейная ТСХ	Круговая ТСХ
	2		3		4		5		N	λ	$N_{\text{лин}}$	λ
	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ	$N_{\text{лин}}$	λ
Сйба-Ф II	290	3,0	334	3,5	506	5,3	515	5,4	581	6,1	96	3,6
Индофенол	605	1,8	686	2,0	996	2,9	1130	3,3	1340	3,9	344	3,9
Ариабел красный	1220	1,5	1480	1,9	1830	2,3	2200	2,8	2050	2,6	792	2,4
Судан синий	1730	1,6	2110	1,9	2990	2,8	3380	3,1	3350	3,1	1080	2,6
Судан II	2540	1,1	3050	1,3	4610	2,0	5170	2,3	5030	2,2	2290	1,9
Диметил-аминоазобензол	3010	1,1	4220	1,5	6100	2,2	6650	2,4	7100	2,6	2740	2,1
Среднее значение N	1570	1,7	1980	2,0	2840	2,9	3170	3,2	3240	3,4	1220	2,8
Среднее значение R_s	3,75		3,80		4,46		4,82		4,74		3,70	4,70
t_x , мин	24,4		26,5		29,8		33,8		34,6		23,5	71,5
$t_x/t_{\text{лин}}$	1,04		1,13		1,27		1,44		1,48		-	3,05

Продолжительность эксперимента в ряду линейная ТСХ – ромбовидная пластинка с $d=2-5$ см – антитреугольная ТСХ увеличивается; при $d=2$ см на 4% превышает линейный вариант ТСХ, при $d=5$ см – на 44%. При увеличении угла в верхней части ромба имеют место те же закономерности, что и при использовании треугольной ТСХ, т.е. наблюдается уменьшение продолжительности анализа и уменьшение эффективности разделения.

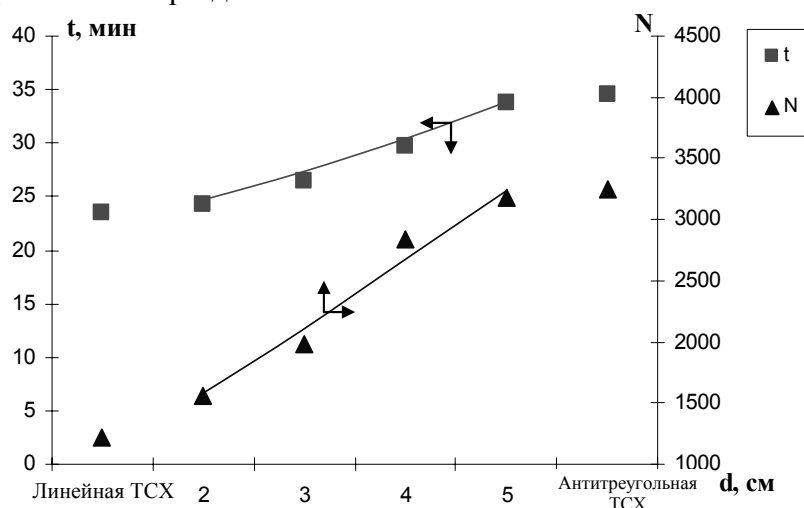


Рис. 6. Изменение хроматографических характеристик при изменении расстояния d на пластинке ТСХ ромбовидной формы (N – число теоретических тарелок, t – продолжительность разделения)

На рис. 6 приведен обобщающий график, на котором представлены зависимости продолжительности анализа и эффективности разделения при изменении длины треугольной части пластинки ТСХ. Из полученных данных можно

сделать вывод, что наиболее оптимальным является $d=4$ см, т.к. именно при этом значении наблюдается достаточно высокая эффективность разделения близкая к антитреугольной ТСХ, но меньшее время анализа. Также стоит отметить и крайние значения расстояния $d=2$ см и $d=5$ см, так при первом значении наблюдается минимальное время проведения эксперимента, а при втором – самая высокая эффективность разделения при данной форме пластинки ТСХ.

Г) Треугольно-линейная пластинка ТСХ

Исследование проводили на пластинках ТСХ, которые условно можно разделить на антитреугольную часть с углом при вершине $\alpha=40^\circ$ (как наиболее оптимальном), на которую подается подвижная фаза, и линейную часть. Изменяемым параметром была длина треугольной части пластинки d , которую изменяли от 2 до 5 см. Полученные данные сравнивали с характеристиками для антитреугольной пластинкой ТСХ ($d=7$ см), традиционной линейной и круговой ТСХ. Полученные характеристики представлены в таблицах 7-8. При увеличении расстояния d происходит небольшое изменение величин подвижности, а именно величины подвижности немного увеличиваются; R_f соединений на пластинках треугольно-линейной формы немного больше, чем в традиционной линейной ТСХ и антитреугольной ТСХ. Следует отметить, что величины подвижности для ряда соединений выше, чем при использовании антитреугольной пластинки с тем же углом или традиционной круговой ТСХ. Это можно объяснить тем, что появляется участок на пластинке ТСХ с линейным режимом элюирования (т.е. за счет увеличения скорости движения ПФ).

Таблица 7. Сравнение величин подвижности для различных вариантов проявления

Соединение	Линейная ТСХ	Круговая ТСХ	Треугольно-линейная пластинка с d , см				Анти-треугольная ТСХ ($\alpha=40^\circ$)
			2	3	4	5	
Соба-Ф II	0,03	0,06	0,05	0,06	0,07	0,07	0,07
Индофенол	0,11	0,15	0,17	0,19	0,20	0,22	0,20
Ариабел красный	0,21	0,27	0,29	0,31	0,34	0,36	0,33
Судан синий	0,30	0,32	0,38	0,40	0,43	0,46	0,42
Судан II	0,45	0,45	0,53	0,54	0,57	0,60	0,56
Диметиламиноазобензол	0,60	0,58	0,66	0,67	0,70	0,72	0,66

При увеличении расстояния d происходит увеличение эффективности разделения по сравнению с традиционной линейной ТСХ, так при $d=2$ см в среднем в 1,7 раза, при $d=5$ см - в 3,2 раза, при антитреугольной ТСХ ($d=7$ см) - в 3,4 раза, в круговой ТСХ – 2,8 раза (табл. 8). Данное увеличение эффективности можно объяснить тем, что при увеличении расстояния d (за увеличения треугольной части пластинки ТСХ) происходит увеличение градиента скорости движения фронта подвижной фазы, а также за счет линейной части (на которой происходит ускорение движения подвижной фазы), что в итоге приводит к сужению зон соединений и увеличению подвижности. Для степени разделения характерны описанные выше закономерности для эффективности разделения, так при $d=2$ см R_s в среднем составляет 4,0, при $d=5$ см – 4,7, для линейной ТСХ – 3,7, для антитреугольной ТСХ – 4,7.

Таблица 8. Сравнение различных вариантов проявления (обозначения в таблице N – число теоретических тарелок, $\lambda=N_x/N_{\text{лин}}$ – отношение к значениям для линейной ТСХ, R_S – степень разделения, t – продолжительность разделения)

Соединение	Треугольно-линейная пластинка с d, см								Анти-треугольная ТСХ ($\alpha=40^\circ$)		Линейная ТСХ	Круговая ТСХ
	2		3		4		5		N	λ		
	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ				
Смба-Ф II	282	3,0	390	4,1	487	5,1	548	5,7	581	6,1	96	3,6
Индофенол	704	2,1	995	2,9	1210	3,5	1290	3,8	1340	3,9	344	3,9
Ариабел красный	992	1,3	1410	1,8	1720	2,2	1920	2,4	2050	2,6	792	2,4
Судан синий	1710	1,6	2490	2,3	2710	2,5	3030	2,8	3350	3,1	1080	2,6
Судан II	3000	1,3	3510	1,5	4130	1,8	4840	2,1	5030	2,2	2290	1,9
Диметил-аминоазобензол	3490	1,3	4060	1,5	4900	1,8	5710	2,1	7100	2,6	2740	2,1
Среднее значение N	1700	1,7	2140	2,3	2530	2,8	2890	3,2	3240	3,4	1220	2,8
Среднее значение R_S	3,96		4,36		4,55		4,65		4,74		3,70	4,70
t_x , мин	29,8		31,6		32,7		33,7		34,6		23,5	71,5
$t_x/t_{\text{лин}}$	1,27		1,35		1,39		1,44		1,48		-	3,05

Таблица 9. Сравнение величин подвижности для различных вариантов проявления

Соединение	Анти-треугольная ТСХ ($\alpha=40^\circ$)	Линейно-треугольная пластинка с d_1 , см				Линейная ТСХ	Круговая ТСХ
		2 (b=2)	2 (b=3)	3	4		
Смба-Ф II	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05	0,03	0,06
Индофенол	0,20	0,23	0,20	0,20	0,17	0,11	0,15
Ариабел красный	0,33	0,39	0,34	0,35	0,30	0,21	0,27
Судан синий	0,42	0,50	0,45	0,47	0,42	0,30	0,32
Судан II	0,56	0,63	0,60	0,62	0,59	0,45	0,45
Диметиламино-зобензол	0,66	0,74	0,72	0,73	0,72	0,60	0,58

Продолжительность эксперимента в ряду линейная ТСХ – треугольно-линейная пластинка с $d=2-5$ – антитреугольная ТСХ ($d=7$ см) увеличивается; при $d=2$ см на 27% превышает линейный вариант ТСХ, при $d=5$ см – на 44%, а при $d=7$ см – на 48%.

На рис. 7 приведен обобщающий график, на котором показаны зависимости продолжительности анализа и эффективности разделения при изменении длины треугольной части пластинки ТСХ. Из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее оптимальным является расстояние треугольной части пластинки $d=4$ см, т.к. именно при этом значении наблюдается достаточно высокая эффективность разделения близкая к антитреугольной ТСХ, но меньшее время анализа. Также стоит отметить и крайние значения расстояния $d=2$ см и $d=5$ см, так при первом значении

наблюдается минимальное время проведения эксперимента, а при втором – самая высокая эффективность разделения при исследуемой форме пластинки ТСХ.

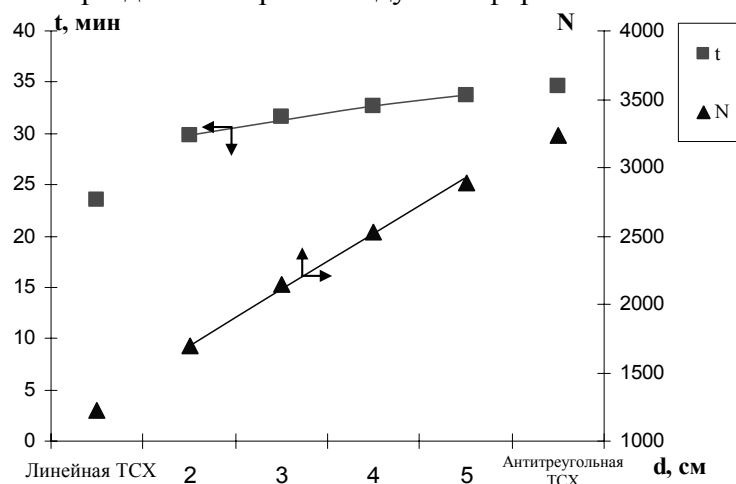


Рис. 7. Изменение хроматографических характеристик при изменении расстояния d на пластинке ТСХ треугольно-линейной формы (N – число теоретических тарелок, t – продолжительность разделения)

Д) Линейно-треугольная пластинка ТСХ

Исследование проводили на пластинках ТСХ, которые условно можно разделить на линейную часть (ширина линейной части составляла $b=2$ см), на которую подается подвижная фаза, и антитреугольную часть с углом при вершине $\alpha=40^\circ$ (как наиболее оптимальном). Изменяемым параметром была длина линейной части пластинки d_1 , которую изменяли от 2 до 4 см. Полученные данные сравнивали с характеристиками для антитреугольной пластинки ТСХ ($d=7$ см), традиционной линейной и круговой ТСХ. Полученные характеристики представлены в таблицах 9-10. При увеличении расстояния d_1 происходит увеличение величин подвижности, R_f соединений на пластинках линейно-треугольной формы больше, чем в традиционной линейной и круговой ТСХ. Это можно объяснить тем, что на пластинке ТСХ появляется участок с линейным режимом элюирования (т.е. за счет увеличения скорости движения подвижной фазы). Наиболее высокие значения подвижности наблюдаются при $d_1=2$ см. При увеличении ширины линейного участка пластины (с $b=2$ см до $b=3$ см) наблюдается уменьшение значений подвижности, что связано с уменьшением градиента скорости подвижной фазы.

При увеличении расстояния d_1 происходит увеличение эффективности разделения (числа теоретических тарелок) по сравнению с традиционной линейной ТСХ, так при $d_1=2$ см в среднем в 3,1 раза, при $d_1=4$ см - в 1,6 раза (табл. 10). Данное увеличение эффективности можно объяснить тем, что при уменьшении расстояния d_1 происходит увеличение треугольной части пластинки ТСХ, а, следовательно, увеличение градиента скорости движения фронта подвижной фазы, а также наблюдается влияние линейной части (на которой происходит ускорение движения ПФ), что приводит к сужению зон соединений и увеличению подвижности. При увеличении ширины линейного участка пластины (с $b=2$ см до $b=3$ см) происходит уменьшение эффективности разделения, что связано с причинами, описанными выше. Для степени разделения характерны описанные выше закономерности для эффективности разделения, так при $d_1=2$ см R_S в среднем составляет 4,6, при $d_1=4$ см – 4,0, для линейной ТСХ – 3,7.

Таблица 10. Сравнение различных вариантов проявления (обозначения в таблице N – число теоретических тарелок, $\lambda=N_x/N_{\text{лин}}$ – отношение к значениям для линейной ТСХ, R_S – степень разделения, t – продолжительность разделения)

Соединение	Анти-треугольная ТСХ ($\alpha=40^\circ$)		Линейно-треугольная пластинка с d_1 , см								Линейная ТСХ	Круговая ТСХ
			2 (b=2)		2 (b=3)		3		4			
	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ	$N_{\text{лин}}$	λ
Сйба-Ф II	581	6,1	414	4,3	252	2,6	248	2,6	179	1,9	96	3,6
Индофенол	1340	3,9	1080	3,2	792	2,3	812	2,4	546	1,6	344	3,9
Ариабел красный	2050	2,6	2030	2,6	1580	2,0	1150	1,5	1120	1,4	792	2,4
Судан синий	3350	3,1	4100	3,8	3190	2,9	2480	2,3	1980	1,8	1080	2,6
Судан II	5030	2,2	5280	2,3	4370	1,9	4090	1,8	3530	1,6	2290	1,9
Диметил-аминоазобензол	7100	2,6	6530	2,4	5890	2,2	5480	2,0	4410	1,6	2740	2,1
Среднее значение N	3240	3,4	3240	3,1	2680	2,3	2380	2,1	1960	1,6	1220	2,8
Среднее значение R_S	4,74		4,57		4,45		4,17		4,02		3,70	4,70
t_x , мин	34,6		32,6		31,1		31,7		29,3		23,5	71,5
$t_x/t_{\text{лин}}$	1,48		1,39		1,32		1,35		1,25		-	3,05

Продолжительность эксперимента в ряду антитреугольная ТСХ – линейно-треугольная пластинка с $d_1=2-4$ – линейная ТСХ уменьшается; при $d_1=2$ см на 39% превышает линейный вариант ТСХ, при $d_1=4$ см – на 25%, что обусловлено тем, что при увеличении d_1 , происходит приближение формы пластинки к линейной ТСХ.

На рис. 8 приведен обобщающий график, на котором представлены зависимости продолжительности анализа и эффективности разделения при изменении длины линейной части пластинки ТСХ. Из полученных данных можно сделать вывод, что для увеличения эффективности разделения можно использовать вариант ТСХ с $d_1=2$ см, а для осуществления наиболее быстрого варианта с достаточно высокой эффективностью разделения можно использовать вариант линейно-треугольной пластинки ТСХ с $d_1=4$ см.

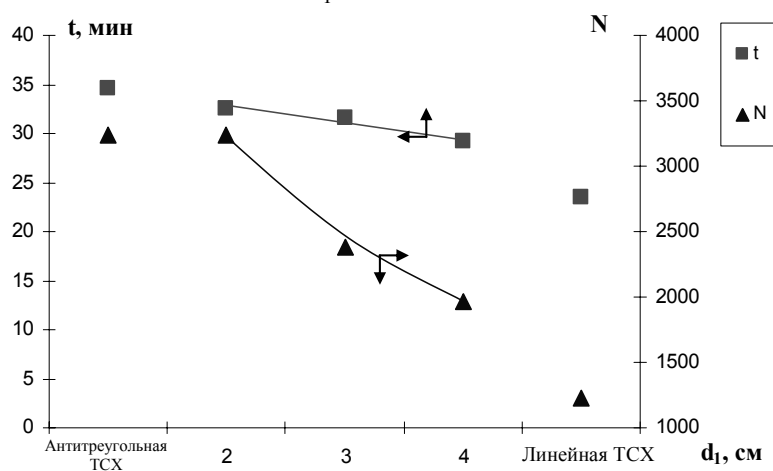


Рис. 8. Изменение хроматографических характеристик при изменении расстояния d_1 на пластинке ТСХ линейно-треугольной формы (N – число теоретических тарелок, t – продолжительность разделения)

Сравнение полученных результатов

При рассмотрении всех исследованных вариантов можно заключить, что для решения конкретной аналитической задачи можно выбрать определенный вариант проявления (как с точки зрения эффективности разделения, так и времени анализа) (табл. 11-12). Следует отметить, что треугольно-линейная и линейно-треугольная ТСХ хотя и являются похожими по средним характеристикам разделения, но в треугольно-линейной ТСХ лучше разделяются соединения имеющие низкий R_f , а в линейно-треугольной ТСХ наоборот - высокий R_f .

Таблица 11. Сравнение различных вариантов проявления при оптимальных параметрах (обозначения в таблице N – число теоретических тарелок, $\lambda=N_x/N_{\text{лин}}$ – отношение к значениям для линейной ТСХ, R_S – степень разделения, t – продолжительность разделения)

Соединение	Треугольная ТСХ $\alpha=20^\circ$		Анти-треугольная ТСХ $\alpha=40^\circ$		Ромбовидная ТСХ $\alpha=40^\circ$, $d=4$ см		Треугольно-линейная ТСХ $\alpha=40^\circ$, $d=4$ см		Линейно-треугольная ТСХ $\alpha=40^\circ$, $d_1=2$ см		Линейная ТСХ		Круговая ТСХ	
	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ	N	λ	$N_{\text{лин}}$	λ		
Соба-Ф II	82	0,9	581	6,1	506	5,3	487	5,1	414	4,3	96	3,6		
Индофенол	268	0,8	1340	3,9	996	2,9	1210	3,5	1080	3,2	344	3,9		
Ариабел красный	391	0,5	2050	2,6	1830	2,3	1720	2,2	2030	2,6	792	2,4		
Судан синий	842	0,8	3350	3,1	2990	2,8	2710	2,5	4100	3,8	1080	2,6		
Судан II	1630	0,7	5030	2,2	4610	2,0	4130	1,8	5280	2,3	2290	1,9		
Диметил-аминоазобензол	1820	0,7	7100	2,6	6100	2,2	4900	1,8	6530	2,4	2740	2,1		
$N_{\text{среднее}}$	840	0,7	3240	3,4	2840	2,9	2530	2,8	3240	3,1	1220	2,8		
R_S среднее	3,20		4,74		4,46		4,55		4,57		3,70		4,70	
t_x , мин	16,0		34,6		29,8		32,7		32,6		23,5		71,5	
$t_x/t_{\text{лин}}$	0,68		1,48		1,27		1,39		1,39		-		3,05	

Таблица 12. Сравнение различных вариантов проявления (все значения приведены относительно линейной ТСХ). Мин – минимальное значение параметра, Макс – максимальное значение параметра, Опт – оптимальное значение параметра

Характеристика	Треугольная ТСХ			Анти-треугольная ТСХ			Ромбовидная ТСХ			Треугольно-линейная ТСХ			Линейно-треугольная ТСХ	
	Мин	Макс	Опт	Мин	Макс	Опт	Мин	Макс	Опт	Мин	Макс	Опт	Мин	Макс
Увеличение продолжительности анализа, %	-29	-40	-32	32	54	48	4	44	27	27	44	39	25	39
Увеличение эффективности разделения, раз	-0,8	-0,6	-0,7	2,3	3,6	3,4	1,7	3,2	2,9	1,7	3,2	2,8	1,6	3,1

Заключение

Предложены и изучены различные формы пластинки ТСХ для проведения разделения анализируемых соединений. Данные варианты в зависимости от формы пластинки ТСХ характеризуются и повышенной эффективностью разделения (по сравнению с линейной ТСХ) и меньшей продолжительностью разделения. При рассмотрении всех исследованных вариантов можно заключить, что для решения конкретной аналитической задачи можно выбрать определенный вариант проявления (как по эффективности разделения, так и по времени анализа). Рассмотренные варианты ТСХ целесообразно использовать в аналитической практике.

Список литературы

26. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. М.: Научный совет РАН по хроматографии. 1999.
27. Златкис А., Кайзер Р. Высокоэффективная тонкослойная хроматография. М.: Мир. 1979.
28. Issaq H.J. Triangular Thin-Layer Chromatography // J. of Liquid Chromatogr. 1980. V. 3. №6. P. 789-796.
29. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. Саратов, Изд-во Саратовского ун-та. 2006.
30. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. М.: Мир, 1981.
31. Березкин В.Г., Чаусов А.В., Костюкович Ю.Ю., Голубицкий Г.Б., Будко Е.В. Круговая восходящая и нисходящая тонкослойная хроматография // Зав. лаборатория. 2010. Т. 76. № 10.
32. Березкин В.Г., Чаусов А.В. Новые варианты круговой тонкослойной хроматографии // Доклады АН. 2009. Т. 424. №2. С. 205-209.
33. Березкин В.Г. О вкладе Н.А. Измайлова и М.С. Шрайбер в развитие тонкослойной хроматографии // ЖАХ. 2008. Т. 63. №4. С. 438-443.
34. Dzido T.H. Modern TLC chambers. In: Nyiredy Sz. (Ed.) Planar Chromatography: A retrospective view for the third millennium. Budapest, Springer. 2001.

Березкин Виктор Григорьевич – профессор, д.х.н., г.н.с. Учреждения Академии наук Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

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