



УДК 541.183

Особенности отрицательной планарной хроматографии полистиролов

Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 21.07.2014 г.

Процесс разделения полистирольных стандартов изучен в режиме отрицательной планарной хроматографии (ОПХ) и колоночной ситовой хроматографии при температуре 298 К. В качестве сорбентов были взяты силикагель КСК, силохром С-80 и пористое боросиликатное стекло. В качестве элюентов были использованы тетрагидрофуран, толуол, бензол и их смеси.

Эксперимент показывает, что макромолекулы полимера движутся быстрее молекул элюента. Параметр R_f в случае ОПХ принимает значение больше 1 ($R_f > 1$). Предложены теория и метод проведения эксперимента в режиме ОПХ полистиролов. Сопоставление рассчитанных величин k' и K_p полистирольных стандартов в режимах ОПХ и колоночной ситовой хроматографии указывает на удовлетворительное совпадение соответствующих значений для узких фракций полистиролов при элюировании тетрагидрофураном на силикагеле КСК, силохроме С-80 и пористом стекле МПС35.

Ключевые слова: отрицательная планарная хроматография, полистирольные стандарты, мезопористый кремнезем.

Features of negative planar chromatography of polystyrenes

Eltekov A.Yu., Elteкова N.A., Eltekov Yu.A.

A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow

The liquid chromatography process of polystyrene standards separation has been studied by negative planar chromatography (NPC) in comparison with column chromatography at 298 K. The commercial samples of Silica gel KSK, mesoporous Silica S80 and porous borosilicate Glass were used as sorbents. As the solvent (eluent) tetrahydrofurane, toluene, mixture of benzene and cyclohexane were served.

The experiment shows that the polymer macromolecules are moving faster than the eluent molecules. Parameter R_f takes a value greater than 1 ($R_f > 1$) in the case of negative planar chromatography (NPC). The method of the measurement for the values $R_f > 1$ has been suggested. The comparison of the calculated retention characteristics k' and K_p demonstrated a good accordance of its meanings between NPC and column chromatography methods of separation of narrow fractions of polystyrenes using tetrahydrofuran as an eluent and nanoporous silicas – Silica gel KSK, Silochrom S80 and pore-glass MPS35 as a chromatographic packing material.

Keywords: negative planar chromatography, polystyrene standards, mesoporous silica.

Введение

Планарная хроматография (ПХ) в настоящее время служит простым и удобным инструментом при решении многих аналитических задач [1-11]. Начиная с

выполненных в 60-е годы работ, ПХ стала применяться в аналитической химии синтетических полимеров, в частности, при анализе полистиролов, включая определение молекулярно-массового распределения, степени разветвленности полистирольной макромолекулярной цепи и характеристики функциональности концевых групп цепи. Было показано, что использование однокомпонентного растворителя обычно приводит либо к полной задержке полимера, либо к полному вымыванию полимера. Поэтому, для эффективного разделения полидисперсного полистирола и других полимеров необходимо эмпирическим путем подбирать сложный многокомпонентный элюент - растворитель для проявления хроматограммы.

В режиме ПХ разделение компонентов смеси происходит за счет различия в их удерживании. В режиме ОПХ компоненты смеси по-разному не удерживаются, т.е. компоненты смеси по-разному движутся быстрее элюенты, что приводит к значениям $R_f > 1$. При разделении полимеров в режиме ОПХ высокомолекулярные фракции перемещаются с большей скоростью, чем низкомолекулярные фракции и сама подвижная фаза. Этот эффект ОПХ способствует сокращению времени перемещения хроматографических пятен, содержащих высокомолекулярные фракции, вдоль слоя высокодисперсного сорбента на пластинке и, следовательно, к меньшему размыванию этих пятен по сравнению с традиционным элюированием аналогичных фракций в адсорбционном варианте хроматографии.

В настоящей работе приведены результаты разделения смесей узких фракций полистиролов методом ОПХ с применением трех кремнеземных сорбентов и однокомпонентного элюента (проявителя), определено влияние размеров пор сорбента и молекулярной массы полистиролов на величины R_f и K_p - коэффициента распределения.

Теоретическая часть

Основная относительная величина R_f , характеризующая удерживание ("задержку") вещества на пластинке, покрытой слоем сорбента, представляет собой отношение w_a - скорости перемещения пятна анализируемого вещества к w_p - скорости движения фронта растворителя (подвижной фазы)

$$R_f = w_a / w_p \quad (1)$$

или

$$R_f = a / b \quad (2)$$

где a - расстояние от старта C - места нанесения вещества ("пятна") на несмоченную растворителем пластинку (слой сорбента) до места "задержки" анализируемого вещества в момент, когда фронт растворителя достиг края пластинки Φ , b - расстояние от старта до края пластинки. Схема перемещения «пятна» пробы вещества в тонком слое сорбента в режиме ПХ приведена на рис. 1.

Поскольку $w_p = b/t_o$, где t_o - время перемещения фронта растворителя, то можно записать $w_a = b/t_R$, где t_R - виртуальное время, которое требуется для перемещения пятна анализируемого вещества от точки C - старта до точки Φ - края пластинки, соответственно. В опытах ПХ величину t_R экспериментально не определяют, но эту величину нетрудно рассчитать из выражения: $t_R = t_o b / a$.

Величина t_R нужна нам для вычисления относительных коэффициентов удерживания k' .

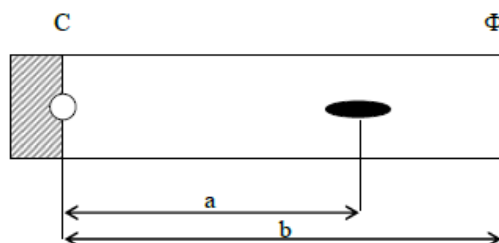


Рис. 1. Схема расчета параметров удерживания в режиме ПХ: С - положение места нанесения пробы вещества на слой сорбента; Ф - край пластинки; а - расстояние перемещения «пятна», b - расстояние перемещения фронта элюента.

Тогда из (1) следует, что

$$R_f = t_o / t_R \quad (3)$$

и, следовательно,

$$(1 - R_f) / R_f = (t_R - t_o) / t_o \quad (4)$$

Известно, что величину относительного коэффициента удерживания k' - коэффициента емкости в жидкостной хроматографии рассчитывают как отношение $(t_R - t_o)$ - исправленного времени удерживания анализируемого вещества к t_o - времени выхода из колонки неудерживаемого вещества.

Так как

$$k' = (1 - R_f) / R_f \quad (5)$$

то

$$R_f = 1 / (k' + 1) \quad (6)$$

Коэффициент емкости k' связан с K_H - константой Генри и K_p - коэффициентом распределения следующими соотношениями [12-15].

$$k' = K_H A / V_o \quad (7)$$

и

$$k' = V_a (K_p - 1) / V_o \quad (8)$$

где A - поверхность адсорбента в m^2 , V_o - объем подвижной фазы ("мертвый" объем) в хроматографической колонке, в cm^3 , V_a - адсорбционный объем адсорбента в колонке, в cm^3 . Обычно V_a - объем монослоя молекул компонентов подвижной фазы, вычисление которого подробно описано в [13, 14].

Из выражений (6) и (7), (6) и (8) вытекают следующие соотношения:

$$K_H = (1 - R_f) V_o / R_f A \quad (9)$$

$$K_p = [(1 - R_f) V_o / R_f V_a] + 1 \quad (10)$$

или

$$1 / R_f = (K_H A / V_o) + 1 \quad (11)$$

$$1 / R_f = [(K_p - 1) V_a / V_o] + 1 \quad (12)$$

В теории ПХ используют наряду с параметром удерживания R_f и величину R_m , равную следующему соотношению

$$R_m = \log[(1 - R_f) / R_f] \quad (13)$$

или из сочетания выражений (10) и (13)

$$R_m = \log V_a / V_o + \log(K_p - 1) \quad (14)$$

Отметим, что полученное нами выражение (14) отличается от приведенных в литературе [1, 3, 9] формул для связи R_m и K_p .

Для отрицательной ПХ характерны значения $R_f > 1$, т. к. скорость перемещения "пятна" (вещества) превышает скорость движения фронта подвижной фазы (растворителя) вдоль несмоченного слоя сорбента. В этом случае вычисляемые значения R_m теряют смысл.

Если величину R_m' выразить как

$$R_m' = \lg K_p \quad (15')$$

тогда через замену K_p по уравнению (10) получим

$$R_m' = \lg\{[(1 - R_f)V_o / R_f V_a] + 1\} \quad (15'')$$

Следовательно, выражение (15'') более сложное, но более корректно, чем выражение (13) отражает связь R_m с R_f . Из выражения (15'') видно, что для вычисления R_m' необходимо учесть единицу и отношение V_a / V_o , которое, в свою очередь, может быть существенно меньше единицы, но отлично от нуля.

Теперь рассчитаем минимальные значения k' и K_H , соответствующие значению $K_p = 0$, при котором в адсорбционном объеме при равновесии отсутствуют молекулы анализируемого вещества. Минимальные значения k'_{\min} и $K_{H,\min}$ можно рассчитать из выражений (7) и (8), подставив $K_p = 0$

$$k'_{\min} = -V_a / V_o \quad (16)$$

$$K_{H,\min} = -V_a / A \quad (17)$$

Максимальные значения $R_{f,\max}$ для отрицательной ПХ можно рассчитать из выражений (11) и (12)

$$R_{f,\max} = V_o / (V_o - V_a) \quad (18)$$

В случае ситовой хроматографии экстремальные значения k'_{\min} и $R_{f,\max}$ (при $K_p = 0$) примут следующие выражения

$$k'_{\min} = -V_s / V_o \quad (19)$$

$$R_{f,\max} = V_o / (V_o - V_s) \quad (20)$$

где V_s - суммарный объем пор адсорбента в колонке, в см³.

Эксперимент

Опыты по ПХ полистирольных стандартов были проведены с использованием комплекта для тонкослойной хроматографии КТХ-01, изготовленного в СКБ (Черноголовка, Московская обл.).

Сорбентами служили силикагель КСК-1 (ВНИИ НП, Нижний-Новгород), силохром С-80 (ВНИИ "Люминофор", Ставрополь) и образец макропористого стекла МПС-35 (ИХС АН СССР, С-Петербург). Характеристики образцов сорбентов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные характеристики кремнеземных адсорбентов: d_p - диаметр пор, V_p - объем пор, S - удельная поверхность и зернение

Адсорбент	d_p , нм	V_p , см ³ /г	S , м ² /г	Зернение, мкм
Силикагель КСК	16	1.22	320	8
Макропористое стекло МПС-35	35	1.46	110	14
Силохром С-80	60	1.32	85	10

В качестве полимеров были взяты три образца полистирольных стандартов (Вотерс, Великобритания) со среднечисленными молекулярными массами M_w для ПС1 = 5000, ПС2 = 19600, ПС3 = 411000 Да и полидисперсностью 1.01-1.09. Растворителями служили: бензол, тетрагидрофуран, толуол и циклогексан. Все растворители были марки "чда" и дополнительной очистке не подвергались. В качестве осушителя использовали гранулированный цеолит NaA без связующего.

Методика проведения эксперимента ПХ подробно описана в работах [2 - 6, 8]. На стеклянные пластины размером 150 x 30 мм с помощью автоматического аппликатора наносили слой кремнеземного сорбента толщиной 0.2 мм. Затем пластинки с сорбентом помещали в сушильный шкаф на 40 мин при температуре 400 К. После сушки пластинки охлаждали в эксикаторе при температуре 295 К. Затем подготовленные пластинки помещали в специальную камеру, содержащую растворитель (элюент).

При проведении эксперимента в режиме ОПХ пробы 0.5% раствора полистирольного стандарта в элюенте вводили с помощью калиброванного 1 мкл микрошприца на уже наполовину смоченный растворителем слой сорбента на пластинке (см. рис. 2 а., положения "пятна" C_1 - места ввода пробы и фронта элюента C_2 в момент ввода пробы полимера). Порции полистирола наносили на расстоянии 3 см от стартового края пластинки (рис. 2 а, линия старта "пятна" C_1 - место ввода пробы). Процесс элюирования заканчивали при достижении фронтом растворителя края пластинки Φ (рис. 2б). "Пятно" - проба полимера перемещается на расстояние a , а фронт элюента на расстояние b за одно и то же время.

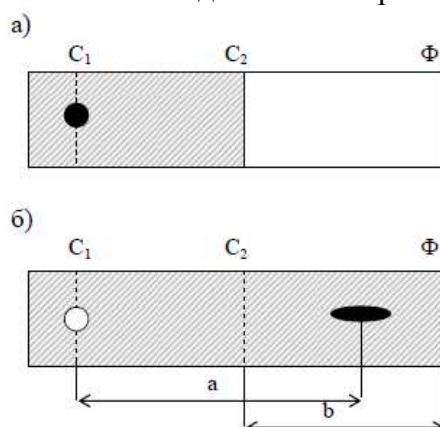


Рис. 2. а). Начальное состояние: пластина смочена элюентом наполовину: C_1 - место старта пробы полимера, C_2 - фронт элюента; Φ - конец пластины; б). Конечное состояние: Φ - фронт элюента, a - расстояние перемещения "пятна" - пробы полимера, b - расстояние перемещения фронта элюента.

После элюирования пластинки сушили в сушильном шкафу при 400 К в течение 10 мин, затем путем опрыскивания 3% раствором перманганата калия в

концентрированной серной кислоте и сушке при 370 К в течение 15 мин получали проявленную пластинку с хроматограммами (черное пятно - место перемещенного полимера).

Расстояние от стартов C_1 и C_2 до Φ - края пластинок измеряли с помощью оптического компаратора, среднее значение R_f из трех измерений оценивали с точностью 3% при a и b , равных 50 - 100 мм и 10 % при a и b , равных 10 - 20 мм.

Для сопоставления данных ПХ и колоночной хроматографии (КХ) были использованы результаты опытов с применением жидкостного хроматографа Цвет-304 (ОКБА, Дзержинск). Были взяты те же образцы полистирольных стандартов и кремнеземных адсорбентов. Методика проведения опытов на стальных колонках (350x4 мм) описана в [12].

Обсуждение результатов

Из хроматограмм, полученных в режиме ОПХ при элюировании ТГФ, были рассчитаны параметры удерживания полистирольных стандартов на пластинах с различными кремнеземными адсорбентами. Как видно из табл. 2, вычисленные значения R_f больше единицы, а значения k' отрицательны. Значения коэффициентов распределения K_p для всех изученных систем меньше единицы. Наибольшие значения $R_f = 1.92$, полученное при вычислении удерживания полистирольного стандарта ПС3 ($M = 411000$) на сорбенте КСК, указывает на полную недоступность поверхности пор адсорбента для макромолекулярных клубков данного полимера (величина $K_p = 0$ также подтверждает отсутствие макромолекул полимера в мезопорах силикагеля КСК).

Таблица 2. Значения хроматографических параметров R_f и k' и коэффициентов распределения K_p для изученных систем. Элюент - ТГФ

ПС	КСК			МПС35			С80		
	R_f	$-k'$	K_p	R_f	$-k'$	K_p	R_f	$-k'$	K_p
ПС1	1.26	0.21	0.55	1.08	0.08	0.81	1.03	0.02	0.95
ПС2	1.41	0.43	0.11	1.21	0.18	0.53	1.14	0.11	0.77
ПС3	1.92	0.48	0	1.61	0.38	0.02	1.88	0.47	0.05

Коэффициенты распределения K_p вычисляли по формуле

$$K_p = [(1 - R_f)V_o / R_f V_s] + 1 \quad (21)$$

Формула (21) была получена сочетанием выражения (5), записанного для удерживаемых объемов

$$k' = (V_R - V_o) / V_o \quad (22)$$

и формулы для K_p [14, 15]

$$K_p = [(V_R - V_o) / V_s] + 1 \quad (23)$$

Тогда

$$K_p = k' V_o / V_s + 1 \quad (24)$$

Откуда, с учетом выражения (4) $k' = (1 - R_f) / R_f$, была получена формула (21). Отношение V_o / V_s вычисляли как отношение m - массы подвижной фазы в слое

адсорбента к m_a – массе адсорбента с учетом ρ - плотности подвижной фазы и V_p - удельного объема пор адсорбента в см³/г.

$$K_p = [(1 - R_f)m / R_f m_a \rho V_p] + 1 \quad (25)$$

В опытах по отрицательной колоночной хроматографии (ОКХ) K_p вычисляли по формуле (23), при этом за величину V_o принимали значение удерживаемого объема толуола.

В табл. 3 приведены результаты сопоставления коэффициентов распределения макромолекул узких полистирольных фракций, рассчитанных из экспериментальных величин удерживания в режимах ОПХ и ОКХ.

Таблица 3. Сопоставление значений K_p - коэффициентов распределения макромолекул полистиролов в изученных системах по данным отрицательной планарной хроматографии (ОПХ) и отрицательной колоночной жидкостной хроматографии (ОКХ)

ПС	M_w	K_p , ОПХ		K_p , ОКХ	
		КСК	С-80	КСК	С-80
ПС1	5000	0.55	0.95	0.58	0.97
ПС2	19600	0.11	0.77	0.10	0.80
ПС2	19600	0.11	0.77	0.10	0.80

Из сопоставления коэффициентов распределения полистиролов в хроматографических системах следует, что вычисленные значения практически совпадают между собой при сравнении соответствующих фракций и соответствующих сорбентов. Различия в этих величинах могут быть обусловлены различными факторами, в частности, различиями подготовки и сушки сорбента перед опытами, а также диффузионными эффектами.

Фракционирование полистирольных стандартов в тонких слоях пористых кремнеземных сорбентов с применением в качестве растворителя смеси бензола и циклогексана осуществляется по адсорбционному механизму с проявлением стерического (ситового) эффекта, отражающего различия в величинах доступной поверхности пор адсорбента для макромолекулярных клубков. В табл. 4 приведены результаты модельного фракционирования узких фракций полистиролов на пластинках с применением бинарного элюента - смеси бензола и циклогексана.

Таблица 4. Значения R_f при разделении полистирольных стандартов методом планарной хроматографии (ПХ). Элюент - смесь бензола с циклогексаном в отношении по объему (3:2).

ПС	КСК	МПС35	С80
ПС1	0.75	0.92	0.95
ПС2	0.37	0.45	0.68
ПС3	0.05	0.18	0.25

О переходах от ситового к адсорбционному механизму удерживания (см. например [7, 13, 14, 18-22]). Различия в механизмах фракционирования полимеров достаточно четко прослеживаются при сопоставлении зависимостей R_f от логарифма средневесовой молекулярной массы полистирольного стандарта, приведенных на рис. 3.

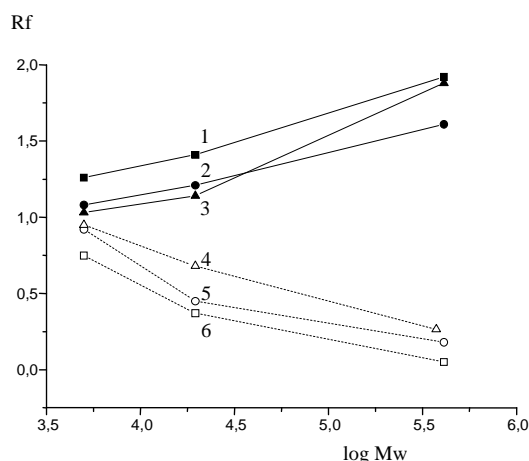


Рис. 3. Зависимости значений R_f от логарифма средней молекулярной массы полистирольного стандарта: Режим ОПХ, элюент - ТГФ (1, 2, 3); режим КХ, элюент - смесь бензола и циклогексана 3:2 (по объему) (4, 5, 6). Сорбенты: силикагель КСК (1, 6), макропористое стекло МПС-35 (2, 5) и силохром С-80 (3, 4).

Рис. 3 демонстрирует также эффект химической природы растворителя (элюента) на режим хроматографического процесса. Как видно из рис. 3, подбирая состав двух (или трех) компонентного элюента можно достичь фракционирования низкомолекулярных полимеров и олигомеров различного типа и с различным числом функциональных групп в мономерном звене макромолекулярной цепи.

При адсорбционно-ситовом фракционировании размывание больше, а, следовательно, эффективность разделения (разрешения) хуже, чем при фракционировании в режиме ОПХ вследствие более высокой скорости движения макромолекулярных клубков и отсутствия тормозящего это движение адсорбционного эффекта. Режим ОПХ характеризуется превышением скорости перемещения макромолекул полистиролов вдоль слоя сорбента, нанесенного на стеклянную пластинку, над скоростью движения растворителя (элюента). Объяснение этого казалось бы "необычного" явления достаточно просто. Свернутые в клубки макромолекулы полистирола в подвижной фазе перемещаются между частицами кремнеземного сорбента не проникая в поры сорбента, тогда как молекулы растворителя "засасываются" в поры, что замедляет скорость его движения вдоль слоя сорбента. Свернутые в клубки макромолекулы полистирола как бы скользят по поверхности частиц сорбента. Этот эффект аналогичен "ситовому" действию хроматографической колонки, упакованной мезопористым сорбентом, поры которой полностью или частично недоступны крупным макромолекулам анализируемого полимера [8, 13-15], поперечник клубков которых больше диаметра входных отверстий в поры.

Химическое модифицирование поверхности кремнезема снижает, а в ряде случаев и полностью устраняет адсорбционные эффекты при хроматографии полимеров и повышает эффективность разделения [16, 17].

Заключение

Изучение поведения проб растворов полистирольных фракций различной молекулярной массы в тонких слоях высокодисперсных мезопористых кремнеземных сорбентов и полярного растворителя (элюента) показали, что процесс

разделения характеризуется значениями R_f больше 1 и отрицательными значениями относительных коэффициентов удерживания (коэффициентов емкости, $k' < 0$). Эти величины отражают превышение скорости перемещения макромолекул полистиролов в тонких слоях над скоростью движения элюента. При этом, чем выше молекулярные массы полимера, тем больше скорость перемещения макромолекулярного клубка. Эти эффекты приводят к снижению времени хроматографического анализа и повышению эффективности разделения полистиролов.

Список литературы

1. Macek K. Planar Chromatography. Chapter 5. // J. Chromatogr. Libr., 1983, V. 22 A, pp. 162-192.
2. Geiss F. Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography). Heidelberg, Basel, N.Y.: Huttig Verlag, 1987, V. 1, 278 p.
3. Halpaap H., Krebs K.-F. Thin-layer chromatographic and high-performance thin-layer chromatographic ready-for-use preparations with concentrating zones // J. Chromatogr. A., 1977, V. 142, pp. 823-853.
4. Guiochon G., Siouffi A. Study of performances of TLC. Spot capacity in TLC // J. Chromatogr., 1982, V. 245, pp. 1-20.
5. Inagaki H., Tanaka T. Characterization of copolymers by TLC, GPC and other methods // Pure and Appl. Chem., 1982, V. 54, pp. 309-322.
6. Belenky B.G., Gankina E.S., Tennikov M.B., Vilenchik L.Z. Fundamental aspects of adsorption chromatography of polymers and their experimental verification by thin-layer chromatography // J. Chromatogr. A, 1978, V. 147, pp. 99-110.
7. Рябинина Т.И., Хохлова Т.Д., Эльтеков Ю.А. Изучение адсорбции полимеров методом тонкослойной и колоночной хроматографии. Макромолекулы на границе раздела фаз / под ред. Липатова Ю.С. / Киев.: Наукова думка, 1971, С. 133-138.
8. Soczewicki E., Goikiewicz W., Szumiio H. A simple molecular model of adsorption chromatography: III. Solvent composition effects in thin-layer chromatography of acidic solutes in systems of the type: Electron donor solvent-polyamide // J. Chromatogr. A., 1969, V. 45, pp. 1-13.
9. Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии. С-Петербург.: Химиздат, 2005, 232 с.
10. Litvinova L.S. Thin-Layer Chromatography of Poly(Methyl Methacrylate) Using Binary Mobile Phases with Methyleneethylketone as Displacer // J. Planar Chromatogr., 2012, V. 25, pp. 112-116.
11. Sherma J. Biennial review of planar chromatography: 2011-2013 // Centr. Europ. J. Chem., 2014, V. 12, P. 427-452.
12. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. Особенности жидкостной хроматографии при отрицательных значениях коэффициентов емкости // Журн. физ. химии, 1996, Т. 70, С. 532-537.
13. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. Отрицательная адсорбция и жидкостная хроматография полистирола на кремнеземе // Изв. РАН. сер. хим., 1996, № 9, С. 2204-2208.
14. Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю. Сравнение характеристик отрицательной сорбции и ситовой хроматографии декстранов на нанопористых кремнеземах // Журн. физ. химии, 2004, Т. 78, С. 1506-1511.
15. Eltekov A. Liquid chromatography of dextrans on porous silica beds // J. Chromatogr. A., 2005, V. 1100, pp. 15-19.
16. Березкин В.Г., Кормишкина Е.В. Новый вариант традиционной тонкослойной хроматографии с контактно закрытым сорбционным слоем // Журн. аналит. химии, 2006, Т. 61, С. 1074-1080.
17. Tuzimski T., Soczewinski E. Use of a database of plots of pesticide retention (RF) against mobile-phase composition. P. 1. Correlation of pesticide retention data in normal-and reversed-phase systems and their use to separate a mixture of ten pesticides by 2D TLC // J. Planar Chromatogr., 2003, V. 16, pp. 263-267.
18. Tuzimski T. Separation of a Mixture of Eighteen Pesticides by Two-Dimensional Thin-Layer Chromatography on a Cyanopropyl-Bonded Polar Stationary Phase // J. Planar Chromatogr., 2004, V. 17, pp. 328-334.

19. Sherma J. Basic TLC techniques, materials, and apparatus. Handbook of thin-layer chromatography / eds. Sherma J., Fried B. New York: Marcel Dekker Inc., 2003, pp. 16-61.

20. Jarne C., Cebolla V.L., Membrado L., Galvez E.M. et al. Revisiting molecular weight distribution of polystyrenes using adsorption

high-performance thin-layer chromatography // J. Planar Chromatogr., 2013, V. 26, pp. 5-13.

21. Wall P.E. Thin-layer chromatography. A modern practical approach. Cambridge.: Royal Soc. Chem., 2005, 194 p.

22. Poole C.F., Poole S.K. Multidimensionality in planar chromatography // J. Chromatogr., 1995, V. 703, pp. 573-612.

References

1. Macek K. Planar Chromatography. Chapter 5. J. Chromatogr. Libr., 1983, V. 22 A, pp. 162-192.

2. Geiss F. Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography). Heiderberg, Basel, N.Y.: Huttig Verlag, 1987, V. 1, 278 p.

3. Halpaap H., Krebs K.-F. Thin-layer chromatographic and high-performance thin-layer chromatographic ready-for-use preparations with concentrating zones, J. Chromatogr. A, 1977, V.14, pp. 823-853

4. Guiochon G., Siouffi A. Study of performances of TLC. Spot capacity in TLC. J. Chromatogr., 1982, V. 245, pp. 1-20.

5. Inagaki H., Tanaka T. Characterization of copolymers by TLC, GPC and other methods. Pure and Appl. Chem., 1982, V. 54, pp. 309-322.

6. Belenky B.G., Gankina E.S., Tennikov M.B., Vilenchik L.Z. Fundamental aspects of adsorption chromatography of polymers and their experimental verification by thin-layer chromatography. J. Chromatogr. A, 1978, V. 147, pp. 99-110.

7. Ryabinina T.I., Khokhlova T.D., El'tekov Yu.A. Izuchenie adsorbtsii polimerov metodom tonkosloinoi i kolonochnoi khromatografii. Makromolekuly na granitse razdela faz / pod red. Lipatova Yu.S. / [Study of polymer adsorption by thin-layer and column chromatography methods. Molecules at interface / ed. by Lipatov.Yu.S.] Kiev.: Naukova dumka, 1971, pp. 133-138.

8. Soczewicki E., Goikiewicz W., Szumiio H.A simple molecular model of adsorption chromatography: III. Solvent composition effects in thin-layer chromatography of acidic solutes in systems of the type: Electron donor solvent-polyamide. J. Chromatogr. A, 1969, V. 45, pp. 1-13.

9. Krasikov V.D. Osnovy planarnoi khromatografii [Fundamentals of planar chromatography], S-Peterburg.: Khimizdat, 2005, 232 p.

10. Litvinova L.S. Thin-Layer Chromatography of Poly(Methyl Methacrylate) Using Binary Mobile Phases with Methyleneacetone as Displacer. J. Planar Chromatogr., 2012, V. 25, pp. 112-116.

11. Sherma J. Biennial review of planar chromatography: 2011-2013. Centr. Europ. J. Chem., 2014, V. 12, pp. 427-452.

12. Eltekova N.A., Eltekov Yu.A. Features of liquid chromatography at negative value of the capacity factor. Rus. J. Phys. Chem. A, 1996, V. 70, pp. 492-496.

13. Eltekova N.A., Eltekov Yu.A. Negative adsorption and liquid chromatography of polystyrene on silica. Rus. Chem. Bul., 1996, V. 45, No. 9, pp. 2090-2093.

14. Eltekova N.A., Eltekov A.Yu. A comparison of the characteristics of negative and sieve chromatography of dextrans on nanoporous silicas. Rus. J. Phys. Chem. A, 2004, V. 78, pp. 1320-1325.

15. Eltekov A. Liquid chromatography of dextrans on porous silica beds. J. Chromatogr. A., 2005, V. 1100, pp. 15-19.

16. Berezkin V.G., Kormishkina E.V. Version of conventional thin-layer chromatography with a contact-covered sorption layer. J. Analyt. Chem., 2006, V. 61, No.10, pp. 991-996.

17. Tuzimski T., Soczewicki E. Use of a database of plots of pesticide retention (RF) against mobile-phase composition. P. 1. Correlation of pesticide retention data in normal-and reversed-phase systems and their use to separate a mixture of ten pesticides by 2D TLC. J. Planar Chromatogr., 2003, V. 16, pp. 263-267.

18. Tuzimski T. Separation of a Mixture of Eighteen Pesticides by Two-Dimensional Thin-

Layer Chromatography on a Cyanopropyl-Bonded Polar Stationary Phase. *J. Planar Chromatogr.*, 2004, V. 17, pp. 328-334.

19. Sherma J. Basic TLC techniques, materials, and apparatus. *Handbook of thin-layer chromatography* / eds. Sherma J., Fried B. / New York: Marcel Dekker Inc., 2003, pp. 16-61.

20. Jarne C., Cebolla V.L., Membrado L., Galvez E.M. et al. Revisiting molecular weight

distribution of polystyrenes using adsorption high-performance thin-layer chromatography. *J. Planar Chromatogr.*, 2013, V. 26, pp. 5-13.

21. Wall P.E. *Thin-layer chromatography. A modern practical approach*. Cambridge.: Royal Soc. Chem., 2005, 194 p.

22. Poole C.F., Poole S.K. Multidimensionality in planar chromatography. *J. Chromatogr.*, 1995, V. 703, pp. 573-612.

Эльтеков Антон Юрьевич – научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва,

Эльтекова Нина Александровна – к.х.н., старший научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, тел. 495 9554611

Эльтеков Юрий Анатольевич - к.х.н., старший научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, тел. 495 9554492

Eltekov Anton Yu. - researcher A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: a.eltekov@googlemail.com

Elteкова Nina A. – Ph.D., senior researcher A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, tel. 495 9554611

Eltekov Yuri A. - Ph.D., senior researcher A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow