

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 130 460

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 02 28 (P. 229939)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 09 13

Opis patentowy opublikowano: 1985.10.31



Int. Cl.³ G01N 31/08

Twórcy wynalazku: Ernő Tyihák, Emil Mincsovcics, Péter Tétényi,
Huba Kalász, János Nagy, József Knoll,
Sándor Zoltán, István Lak

Uprawniony z patentu: "LABOR" Műszeripari Művek, Esztergom (Węgry)

Płyta chromatograficzna do nadciśnieniowego urządzenia warstwowo-chromatograficznego

Przedmiotem wynalazku jest płyta chromatograficzna do nadciśnieniowego urządzenia warstwowo-chromatograficznego dla opracowywania linearnego chromatogramu. Chromatografia warstwowa jak i planarna chromatografia cieczowa jest sposobem, w którym faza ruchoma przechodzi w fazę stałą przenosząc jedną lub kilka substancji ze zróżnicowaną prędkością. Istotny proces jaki tutaj zachodzi to rozdzielanie składników ruchomych pomiędzy dwiema fazami.

Istotną wadą klasycznej warstwowej chromatografii jest długi czas wywoływania i wynikające z faktu stosowania krótkiej płytki chromatograficznej, niedoskonałe rozdzielanie oraz ograniczenie teoretycznej liczby płyt.

Znaczny postęp został osiągnięty po opracowaniu wysokowydajnej cienkowarstwowej chromatografii znanej z publikacji A. Zatkis i R.E. Kaizer „Wysokowydajna chromatografia cienkowarstwowa”, Elsevier, 1977, w której w przeciwieństwie do klasycznej chromatografii uzyskuje się lepsze rozkładanie w krótszym czasie wywołania i na krótszym dystansie.

Z opisu patentowego Węgierskiej Republiki Ludowej nr 173 749 znana jest płyta chromatograficzna, za pomocą której osiąga się zarówno cienkie jak i grube warstwy, zaś rozdział jest najszybszy. Istota nadciśnieniowej warstwowej chromatografii polega na tym, że zespół rozpuszczalnika przepływa na warstwę sorbentu w podwyższonym ciśnieniu i zamkniętym układzie. Warstwa sorbentu jest całkowicie odpowiednio przykryta elastyczną folią, która jest dociskana w formie poduszki do warstwy sorbentu przy zastosowaniu zewnętrznego ciśnienia. Ciśnienie zabezpieczające, które wynosi np. od $2 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ do $10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ winno być zawsze wyższe niż wejściowe ciśnienie mieszaniny rozpuszczalników, które wynosi np. od $1 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ do $8 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. W komorze ciśnieniowej można uzyskać lepsze rozdzielanie w bardzo krótkim czasie 1 do 10 minut, a więc bardziej dogodnie niż w znanych metodach chromatograficznych układów planarnych. Urządzenia stosowane w tych metodach były odpowiednio skonstruowane dla wywoływania zarówno okrężnych jak i liniarnych chromatogramów.

W tych znanych sposobach przeprowadzania nadciśnieniowej chromatografii warstwowej, istotnym problemem wynikającym z nadciśnienia jest ucieczka mieszaniny rozpuszczalnika na krawędziach warstwy chromatograficznej i to, że front rozpuszczalnika nie jest prosty lecz linie koncentryczne frontu prawie okrągłe lub będące wycinkiem koła powstają wokół miejsca dopływu rozpuszczalnika np. w przypadku dopływu tego rozpuszczalnika w jednym punkcie.

Celem wynalazku było usunięcie wad i niedogodności znanych rozwiązań przez opracowanie płyty chromatograficznej do nadciśnieniowego urządzenia warstwowo-chromatograficznego, w którym nie występuje ucieczka mieszaniny rozpuszczalnika na krawędziach i w którym składnik rozpuszczalnika przesuwa się prostym frontem.

Ten cel wynalazku został osiągnięty w płycie chromatograficznej do nadciśnieniowego urządzenia warstwowo-chromatograficznego dla uzyskania chromatogramu przez to, że warstwa sorbentu jest uszczelniona na co najmniej dwóch krawędziach płyty i jest usunięta z co najmniej jednego kanału w pobliżu miejsca dopływu rozpuszczalnika lub też jednej bądź kilku płytek albo drutów skierowujących rozpuszczalnik, umieszczonych poza miejscem lub miejscami umieszczenia próbki i zawiera strefę koncentracji w kierunku dopływu rozpuszczalnika.

Korzystnie, warstwa sorbentu jest uszczelniona za pomocą impregnacji korzystnie powłoką szkliva na płycie ceramicznej i jest spieczona przy zastosowaniu sproszkowanego szkła, przy czym to spiecenie na krawędziach warstwy różni się od zastosowanego w polu chromatograficznym oraz zawiera co najmniej jedno wyżłobienie utworzone w płycie nośnej, przy czym warstwa sorbentu jest umieszczona w tym wyżłobieniu lub tych wyżłobieniach. Warstwa sorbentu jest, korzystnie, uszczelniona parafiną albo roztworami plastycznymi, bądź zawiesinami albo szkłem wodnym lub też szklivem obciążonym białą cyną. Warstwa sorbentu jest, korzystnie, uszczelniona z dwu, trzech lub czterech stron.

Płyta, korzystnie, zawiera jeden do czterech kanałów przesuniętych względem siebie oraz jedną do czterech płytki kierujące lub druty, przesunięte względem siebie. Płyta zawiera, korzystnie, ziemię krzemionkową, szkło sproszkowane lub celit dla dezaktywacji strefy koncentracji. Dzięki takiemu rozwiązaniu płyty, składnik rozpuszczalnika nie ucieka na jego krawędziach przy występowaniu podwyższonego ciśnienia i przesuwa się frontem prostym.

Płyta według wynalazku jest uwidoczniona w przykładowym wykonaniu na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia warstwę sorbentu z zaimpregnowaną krawędzią, zawierającą otwory w schematycznym ujęciu, gdzie 1 jest krawędzią płyty zaimpregnowanej stałą parafiną, 2 — miejscem umieszczenia próbki, 3 — miejscem dopływu rozpuszczalnika, 4 — drutem stalowym, fig. 2 — warstwę sorbentu o zaimpregnowanej krawędzi z kanałami w schematycznym ujęciu, gdzie 1 oznacza zaimpregnowaną warstwę sorbentu, 5 — kanały, 3 — miejsca dopływu rozpuszczalnika, 2 — miejsca umieszczenia próbki, fig. 3 — warstwę sorbentu o impregnowanej krawędzi posiadającej strefę koncentracji, fig. 4 — płytę zaimpregnowaną na czterech bokach, przy czym sterowanie rozpuszczalnikiem jest osiągane przy pomocy plastikowej folii na obu zasadniczych kierunkach, przy czym 1 oznacza krawędzie płyty, 3 — miejsca dopływu rozpuszczalnika, 6 — plastikową płytkę, 2 — miejsce umieszczenia próbki, fig. 5 — warstwę sorbentu umieszczoną w kanałach wykonanych w płycie, gdzie 2 jest miejscem umieszczenia próbki, 6 — folią syntetyczną, 3 — miejscem dopływu rozpuszczalnika, 8 — warstwą sorbentu, 7 — to przegrody w płycie nośnej, a 10 — to wyżłobienie w płycie.

Rozwiązanie według wynalazku jest objaśnione na podstawie następujących przykładów.

Przykład I. 110 ml 0,85% wodnego roztworu względnie wysoko spolimeryzowanego homopolimerycznego poliakrylamidu dodano do 32 g sproszkowanego żelu krzemowego o wielkości ziarn $4-8\ \mu\text{m}$ i $6\cdot 10^{-9}$ m średnicą wewnętrzną. Po dokładnym wymieszaniu zawiesinę o grubości 0,25 mm umieszcza się na odtłuszczonych szklanych płytkach o rozmiarze 20×20 cm i grubości 1,5 mm w znany sposób. Warstwy suszone w temperaturze pokojowej mają dobrą mechaniczną wytrzymałość również po aktywacji. Krawędzie tak uzyskanych i aktywowanych płyt są impregnowane na szerokości 10 mm poprzez zanurzenie z trzech stron w handlowej parafinie stopionej w temperaturze 130°C . Dla kierowania rozpuszczalnika umieszcza się jak pokazano na fig. 1 drut stalowy przed dopływem rozpuszczalnika. Stosując jako rozpuszczalnik chlorek metylenowy, można rozdzielać z dobrym skutkiem naturalne barwniki (jak na przykład Sudan G., indofenol) w ciśnieniowej komorze ultramikronowej przy ciśnieniu 1,0 MPa w czasie wywoływania 10 minut i odległości 15 cm.

Przykład II. Zastosowano sposób postępowania jak w przykładzie I, ale zamiast 32 gramów sproszkowanego żelu krzemowego zastosowano 30 gramów neutralnego tlenku aluminium o wielkości ziarn 15 do $20\ \mu\text{m}$ i grubości 0,3 mm.

Przykład III. 100 ml 1,8% wodnego roztworu polimeru akrylamidu i mieszaniny anionogenu kwasu akrylowego o niskim stopniu polimeryzacji dodano do sproszkowanego żelu krzemowego o wielkości ziarn $4-5\ \mu\text{m}$ i wewnętrznej średnicy $6\cdot 10^{-9}$ m. Po dokładnym wymieszaniu zawiesinę rozprowadzono na grubość 0,3 mm na przestrzeni 20×40 cm. Zastosowaną folię politereftalatową grubości 0,4 mm. Warstwy suszone w temperaturze 75°C miały dostateczną wytrzymałość nawet po aktywacji. Niezwłocznie po przyłożeniu, a przed uprzednio opisanym suszeniem, dla kolejnego sterowania rozpuszczalnikiem, umieszczono przed miejscem przeznaczonym dla dopływu rozpuszczalnika folię politereftalatową o szerokości 2 mm, grubości 0,3 mm i długości 185 mm w odległości 15 mm od poddanej impregnacji krawędzi płyty i w równej odległości od dwu innych krawędzi przeznaczonych do impregnacji, a uwidocznionych na fig. 1. Płyta ta jest wsunięta w warstwę podczas procesu suszenia.

Krawędzie na trzech stronach tak uzyskanych wysuszonych płyt wyposażone w foliową płytkę kierującą mieszaninę były impregnowane poprzez zanurzenie w 1,5% wodnym roztworze wysokopolimeryzowanego niejo-

nogenego poliakrylamidowego homopolimeru na szerokości 5 mm i wysuszone w temperaturze pokojowej. Na tak uformowanej płycie, digitaliny były skutecznie oddzielane w linearnej ciśnieniowej komorze ultramikronowej z wykorzystaniem wymywacza butanowego na długości 35 cm przy ciśnieniu 1,0 MPa w czasie 18,5 minuty.

Przykład IV. Sposób postępowania zastosowano taki sam jak w przykładzie II, ale dla sterowania rozpuszczalnikami uformowano w warstwie kanały każdy o rozmiarze 3 mm jak pokazano na fig. 2.

Przykład V. 100 ml 2% roztworu wodnego od octanu poliwinilowego dodano 26 g sproszkowanego żelu krzemowego o rozmiarze ziaren 8–10 μm i wewnętrznej średnicy $6 \cdot 10^{-9}$ m. Równocześnie dodano 30 ml 2% wodnej zawiesiny octanu poliwinilowego do 8 g ziemi krzemionkowej o wielkości ziarn 10–20 μm . Dwa układy były homogenizowane w oddzielnym elektrycznym homogenizerze w czasie 1 minuty, a następnie uzyskane dwie zawiesiny były wlane do dwóch przedziałów oddzielonych odpowiednio w przestrzeni i na długości, przy czym zastosowano, w znany sposób, folię aluminiową 20x20 cm o grubości 0,2 mm. Następnie uzyskano dwustrefową warstwę sorbentu o grubości 0,25 mm przy czym szerokość strefy niepobudzonej odpowiednio do oddzielenia wynosiła 40 mm, co pokazano na fig. 3.

Przed wysuszeniem warstwy sorbentu i natychmiast po jej ułożeniu umieszczono płytę politereftalową o grubości 0,3 mm, szerokości 1 mm i długości 160 mm przed miejscem przeznaczonym na dopływ rozpuszczalnika w odległości 15 mm od krawędzi przeznaczonej do impregnacji płyty z kierunku strefy nieaktywnego sorbentu i na równej długości od innych dwu równoległych krawędzi przeznaczonych do impregnowania dla sterowania rozpuszczalnikami. Następnie warstwę suszono i jeśli było możliwe pobudzano. Impregnację warstwy krawędziowej w tym wypadku wykonywano jak opisano w przykładzie II.

Na tak utworzonej warstwie zawierającej strefę koncentracji, składniki próbek oleji uzyskane z inflorescencji *Matricaria chamomilla* L. za pomocą destylacji parowej, były skutecznie oddzielone w komorze ciśnieniowej z benzolu jako cieczy wymywającej przy ciśnieniu 0,7 MPa z prędkością objętościową 20 ml/godzinę na dystansie 15 cm w czasie 12 minut.

Przykład VI. Sposób postępowania był taki sam jak w przykładzie IV, ale użyto 7 g proszku celitu o wielkości ziarn 10–20 μm zamiast 8 g ziemi okrzemowej.

Przykład VII. 36 g proszku magnezowo-krzemowego o rozmiarze ziarn 6–10 μm i 110 g wodnego roztworu krzemianu sodu o gęstości 1,042 g/cm³ było homogenizowane w elektrycznej kruszarce, a następnie w zwykły sposób ułożone na odpowiednio oczyszczonych płytkach szklanych o grubości 1,5 mm, po czym płyty przechowywane w komorze o wilgotności względnej we wnętrzu wynoszącej 75% przez okres 2,5 godzin, a następnie wyjęte i suszone w temperaturze pokojowej. W taki sposób uzyskano odpowiednio stałą warstwę. Krawędzie tak przygotowanych płyt poddano impregnacji sposobem opisanym w przykładzie I i były użyte podobnie dla skutecznego oddzielenia materiałów barwnikowych.

Przykład VIII. Zastosowano sposób taki sam jak opisany w przykładzie III, z tym, że dwa przeciwległe długie brzegi płyty poddano impregnacji jeszcze przed suszeniem warstwy sorbentu poprzez zanurzenie w 1,5% wodnym roztworze wysoko spolimeryzowanego niejonogenowego homopolimeru poliakrylamidu i w tym samym czasie wykonano 1 mm grube kanały w środku warstwy w miejscu przeznaczonym dla wprowadzenia rozpuszczalnika dla następującego po tym sterowania rozpuszczalnikami i dwukierunkowym wywoływaniem, po czym warstwę wysuszone i użyto do wywoływania.

Przykład IX. Zastosowano sposób postępowania taki sam jaki przedstawiono w opisie przykładu VII z wyjątkiem tego, wykonano warstwę odpowiednio dla dwukierunkowego wywoływania za pomocą impregnacji jej z czwartej strony i odpowiednio po jednokierunkowym wywołaniu, przy czym kierunek rozpuszczalnika zapewniono w sposób pokazany na fig. 4.

Przykład X. Wyżłobiono 6 rowków o głębokości 0,3 mm w aluminiowej płycie o rozmiarach 20x20 cm i grubości 2 mm, w które wprowadzono pastę wykonaną ze sproszkowanego poliamidu 11 o rozmiarze warstw 8–10 μm (25 g proszku poliamidowego było rozmieszane w 100 ml 1,5% wodnego roztworu octanu poliwinylu, po czym w czasie 1 minuty prowadzono homogenizację). Na krawędziach warstwy były uformowane przegrody szerokie 15 mm, zaś przegrody szerokości 20 mm były uformowane na stronie przeciwległej przepływu rozpuszczalnika, podczas gdy przegrody o szerokości 10 mm oddzielające wzajemnie od siebie rowki były uformowane na przedzielającej powierzchni. Dla zapewnienia prostego frontu rozpuszczalnika zastosowano polietylenową folię syntetyczną o rozmiarach 16x3x0,3 mm przed ustawioną przed sześcioma otworami wlotu rozpuszczalnika, jak pokazano na fig. 5. Próbkę były ustawione w odległości 12 mm od wlotu rozpuszczalnika.

Przykład XI. Sposób postępowania był identyczny z zastosowanym w przykładzie I, ale użyto żel krzemowy zawierający magnezowo aktywowany krzemian cynku jako materiał fluorescencyjny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Płyta chromatograficzna do nadciśnieniowego urządzenia warstwowo-chromatograficznego dla opracowywania linearnego chromatogramu, z n a m i e n n a t y m, że warstwa sorbentu (8) jest uszczelniona na co

najmniej dwóch krawędziach (1) płyty i jest usunięta z jednego lub kilku kanałów (5) w pobliżu miejsca dopływu (3) rozpuszczalnika lub jednej bądź kilku płytek (6) albo drutów (4) skierowujących rozpuszczalnik, umieszczonych poza miejscem lub miejscami (2) umieszczania próbki i korzystnie zawiera strefę (9) koncentracji w kierunku dopływu (3) rozpuszczalnika.

2. Płyta według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że warstwa sorbentu (8) jest uszczelniona za pomocą impregnacji korzystnie powłoką szkliva na płycie ceramicznej.

3. Płyta według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że warstwa sorbentu (8) jest spieczona przy zastosowaniu sproszkowanego szkła, przy czym to spieczenie na krawędziach (1) warstwy różni się od zastosowanego w polu chromatograficznym.

4. Płyta według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera co najmniej jedno wyżłobienie (10) w nośnej płycie, przy czym warstwa sorbentu (8) jest umieszczona w tym wyżłobieniu lub w tych wyżłobieniach.

5. Płyta według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że warstwa sorbentu (8) jest uszczelniona parafiną albo roztworami plastycznymi, albo zawiesinami albo roztworem szkła wodnego, albo też szklivem obciążonym cyną białą.

6. Płyta według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że warstwa sorbentu (8) jest uszczelniona z trzech lub czterech stron (1).

7. Płyta według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera jeden do czterech kanałów (5), które korzystnie są przesunięte względem siebie.

8. Płyta według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera jeden do czterech kierujących płytek (6) lub drutów (4) korzystnie przesunięte względem siebie.

9. Płyta według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera ziemię krzemionkową, szkło sproszkowane lub celit dla dezaktywacji strefy koncentracji.

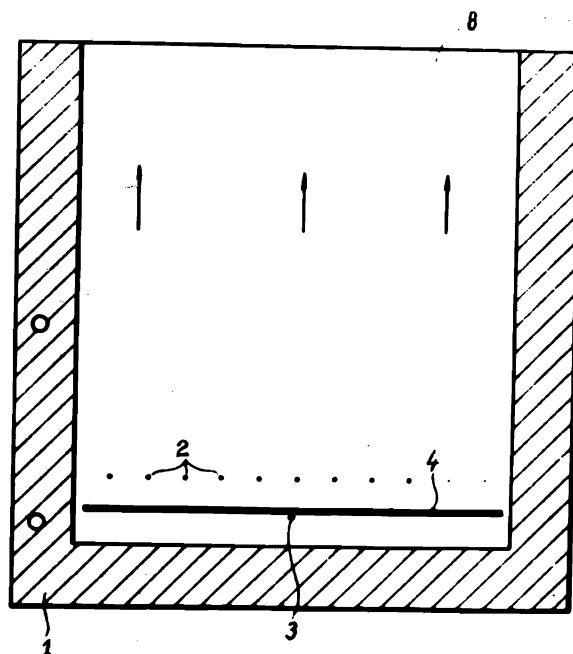


Fig.1

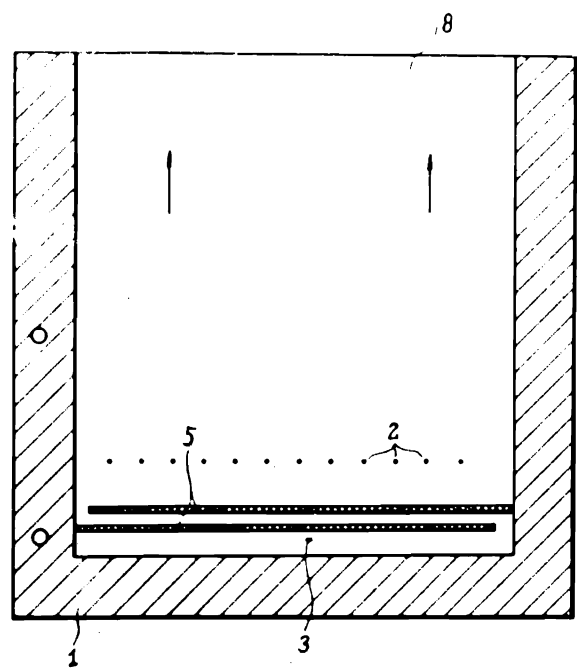


Fig. 2

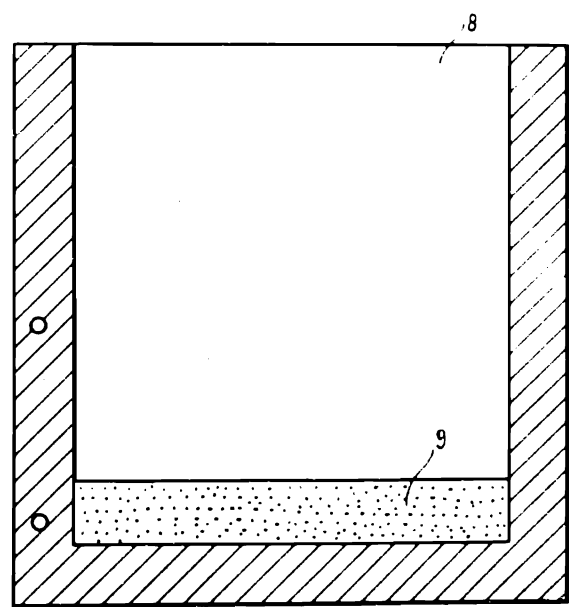


Fig. 3

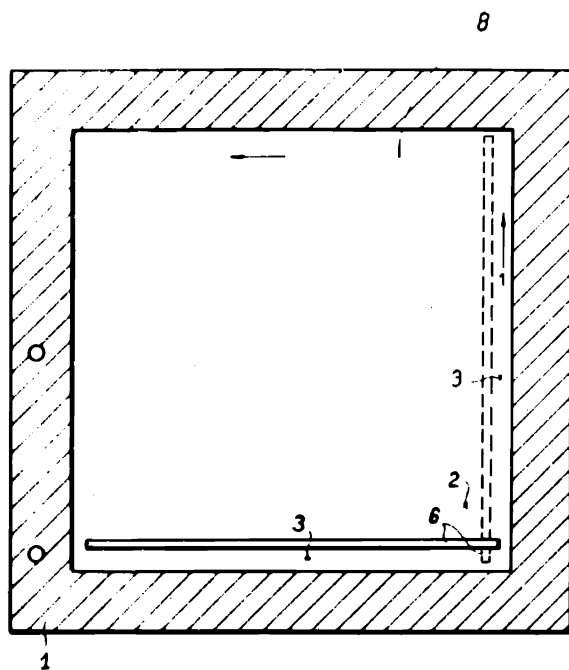


Fig. 4

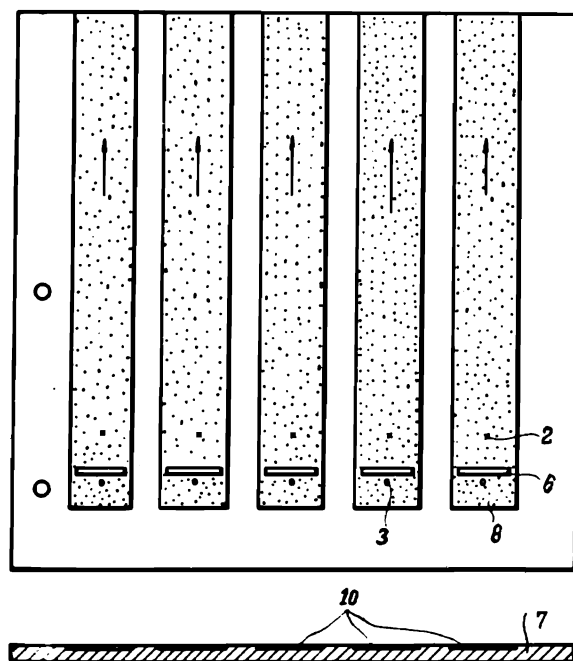


Fig. 5