

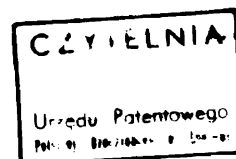
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

128 659



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 06 03 /P.231469/

Pierwszeństwo: 80 06 03 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 82 03 29

Opis patentowy opublikowano: 1985 06 28

Int. Cl.³ G01N 31/08

Twórcy wynalazku: Ernő Tyihák, Emil Mincsovícs, Ferenc Körmendi, Sándor
Diós, Gyula Horváth, László Kozma, János Borsos, Huba
Kálász, János Nagy, János Kiss

Uprawniony z patentu: Labor Műszeripari Művek, Esztergom /Węgry/

PRZYZRĄD DO LINIOWEGO NANOSZENIA WARSTWOWEJ CHROMATOGRAFII

Przedmiotem wynalazku jest przyrząd do liniowego nanoszenia warstwowej chromatografii, posiadający płytę podstawy z naniesioną warstwą sorbentu.

Za pomocą tego przyrządu, za pośrednictwem sprężystej płyty, pneumatycznie, hydraulicznie, albo w inny sposób uzyskanym ciśnieniem na zamkniętą warstwę sorbentu można przy nastawnej temperaturze chromatografować na dowolnej długości i szerokości, w jednym albo w dwóch kierunkach, na mokro albo na sucho, izokratycznie albo stopniowo, jedno- albo dwuwymiarowo również i tzw. techniką przelewową.

Nanoszenie warstwowej chromatografii jest techniką chromatografowania cieczą na zamkniętych powierzchniach płaszczyzn. Warstwa sorbentu jest całkowicie zamknięta płytą znajdującą się pod naciskiem od zewnątrz, a między cząsteczkami sorbentu jest utrzymywany dzięki urządzeniu dozującemu w wymuszonym strumieniu środek rozpuszczający /węgierski opis patentowy nr 173 749/. Ta najnowsza chromatografia cieczą na powierzchnię, posiada wiele zalet w porównaniu do klasycznej warstwowej chromatografii. Czas przebiegu jest krótszy, rozpuszczanie lepsze, potrzeba mniej środka rozpuszczającego. Wstępne mieszanie środka rozpuszczającego można przyspieszyć. Przebieg procesu można kontrolować wizualnie, możliwe jest użycie agresywnych substancji reagujących, itd. Ponadto nanoszenie warstwowej chromatografii posiada wszystkie zalety wysokociśnieniowej kolumnowej chromatografii.

Przy nanoszeniu warstwowej chromatografii znana jest dotychczas tylko okrągła komora ciśnieniowa /E.Tyihák, E.Mincsovícs i H.Kálász: I.Chromatogr. 174.75/1979/. W przyrządzie wykonanym z plexi znajdującym się pod płytą, jest dostępna w handlu albo naniesiona warstwa sorbentu o maksymalnych wymiarach 200 x 200 mm. Na niej usytuowana jest płyta przykrywająca z plexi, a w poszczególne elementy wbudowane są: a/ manometr, b/ urządzenie do dozowania znajdujące się pod ciśnieniem, c/ otwór do przewodu doprowadzającego gaz, d/ pierścień o przekroju okrągłym do chwytania folii z tworzywa sztucznego,

e/ membrana, f/ otwór do doprowadzenia środka rozpuszczającego, zaopatrzone w giętkie przewody metalowe. Płyta pokrywająca jest odpowiednio zamocowana z poduszką, na przykład, napełnioną azotem.

We wszystkich dotychczas znanych rodzajach warstwowej chromatografii charakterystyczne jest, że droga przebyta przez środek rozpuszczający z - cm/ i niezbędny do pokonania tej drogi czas t - sek/ są wyrażone wzorem $\frac{z^2}{t} = k$, gdzie k jest stałą prędkością. Odnosi się to zarówno do odmiany z tarczami okrągłymi, jak i do nanoszenia liniowego, tzw. techniki HPTLC /R.E.Kaiser; Wprowadzenie do wysokosprawnej cienkiej warstwy chromatografii, Instytut Badań Chromatografii, Bad Dürkheim, 1976/, jak również i do przyrządu z tarzą okrągłą do nanoszenia warstwowej chromatografii /Tyihák et al.: I.Chromatogr. 174.75/1979/. W tym ostatnim przypadku nie może być utrzymywana wzdłuż promienia koła stała szybkość strumienia rozpuszczającego.

W przypadku liniowego nanoszenia warstwowej chromatografii mogą być spełnione wymagania dobrej warstwy chromatografii, a mianowicie stała szybkość strumienia środka rozpuszczającego, względnie liniowy front środka rozpuszczającego tylko przez zastosowanie zamkniętej warstwy na brzegach i wprowadzenie środka rozpuszczającego za pomocą drutu lub płytki przed miejscem doprowadzenia środka rozpuszczającego albo przez wykonanie rynienki usytuowanej w warstwie sorbentu /węgierskie zgłoszenie patentowe z dnia 6 grudnia 1979, Zgł. Chinoin Rt./.

Przy liniowym nakładaniu warstwowej chromatografii między przebytą drogą z - cm/ środka rozpuszczającego w niezbędnym do tego czasie t - sek/, występuje liniowa zależność: $\frac{z}{t} = k$, gdzie k jest stałą szybkością, tj. nanoszenie warstwowej chromatografii przedstawia stosunek jak przy kolumnowej chromatografii i świadczy o jakości nowej techniki chromatografii. Z tych odmian nakładania warstwowej chromatografii, a mianowicie kołowej i liniowej wywodzi się postęp ostatniego okresu i należy oczekiwać rozwoju techniki w kierunku osiągnięcia całkowitego rozdzielania tych technik.

Do liniowego nanoszenia warstwowej chromatografii niezbędne są specjalne płyty sorbentu, jak również i odpowiedni przyrząd.

Przyrząd przedstawiony zgodnie z węgierskim opisem patentowym nr 173 749 jest dostosowany według szczerzowego objaśnienia /Tyihák et al.: I.Chromatogr. 191.293/1980/ dla chromatografii i nadaje się tylko do krótkich odcinków, co widoczne jest w przedstawionej uprzednio pierwszej zależności, gdzie szybkość strumienia środka rozpuszczającego pozostaje stała również w dalszym oddaleniu. Ponieważ jak ogólnie wiadomo, teoretyczna ilość warstw albo jak w książce Wyd.Keiser p.t. "Zapoznanie z Wysokosprawną Cienką Warstwą Chromatografii" /Instytut Chromatografii, Bad Dürkheim, 1976/ wprowadzona ilość oddzielnych warstw wzrasta proporcjonalnie do odcinka ulatniania i może być osiągnięta na większych odcinkach /na przykład 30 - 100 cm/, przy zachowaniu całkowitego oddzielenia.

Z założeń przy nanoszeniu warstwowej chromatografii wynika, że również jak przy kolumnowej chromatografii o stałym napełnieniu - praca przebiega przy wyłączeniu par środków rozpuszczających. To prowadzi przede wszystkim przy cienkiej - stałej - chromatografii /chromatografii adsorbcyjnej/ z używanymi zwykle wielokomponentami i składnikami lotnymi do oddzielenia środka rozpuszczającego, co w niektórych przypadkach prowadzi w następstwie do niezadawalającego oddzielenia i wybruszenia rozchodzących się od siebie materiałów na końcu strefy. W przypadku wysokosprawnej - kolumnowej chromatografii sorbent zostaje do tego celu wstępnie skondensowany ze środkiem rozpuszczającym. Nieznany był dotychczas przyrząd do liniowego nanoszenia tym sposobem. Usprawnienie odpowiedniego liniowego przyrządu nawet do sposobu na mokro jest dlatego wskazane, ponieważ dzięki niemu mogą być prowadzone procesy modelowania wysokosprawnej kolumnowej chromatografii i jednocześnie prowadzone obie techniki dla celów analitycznych i/ albo preparowania.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie istniejących niedogodności i skonstruowanie przyrządu do liniowego nakładania warstwowej chromatografii, w którym za pomocą sprężystej płyty, pneumatycznie, hydraulicznie albo w inny sposób uzyskanym ciśnieniem na zamkniętą warstwę sorbentu można przy nastawnej temperaturze chromatografować na dowolnej długości i szerokości, w jednym albo w dwóch kierunkach, na mokro albo na sucho, izokratycznie albo stopniowo, jedno- albo dwuwymiarowo również i tzw. techniką przelewową. Liniowe nanoszenie warstwowej chromatografii winno posiadać stałą szybkość strumienia środka rozpuszczającego na całej długości warstwy, co umożliwi wytwarzanie długich odcinków, a przez to i lepsze ich oddzielanie.

Niekorzystne skutki odparowania środka rozpuszczającego podobnie jak przy wysoko-sprawnej - kolumnowej chromatografii powinny być wyeliminowane przez wstępne kondycjonowanie ze środkiem rozpuszczającym i w danym przypadku przez oddziaływanie ciśnienia na próbkę. To są zarazem wytyczne dla modelowania procesów oddzielania przy wysokosprawnej - kolumnowej chromatografii. Ponadto należy chromatografować w jednym albo w dwóch kierunkach, jeżeli używa się warstw sorbentu, które tylko na odpowiednich stronach zamknięte ponadto przyrząd do chromatografii powinien posiadać układ, w którym w zależności od potrzeby używane będą otwory do wprowadzania środka zabezpieczającego. Stwierdzono też, że po ustaleniu temperatury warstwy sorbentu według wartości odbiegającej nieco w dół albo w górę od normalnej, można polepszyć ostrość oddzielania.

Celem wynalazku jest opracowanie konstrukcji przyrządu do liniowego nanoszenia warstwy chromatografii, który nie ma wad przyrządów znanych ze stanu techniki.

Istota wynalazku polega na tym, że przyrząd zawiera płytę dociskową zamocowaną nad płytą podstawy zaopatrzoną w warstwę sorbentu, posiadającą membranę, zamykającą od góry sorbent, zawór wprowadzający czynnik pod ciśnieniem między membranę a płytę dociskową oraz co najmniej jeden układ wprowadzający dla środka wymywającego i co najmniej jeden układ dla wprowadzania próbki. Dla procesu mokrego przyrząd jest wyposażony w układ dozujący dla zmiennego doprowadzania środka rozpuszczającego. Dzięki wbudowaniu regulatora temperatury stworzona jest możliwość regulacji temperatury warstwy sorbentu, a przez to i temperatury roboczej.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia przyrząd według wynalazku w przekroju wzdłużnym, fig. 2 - fragment przyrządu z fig. 1 w przekroju, przedstawiający połączenie rurki kapilarnej, fig. 2c - fragment innego rozwiązania przyrządu według wynalazku w przekroju, przedstawiający połączenie rurki kapilarnej, fig. 2d - fragment jeszcze innego rozwiązania przyrządu według wynalazku w przekroju, przedstawiający połączenie rurki kapilarnej, fig. 2a - fragment przyrządu z fig. 2c w widoku z góry, fig. 2b - fragment przyrządu z fig. 2d w widoku z góry, fig. 3 - przyrząd według wynalazku z wprowadzoną próbką w przekroju, fig. 4a - przyrząd według wynalazku w widoku z góry służący do wykonywania chromatografii w jednym kierunku, fig. 4b - przyrząd według wynalazku w widoku z góry służący do wykonywania chromatografii w dwóch kierunkach, fig. 4c - przyrząd według wynalazku w widoku z góry, służący do wykonywania chromatografii w jednym kierunku przy jednoczesnym doprowadzaniu próbki pod ciśnieniem, a fig. 4d - przyrząd według wynalazku w widoku z góry, służący do wykonywania chromatografii w dwóch kierunkach przy jednoczesnym doprowadzaniu próbki pod ciśnieniem.

Przyrząd zawiera odpowiednio zwymiarowaną płytę podstawy dla przejmowania warstwy sorbentu i dla regulacji temperatury oraz dostosowaną sprężystą, odporną na chemikalia, przezroczystą płytę dociskową do dociskania warstwy sorbentu, zaopatrzoną w poduszkę, jak również zawiera podłączenia kapilarne dla doprowadzania środka wymywającego i wprowadzenia próbki.

Jak uwidocznił na fig. 1 warstwa sorbentu 1 jest utrzymywana na termostatycznej płycie podstawy 2. Płyta 2 może być połączona końcówkami 3 z ultratermostatem. Membrana 4, do której płyta dociska warstwę sorbentu jest zamocowana do przezroczystej, wykonanej z tworzywa sztucznego, płyty albo z płyty szklanej 5. Do membrany 4 podłączone są rurki kapilarne 6 i 7 dla wprowadzania próbki i środka wymywającego. Rurki kapilarne 6, 7 są przeprowadzone przez przezroczystą płytę 5 i przez uszczelki 8 na zewnątrz. Płyta 2 i płyta 5 dociskowa są do siebie dociśnięte za pomocą zamka 9. Do wprowadzania medium pod ciśnieniem do komory 10 /cieczy albo gazu/ znajdującego się między membraną 4 i płytą 5 dociskową, przewidziany jest zawór 11. Ciśnienie jest wskazywane na manometrze 12. Powstała na jednej stronie płyty 5 dociskowej sprężysta poduszka zamyka bezpośrednio warstwę sorbentu 1. Siła nacisku zależna jest od wielkości ciśnienia.

Uszczelki 8 końcówek kapilarnych umożliwiają ruch membrany 4, względnie rurek kapilarnych 6 i 7 tak, że uzyskane jest uszczelnienie, znajdującej się pod ciśnieniem kory 10.

Fig. 2 przedstawia połączenie rurki kapilarnej 6 przeznaczonej do doprowadzania środka wymywającego nad stożek z membraną 4. Szczelność zostaje osiągnięta przez stożkową podkładkę 13 i współpracującą nakrętkę 14 z gwintem.

Środek wymywający może być doprowadzany przez kanałek 15 przebiegający przez warstwę sorbentu, ale możliwe jest również nałożenie na warstwę sorbentu elementu dystansowego. W takim przypadku ciecz wpływa do sorbentu przez powstały kanał 18 między elementem dystansowym 17 i membraną 4.

Na wstępie napełnia się kanałek 15 lub kanał 18, a po podwyższeniu ciśnienia rozpoczyna się, przez impregnację 19, na stronie zetkniętej z warstwą sorbentu 1 liniowy przepływ strumienia w kierunku pokazanym strzałką.

Uwidocznił na fig. 3 połączenie przedstawia rurkę kapilarną 7 przyłożoną bezpośrednio do próbki warstwy sorbentu 1. Próbka wprowadzona przez wysokie ciśnienie przedostaje się do sorbentu. Próbka może być wprowadzona na suchą warstwę sorbentu albo na warstwę sorbentu uprzednio zwilżonego środkiem wymywającym. Ciśnienie zasilania próbki zależne jest od wielkości ciśnienia medium w komorze 10, od wielkości cząsteczek sorbentu i od stanu lepkości.

Na figurach 4a, 4b, 4c, 4d przedstawione są różne odmiany zadań próbki i doprowadzania środka wymywającego.

Fig. 4a - Chromatografia w jednym kierunku, środek wymywający doprowadzany z rurki kapilarnej 6 przez kanałek 15 do sorbentu, przesuwają komponenty liniowo w jednym kierunku z uprzednio nałożonej próbki; fig. 4b - chromatografia w dwóch kierunkach, środek wymywający doprowadzony z rurki kapilarnej 6 przez kanałek 15 do sorbentu transportuje komponenty w większych ilościach z naniesionej próbki 20 liniowo w dwóch kierunkach; fig. 4c - chromatografia w jednym kierunku. Próbka pod ciśnieniem, środek wymywający doprowadzany przez rurkę kapilarną 6 do kanałka 15 nawilża, względnie przemywa warstwę sorbentu. Próbka zostaje wprowadzona przez rurkę kapilarną 7. Strumień środka wymywającego transportuje próbkę liniowo w jednym kierunku; fig. 4d - chromatografia w dwóch kierunkach. Próbka pod ciśnieniem, środek wymywający doprowadzany przez rurkę kapilarną 6 nawilża sorbent z dwóch kierunków. Próbki zostają wprowadzane do warstwy sorbentu przez rurki kapilarne 7 rozmieszczone w dwóch rzędach. Strumień środka wymywającego transportuje próbki liniowo w dwóch kierunkach.

Początek doprowadzanego środka wymywającego może być obserwowany wizualnie przez przezroczystą płytkę dociskową. Rury nawilżających komponentów obserwować można bezpośrednio w przypadku zabarwionej substancji, a w przypadku nie zabarwionej substancji, za pomocą zabarwienia farbą.

Analiza procesu chromatografii następuje w sposób znany dla chromatogramu warstwowego.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Przyrząd do liniowego nanoszenia warstwowej chromatografii, posiadający płytę podstawy z naniesioną warstwą sorbentu, z n a m i e n n y t y m, że zawiera płytę dociskową /5/ zamocowaną nad płytą podstawy /2/ zaopatrzoną w warstwę sorbentu /1/, posiadającą membranę /4/, zamykającą od góry sorbent /1/, zawór /11/ wprowadzający czynnik pod ciśnieniem między membranę /4/ a płytą dociskową /5/ oraz oo najmniej jeden układ doprowadzający dla środka wymywającego i oo najmniej jeden układ dla wprowadzania próbki.

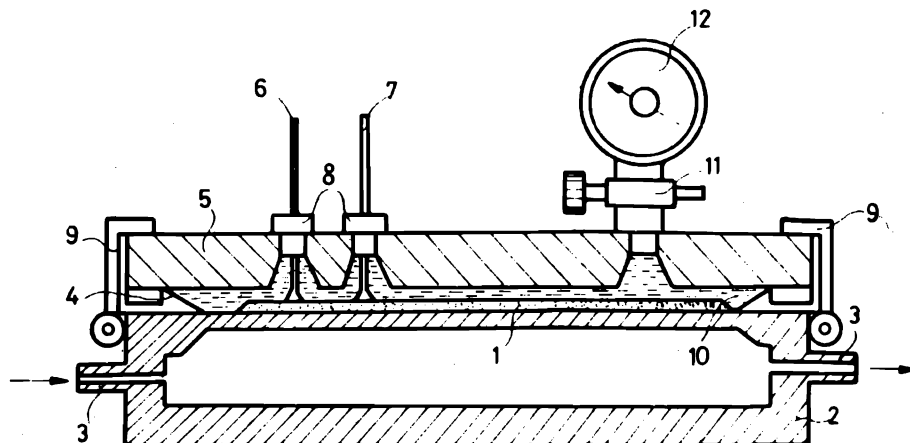


Fig. 1

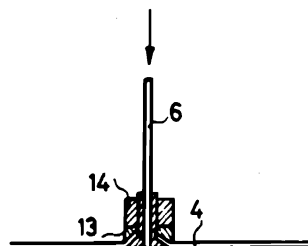


Fig. 2

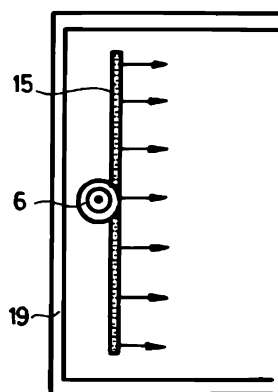


Fig. 2a

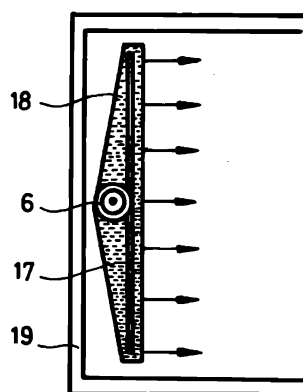


Fig. 2b

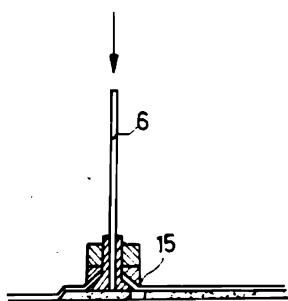


Fig. 2c

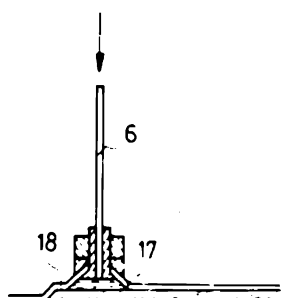


Fig 2d

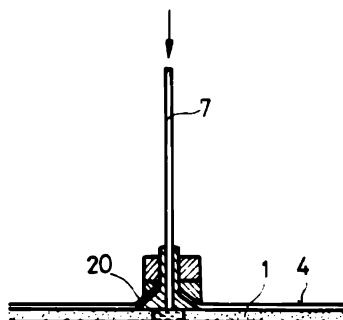


Fig. 3

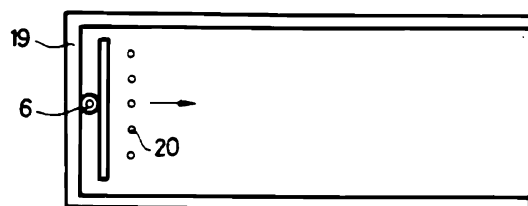


Fig.4a

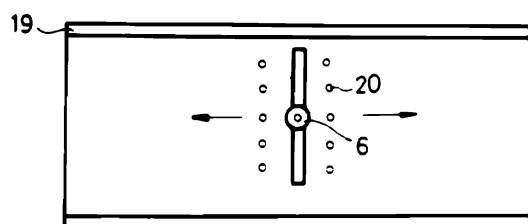


Fig. 4b

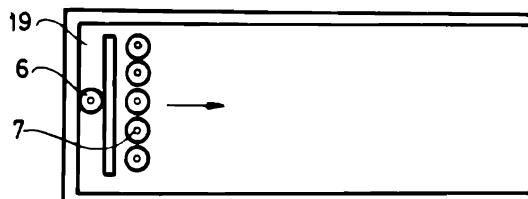


Fig. 4c

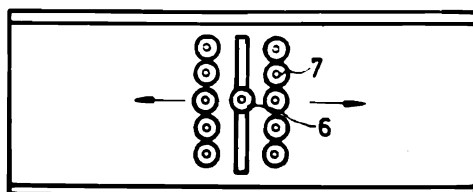


Fig. 4d.