

Химия

УДК 543.544

Դ.Տ. ԴԱԻԲԱԿՅԱՆ, Ա.Տ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ, Ա.Գ. ԽԱՇԱՏՅԱՆ

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИОНИТОВЫХ ПЛАСТИН ДЛЯ ТСХ

Предложен способ приготовления пластины для ТСХ с нанесенными слоями отечественных ионообменников. Показано, что при разделении ионов редких элементов указанные пластины по механическим свойствам и разделительной способности практически мало уступают пластинам, выпускаемым серийно зарубежными фирмами.

В последнее время для аналитических целей и для исследования физико-химических свойств различных ионов все более широкое применение находят слои из измельченных порошков ионообменных смол, закрепленные на различных подложках [1-10]. В этих системах механизм разделения может носить заведомо ионообменный характер, в частности для неорганических ионов, что дает основание называть этот метод ионообменной тонкослойной хроматографией (ИОТСХ).

В нашей стране до настоящего времени не организовано промышленное производство пластин с нанесенным ионитовым слоем для ТСХ, однако спрос на них в научно-исследовательских учреждениях, клиниках, агрохимических и заводских лабораториях большой и удовлетворяется исключительно за счет импорта в основном из Венгрии.

Основные затруднения при изготовлении и использовании слоев из ионитов связаны с их большой набухаемостью, которая может вызвать растрескивание слоя при пересушивании. Кроме того, подвижная фаза (ПФ) не всегда поднимается по пластинке ровным фронтом. Поэтому ионитовые пластины готовят, смешивая чаще всего порошки ионита и целлюлозы, чтобы добиться большей однородности слоя. Имеется ограниченное число работ, посвященных методике приготовления ионитовых пластин для хроматографии [11,12], а технология приготовления пластин, имеющих в продаже, является секретом производящих фирм.

Этим объясняется необходимость разработки способов приготовления пластин с нанесенным ионитовым слоем для ТСХ, пригодных для использования в самых различных областях. Разработка промышленной технологии изготовления и организация их производства освободит нашу страну от необходимости импорта многих миллионов таких пластин. Это тем более важно, что особенности технологического процесса и оборудование для их промышленного изготовления с ионитовым слоем в монографиях и в периодической литературе практически не описаны.

Экспериментальная часть. Мы задались целью разработать технические условия для приготовления закрепленных слоев из отечественных ионитов, сильнокислотного сульфокатионита КУ-2х8 для применения их в анализе неорганических ионов, в частности ионов редких

элементов. Катионит КУ-2 после предварительной очистки и перевода его в Н-форму высушивали при температуре 105°C в течение трех часов и измельчали в электрической роторной мельнице. После измельчения были выделены четыре различных фракции ионита с размерами частиц <50 ; $50-80$; $80-100$ и $100-160$ $\mu\text{м}$. В качестве подложки были использованы отшлифованные стеклянные пластинки для спектрального анализа, с которых предварительно был удален фотослой и которые были обработаны корундовым порошком для улучшения сцепления наносимого на них слоя ионита. Кроме того, в качестве подложки была использована триацетатная пленка—подложка пластин "Фиксион-50", с которой был снят слой катионообменника после использования последних. В качестве связующего были опробованы маисовый крахмал и "сольвар", представляющий из себя поливинилацетат, содержащий 10-12% ацетатных групп.

Как и следовало ожидать, чем меньше размер частиц ионита, тем однороднее слой на приготовленных пластинах. Вследствие ограниченности возможностей роторных мельниц целесообразно проведение дополнительных экспериментов с ионитами, измельченными на струйных мельницах, позволяющих достичь более тонкого диспергирования.

Фракцию $<50\mu\text{м}$ мы разделили на 10–25 и 35–50 $\mu\text{м}$. Обе фракции пригодны для приготовления слоев, причем предпочтительнее более мелкая из них. Неоднородность слоя вызывает неравномерность перемещения по нему ПФ.

Экспериментальным путем выяснено оптимальное соотношение компонентов в пасте для приготовления пластин для ИОТСХ, а именно: соотношение ионит-связующее-вода. Обнаружено, что порядок смешивания компонентов влияет на качество получаемых пластин. Вначале крахмал в количестве 4г ("сольвар"—1,8г) тщательно размешивали с минимальным (15см^3) объемом холодной дистиллированной воды, после чего добавляли кипящую воду, чтобы общий объем составил 180см^3 . Прибавляли 100г измельченного порошка ионита соответствующей фракции и тщательно перемешивали до получения однородной тестообразной массы. Пасту с помощью валика Шталя наносили на отшлифованную стеклянную пластинку. Были приготовлены слои с толщиной 1,0; 0,5; 0,2; 0,1 мм . Полученные пластины с нанесенным слоем ионообменника высушивали при комнатной температуре в течение 12ч. Слои толщиной 0,5 мм и более растрескиваются в процессе высушивания, поэтому целесообразно готовить пластинки с толщиной слоя не более 0,2 мм .

Было изучено влияние активации слоя ионита на приготовленных пластинах с целью улучшения условий продвижения по нему ПФ. Активация проводилась путем сушки в течение 1 часа в сушильном шкафу при температурах 50° ; 75° и 100°C . Сушка при температурах выше 100°C нецелесообразна, так как при этом слой ионита с крахмалом желтеет вследствие частичного обгорания крахмала, кроме того, сушка при высоких температурах может привести к деструкции ионита. Таким образом, более удобна активация слоев путем сушки при температуре 50° и 75°C в течение 1ч. При закреплении ионитов в слое поливинилацетатной эмульсии активацию можно проводить при температуре 100° и даже 150°C , и при этом получают более воспроизводимые данные.

Качество слоя на пластине определяется в основном скоростью и равномерностью передвижения ПФ. В качестве ПФ были использованы 0,1 М растворы соляной кислоты. На однородных слоях приготовленных пластин ПФ перемещается на 10 см от линии старта за 90 мин.

Проведено сравнение приготовленных пластин с нанесенным слоем сульфокатионита КУ-2 с выпускаемыми серийно фирмой "Хиноин" (Венгрия) пластинами "Фиксион-50". Для каждого эксперимента применяли пластинки размерами 6,5×11,5 см , которые погружали в ПФ, налитые в

стандартные пробирки-цилиндры емкостью 30 см (цилиндры высотой 16 см и диаметром 2,5 см). В качестве ПФ в данном случае использовали растворы соляной кислоты различной концентрации. Катионитовые слои испытывали как в Na-форме, так и в H-форме. Для их перевода в H-форму пластинки обрабатывали 0,1 М раствором соляной кислоты, после чего отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому красному. Полученные таким образом пластинки помещали в эксикатор с силикагелем на 75 мин. для стандартизации условий эксперимента. После такой обработки влажность слоев ионита составляет примерно 30% массовых.

Стандартные растворы исследуемых элементов готовили растворением соответствующих навесок кислот или натриевых солей золота (III), селена (IV) и теллура (IV), концентрация растворов — 1,0 - 8,0 мг/мл.

Методика эксперимента. На расстоянии 1,0 см от одного края пластинки микрошприцем наносили 1,0-2,0 мл стандартных растворов, содержащих по 1,0-8,0 мг исследуемых элементов. Пластинку погружали в пробирку, содержащую ПФ так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на 0,5 см. Пробирки герметично закрывали корковыми пробками. После перемещения ПФ на 10 см от линии старта пластинку извлекали из камеры, высушивали при комнатной температуре и проявляли хроматограммы, опрыскивая пластинки с помощью пульверизатора 10%-ым раствором хлорида олова(II) в 2 М растворе соляной кислоты. При этом ионы элементов окрашиваются: золото — в темно-фиолетовый, селен — в светло-коричневый, теллур — в черный цвета. Значения R_f определяли с появлением окрашенных пятен.

Зависимость R_f Au(III), Se(IV) и Te(IV) от концентрации соляной кислоты на слое катионообменников в H-форме

C_{HCl} , моль/л	Значения R_f					
	"Фиксион-50"			Сульфокатионит КУ-2		
	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)
$1 \cdot 10^{-4}$	0-0,35	0,97	0	0,03	0,84	0,01
$1 \cdot 10^{-3}$	0-0,28	0,96	0	0,03	0,86	0,01
$1 \cdot 10^{-2}$	0-0,20	0,9	0,01	0,03	0,85	0,02
$5 \cdot 10^{-2}$	0-0,16	0,98	0,04	0,03	0,84	0,03
$1 \cdot 10^{-1}$	0-0,12	0,97	0,08	0,02	0,85	0,05
$2,5 \cdot 10^{-1}$	0-0,10	0,95	0,16	0,03	0,84	0,11
$5 \cdot 10^{-1}$	0-0,15	0,97	0,27	0,04	0,86	0,17
1,0	0-0,18	0,92	0,44	0,05	0,87	0,22
2,0	0-0,23	0,92	0,55	0,04	0,81	0,33
4,0	0-0,32	0,82	0,62	0,04	0,80	0,40
6,0	0-0,35	0,81	0,63	0,04	0,81	0,52

Полученные результаты, приведенные в таблице, позволяют заключить, что приготовленные нами пластины с нанесенными слоями отечественного сульфокатионита КУ-2 по разделительной способности мало уступают вышеупомянутым пластинкам венгерского производства. Некоторые различия в результатах вызваны приготовлением пластин вручную и невозможностью полной стандартизации условий в лаборатории. Для разделения смесей золота(III), селена(IV) и теллура(IV) могут быть использованы 0,5-6,0 М растворы соляной кислоты на пластине со слоем КУ-2. Аналогичная картина наблюдается также и для пластин "Фиксион-50".

- Таким образом можно считать решенными следующие вопросы:
- а) определена оптимальная толщина нанесенного слоя (0,2мм);
 - б) определен оптимальный размер частиц ионита (~20мкм);
 - в) определено оптимальное соотношение компонентов пасты для нанесения слоя ионита;
 - г) определена степень влияния условий активации слоя ионита.

Кафедра аналитической химии

Поступила 27.02.1991

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Berger J., Meyniel G., Petit J. — Compt. Rend. Acad. Sci., 1962, v.255, n6, p.1116.
2. Berger J., Meyniel G., Petit J., Blanquet P. — Bull. Soc. Chim. France, 1963, n11, p.2662.
3. Sherma J. — Talanta, 1963, v.10, n7, p.752.
4. Sherma J. — Analyt. Chem., 1964, v.36, p.690.
5. Sherma J. — J. Chromatogr., 1965, v.19, n2, p.458.
6. Berger J., Meyniel G., Petit J. — J. Chromatogr., 1967, v.29, n1, p.190.
7. Dragulescu C., Fruchter S., Zacharia M. — Rev. Roumaine Chim., 1967, n12, p.139.
8. Lepri L., Desideri P., Coas V., Gozzi D. — J. Chromatogr., 1970, v.47, n3, p.442.
9. Гайбакиан Д.С., Турунджян С.М., Гайбакиан Р.Д., Хачатрян А.Г. Теория и практика сорбционных процессов.—Междуз. сб. науч. тр., Воронеж, 1989, вып.20, с.113.
10. Гайбакиан Д.С., Хамуй Д.И. — Арм. хим. ж., 1990, т.43, n6, с.371.
11. Волюнец М.П. Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе.— М.: Наука, 1974, 152 с.
12. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам.— Под ред. О Михеша, М.: Мир, 1982, т.2, с.405-784.

Դ.Ս.ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ, Ա.Ս.ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ, Հ.Գ.ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՆՐԱՇՈՒՄԻ ԲՐՈՍԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ՀԱՍԱՐ ԻՈՆԻՏԱՅԻՆ ԵՆՐՏԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Սշակված է KY - 2 կատիոնափոխանակիչի ամրացված քարակ շերտերի պատրաստման եղանակ նրբաշերտ բրոմատոգրաֆիական հետազոտությունների համար: Հաստատվել են հետևյալ օպտիմալ պայմանները. շերտի հաստությունը (0.2մմ), իոնիտի մասնիկների չափերը (20մկմ), մածուկի բաղադրիչների և իոնիտի կշռային հարաբերությունը, ինչպես նաև շերտերի ակտիվացման աստիճանը: Ճույց է տրված, որ իրենց մեխանիկական և իոնների խառնուրդները բաժանելու հատկություններով նշված շերտերը չեն պիչում "Խիսիոն" ֆիրմայի արտադրած ֆիկսիոն-50 շերտերին:

D.S. GAIBAKIAN, A.S. MELKONIAN, A.G. KHACHATRIAN

STUDY OF CONDITIONS TO PREPARE IONITE PLATES FOR TLC

S u m m a r y

A method to prepare fastened thin layers of KY-2 cation-exchange resin which has application in chromatographic investigations has been proposed. The following optimal conditions have been established: thickness of the layer (0,2 mm), sizes of particles (20 microm), weight relation between the components of paste, as well as the degree of the activation of layers. It has been shown that mechanical properties and separation ability of the proposed plates are not inferior to "Fixion-50" plates, produced by the company "Minion" (Hungary).