

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Fizycznej

Joanna GROSS, Jan Kazimierz RÓŻYŁO, Jarosław OŚCIK

Wpływ efektu sitowego w żelach krzemionkowych na wartości R_M otrzymane metodami cienkowarstwowej chromatografii adsorpcyjnej

Влияние эксклюзионного эффекта кремневой кислоты на величины R_M
получены методами тонкослойной хроматографии

The Influence of Sieve Effect of Silica Gels on the R_M Values Obtained by the Adsorption
TLC

Badania nad poszukiwaniem optymalnych układów rozdziel-
czych mieszanin w adsorpcyjnej chromatografii cienkowarstwowej
prowadzone są nie tylko pod kątem doboru odpowiednich rozpusz-
czalników, ale i różnego rodzaju adsorbentów, stosowanych jako
fazy stacjonarne. Są one zróżnicowane nie tylko pod względem
chemicznym, lecz także pod względem struktury mikroporowatej.
Efekty sitowe towarzyszą dość często praktyce chromatografii
cienkowarstwowej [1]. Opisywali je m.in. Geiss [3], Halpaap i
Klatyk [4], Soczewiński [15] oraz Różyło [10-12]. Systematycz-
ne badania tego dość powszechnego zjawiska nie były dotych-
czas podejmowane, z wyjątkiem badań dotyczących rozdziału mie-
szanin na zasadzie eliminacji, wykorzystujących różnice w wiel-
kościach drobin substancji [2,6], takich jak chromatografia
na specjalnych rodzajach adsorbentów krzemionkowych firmy
MERCK [1].

Omówione wyżej względy spowodowały podjęcie systematycz-

nych badań, dotyczących występowania i wpływu efektów sitowych w adsorpcyjnej chromatografii cienkowarstwowej. Wielkość cząsteczek rozpuszczalnika odgrywa w tym przypadku ważną rolę, ponieważ proces adsorpcji z roztworów wiąże się ze wzajemnym konkurencyjnym wypieraniem z powierzchni adsorbentu cząsteczek substancji chromatografowanych i rozpuszczalnika. Jako modelową metodę optymalizacji układów chromatograficznych zastosowano termodynamiczną teorię optymalizacji układów chromatograficznych Ościka [7-9], sprawdzając jej zgodność z doświadczeniem w przypadku występowania efektów sitowych. Teoria ta wiąże wielkości R_M substancji, w przypadku rozpuszczalnika mieszanego - z pewnymi danymi adsorpcyjnymi dla składników tego rozpuszczalnika:

$$R_{M_{1,2}} = \varphi_1 \Delta R_{M_{1,2}} + (\varphi_1^s - \varphi_1) (\Delta R_{M_{1,2}} + A_z) + R_{M_2} + Y \quad (1)$$

gdzie $R_{M_{1,2}}$ jest wartością R_M substancji w mieszanym rozpuszczalniku 1 + 2; R_{M_1} i R_{M_2} są wartościami R_M substancji "z" w czystych rozpuszczalnikach 1 i 2; $\Delta R_{M_{1,2}} = R_{M_1} - R_{M_2}$; $(\varphi_1^s - \varphi_1)$

wyraża adsorpcję składników fazy ruchomej i może być wyliczone z funkcji dystrybucji K_1 lub z izoterm adsorpcji składników fazy ruchomej [15]:

$$(\varphi_1^s - \varphi_1) = \frac{\varphi_1 (K_1 - 1) (1 - \varphi_1)}{1 + (K_1 - 1) \varphi_1}$$

przyjmując, że dla idealnych dwuskładnikowych rozpuszczalników $-\log K_1 = \Delta R_{M_{1,2}}$, $A_z = \log k_{1,2}^{\infty}$, gdzie $k_{1,2}^{\infty}$ jest hipotetycznym współczynnikiem podziału substancji "z" pomiędzy czyste rozpuszczalniki 1 i 2; Y - jest stałą, zależną od składu roztworu, pomijalnie małą.

Jak wynika z powyższych równań, podstawowe ich parametry, takie jak wielkości K_1 i A_z , mogą w przypadku efektu sitowego rzutować na zgodność danych eksperymentalnych procesu chromatograficznego z teoretycznymi przewidywaniami.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Doświadczalne zależności $R_{M_{1,2}} = f(\varphi_1)$ badano stosując, jako substancje chromatografowane, niektóre węglowodory aromatyczne, różniące się wielkością oraz strukturą cząsteczki: dwufenyl, piren, fluoran, naftalen, antracen, 1-metylnaftalen i chryzen. Te niepolarne lub słabopolarne substancje były wybrane celowo, by jak najbardziej wyeliminować dodatkowe komplikujące efekty, powodowane przez zbyt silne oddziaływania międzycząsteczkowe. Wszystkie te substancje odznaczają się zbliżonymi energiami lokalizacji [5].

Fazami stacjonarnymi były żele krzemionkowe firmy MERCK, których charakterystykę podano w tab. 1. Adsorbenty te są zróżnicowane pod względem wielkości powierzchni właściwej i wielkości porów.

Tab. 1. Charakterystyka stosowanych adsorbentów

Parametry adsorbentów	Typ adsorbentu				
	40	60	100	200	500
Objętość porów ml/g	0,65	0,75	1,00	0,60	0,50
Powierzchnia właściwa m ² /g	650	500	400	150	50
Średnica porów Å	40	60	100	200	500

Fazą ruchomą były dwuskładnikowe rozpuszczalniki niepolarne lub słabopolarne typu roztworów idealnych lub konformalnych: benzen - heptan, benzen - metylocykloheksan i heptan - chloroform. Rozpuszczalniki te wykazywały nieznaczne oddziaływania międzycząsteczkowe.

Proces chromatograficzny prowadzono techniką wstępującą na warstwach adsorbentu o grubości 0,25 mm. Ewentualne błędy

w wysyceniu komory likwidowano stosując technikę "overrunning" [3].
 Detekcję substancji prowadzono w parach jodu oraz w świetle UV.

Rezultaty eksperymentalnych danych i teoretycznych obliczeń zależności $R_{M_{1,2}} = f(\varphi_1)$ przedstawiono na ryc. 1-3.

REZULTATY I DISKUSJA

Rezultaty badań wykazały występowanie efektu sitowego w badanych układach chromatograficznych. Jego zasięg i wielkość zależy od szeregu czynników.

Wybór rozpuszczalników dwuskładnikowych, których składniki w niewielkim stopniu różniły się między sobą własnościami, pozwolił skoncentrować się przede wszystkim na zależności efektu sitowego od wielkości cząsteczek badanych substancji. W zasadzie wszystkie stosowane rozpuszczalniki posiadają zbliżone powierzchnie drobin n_b^c , wynoszące dla chloroformu $n_b^c \approx 5,0$, zaś dla benzenu, heptanu, metylocykloheksanu: $n_b^c = 6,0$ [14]. Również moc elucyjna tych rozpuszczalników w stosunku do SiO_2 waha się w granicach $\xi^0 = 0,25$ do $\xi^0 = 0,26$ [14]. Uwidacznia się to w otrzymanych wynikach. Z tab. 2 wynika, że najwyższe wartości parametrów K_1 , $\Delta R_{M_{1,2}}$ i A_z obserwuje się dla fazy ruchomej chloroform - heptan, i to w przypadku wszystkich w zasadzie typów stosowanych żeli krzemionkowych. Z kolei najniższe wartości tych parametrów występują w przypadku rozpuszczalnika binarnego benzen - metylocykloheksan, zawierającego, jako jeden ze składników, związek o dość dużej strukturalnie cząsteczce w porównaniu z innymi rozpuszczalnikami. Fakt ten wiąże się z powinowactwem adsorpcyjnym składników stosowanych faz ruchomych.

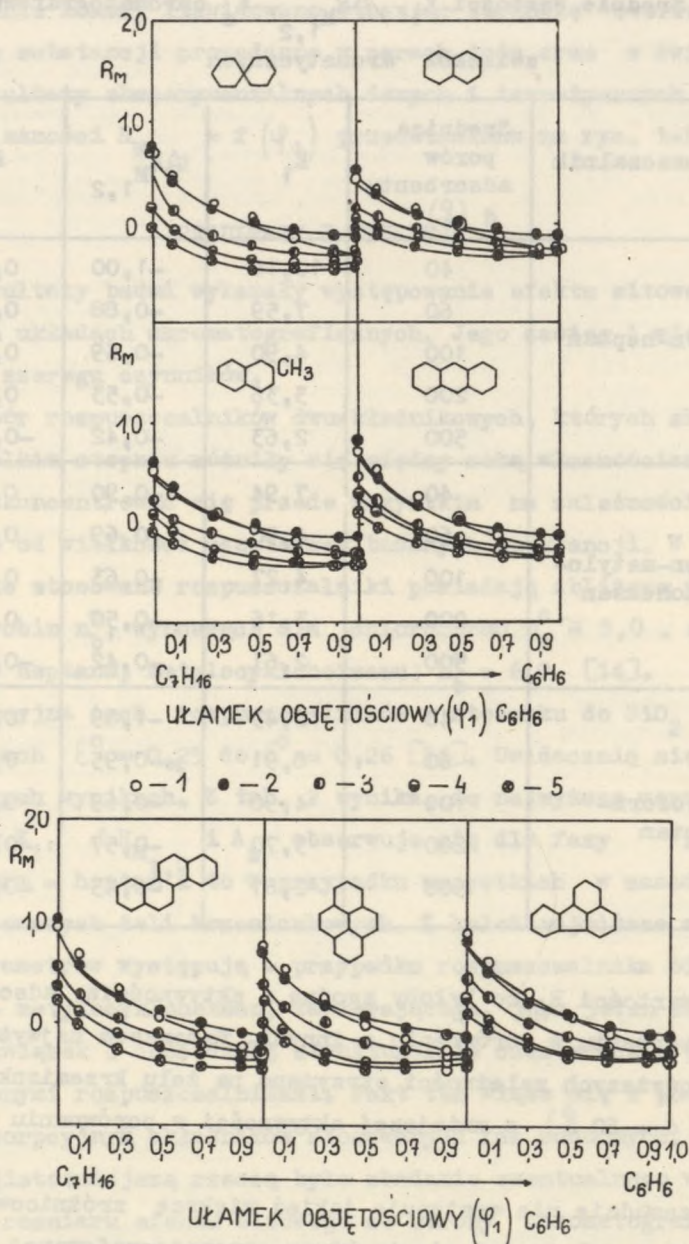
Najistotniejszą rzeczą było zbadanie ewentualnego występowania i rozmiaru efektu sitowego ze strony chromatografowanych substancji. Na zamieszczonych wykresach zależności $R_{M_{1,2}} = f(\varphi_1)$ widać wyraźnie występowanie efektu sitowego. Polega on na tym, że tak doświadczalne, jak i teoretyczne zależności $R_{M_{1,2}} = f(\varphi_1)$, otrzymane dla adsorbentu Typ 40 ($d_p = 40 \text{ \AA}$), winny posiadać naj-

Tab. 2. Średnie wartości K_1 , $\Delta R_{M_{1,2}}$, A_z chromatografowanych związków aromatycznych

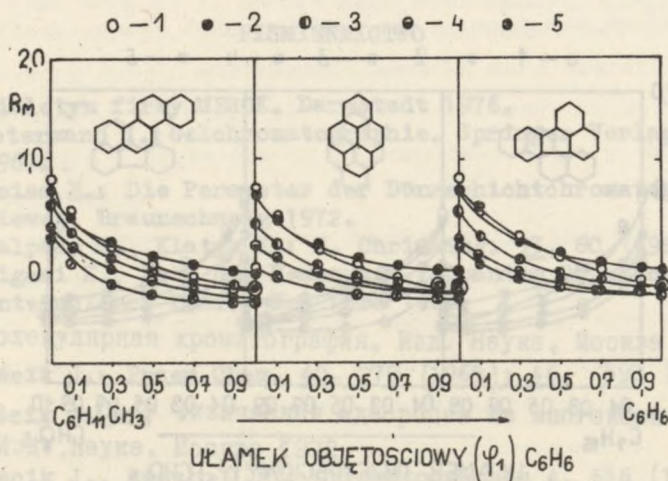
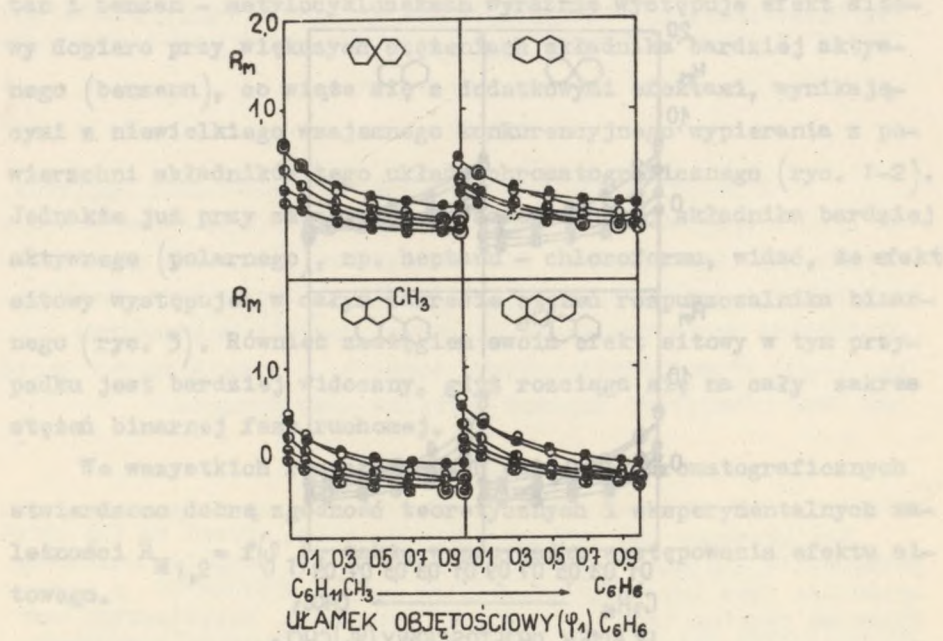
Rozpuszczalnik	Średnica porów adsorbentu d (Å)	K_1	$\Delta R_{M_{1,2}}$	A_z
Benzen-heptan	40	10,16	-1,00	0,53
	60	7,59	-0,88	0,19
	100	4,90	-0,69	0,06
	200	3,36	-0,53	0,25
	500	2,63	-0,42	-0,40
Benzen-metylo- cykloheksan	40	7,94	-0,90	0,37
	60	4,90	-0,69	0,07
	100	4,27	-0,63	0,02
	200	3,16	-0,50	0,06
	500	2,61	-0,42	-0,25
Chloroform- -heptan	40	12,43	-1,09	0,61
	60	8,91	-0,95	0,29
	100	4,90	-0,69	0,11
	200	3,70	-0,57	-0,07
	500	2,81	-0,45	-0,24

wyższe wartości R_M , co byłoby zgodne z aktywnością adsorpcyjną tego adsorbentu w porównaniu z innymi. Tymczasem najwyższe wartości powyższych zależności otrzymano na żelu krzemionkowym Typ 60 ($d = 60$ Å) o mniejszej aktywności w porównaniu z żelem Typ 40.

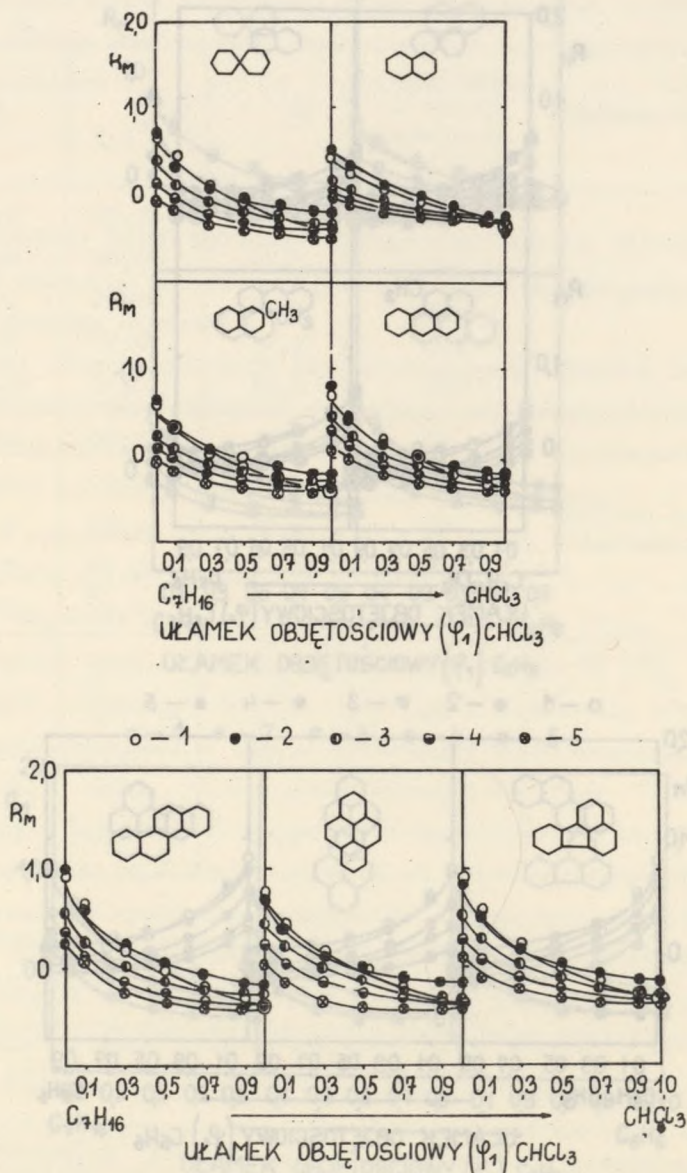
W zasadzie nie występuje jakieś większe zróżnicowanie tego efektu w zależności od struktury chromatografowanej substancji. Znaczyłoby to, że eliminacja drobin na zasadzie efektu sitowego związana jest tylko z największymi porami adsorbentów Typ 40. Rozpoczynając od dwufenylu, struktura cząsteczkowa pozostałych węglowodorów, aż do chryzenu, nie powoduje innych za-



Ryc. 1. Zależność wartości $R_{M\ 1,2} = f(\varphi_1)$ chromatografowanych substancji w układzie benzen - heptan na żelach krzemionkowych o różnej strukturze mikroporowatej; 1 - typ 40, 2 - typ 60, 3 - typ 100, 4 - typ 200, 5 - typ 500



Ryc. 2. Zależność wartości $R_{M1,2} = f(\varphi_1)$ chromatografowanych substancji w układzie benzen - metylocykloheksan na żelach krzemionkowych o różnej strukturze mikroporowatej; 1 - typ 40, 2 - typ 60, 3 - typ 100, 4 - typ 200, 5 - typ 500



Ryc. 3. Zależność wartości $R_{M_{1,2}} = f(\varphi_1)$ chromatografowanych substancji w układzie chloroform - heptan na żelach krzemionkowych o różnej strukturze mikroporowatej; 1 - typ 40, 2 - typ 60, 3 - typ 100, 4 - typ 200, 5 - typ 500

leżności. Należy przy tym zauważyć, że w układach benzen - heptan i benzen - metylcykloheksan wyraźnie występuje efekt sitowy dopiero przy większych stężeniach składnika bardziej aktywnego (benzenu), co wiąże się z dodatkowymi efektami, wynikającymi z niewielkiego wzajemnego konkurencyjnego wypierania z powierzchni składników tego układu chromatograficznego (ryc. 1-2). Jednakże już przy zawartości w fazie ruchomej składnika bardziej aktywnego (polarnego), np. heptanu - chloroformu, widać, że efekt sitowy występuje w całym zakresie stężeń rozpuszczalnika binarnego (ryc. 3). Również zasięgiem swoim efekt sitowy w tym przypadku jest bardziej widoczny, gdyż rozciąga się na cały zakres stężeń binarnej fazy ruchomej.

We wszystkich rozpatrywanych układach chromatograficznych stwierdzono dobrą zgodność teoretycznych i eksperymentalnych zależności $R_{M1,2} = f(\varphi_1)$, także w przypadku występowania efektu sitowego.

PISMIENNICTWO

1. Biuletyn firmy MERCK. Darmstadt 1976.
2. Determann H.: Gelchromatographie. Springer Verlag, Berlin 1967.
3. Geissl E.: Die Parameter der Dünnschichtchromatographie. Vieweg, Braunschweig 1972.
4. Halpaap H., Klatyk K.: J. Chromatog. 33, 80 (1968).
5. Higasi K., Baba H., Rembaum A.: Quantum Organic Chemistry. Interscience Publ., New York 1968.
6. Молекулярная хроматография, Изд. Наука, Москва 1974.
7. Ościk J.: Przem.Chem. 40, 279 (1965); 46, 593 (1963).
8. Ościk J.[w:] Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. Изд. Наука, Москва 1972.
9. Ościk J., Różyło J.K.: Chromatographia 4, 516 (1971).
10. Różyło J.K.: J. Chromatog. 116, 125 (1976).
11. Różyło J.K.: Chromatographia 9, 74 (1976).
12. Różyło J.K.: Interpretacja i próby optymalizacji procesów adsorpcyjnej chromatografii cienkowarstwowej. UMCS, Lublin 1967.
13. Różyło J.K.: Chromatographia 8, 390 (1975).

14. Snyder L.R.: Principles of Adsorption Chromatography. Dekker, New York 1968.
15. Soczewiński E.: Chromatographia 5, 431 (1976).

РЕЗЮМЕ

В работе исследовано влияние эксклюзионных эффектов на хроматографические и адсорбционные параметры ароматических соединений. Адсорбентами были силикагели различной пористой структуры с диаметром пор 40-500 Å. В исследованных системах определено теоретические и экспериментальные зависимости $R_{M1,2} = f(\varphi_1)$ хроматографированных веществ. В исследованных системах было обнаружено хорошее согласие этих функций.

SUMMARY

The presence and influence of the sieve effect on the chromatographic and adsorption parameters of the nonpolar multiring aromatics were investigated. Silica gel adsorbents of a pore diameter ranging from 40 to 500 Å were used. Experimental and theoretically calculated relationships $R_{M1,2} = f(\varphi_1)$ of the chromatographed solutes have been found. A good agreement of the above functions was demonstrated.