

УДК 544.77+543.544.743

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МОНОЛИТНЫХ СЛОЕВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А.М. Фролова, О.Ю. Коновалова, А.П. Бойченко, Л.П. Логинова*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
пл. Свободы 4, Харьков 61077, Украина

Сформулированы рекомендации по получению тонких монокристаллических слоев сорбента на основе кремнезема. Подобранны режим высушивания сорбентов и растворитель для вымывания органических добавок. Разработана конструкция для нанесения реакционной смеси на стеклянную подложку и сушки монокристаллического слоя, позволяющая регулировать толщину слоя сорбента и скорость испарения растворителя. Установлено, что изотерма сорбции малахитового зеленого на таких сорбентах относится к типу I, что свидетельствует о преобладании в них наноразмерных пор. Полученные пластинки с монокристаллическим слоем кремнезема обеспечили экспресс-разделение смеси пищевых красителей (куркумина, эритрозина и бриллиантового зеленого) с подвижной фазой, состоящей из толуола и метанола.

ВВЕДЕНИЕ

Монолит кремнезема представляет собой сплошной (непрерывный) блок пористого материала с бимодальным распределением размеров пор — макропоры и мезопоры. В последние годы большое внимание уделяется вопросам синтеза монокристаллических сорбентов [1–5] и перспективам их применения для аналитической хроматографии и твердофазной экстракции [3–5]. Получение монокристаллических слоев кремнезема с заданными свойствами является сложной задачей из-за низкой воспроизводимости результатов. На структуру и механическую устойчивость монокристаллических сорбентов на всех стадиях их формирования влияет много факторов [5]. Преимуществом получения таких материалов золь-гель методом является возможность регулировать микроструктуру и задавать геометрические параметры монолита. Полученные в оптимальных условиях монокристаллические слои имеют высокую проницаемость, обеспечивают высокую эффективность разделения и малое время удерживания.

Насколько нам известно, есть только один надежный коммерческий производитель монокристаллических колонок для высокоэффективной жидкостной хроматографии — Merck KGaA, Дармштадт, Канада (колонки Chromolith; колонки Опух производятся Phenomenex, Торранс, Калифорния, США "на основе лицензии Merck KGaA"). Тот же производитель Merck

KGaA выпускает пластины с ультратонкими монокристаллическими слоями сорбента; планарная хроматография с использованием таких пластин получила название ультратонкослойной хроматографии [6, 7]. Высокая стоимость коммерческих монокристаллических колонок и пластинок препятствует их широкому использованию и исследованию; возможности, преимущества и недостатки применения монокристаллических слоев в планарной хроматографии изучены недостаточно.

Известно несколько работ, описывающих лабораторное получение тонкого монокристаллического слоя сорбента на подложке [8–10]. Согласно [8], реакционную смесь, состоящую из тетраэтоксисилана (ТЭОС), H_2O , этанола, тетрабутиламмония гидроксида, этилацетата и поливинилового спирта, наносили на кремниевую подложку, которую вращали со скоростью 3000–3500 об/мин в течение 20 с. Полученные слои сушили в печи при $350^\circ C$ в течение 30 мин. Согласно [9], смесь ТЭОС: $H_2O(HCl, pH\ 2,5)$: C_2H_5OH в мольном соотношении 1:10:6 перемешивали в течение 12 ч. Этанол частично испаряли для повышения концентрации силиката до 5 моль/л. В полученной смеси растворяли цетилтриметиламмоний бромид и наносили на стеклянную подложку, предварительно активированную осаждением $Al(OH)_3$ при добавлении KOH к раствору KNO_3 и $Al(NO_3)_3$. Подложку с реакционной смесью вращали в течение 30 с со скоростью 2500 об/мин, и полученные пластинки сушили

* "Контактный" автор loginova@univer.kharkov.ua

при 100°C в течение 12 ч [9]. Недавно предложен оригинальный метод получения наноструктурированных тонких пленок кремнезема, состоящий в направленном осаждении потока распыленного вещества [10].

Более простая методика, не требующая специального оборудования, описана в работе [11]. Реакционную смесь, состоящую из метилтриметоксисилана, H₂O, метанола, HCl и бромкрезолового фиолетового, перемешивали в течение 4 мин, затем 0,2 мл смеси наносили на стеклянные подложки размером (25 мм×75 мм). Полученные пластины сушили 24 часа при комнатной температуре, после чего промывали этанолом [11]. Однако попытки воспроизвести эту методику оказались безуспешными [12].

Ранее нами были изучены особенности получения монолитных сорбентов на основе кремнезема методом золь-гель синтеза, был выбран качественный состав и оптимальное соотношение компонентов реакционной смеси [13, 14]. Настоящая работа посвящена решению проблем закрепления монолитного сорбента на подложке, сушки слоев сорбента, удаления органических добавок из матрицы монолитного сорбента путем прокаливания или промывания растворителем. На примере разделения пищевых красителей показана возможность использования полученных пластин с монолитным тонким слоем для планарной хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для золь-гель синтеза монолитных сорбентов использовали тетраэтоксисилан, этанол (EtOH, объемная доля 96%), N,N-диметилформамид (DMФА, Merck, Германия), цетилпиридиний хлорид (ЦПХ, 98,6% основного вещества, Merck, Германия), полиэтиленгликоль (ПЭГ, M_n 1000, Fischamend, Вена, Австрия). Для промывки полученных сорбентов применяли ацетонитрил ("ч.", Реахим, Россия), ацетон (Merck, Германия), этилацетат ("ч.", Черкасский завод хим. реактивов, Украина), изопентанол ("ч.", Шосткинский завод хим. реактивов, Украина), толуол ("ч.", Шосткинский завод хим. реактивов, Украина), бензол ("ч.д.а.", Макрохим, Украина), гексан (Химлаборреактив, Германия). Сорбционные свойства монолитных сорбентов исследовали по отношению к малахитовому зеленому (МЗ, малахитовый зеленый ок-

салат, "ч.д.а.", Шосткинский завод хим. реактивов, Украина). Кислотность рабочих растворов создавали ацетатным буферным раствором (рН 4,0–5,0), используя ацетат натрия тригидрат ("ч.", Реахим, Россия) и уксусную кислоту ("х.ч.", Макрохим, Украина), и фосфатным буферным раствором (рН 7,4), используя натрия дигидрофосфат и калия гидрофосфат ("ч.д.а.", Реахим, Россия). Буферные растворы готовили по методикам, описанным в [15]. В качестве тестовых веществ для планарной хроматографии использовали красители бромкрезоловый зеленый (БЗ, "ч.", Реахим, Россия), малахитовый зеленый и метиловый красный (МК, "ч.", Реахим, Россия), а также пищевые красители куркумин (Е 100, "ч.д.а.", Реахим, Россия), эритрозин (Е 127, "ч.д.а.", Реахим, Россия) и бриллиантовый зеленый (Е 133, ЧП "Парюм", Украина). Для приготовления подвижной фазы использовали толуол и метанол (Merck, Германия).

Оборудование. Термообработку проводили в муфельном шкафу. Спектры поглощения в видимой области регистрировали на фотометре КФК-3 (Загорский ОМЗ, Россия), используя стеклянные кюветы с длиной поглощающего слоя 0,1 и 0,3 см. Растворы фотометрировали против холостого раствора, содержащего все реагенты, кроме определяемого. При изучении сорбции малахитового зеленого раствор красителя с известной навеской сорбента перемешивали на аппарате для встряхивания АВУ-60 ТУ 64-1-2451-78. Микроструктуру монолитных сорбентов наблюдали с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-840 (JEOL, Япония) и микроскопа "Биомед-5" (ООО "БИОМЕД", Россия). ИК-спектры образцов сорбента регистрировали на спектрометре "Avatar 360 FTIR" (Thermo Nicolet, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все монолитные сорбенты синтезировали золь-гель методом из реакционной смеси ранее установленного состава с мольным соотношением реагентов ТЭОС:H₂O:EtOH:DMФА:ПЭГ:ЦПХ 1,0:4,6:7,7:1,4:0,26:7,8·10⁻³ [13]. Для выбора условий получения однородных, пористых и механически устойчивых монолитных образцов сорбента и монолитного слоя сорбента на пластинках изучали (i) закрепление монолитного слоя на различных подложках;

(ii) температурный режим сушки монолитного слоя сорбента; (iii) промывание сорбентов разными растворителями с целью удаления органических компонентов. Полученные образцы монолитных сорбентов исследовали методами ИК-спектроскопии и электронной сканирующей микроскопии, а также изучали сорбцию на полученных сорбентах красителя МЗ.

Выбор подложки для получения пластинок с закрепленным монолитным слоем сорбента. Для закрепления тонкого монолитного слоя на поверхности подложки требуется значительная адгезия между реакционной смесью и подложкой. Адгезией управляли, изменяя свойства подложки или уменьшая поверхностное натяжение смеси введением поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве подложек испытывали материалы, традиционно используемые в тонкослойной хроматографии: алюминиевую фольгу, полиэтилентерефталат и стекло. На поверхности алюминиевой фольги и полиэтилентерефталата реакционная смесь не растекалась; недостаточное растекание наблюдалось и на гладкой поверхности стекла.

В работах [9, 16–19] стеклянную поверхность рекомендовано активировать щелочью, кислотой или гидроксидом алюминия. Действительно, после обработки стеклянной поверхности раствором 7 моль/л гидроксида натрия растекание реакционной смеси улучшилось. Однако наилучший результат достигался при обработке стекла насыщенным раствором фторида аммония в фтороводородной кислоте. Возможно, на поверхности матированного таким образом стекла образуются фторсодержащие соединения, которые также могут выступать катализаторами процесса поликонденсации [20].

Для управления поверхностным натяжением на стадии формования геля в реакционную смесь вводили ПАВ: анионный додецилсульфат натрия, неионогенный Твин-80 и катионный ЦПХ. Лучшие результаты были достигнуты при использовании ЦПХ, который и вводили в реакционную смесь в дальнейшем.

Важной характеристикой монолитного слоя является его толщина. Для воспроизводимости толщины слоя при нанесении реакционной смеси на подложку использовали

следующую конструкцию. На матированную стеклянную пластинку наносили силикон в виде рамки размером, например, 9 см×4 см и высотой бортика 0,5 см. Рамку накрывали листом из фотографической пленки того же размера. Из пленки предварительно удаляли галогениды серебра и ориентировали слой желатинового геля наружу [21]. В фотографической пленке делали два отверстия. Через отверстие диаметром 0,4 см на пластинку вводили порцию реакционной смеси, и затем отверстие закрывали. Для испарения растворителей в пленке оставалось отверстие диаметром 0,1 см. Такая конструкция позволила регламентировать толщину монолитного слоя и уменьшить скорость испарения органических растворителей для предупреждения растрескивания монолита.

Выбор режима термообработки монолитного слоя сорбента. Значительное влияние на микроструктуру и механические свойства получаемых монолитов сорбента оказывает температурный режим сушки реакционной смеси. В наших предыдущих работах образцы сушили по следующей схеме: в течение первых суток температуру в сушильном шкафу постепенно повышали до 60°C со скоростью 10°C/ч до помутнения раствора реакционной смеси (стадия гелеобразования). Затем температуру в шкафу доводили до 90–95°C с той же скоростью и сушили сорбент при этой температуре 48 ч.

Продукты золь-гель синтеза содержат органические вещества, вводимые в качестве темплатов для получения монолитов с мезопористой структурой, в нашем случае ПЭГ и ЦПХ. Их удаляют прокаливанием продукта или промыванием растворителями [11, 22, 23]. Возможности удаления органических темплатов при высокой температуре исследовали, прокаливая высушенные образцы монолитов при температуре 200, 650 или 900°C в течение 6 ч.

Удаление органических добавок контролировали по ИК-спектрам, наблюдая, прежде всего, пики, характерные для ЦПХ: размытый пик при $\sim 2873\text{--}2923\text{ см}^{-1}$, а также пики при 1456 и 1351 см^{-1} [1]. Симметричные и несимметричные колебания C–C-группы из метиленовой цепочки ЦПХ, адсорбированной на кремнеземе, проявляются как пики при 2853 и 2925 см^{-1} [24] (рис. 1).

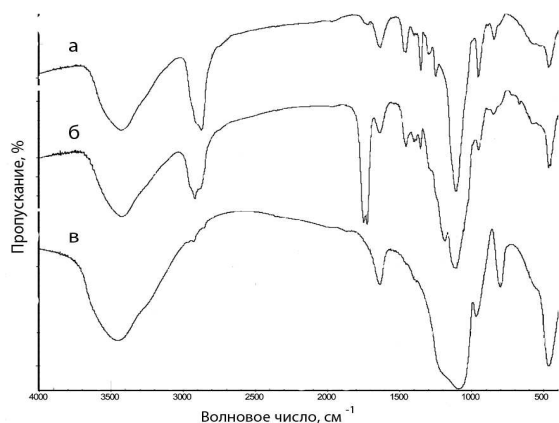


Рис. 1. ИК-спектры монолита, высушенного при 90°C (*а*), дополнительно прокаленного при 200°C (*б*) и 650°C (*в*) в течение 6 ч

После прокаливания при температуре 200°C (рис. 1, кривая *б*) в ИК-спектрах появляется полоса поглощения при $\sim 1750 \text{ см}^{-1}$, которая отсутствует в спектрах образцов, выдержанных при температурах 90 и 650°C. Вероятно, эта полоса соответствует колебанию СО-группы промежуточных продуктов окисления органических примесей. После прокаливания образцов при 650°C наблюдается заметное снижение интенсивности полосы $\sim 2900 \text{ см}^{-1}$ и других полос в области $1300\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$, что соответствует уменьшению содержания органических примесей (рис. 1, кривая *в*). При повышении температуры прокаливания до 650°C также наблюдается изменение структуры каркаса монолита, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полосы поглощения с максимумом при $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ [25, 26]. Прокаливание при такой температуре и выше приводит к образованию стеклообразной поверхности в результате спекания наноструктурированного кремнезема, силикоанизации поверхности и уменьшения пористости сорбентов [27]. Кроме того, разложение органических соединений при 650°C приводит к образованию мелкодисперсного углерода, о чем свидетельствует черная окраска сорбента после прокаливания, которую не удалось удалить.

Таким образом, прокаливание полученных монолитов при умеренных температурах не обеспечивает полного удаления органических темплатов и продуктов их разложения, а при высоких — приводит к нежелательным структурным изменениям монолитного сорбента. Во всех дальнейших исследованиях использовали образцы монолитов кремнезема,

высушенные по приведенной в начале раздела методике при конечной температуре 90–95°C.

Выбор растворителя для очистки монолитных сорбентов от органических добавок. Самым распространенным методом удаления органических темплатов является промывание сорбентов растворителями. Для выбора наиболее подходящего растворителя монолитные сорбенты промывали в различных по полярности растворителях: воде, этаноле, ацетонитриле, *изо*-пентаноле, ацетоне, этилацетате, толуоле, бензоле и гексане при перемешивании на аппарате для встряхивания в течение 6 ч.

Растворитель должен как можно полнее удалять ЦПХ и ПЭГ из монолитного материала, не разрушая его. Оказалось, что при промывании водой и ацетоном монолитные образцы растрескиваются, а толуол, бензол и гексан не проникают полностью в образец. После промывания в остальных растворителях образцы монолитов оставались цельными, эффективность удаления органических добавок контролировалась методами электронной сканирующей микроскопии (рис. 2) и ИК-спектроскопии (рис. 3).

На электронно-микроскопическом изображении неотмытого образца (рис. 2*а*) отчетливо видны макровключения, по-видимому, ПЭГ, которые исчезают после промывки образца ацетонитрилом (рис. 2*б*).

Как видно из рис. 3, на ИК-спектрах образцов после промывки всеми растворителями, кроме этилацетата, уменьшается интенсивность полос поглощения, относящихся к ЦПХ: при 1456 и 1351 см^{-1} , а также размытого пика при $\sim 2873\text{--}2923 \text{ см}^{-1}$. Наиболее эффективное снижение интенсивности полос ЦПХ наблюдалось после промывания образцов монолитов ацетонитрилом, этанолом и ацетоном (рис. 3).

Пики, соответствующие колебаниям групп ПЭГ, при ~ 3429 , 1456 и 1108 см^{-1} замаскированы широкими полосами поглощения других соединений (рис. 3). Первую из полос относят к различным изолированным и связанным водородными связями группам SiOH и молекулам воды [1, 28]. Пика при 1456 см^{-1} отвечают колебания С–С-групп, принадлежащие и ЦПХ. В интервале частот $1150\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$ лежат колебания алифатических и циклических групп С–О–С [1, 29].

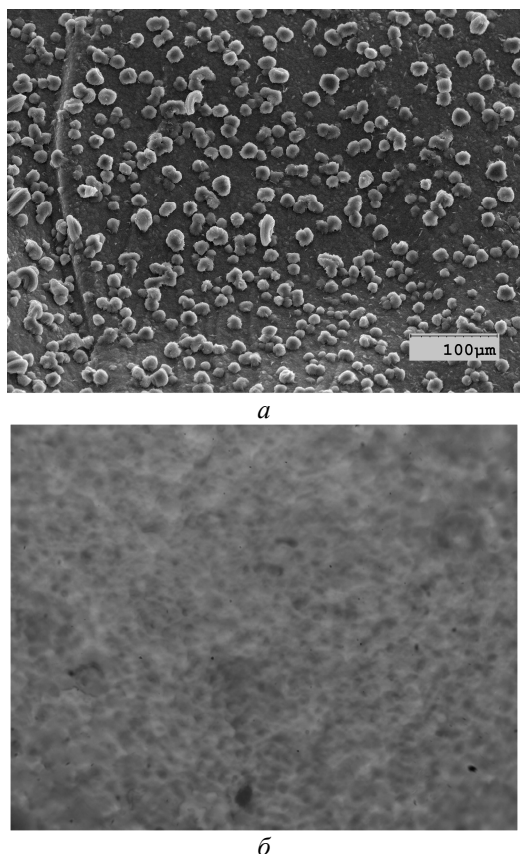


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение непромытого образца монолита (а) и микроскопическое изображение (увеличение $\times 40$) промытого в ацетонитриле образца монолита (б)

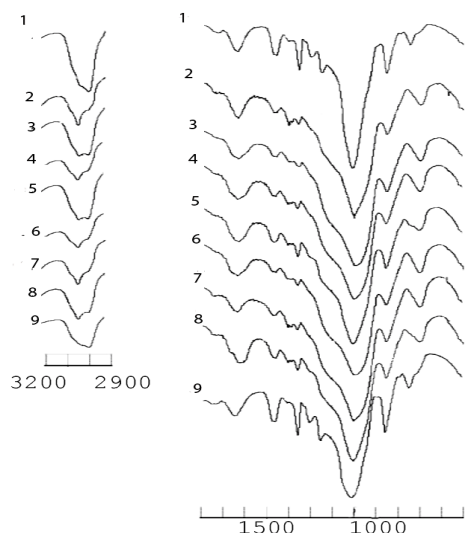


Рис. 3. ИК-спектры непромытого монолитного сорбента (1) и промытого в воде (2), этаноле (3), ацетонитриле (4), изопентаноле (5), ацетоне (6), бензоле (7), гексане (8) и этилацетате (9).

Поэтому широкая полоса при 1108 см^{-1} отвечает как асимметричным колебаниям Si–O–Si, так и колебаниям C–O–C, принадлежащим ПЭГ. О снижении содержания ПЭГ можно судить по уменьшению интенсивности данных полос после промывания монолитов во всех растворителях, кроме этилацетата (рис. 3).

Оптимальным для промывания монолитного сорбента оказался ацетонитрил, хотя и он не позволил полностью удалить органические добавки из монолитного сорбента. Однако, образцы сорбентов, промытых в ацетонитриле, имели однородную структуру, а на их поверхности зафиксированы равномерно распределенные макропоры, необходимые для капиллярного поднятия подвижной фазы при восходящем режиме хроматографирования (рис. 2б). Окончательно для получения монолитных слоев сорбента и приготовления пластин для планарной хроматографии рекомендовано промывать образцы ацетонитрилом.

Изотермы сорбции малахитового зеленого монолитами кремнезема. Для оценки сорбционных характеристик монолитов по известной методике получены изотермы сорбции МЗ [30]. В каждом опыте масса сорбента составляла $0,025\text{ г}$, концентрацию МЗ в водном растворе варьировали от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, объем раствора составлял $25,0\text{ мл}$. Время сорбции 24 ч . Значение pH $4,2$ в исследуемых растворах поддерживали уксусно-ацетатным буферным раствором. Равновесную концентрацию МЗ в растворе после сорбции определяли спектрофотометрически.

Полученные изотермы сорбции МЗ на монолитном сорбенте соответствуют типу I по классификации IUPAC, что характерно для сорбентов с преобладанием микропористой структуры (внутренний диаметр пор менее 2 нм) [31]. Максимальная емкость сорбента по отношению к МЗ была $3,4 \cdot 10^{-5}$ моль/г (11 мг/г).

Для описания изотерм сорбции использовали модели Ленгмюра (1), Фрейндлиха (2), Ленгмюра-Фрейндлиха (3) и Редлиха-Петерсона (4) [33, 34]:

$$a = \frac{s \cdot c \cdot K_L}{1 + K_L \cdot c}, \quad (1)$$

$$a = K_F \cdot c^{1/n}, \quad (2)$$

$$a = \frac{K_{LF} \cdot s \cdot c^{1/n}}{1 + b_{LF} \cdot c^{1/n}}, \quad (3)$$

$$a = \frac{K_R \cdot c}{1 + b_R \cdot c^\beta}, \quad (4)$$

где a – количество сорбированного МЗ на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, моль/г; s – максимальная емкость сорбента, моль/г; c – равновесная концентрация МЗ в растворе, моль/л; K_L и K_F – константы изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха соответственно; n – константа изотермы Фрейндлиха, показывающая интенсивность сорбции; K_{LF} и b_{LF} – константы изотермы Ленгмюра-Фрейндлиха; K_R и b_R – константы изотермы Редлиха-Петерсона; β – константа изотермы Редлиха-Петерсона, значение которой соответствует диапазону $0 < \beta < 1$ [32, 33].

В мономолекулярной модели Ленгмюра предполагается, что активные центры обладают равной энергией и энтальпией сорбции [34]. В модели Фрейндлиха учтено, что поверхность сорбента неоднородна, и распределение активных центров по энергиям соответствует экспоненциальной зависимости [34, 35]. Эмпирическое уравнение изотермы Редлиха-Петерсона сводится к уравнению Фрейндлиха при низких концентрациях сорбата, а при высоких концентрациях – к уравнению Ленгмюра [33].

Значения квадратов коэффициентов корреляции между предсказанными и экспериментальными значениями количества сорбированного МЗ на единицу массы сорбента равны 0,93 (модель Ленгмюра), 0,94 (модель Фрейндлиха), 0,95 (модель Ленгмюра-Фрейндлиха) и 0,55 (модель Редлиха-Петерсона). Таким образом, экспериментальная изотерма сорбции МЗ на полученных монолитах достаточно хорошо описывается всеми рассмотренными моделями, за исключением модели Редлиха-Петерсона.

Применение пластин с монолитным слоем сорбента для разделения пищевых красителей. В нашей предыдущей работе по разделению пищевых красителей методом нормально-фазовой тонкослойной хроматографии был оптимизирован состав элюента, позволивший разделить 7 красителей и их смеси с использованием коммерческих пластин с силикагелем [36]. Однако подвижную фазу оптимизированного состава оказалось невозможным использовать для разделения на монолитных пластинах: фронт подвижной фазы не перемещался по пластине, что свидетельствует о специфике хроматографических разделений на

монолитных сорбентах. Поэтому для разделения пищевых красителей на пластинках с монолитным слоем сорбента мы использовали подвижную фазу толуол:метанол с объемным отношением 80:20, успешно примененную ранее для разделения смеси синтетических красителей бромкрезолового зеленого, малахитового зеленого и метилового красного на аналогичных пластинах с монолитным слоем [13].

На пластину с монолитным слоем сорбента микрошприцем наносили 0,2 мкл этанольного раствора, содержащего смесь пищевых красителей – куркумина (1 г/л), эритрозина (1 г/л) и бриллиантового зеленого (1 г/л), и элюировали в восходящем режиме подвижной фазой, приведенной выше. Смесь красителей успешно разделили за 15 мин при длине пробега фронта растворителей 2,0 см. Результаты хроматографического разделения пищевых красителей приведены в таблице.

Таблица. Результаты хроматографического разделения красителей куркумина, эритрозина и бриллиантового зеленого на пластинках с монолитным слоем сорбента

Краситель	Фактор удерживания, R_f
куркумин	0,67
эритрозин	0,33
бриллиантовый зеленый	0,08

ВЫВОДЫ

В работе сформулированы рекомендации по получению пластин для планарной хроматографии с монолитным слоем сорбента и изучены сорбционные и хроматографические свойства монолитов кремнезема. Подобранные условия подготовки стеклянной подложки позволили добиться прочного закрепления монолитного слоя и создать пластины для тонкослойной хроматографии. Разработанная конструкция для нанесения реакционной смеси на подготовленную стеклянную подложку, а также сушки монолитного слоя позволяет регулировать толщину слоя сорбента и скорость испарения растворителя из реакционной смеси. На основании данных ИК-спектроскопии и электронной сканирующей микроскопии установлено, что монолитные слои сорбентов обладают наилучшими характеристиками, когда максимальная температура их высушивания составляет 90–95°C, а растворителем для вымывания органических

добавок является ацетонитрил. Изотерма сорбции малахитового зеленого на монолитных сорбентах относится к типу I, что свидетельствует о преобладании наноразмерных пор, и хорошо описывается уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Ленгмюра-Фрейндлиха. Полученные пластинки с монолитным слоем кремнезема обеспечили экспресс-разделение смеси пищевых красителей (куркумина, эритроза и бриллиантового зеленого) с подвижной фазой, состоящей из толуола и метанола.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Brinker C.J., Scherer G.V.* Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. – Boston: Academic, 1990. – 910 p.
2. *Sakka S., Kozuka H.* Sol-gel science and technology. Processing Characterization and Application. Sol-gel processing. – London: Kluwer Academic Publishers, 2005. – V 1. – 791 p.
3. *Siouffi A-M.* Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – V. 1000. – P. 801–818.
4. *Unger K.K., Skudas R., Schulte M.M.* Particle packed columns and monolithic columns in high-performance liquid chromatography-comparison and critical appraisal // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1184. – P. 393–415
5. *Guiochon G.* Monolithic columns in high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 2007. – V. 168. – P. 101–168.
6. *Hauck H., Schulz M.J.* Ultrathin-Layer Chromatography // *J. Chromatogr. Sci.* – 2002. – V. 40, N 10. – P. 550–552.
7. *Hauck H., Schulz M.J.* Ultra Thin-Layer Chromatography // *Chromatographia Supplement* – 2003. – V. 57, N 1. – P. 313–315.
8. *Yin M., Yao X., Zhang L.* A novel fabrication of meso-porous silica film by sol-gel of TEOS // *J. Zhejiang Univ SCI.* – 2004. – V. 5, N 4. – P. 422–427.
9. *Berquier J.M., Teyssedre L., Jacquiod C.* Synthesis of Transparent Mesoporous and Mesostructured Thin Silica Films // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 1998. – V. 13. – P. 739–742.
10. *Bezuidenhout L.W., Brett M.J.* Ultrathin layer chromatography on nanostructured thin films // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1183. – P. 179–185.
11. *Tsionsky M., Vanger A., Lev O.* Macroporous Thin Films for Planar Chromatography // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 1994. – V. 2, N 1–3. – P. 595–599.
12. *Frolova A.M., Chukhlieb M.A., Drobot A.V. et al.* Producing of Monolithic Layers of Silica for Thin-Layer Chromatography by Sol-Gel Synthesis // *The Open Surface Science Journal.* – 2009. – V. 1. – P. 40–45.
13. *Фролова А.М., Коновалова О.Ю., Бойченко А.П., Логинова Л.П.* Разработка методики-получения монолитных сорбентов на основе кремнезема, пригодных для планарной хроматографии // *Вісник Харк. нац. ун-ту, Сер. Хімія.* – 2010. – № 895, Вип. 18(41). – С. 65–73.
14. *Фролова А.М., Бойченко А.П., Коновалова О.Ю., Логинова Л.П.* Синтез и сорбционные свойства монолитных неорганических сорбентов на основе кремнезема // *Вісник Харк. нац. ун-ту, Сер. Хімія.* – 2009. – № 894, Вип. 17(40). – С. 157–165.
15. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – Москва: Химия, 1989. – 448 с.
16. *Hu J., Xie C., Tian R. et al.* Hybrid silica monolithic column for capillary electrochromatography with enhanced cathodic electroosmotic flow // *Electrophoresis.* – 2006. – V. 27, N 21. – P. 4266–4272.
17. *Puy G., Demesmay C., Rocca J.L. et al.* Electrochromatographic behavior of silica monolithic capillaries of different skeleton sizes synthesized with a simplified and shortened sol-gel procedure // *Electrophoresis.* – 2006. – V. 27, N 20. – P. 3971–3980.
18. *Luo Q., Shen Y., Hixson K.K. et al.* Preparation of 20-microm-i.d. Silica-Based Monolithic Columns and Their Performance for Proteomics Analyses // *Anal. Chem.* – 2005. – V. 77. – P. 5028–5035.
19. *Wu Q., Bienvenue J.M., Hassan B.J. et al.* Microchip-Based Macroporous Silica Sol Gel Monolith for Efficient Isolation of DNA from Clinical Samples // *Anal. Chem.* – 2006. – V. 78. – P. 5704–5710.
20. *Добрянская Г.И., Мельник И.В.* Влияние соотношения $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ на структурно-адсорбционные характеристики образующихся ксерогелей и доступность функциональных групп в их поверхностном слое // *Журн. физ. химии.* – 2006. – Т. 80, № 6. – С. 1071–1077.

21. Loginova L.P., Konovalova O.Yu. Test films for test-determinations on the base of reagents, immobilized in gelatinous gel // *Talanta*. – 2008. – V. 77. – P. 915–923.
22. Ma X, Sun H, Yu P A novel way for preparing high surface area silica monolith with bimodal pore structure // *J. Mater. Sci.* – 2008. – V. 43. – P. 887–891.
23. Noble K., Seddon A.B., Turner M.L. et al. Porous Siloxane-Silica Hybrid Materials by Sol-Gel Processing // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* - 2003. - V. 26. - P. 419–423.
24. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – Москва: Мир, 1965. – 216 с.
25. Щукин Г.Д., Малевич В.И. ИК-спектры кремнезема // *Журн. прикл. спектр.* - 1977. - Т. 26, № 2. - С. 294–301.
26. Щукин Г.Д., Апрецова А.И. Силикагель и аэросил ИК-спектры и структура // *Журн. прикл. спектр.* - 1989. - Т. 50, № 4. - С. 639–646.
27. Фролова А.М., Чухлеб М.А., Дробот А.В. и др. Получение тонких монокристаллических слоев неорганического сорбента методом золь-гель синтеза // *Вісник Харк. нац. ун-ту, Сер. Хімія*. – 2008. – № 820, Вип. 16(39). – С. 160–167.
28. Kung K.S., Hayes K.F. Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and cetylpyridinium chloride on silica // *Langmuir*. – 1993. – V. 9. – P. 263–267.
29. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.
30. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М. и др. Колоїдна хімія: підручник для вузів. – Харків: Фолио, 2005. – 301 с.
31. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V. 57. – P. 603–619.
32. Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4ПХ2 // *Современные наукоемкие технологии*. – 2008. – № 4. – С. 1–5.
33. Chuncai Yao. Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data // *Separation and Purification Technology* – 2000. – V. 19. – P. 237–242.
34. Redlich O., Peterson D.J. A useful adsorption isotherm // *J. Phys. Chem.* – 1959. – V. 63, N 6. – P. 1024–1026.
35. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – Москва: Химия, 1976. – 512 с.
36. Бойченко А.П., Чухлеб М.А., Фролова А.М., Логинова Л.П. Новый хемометрический подход для оптимизации разделения в нормально-фазовой тонкослойной хроматографии // *Методы и объекты химического анализа*. - 2010. - Т. 5, № 1. - С. 38–45.

Поступила 06.08.2010, принята 27.09.2010

Золь-гель синтез монокристаллических шаров и их застосування в тонкошаровій хроматографії

А.М. Фролова, О.Ю. Коновалова, О.П. Бойченко, Л.П. Логинова

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
пл. Свободи 4, Харків 61077, Україна, loginova@univer.kharkov.ua

Надано рекомендації щодо одержання тонких монокристаллических шарів сорбента на основі кремнезему. Підібрано режим висушування монокристаллических шарів і розчинник для вимивання органічних добавок. Розроблено конструкцію для нанесення реакційної суміші на скляну підкладку і сушіння монокристаллического шару, що дозволяє регулювати товщину шару сорбента і швидкість випаровування розчинника. Встановлено, що ізотерма сорбції малахітового зеленого на монокристаллических шарів належить до типу I, що свідчить про переважання нанорозмірних пор. Одержані пластинки з монокристаллическим шаром кремнезему забезпечили експрес-розділення суміші харчових барвників (куркуміну, еритрозину і діамантового зеленого) з рухомою фазою, що складається з толуолу та метанолу.

Sol-Gel Synthesis of Monolithic Layers and their Application to Thin-Layer Chromatography

А.М. Frolova, O.Yu. Konovalova, A.P. Boichenko, L.P. Loginova

Karazin Kharkov National University
4 Svoboda Square, Kharkov 61077, Ukraine, loginova@univer.kharkov.ua

Recommendations for synthesis of thin monolithic layers of silica based sorbents are given. The drying conditions of monolithic sorbents and solvent for removing organic additives are selected. A construction for coating the reaction mixture onto a glass carrier and drying a monolithic layer is developed which allows adjusting of sorbent layer thickness and solvent evaporation rate. It was found that sorption isotherm of malachite green on the monolithic sorbent relates to type I confirming predominance of nanosized pore in sorbent. The obtained plates with monolithic layer of silica provide fast separation of food dyes (curcumin, erythrosine, and brilliant green) mixture with use of mobile phase consisting of toluene and methanol.