

УДК 543.544

Проблема оптимизации процессов разделения в адсорбционной тонкослойной хроматографии*

Я. К. Рожило, И. Малиновска

Я. К. РОЖИЛО (J.K. Różyło) — профессор, заведующий отделом планарной хроматографии Химического факультета Университета им. М. Кюри-Склодовской. Область научных интересов: тонкослойная хроматография, электрохроматография, теория разделения и оптимизации в хроматографии.

И. МАЛИНОВСКА (I. Malinowska) — доктор химических наук, сотрудник отдела планарной хроматографии Химического факультета Университета им. М. Кюри-Склодовской. Область научных интересов: планарная хроматография, электрохроматография в тонком слое, теория и приложение тонкослойной хроматографии в химии, фармацевтике и биохимии.

Department of Planar Chromatography, Faculty of Chemistry, M. Curie-Skłodowska University, M. Curie-Skłodowska Sq. 3, 20-031 Lublin, POLAND, E-mail malin@hermes.umcs.lublin.pl

В настоящее время в связи с интенсивным использованием тонкослойной хроматографии в промышленности, научных исследованиях и клинических лабораториях актуальной является разработка простых и надежных методов выбора условий разделения смесей. В связи с этим отметим, что имеется большое число методов, с помощью которых можно найти величину удерживания данного вещества в выбранной хроматографической системе или найти разность в величинах удерживания двух, следующих друг за другом компонентов.

Надо сказать, что проблема оптимизации условий разделения также стара, как и сама хроматография. Она возникла вместе с появлением хроматографического метода. Разработано много методов для оптимизации условий разделения конкретных смесей, но единого подхода к выбору оптимальных условий еще нет.

В общем случае методы оптимизации могут быть разбиты на две группы: теоретические и хеометрические [1—3].

Теоретические методы рассматривают механизмы удерживания и взаимодействия в хроматографической системе и их влияние на удерживание анализируемого вещества. Фундаментальные уравнения большинства теорий оптимизации описывают хроматографические системы с бинарными подвижными фазами. Для подвиж-

ных фаз, содержащих большое число компонентов, общие выражения очень сложные (с математической точки зрения), требуют знания многих параметров, определение которых часто сопряжено со значительными трудностями или с большими затратами времени. На основе хроматографической теории можно не только предсказать величины удерживания, но и, анализируя параметры теории, определить, какой тип взаимодействий в данной хроматографической системе играет основную роль в процессе разделения. Одна из многих теорий оптимизации, используемых в наших исследованиях, носит название «термодинамическая теория» [4—8].

Термодинамическая теория адсорбции из многокомпонентной системы растворителей связывает критерий разделения R_m , характеризующий подвижность хроматографируемого соединения, с составом подвижной фазы и адсорбционными параметрами данной хроматографической системы следующим общим уравнением:

$$R_m = \sum(x_i R_{mi}) + \sum A_z(x_i - y_i) \quad (1)$$

где R_{mi} — значение критерия R_m анализируемого вещества при использовании чистого растворителя i ; y_i — объемная доля i -го компонента в поверхностном слое; x_i — объемная доля i -го компонента в подвижной фазе; $A_z = \lg k_{ij}$ учитывает межмолекулярные взаимодействия между молекулами

* Перевод с английского докт. хим. наук А.А. Курганова.

хроматографируемого вещества и двумя компонентами подвижной фазы, значение A_z можно найти аппроксимацией параметров в уравнении (1) или в некоторых случаях экспериментальным путем

Применительно к бинарной подвижной фазе уравнение (1) может быть записано следующим образом

$$R_{m12} = x_1 \Delta R_{m12} + (y_1 - x_1)(\Delta R_{m12} + A_z) + R_{m2} \quad (2)$$

где индексом 1 обозначен более полярный компонент бинарной подвижной фазы, $\Delta R_{m12} = (R_{m1} - R_{m2})$ — разность между значениями R_M анализируемого вещества, полученными при элюировании чистыми компонентами подвижной фазы, $(y_1 - x_1)$ — избыточная адсорбция более полярного компонента 1 бинарной подвижной фазы, ее можно найти из изотермы адсорбции [9—12] или рассчитать значение y_1 по уравнению Киселева и Эверетт [13—16]

$$y_1 = (K_1 x_1) / (x_2 + K_1 x_1) \quad (3)$$

K_1 — коэффициент распределения компонента 1 подвижной фазы

Для идеальной или конформно-регулярной смеси коэффициент распределения K_1 может быть определен из хроматографических данных

$$-\lg K_1 = (\Sigma \Delta R_{m12S}) / n \quad (4)$$

где ΔR_{m12}^S — разница в значениях R_m анализируемого вещества S, найденных в чистых растворителях 1 и 2, n — число испытанных соединений

Для определения R_{m12} для данной бинарной подвижной фазы должны быть известны коэффициент распределения K_1 и параметр A_z . Зависимость этих величин от структуры анализируемых соединений была изучена на примере систем с неактивными растворителями. При этом были исследованы следующие хроматографируемые вещества группы N (согласно классификации Пиментела и МакСлеллана [17]) нафталин, антрацен, пирен, хризен и 3,4-бензопирен. В качестве подвижных фаз использовались бинарные смеси неактивных растворителей (тип N-N), такие как *n*-гептан/бензол, четыреххлористый углерод/бензол и четыреххлористый угле-

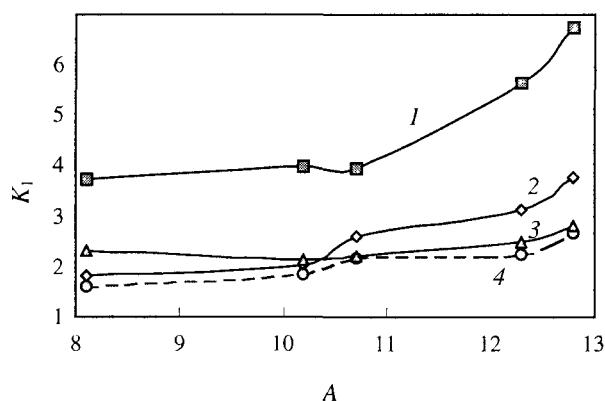


Рис. 1. Соотношение между константой адсорбционного равновесия K_1 и параметром A_z [18].

Подвижная фаза 1 — C_7H_{16}/C_6H_6 , 2 — C_7H_{16}/CCl_4 , 3 — $CCl_4/C_6H_5CH_3$, 4 — CCl_4/C_6H_6

род/толуол (изучен весь интервал концентраций). В качестве адсорбента применяли силикагель 60 фирмы «Meiick» (Германия)

Критерий R_m исследованных соединений в подвижных фазах рассчитывали по уравнению (2) (значения A_z вычисляли методом наилучшей аппроксимации). Для всех изученных систем наблюдалось хорошее соответствие между рассчитанными и экспериментальными результатами. Так, для неактивных хроматографических систем, в которых отсутствуют неспецифические межмолекулярные взаимодействия, уравнение (2) позволяет определить теоретическую функцию $R_{m12} = f(x_1)$. Следует обратить внимание на простую корреляцию между критерием R_m и числом ароматических колец в молекуле анализируемого вещества. Наименьшие значения R_m получены для соединений с относительно небольшим числом ароматических колец. Коэффициент разделения K_1 зависит от площади, занимаемой молекулой на поверхности адсорбента (рис 1). Эта зависимость выражена сильнее для подвижных фаз, компоненты которых имеют наибольшее различие в элюирующей силе. В табл. 1 приведены значения A_z для изученных ароматических соединений. Положительная величина A_z означает, что анализируемое вещество сильнее взаимо-

Таблица 1

Значения параметра A_z для соединений ароматического ряда

Соединение	Система растворителей			
	C_7H_{16}/CCl_4	C_7H_{16}/C_6H_6	CCl_4/C_6H_6	$CCl_4/C_6H_5CH_3$
Нафталин	-0,319	-0,319	-0,845	-0,368
Антрацен	+0,208	+0,011	-0,378	-0,333
Пирен	+0,256	+0,134	+0,550	-0,342
Хризен	+0,324	+0,053	-0,113	-0,400
3,4-Бензопирен	0,346	-0,051	-0,521	-0,448

действует с более полярным компонентом подвижной фазы, а отрицательная величина указывает на более сильное взаимодействие с менее полярным компонентом.

С теоретической точки зрения коэффициент распределения K_1 должен быть характеристической величиной для системы адсорбент—подвижная фаза, т.е. константой адсорбционного равновесия. Это видно из значений функции $R_{m12} = f(x_1)$ изученных соединений, которые рассчитывались не только исходя из индивидуальных значений K_1 , но и по усредненным значениям (среднее арифметическое величин K_1 , найденных из хроматографических данных, см. уравнение 4). Сравнение величин R_m , полученных экспериментально и рассчитанных по уравнению (2), представлено в табл. 2. Относительно небольшая разница между значениями указывает на то, что для описания систем с бинарными неактивными растворителями (N-N) и неактивным анализируемым веществом можно брать средние

значения коэффициента распределения K_1 .

С использованием той же подвижной фазы было изучено разделение некоторых производных дихлорфенола. Значения коэффициента K_1 , полученные из хроматографических данных (уравнение 4), в пределах одной подвижной фазы в целом довольно близки (табл. 3). Следовательно, для предсказания теоретических значений R_m для группы хроматографируемых веществ близкой структуры может быть использовано среднее значение K_1 , полученное из хроматографических данных с расчетом по уравнению (3).

Предсказание результатов разделения двух веществ можно делать на основе уравнения (2). В тонкослойной хроматографии разделение n -компонентной смеси осуществляется путем последовательного распределения пятен веществ на хроматографической пластинке. Таким образом, разделение n -компонентной смеси сводится к разделению $(n-1)$ пар соединений (пятен). Продemonстрируем возможность применения урав-

Таблица 2

Экспериментальные и теоретические (рассчитанные двумя методами) значения критерия разделения R_{m12} для ароматических углеводородов в системе четыреххлористый углерод/толуол

Соединение	x_1	A_z^*	R_{m12}	R_{m12}^{**}	R_{m12}^*
			эксперимент	расчет	
Нафталин	0,1	-0,216	-0,131	-0,103	-0,101
	0,3		-0,240	-0,234	-0,231
	0,5		-0,308	-0,308	-0,304
	0,7		-0,348	-0,348	-0,344
	0,9		-0,365	-0,365	-0,364
Антрацен	0,1	-0,195	-0,070	-0,053	-0,052
	0,3		-0,185	-0,172	-0,174
	0,5		-0,240	-0,240	-0,240
	0,7		-0,269	-0,278	-0,276
	0,9		-0,288	-0,295	-0,294
Пирен	0,1	-0,167	-0,078	-0,044	-0,047
	0,3		-0,185	-0,162	-0,164
	0,5		-0,231	-0,231	-0,232
	0,7		-0,259	-0,272	-0,271
	0,9		-0,269	-0,293	-0,293
Хризен	0,1	-0,283	-0,017	-0,008	-0,007
	0,3		-0,158	-0,135	-0,139
	0,5		-0,213	-0,213	-0,218
	0,7		-0,250	-0,255	-0,259
	0,9		-0,269	-0,274	-0,276
3,4- Бензопирен	0,1	-0,302	0,017	0,004	0,013
	0,3		-0,158	0,156	-0,149
	0,5		-0,240	-0,240	-0,238
	0,7		-0,278	-0,283	-0,305
	0,9		-0,308	-0,304	-0,305

A_z^* , R_{m12}^* — расчет по средним значениям параметра K_1 . R_{m12}^{**} — расчет по индивидуальным значениям параметра K_1

Коэффициенты распределения K_1 для дихлорпроизводных фенола в неактивных подвижных фазах

Соединение	Система растворителей			
	C_7H_{16}/CCl_4	C_7H_{16}/C_6H_6	CCl_4/C_6H_6	$CCl_4/C_6H_5CH_3$
2,3-Дихлорфенол	2,553	8,433	3,467	2,404
2,4-Дихлорфенол	2,660	8,433	3,758	2,312
2,5-Дихлорфенол	2,080	6,886	3,819	2,382
2,6-Дихлорфенол	2,233	7,079	3,412	2,234
3,4-Дихлорфенол	2,244	9,78	3,954	3,516
3,5-Дихлорфенол	3,066	10,100	4,471	4,188

нения (2) для предсказания результата разделения бинарной смеси, состоящей из соединений X и Y. По отношению к соединению X уравнение (2) записывается следующим образом:

$$R_{m12}^X = x_1 \Delta R_{m12}^X + (y_1 - x_1)(\Delta R_{m12}^X + A_z^X) + R_{m2}^X \quad (2a)$$

Для соединения Y соответственно имеем:

$$R_{m12}^Y = x_1 \Delta R_{m12}^Y + (y_1 - x_1)(\Delta R_{m12}^Y + A_z^Y) + R_{m2}^Y \quad (2b)$$

Вычитая выражение 2b из 2a, получаем:

$$R_{m12}^{XY} = x_1 \Delta(\Delta R_{m12})^{XY} + (y_1 - x_1)[\Delta(\Delta R_{m12})^{XY} + \Delta A_z^{XY}] + \Delta R_{m2}^{XY} \quad (5)$$

Введенное теорией допущение, что для соединений со сходной структурой $\Delta R_{m12}^X = \Delta R_{m12}^Y$, позволяет преобразовать уравнение (5) в простое выражение:

$$\Delta R_{m12}^{XY} = (y_1 - x_1) \Delta A_z^{XY} + \Delta R_{m2}^{XY} \quad (5a)$$

где $\Delta R_{m12}^{XY} = R_{m12}^X - R_{m12}^Y$; $\Delta A_z^{XY} = A_z^X - A_z^Y$; $\Delta R_{m2}^{XY} = R_{m2}^X - R_{m2}^Y$.

Как видно из уравнения (5), на величину ΔR_{m12}^{XY} влияют следующие факторы:

- свойства подвижной фазы и адсорбента [параметры $(y_1 - x_1)$ и K_1];
- структура веществ и различия во взаимодействии анализируемых веществ X и Y с компонентами подвижной фазы (параметр ΔA_z^{XY});
- свойства менее активного растворителя в бинарной подвижной фазе (параметр ΔR_{m2}^{XY}).

Величина $(y_1 - x_1)$ характеризует данную систему адсорбент—бинарная подвижная фаза через параметр K_1 и для данной хроматографической системы значения ΔR_{m12}^{XY} являются функцией двух переменных ΔA_z^{XY} и R_{m2}^{XY} (рис. 2 и 3).

Рис. 2 показывает соотношение между ΔR_{m12}^{XY} и составом подвижной фазы для разных

значений константы адсорбционного равновесия K_1 . При возрастании K_1 разделение пары веществ при тех же самых значениях ΔA_z улучшается. Чем выше значение ΔR_{m2}^{XY} , тем проще разделение анализируемых соединений, и тем легче могут быть разделены вещества, которые мигрируют с различными скоростями в менее активном компоненте подвижной фазы. С ростом R_{m2}^{XY} возрастает и значение ΔR_{m12}^{XY} (см. рис. 2б).

Рис. 3 демонстрирует разделение акридина и 8-аминохинолина на силикате магния, при этом представлено сравнение значений ΔR_{m12}^{XY} , полученных экспериментально и рассчитанных по уравнению (5a).

Интересно также сравнить теоретические и экспериментальные значения A_z . Теоретические значения A_z могут быть получены путем аппроксимации этого параметра в двухпараметрическом уравнении (2). С другой стороны, согласно физическому смыслу, величина A_z может быть рассчитана по результатам измерений коэффициента распределения вещества k_{12}^{∞} (между двумя компонентами подвижной фазы). Поскольку оба компонента подвижной фазы смешиваются неограниченно друг с другом, то коэффициент k_{12}^{∞} , и следовательно A_z , можно определить только косвенно, путем измерения коэффициентов распределения вещества между компонентом 1 подвижной фазы и водой ($k_{1,w}^{\infty}$) и компонентом 2 подвижной фазы и водой ($k_{2,w}^{\infty}$). Тогда значение k_{12}^{∞} дается выражением:

$$k_{12}^{\infty} = k_{1,w}^{\infty} / k_{2,w}^{\infty} \quad (6)$$

Значения A_z , полученные аппроксимацией этого параметра в уравнении (2) — A_z^c и найденные экспериментально из данных по распределению — A_z^p , суммированы в табл. 4. Как видно, величины A_z^p для всех изученных соединений ниже значений A_z^c . В то же время величины R_m , рассчитанные из A_z^c и A_z^p , близки друг к другу. Это означает, что величина A_z не оказывает

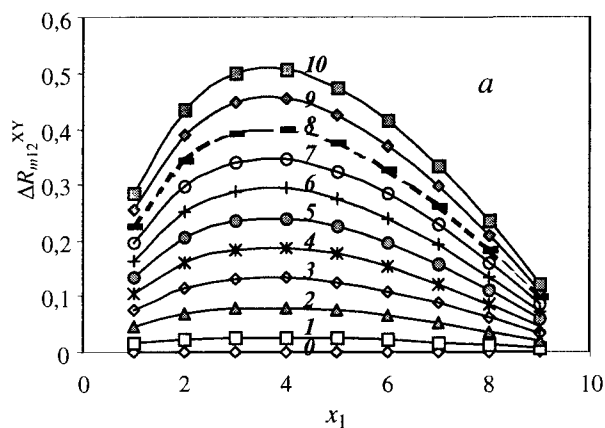


Рис. 2. Зависимость ΔR_{m12}^{XY} от состава подвижной фазы:

a — расчет по уравнению (5а), $K_1 = 3$, $\Delta R_{m2}^{XY} = 0$, ΔA_z^{XY} : 0 (0); 0,1 (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5); 1,1 (6); 1,3 (7); 1,5 (8); 1,7 (9); 1,9 (10);

б — расчет по уравнению (5), $K_1 = 9$, $\Delta R_{m2}^{XY} = 0$, ΔA_z — см. *a*;

в — расчет по уравнению (5а), $K_1 = 5$, $\Delta A_z^{XY} = 0,5$, ΔR_{m2}^{XY} : 0 (0); 0,1 (1); 0,2 (2); 0,3 (3); 0,4 (4); 0,5 (5); 0,6 (6); 0,7 (7); 0,8 (8); 0,9 (9)

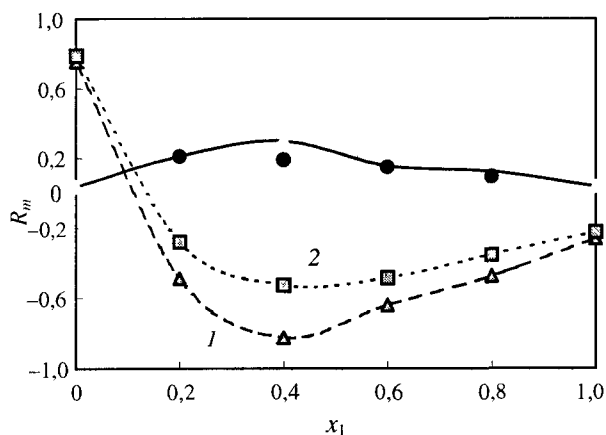
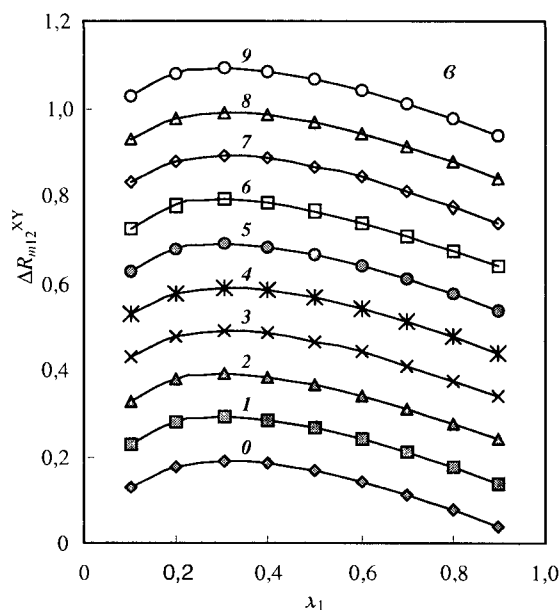
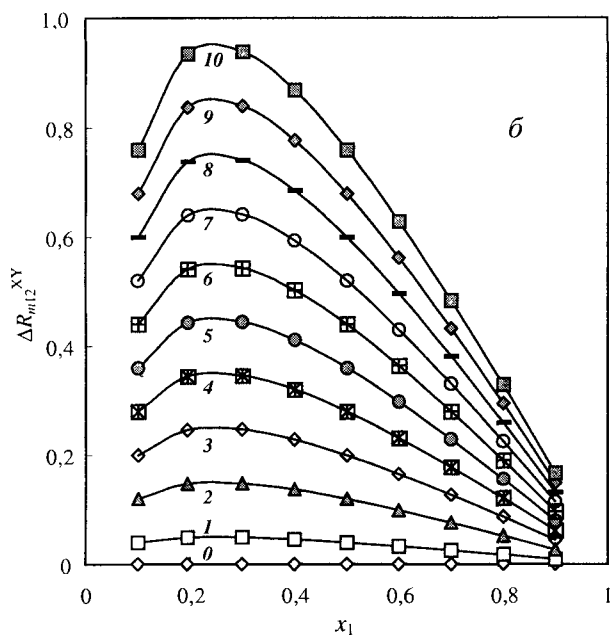


Рис. 3. Кривые разделения акридина (1) и 8-аминохинолина (2) и сопоставление экспериментальных значений критерия разделения R_m (верхняя кривая) и рассчитанных по уравнению (5а) (точки ●).

Адсорбент — силикагель; подвижная фаза — бензол/*n*-пропанол

сильного влияния на критерий разделения R_m . Следует отметить, что экспериментальное определение A_z сопряжено с очень длительной процедурой, требующей больших затрат времени, и из эксперимента могут быть найдены значения A_z только для бинарных систем, компоненты которых не смешиваются с водой.

Решающую роль в оптимизации хроматографического разделения играет микропористая структура адсорбента. Влияние микропористой структуры на разделение подробно рассмотрено в работах [18, 19].

Практические возможности контроля процесса разделения в тонкослойной хроматографии изучались в работах Рожило [20, 21]. Для того чтобы решить проблему определения критерия R_m (характеризующий миграцию анализируемого соединения) для веществ в однокомпонентной и бинарной подвижной фазах, проводились исследования разделения соединений ароматического

Таблица 4

Значения параметра A_z для хинолина и его производных, полученные из хроматографических данных (A_z^c) и из данных по распределению (A_z^p), и критерия разделения R_m , экспериментальные и рассчитанные по уравнению (2)

Соединение	A_z^c	A_z^p	x_1	R_{m12}^c	R_{m12}^p
Хинолин	0,53	0,46	0,2	0,79	0,74
			0,4	0,59	0,55
			0,6	0,44	0,42
			0,8	0,32	0,30
2-Метилхинолин	0,39	0,43	0,2	0,52	0,54
			0,4	0,33	0,35
			0,6	0,21	0,22
			0,8	0,11	0,12
4-Метилхинолин	0,55	0,21	0,2	0,77	0,54
			0,4	0,58	0,40
			0,6	0,44	0,32
			0,8	0,32	0,25
6-Метилхинолин	0,65	0,47	0,2	0,77	0,65
			0,4	0,57	0,44
			0,6	0,36	0,30
			0,8	0,22	0,19
7-Метилхинолин	0,33	0,20	0,2	0,82	0,73
			0,4	0,65	0,58
			0,6	0,55	0,49
			0,8	0,46	0,43
8-Метилхинолин	0,79	0,54	0,2	0,43	0,26
			0,4	0,15	0,02
			0,6	-0,05	-0,11
			0,8	-0,23	-0,28

ряда на силикагелях с различным диаметром пор (все силикагели фирмы «Merck»):

Диаметр пор, [Å]	Удельная поверхность, м ² /г
60	500
100	400
200	150
500	50

Прежде всего было показано, что критерий R_m зависит от диаметра пор силикагеля (рис. 4).

На основании серии экспериментальных данных был сделан вывод, что для соединений, не проявляющих ни электронодонорных, ни электроноакцепторных свойств, критерий R_m меняется регулярным образом, и существует линейная зависимость между R_m и удельной поверхностью адсорбента, независимо от природы подвижной

фазы (см. рис. 4б). Это соотношение может быть представлено линейной регрессией:

$$R_m = as + b \quad (7)$$

где a и b — параметры прямой линии; s — удельная поверхность силикагельного адсорбента (м²/г).

Параметр a зависит от типа анализируемого вещества и состава подвижной фазы. Из изученных в качестве элюента углеводородов наименьшее значение параметра a наблюдается для бензола, наибольшее — для гексана и циклогексана (табл. 5). В случае активных растворителей — метанола и этанола — параметр a больше для метанола (табл. 6).

Параметр b уравнения (7) относится к процессу разделения на адсорбенте с удельной поверхностью, равной 0. Количественно этот параметр характеризует межмолекулярное взаимодействие в хроматографической системе с

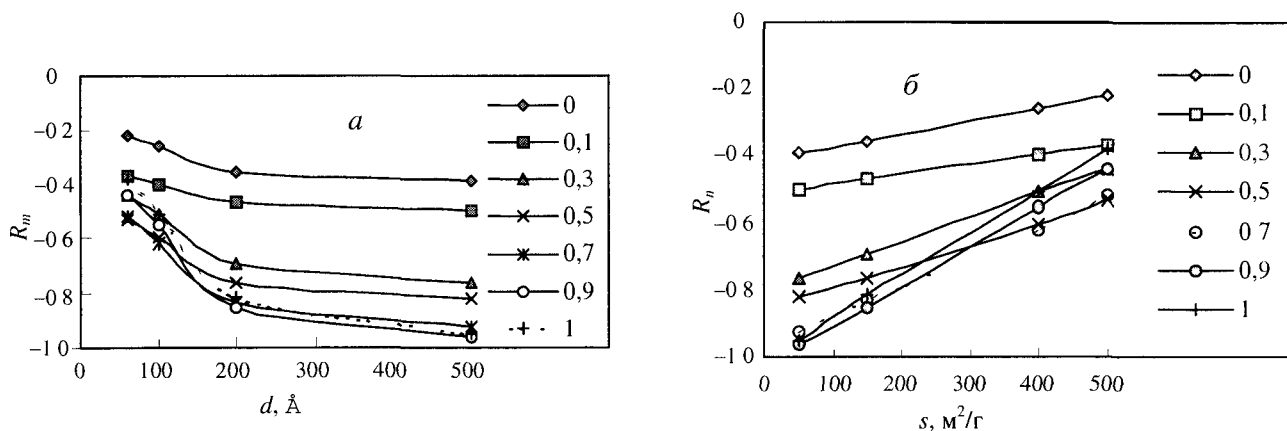


Рис. 4. Зависимость критерия R_m для нафталина на SiO_2 -адсорбентах от диаметра пор (а) и удельной поверхности сорбента (б) при различных составах подвижной фазы бензол/метанол

Таблица 5

Значения параметра $a \cdot 10^2$ в уравнении (7) для ароматических углеводородов в неактивных бинарных подвижных фазах бензол/неароматический углеводород

А. Подвижная фаза бензол/метилциклогексан

Соединение	Объемная доля бензола						
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
Нафталин	0,09	0,09	0,07	0,04	0,02	0,02	0,02
2,6-Диметилнафталин	0,10	0,10	0,08	0,08	0,07	0,07	0,04
Флуорантен	0,09	0,07	0,05	0,03	0,02	0,02	0,03
Антрацен	0,12	0,08	0,07	0,05	0,05	0,05	0,04
Хризен	0,11	0,10	0,09	0,08	0,08	0,07	0,03
Пирен	0,15	0,11	0,10	0,08	0,08	0,07	0,06

Б. Подвижная фаза бензол/гексан

Соединение	Объемная доля бензола						
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
Нафталин	0,12	0,09	0,08	0,05	0,02	0,01	0,02
2,6-Диметилнафталин	0,15	0,12	0,10	0,05	0,05	0,04	0,04
Флуорантен	0,12	0,12	0,11	0,05	0,04	0,04	0,03
Антрацен	0,17	0,14	0,11	0,05	0,04	0,08	0,04
Хризен	0,16	0,15	0,12	0,06	0,08	0,06	0,03
Пирен	0,18	0,12	0,12	0,11	0,10	0,08	0,06

Таблица 6

Значения параметра $a \cdot 10^2$ в уравнении (7) для ароматических углеводородов в бинарных подвижных фазах с активным растворителем бензол/алифатический спирт

А. Подвижная фаза бензол/метанол

Соединение	Объемная доля спирта						
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
Нафталин	0,02	0,03	0,07	0,07	0,09	0,11	0,13
1-Метилнафталин	0,02	0,05	0,05	0,07	0,10	0,11	0,12
Флуорантен	0,03	0,05	0,06	0,08	0,12	0,12	0,13
Хризен	0,03	0,04	0,04	0,06	0,08	0,08	0,06
Пирен	0,06	0,06	0,06	0,09	0,15	0,16	0,15

Б. Подвижная фаза бензол/этанол

Соединение	Объемная доля спирта						
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
1-Метилнафталин	0,02	0,05	0,04	0,03	0,06	0,06	0,05
Хризен	0,03	0,05	0,02	0,05	0,03	0,04	0,04
Пирен	0,06	0,04	0,03	0,05	0,04	0,07	0,07
Дифенил	0,03	0,04	0,02	0,02	0,04	0,04	0,08

Таблица 7

Значения параметра b в уравнении (7) для ароматических углеводородов в бинарных неактивных подвижных фазах бензол/неароматический углеводород

А. Подвижная фаза бензол/метилциклогексан

Соединение	Объемная фракция бензола						
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
Нафталин	-0,04	-0,14	-0,27	-0,33	-0,33	-0,35	-0,35
2,6-Диметилнафталин	-0,04	-0,22	-0,36	-0,42	-0,43	-0,47	-0,45
Флуорантен	0,07	-0,05	-0,17	-0,31	-0,36	-0,38	-0,38
Антрацен	0,05	-0,07	-0,11	-0,30	-0,34	-0,38	-0,39
Хризен	0,16	-0,18	-0,35	-0,42	-0,47	-0,48	-0,48
Пирен	-0,16	-0,15	-0,37	-0,41	-0,43	-0,45	-0,47

Б. Подвижная фаза бензол/гексан

Соединение	Объемная фракция бензола						
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
Нафталин	-0,15	-0,28	-0,18	-0,37	-0,36	-0,37	-0,35
2,6-Диметилнафталин	-0,15	-0,27	-0,41	-0,40	-0,54	-0,45	-0,45
Флуорантен	0,01	-0,13	-0,30	-0,37	-0,39	-0,40	-0,38
Антрацен	0,02	-0,13	-0,30	-0,37	-0,39	-0,40	-0,39
Хризен	0,15	-0,07	-0,21	-0,42	-0,47	-0,47	-0,48
Пирен	-0,07	-0,26	-0,40	-0,55	-0,50	-0,47	-0,47

Таблица 8

Значения параметра b в уравнении (7) для ароматических углеводородов в бинарных подвижных фазах с активным растворителем бензол/алифатический спирт

А. Подвижная фаза бензол/метанол

Соединение	Объемная доля спирта						
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
Нафталин	-0,35	-0,53	-0,65	-0,81	-0,90	-0,94	-1,12
1-Метилнафталин	-0,41	-0,53	-0,79	-0,86	-0,98	-0,99	-1,03
Флуорантен	-0,38	-0,44	-0,64	-0,90	-0,98	-0,96	-0,92
Хризен	-0,48	-0,79	-0,62	-0,79	-0,85	-0,72	-0,58
Пирен	-0,47	-0,57	-0,72	-0,85	-1,06	-0,87	-0,84

Б. Подвижная фаза бензол/этанол

Соединение	Объемная доля спирта						
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
1-Метилнафталин	-0,41	-0,63	-0,68	-0,80	-0,71	-0,71	-0,62
Хризен	-0,48	-0,53	-0,64	-0,73	-0,53	-0,58	-0,52
Пирен	-0,47	-0,52	-0,74	-0,86	-0,76	-0,76	-0,72
Дифенил	-0,48	-0,61	-0,79	-0,71	-0,75	-0,75	-0,73

гипотетическим адсорбентом, не имеющим удельной поверхности. Такой адсорбент не влияет на взаимодействие анализируемого вещества и компонентов подвижной фазы (табл. 7, 8).

Иная картина наблюдается для хроматографируемых веществ, содержащих активные группы (рис. 5). В этом случае обнаруживается параболическая зависимость между R_m и удельной поверхностью сорбента. Вследствие специфических

свойств изученных соединений (фенол, акридин и его производные, акрихин, хинолин и его метилзамещенные производные) только системы типа N-AB, содержащие активный растворитель, могут быть использованы для разделения, поскольку в неактивных N-N-системах критерий R_m имеет очень высокое значение во всем диапазоне концентраций. Зависимость между критерием R_m и удельной поверхностью сорбента для

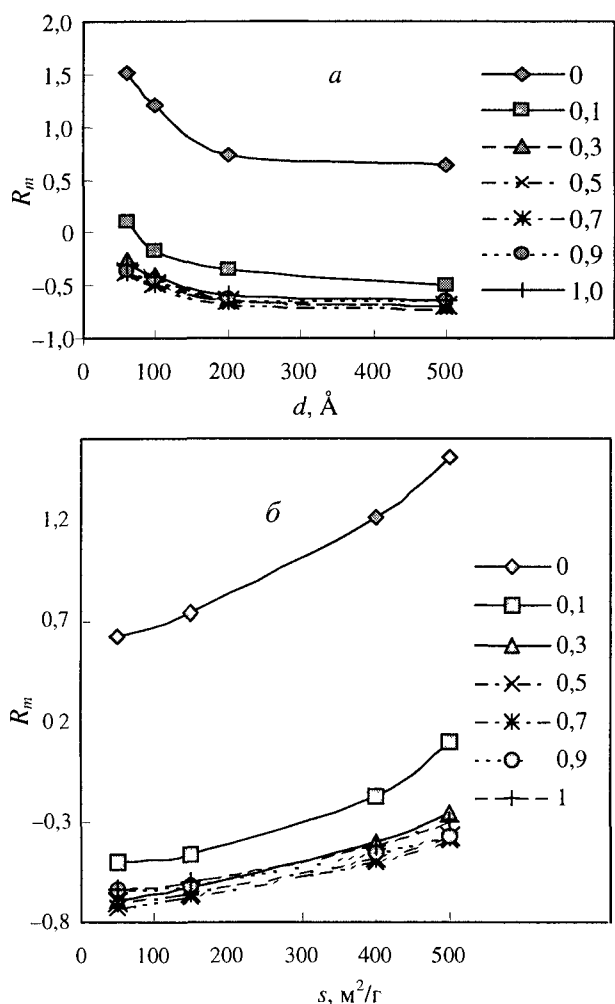


Рис. 5. Зависимость критерия R_m для акридина на SiO_2 -адсорбентах от диаметра пор (а) и удельной поверхности сорбента (б) при различных составах подвижной фазы бензол/метанол

хроматографических соединений, содержащих активные группы, выражается уравнением

$$R_m = ls^2 + as + b \quad (8)$$

где l — параметр, описывающий специфические межмолекулярные взаимодействия вещества в хроматографической системе; a — параметр, описывающий неспецифические межмолекулярные взаимодействия между анализируемым веществом и другими компонентами хроматографической системы; b — параметр, описывающий взаимодействие между анализируемым веществом и компонентами подвижной фазы.

Если специфические межмолекулярные взаимодействия отсутствуют, то $l = 0$ и уравнение (8) сводится к уравнению (7)

Полученные результаты предполагают возможность использования параметров уравнений (7) и (8) для определения зависимости $R_m = f(s)$, причем эти соотношения могут быть использованы для вычисления значений критерия R_m для силикагелей, имеющих другую удельную поверхность, или для определения удельной поверхности силикагеля на основе хроматографических данных. Связывая параметры теоретических соотношений с физико-химическими величинами, характеризующими хроматографическую систему, можно избежать серии утомительных экспериментов и достигнуть большей универсальности хроматографических данных. С использованием соотношений (7) и (8) критерий разделения в тонкослойной хроматографии R_m может быть определен с хорошей точностью

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Sherma J, Fried B Handbook of Thin Layer Chromatography Marcel Dekker Inc New York—Basel—Hong Kong, 1991
- 2 Siouffi A M, Phan-Tan-Luu R J Chromatogr A, 2000, v 892, p 75
- 3 Outinen K, Vuorela H Eur J Pharmaceutical Sci, 1996, v 4, p 199
- 4 Ościk J Przem chem, 1963, v 44, p 3
- 5 Różyło J K Chromatographia, 1974, v 8, p 390
- 6 Chem anal, 1974, v 93, p 117
- 7 Różyło J K J Chromatogr, 1976, v 116, p 125
- 8 Ościk J, Różyło J K, Ościk-Mendyk B, Jaroniec M Chromatographia, 1981, v 14, p 95
- 9 Ościk J In: Physical Adsorption from Multicomponent Phases Eds M M Dubinin, V V Serpinsky Moscow Nauka, 1972, p 138—147
- 10 Ościk J, Chojnacka G, Szczypa J. Przem chem, 1967, v 46, p 593
- 11 Dzhigit O M, Kisteleev A V, Trehova M G, Scherbakova K D Zh Fiz Khim, 1964, v 22, p 1803
- 12 Everett D H Trans Faraday Soc, 1964, v 60, p 1803
- 13 Ościk J, Różyło J K Chromatographia, 1971, v 4, p 523
- 14 Chojnacka G, Ościk J, Różyło J K Ibid, 1975, v 8, p 390
- 15 Różyło J K, Malinowska I, Gross J J High Res Chromatogr, 1980, v 3, p 79
- 16 Różyło J K, Gross J, Chojnacka G, Malinowska I J Liq Chromatogr, 1980, v 3, p 921
- 17 Pimental G C, McClellan A L The Hydrogen Bond. San Francisco Freeman, 1960
- 18 Snyder L R Principles of Adsorption Chromatography, New York Marcel Dekker, 1968
- 19 Geiss F Die Parameter der Dunnschichtchromatographie Braunschweig Vieweg, 1972
- 20 Różyło J K Interpretation and Optimization of Adsorption TLC Process D Sc Thesis, in Annales UMCS, Lublin, 1975
- 21 Różyło J K, Malinowska I, Poniewaz M J Liq Chromatogr, 1984, v 7, p 2697