

Zakład Chemii Fizycznej
Instytut Chemii UMCS

Jan Kazimierz RÓŻYŁO, Barbara OŚCIK-MENDYK,
Jarosław OŚCIK

Niektóre zagadnienia mechanizmu procesu w adsorpcyjnej chromatografii
cieczowej z mieszaną fazą ruchomą

Some Problems of Mechanism Process in Liquid Adsorption Chromatography
with Mixed Mobile Phase

Некоторые проблемы механизма процесса в адсорбционной жидкостной
хроматографии со смешанной подвижной фазой

W znanych równaniach opisujących proces adsorpcyjnej chromatografii cieczowej występują ułamki molowe określające skład mieszannej fazy objętościowej (ruchomej) i powierzchniowej. Podstawową trudnością, uniemożliwiającą pełny fizykochemiczny opis rzeczywistych układów chromatograficznych, jest określenie składu mieszannej fazy powierzchniowej. W przypadku mieszanych faz objętościowych, zawierających składniki o bardzo dużej różnicy polarności, zakładano najczęściej, że powierzchnia jest praktycznie całkowicie pokryta przez cząsteczki bardziej polarnego składnika. Takie podejście znacznie ograniczało obszar stosowalności tych równań; może być ono stosowane dla faz ruchomych o dużej różnicy polarności składników w obszarze wyższych stężeń bardziej polarnego składnika. Dla mieszanych faz ruchomych zawierających składniki o mniejszej różnicy polarności,

skład powierzchniowej fazy wyznaczano przy założeniu określonego modelu adsorpcji - stosowano przy tym najczęściej model idealnej fazy powierzchniowej i objętościowej.

Podstawowe równanie pozwalające określić współczynnik pojemnościowy k' dla adsorpcyjnej chromatografii cieczowej sformułował po raz pierwszy S n y d e r [1]. Równanie to dla dwuskładnikowej fazy ruchomej miało postać:

$$\log k'_{12} = \log k'_1 + n \log \frac{y_1}{x_1} \quad (1)$$

gdzie: k'_{12} , k'_1 są współczynnikami pojemnościowymi chromatografowanej substancji w dwuskładnikowej fazie objętościowej i bardziej polarnym rozpuszczalniku; x_1 , y_1 są ułamkami molowymi bardziej polarnego rozpuszczalnika w fazie objętościowej i powierzchniowej; $n = w_s/w_1$ jest równe stosunkowi pola powierzchni siadania [2] zajmowanej przez molekulę substancji chromatografowanej do powierzchni siadania zajmowanej przez molekulę bardziej polarnego rozpuszczalnika. Równanie to zmodyfikowane przez S o c z e w i ń s k i e g o i J a r o ń c a [3, 4] było dotychczas najczęściej stosowanym do interpretacji danych otrzymanych techniką adsorpcyjnej chromatografii kolumnowej i cienkowarstwowej [5, 6, 7]. Analizując dane eksperymentalne przy pomocy równania (1) zakładano, że wartość ułamka molowego bardziej polarnego składnika fazy ruchomej w fazie powierzchniowej jest wielkością stałą. Uważano, że już przy niskich stężeniach x_1 powierzchnia adsorbentu jest całkowicie pokryta cząsteczkami bardziej polarnego rozpuszczalnika. Wówczas dla ułamka molowego w fazie powierzchniowej prawdziwa jest równość $y_1=1$. Równanie (1) można wtedy napisać następująco:

$$\log k'_{12} = \log k'_1 - n \log x_1 \quad (2)$$

Przydatność powyższego równania liniowego do charakteryzowania układów chromatograficznych potwierdziły liczne badania [5,6,7]. Dla bardzo dużej liczby układów otrzymano prostoliniowe przebiegi zależności $\log k'_{12} = f(x_1)$ [5,6,7]. Stwierdzono jednak, że dla wartości $x_1 < 0,2$ punkty doświadczalne odbiegają od liniowego przebiegu badanej zależności. Dla wyższych wartości x_1 punkty leżą dokładnie na prostych. Jak wykazały badania, odchylenia punktów doświadczalnych dla linii prostych spowodowane są nieuwzględnieniem w obliczeniach zmiany wartości ułamka molowego bardziej polarnego składnika w fazie powierzchniowej.

Jaroniec i współpracownicy [8] zaproponowali, aby wartość ułamka molowego składnika "1" (bardziej polarnego) w fazie powierzchniowej obliczać przy wykorzystaniu danych adsorpcyjnych, a mianowicie:

$$y_1 = \frac{n_1^e}{n^s} + x_1 \quad (3)$$

gdzie n_1^e , n^s są odpowiednio nadmiarem powierzchniowym składnika "1" oraz całkowitą ilością moli wszystkich składników fazy ruchomej w warstwie adsorpcyjnej. W takim przypadku równanie Snydera-Soczewińskiego przyjmuje postać:

$$\log k'_{12} = \log k'_1 + n \log \left(\frac{n_1^e}{n^s x_1} + 1 \right) \quad (4)$$

Równanie (4) stwarza możliwość połączenia danych doświadczalnych otrzymanych dwoma niezależnymi metodami, tzn. danych chromatograficznych i danych z izoterm nadmiarowej adsorpcji. Testowanie powyższego równania w tych samych układach chromatograficznych co równanie Snydera-Soczewińskiego wykazało prostoliniowy przebieg badanej funkcji w całym zakresie stężeń x_1 [8,9]. Potwierdzono przy tym konieczność uwzględniania zmian składu fazy powierzchniowej. Jednocześnie dzięki połączeniu dwóch niezależnych metod badawczych zapewniono większą jednoznaczność otrzymywanych wyników. Niezwykle interesujących informacji dostarcza analiza parametru n . Stwarza on możliwość określenia orientacji molekuł substancji chromatografowanej i stosowanych składników fazy ruchomej na powierzchni adsorbentu. Wartość n wyznaczano z nachylenia wykreślonych prostych [9]. Rozpatrując otrzymane wyniki można było również ocenić wpływ struktury chromatografowanych substancji na przebieg procesu chromatograficznego.

Jak już wspomniano, zmodyfikowane równanie Snydera (4) zawiera dane adsorpcji składników binarnej fazy ruchomej. Z równania izoterm adsorpcji Everettta [10] wynika, że:

$$\frac{n_1^e}{n^s} = y_1 - x_1 = \frac{x_1 x_2 (K_{12} - 1)}{1 + (K_{12} - 1) x_1} \quad (5)$$

gdzie K_{12} jest stałą równowagi adsorpcyjnej w układzie adsorbent - binarna faza ruchoma. W związku z tym, równanie (4) napiszemy następująco:

$$\log k'_{12} = \log k'_1 + n \log \left[\frac{K_{12}}{(K_{12} - 1)x_1 + 1} \right] \quad (6)$$

Równanie (6) można przekształcić, wiedząc że $\log k'_{12} = R_{M12}$,
a $\log k'_1 = R_{M1}$:

$$R_{M1} - R_{M12} = n \log \left[\frac{1}{K_{12}} + \left(\frac{K_{12} - 1}{K_{12}} \right) x_1 \right] \quad (7)$$

Po przekształceniu otrzymano:

$$10^{(R_{M1} - R_{M12})^{1/n}} = \frac{1}{K_{12}} + \left(\frac{K_{12} - 1}{K_{12}} \right) x_1 \quad (8)$$

Równanie (8) pozwala oznaczyć wartość K_{12} z danych chromatograficznych ponieważ jest to równanie prostej w układzie współrzędnych

$$10^{(R_{M1} - R_{M12})^{1/n}} = f(x_1). \quad \text{Dla } n = 1 \text{ i } x_1 = 0 \text{ prawdziwa}$$

jest równość $R_{M12} = R_{M2}$ wówczas $R_{M1} - R_{M12} = R_{M1} - R_{M2} =$
 $= \Delta R_{M1,2}$,

wtedy

$$\log K_{12} = \Delta R_{M1,2} \quad (9)$$

lub

$$K_{12} = 10^{-\Delta R_{M1,2}} \quad (10)$$

Zależność (9) lub (10) była wielokrotnie stosowana w analizie procesów adsorpcyjnej chromatografii cieczowej, przede wszystkim w CCW [11]

W teorii chromatografii adsorpcyjnej znane jest również równanie O ś c i k a [12] pozwalające na określenie i wyznaczenie parametrów wpływających na wartości R_{M12} chromatografowanej substancji przy zastosowaniu mieszanej fazy ruchomej. Równanie to dla dwuskładnikowej fazy ruchomej ma postać:

$$R_{M12} = x_1 R_{M1} + x_2 R_{M2} + (y_1 - x_1)(\Delta R_{M1,2} + A_{12}) \quad (11)$$

gdzie A_{12} jest parametrem charakteryzującym oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy molekułami substancji chromatografowanej oraz składnikami fazy ruchomej; $(y_1 - x_1)$ jest wielkością nadmiarowej adsorpcji bardziej polarnego składnika fazy ruchomej. Obecność w tym równaniu członu $(y_1 - x_1)$ pozwala na ocenę wpływu zjawiska adsorpcji na mechanizm procesu chromatograficznego.

W danym układzie chromatograficznym dla poszczególnych substancji testowych wyrażenie $(\Delta R_{M1,2} + A_{12}) = C$ jest wielkością stałą. Wówczas wyrażenie (11) przedstawia się następująco:

$$R_{M12} = x_1 R_{M1} + x_2 R_{M2} + (y_1 - x_1) C \quad (12)$$

Zakładając idealność fazy objętościowej, powierzchniowej oraz homogeniczność energetyczną powierzchni adsorbentu możemy równanie (12) transformować do postaci liniowej wykorzystując przy tym równanie adsorpcji E v e r e t t a [10]. Równanie liniowe przyjmuje końcową postać [13, 14].

$$G = \frac{x_1 x_2}{R_{M12} - x_1 R_{M1} - x_2 R_{M2}} = \frac{1}{C} \left(\frac{1}{K_{12} - 1} + x_1 \right) = ax_1 + b \quad (13)$$

gdzie

$$a = \frac{1}{C} \quad b = \frac{1}{C (K_{12} - 1)}$$

stąd

$$K_{12} = \frac{a}{b} + 1 \quad (14)$$

$$A_{12} = \frac{1}{a} - \Delta R_{M1,2}$$

Z warunków granicznych równania (13) można wyznaczyć wartości K_{12} i A_{12} gdyż $G = b$ dla $x_1 = 0$ i $G = a + b$ dla $x_1 = 1$. Z równań (9) i (13) otrzymano więc możliwość obliczania wartości K_{12} związanych z dwoma podstawowymi metodami prowadzącymi do opisu procesu chromatograficznego, a różniącymi się założeniami wyjściowymi 13, 14. Wartości K_{12} obliczone według równania (9) będą w dalszej części rozważań oznaczane jako $K_{12\Delta}$, zaś obliczone z równania (14) jako K_{12G} . Wartości $K_{12\Delta}$ i K_{12G} charakteryzują

oddziaływania adsorpcyjne w procesie chromatograficznym. Ponieważ w procesie tym oprócz zjawiska adsorpcji występują i inne efekty, należało zbadać, jaki związek istnieje pomiędzy wartościami stałych K_{12G} , $K_{12\Delta}$ a wartością K_{12} otrzymaną z bezpośrednich pomiarów adsorpcji składników fazy ruchomej (w nieobecności substancji chromatografowanej). W tym celu wykonano pomiary chromatograficzne metodą adsorpcyjnej chromatografii cienkowarstwowej oraz adsorpcyjne pozwalające przeprowadzić analizę porównawczą powyższych stałych. Stwierdzono [14], że dla większości układów wartości K_{12G} są większe niż $K_{12\Delta}$. W przypadku substancji silnie adsorbujących się obserwuje się wartości $K_{12\Delta}$ większe od K_{12G} . Dla tego typu substancji mamy do czynienia z dużymi wartościami R_{M2} i małymi R_{M1} (duża $\Delta R_{M1,2}$).

Różny sposób adsorbowania się izomerów substancji na powierzchni adsorbentu znajduje również odzwierciedlenie w wartościach K_{12G} i $K_{12\Delta}$. W związku z tym można przypuszczać, że w badanym procesie dużą rolę odgrywa nie tylko powinowactwo adsorpcyjne ale i struktura cząsteczek substancji testowych np. duże powierzchnie zajmowane przez cząsteczki na powierzchni adsorbentu.

Celem porównania wartości K_{12G} , $K_{12\Delta}$ i K_{12} wykonano pomiary izoterm nadmiarowej adsorpcji dla szeregu układów [14] a następnie wyznaczono z nich wartości K_{12} . Stwierdzono, że wartości K_{12G} i $K_{12\Delta}$ są dużo mniejsze niż K_{12} . Dowodzi to, że w procesie chromatograficznym muszą istnieć efekty obniżające tak znacznie wartości K_{12} . W teoretycznym opisie procesu adsorpcyjnej chromatografii cieczowej metodą CCW przyjmuje się często, że stężenie substancji chromatografowanej jest pomijalnie małe w porównaniu ze stężeniem składników fazy ruchomej. Założenie takie jest dużym uproszczeniem opisywanego procesu, w którym testowa substancja odgrywa znaczącą rolę. Przeprowadzone badania wykazały [15], że sama obecność chromatografowanej substancji nie powoduje znacznego obniżenia wartości K_{12} . Muszą więc istnieć dodatkowe efekty powodujące tak duże zmiany. Jednym z nich jest zapewne dynamika procesu. Wyprowadzając równania (8) i (13) zakładano idealny przebieg procesu chromatograficznego i wobec tego korzystano z równania Everetta. Jednocześnie dane adsorpcyjne (K_{12}) otrzymano metodą statyczną, podczas gdy w pomiarach chromatograficznych mamy do czynienia ze stanem stacjonarnym o skomplikowanym charakterze. W CCW substancje nanoszone są punktowo na adsorbent,

a więc rozkład stężenia substancji w plamce na powierzchni adsorbentu i w fazie powierzchniowej może przedstawiać krzywa Gausa. Podczas rozwijania chromatogramu następują zmiany stężenia substancji z występowaniem istotnych jego fluktuacji, które trzeba brać pod uwagę. Powierzchnia adsorbentu pokryta jest substancją chromatografowaną nie tylko dzięki oddziaływaniom powierzchniowym. W związku z tym wartości K_{12G} i $K_{12\Delta}$ nie mogą charakteryzować jedynie oddziaływań adsorpcyjnych. Kumulują one w sobie pozostałe oddziaływania występujące w procesie chromatograficznym.

Do tej pory w badaniach zajmowano się jedynie jednym z parametrów równania (13), a mianowicie K_{12} . Jednak nie mniej ważnym jest drugi parametr A_{12} . Zgodnie z teoretycznymi założeniami charakteryzuje on oddziaływania międzycząsteczkowe chromatografowanej substancji i składników fazy ruchomej. Można jednak sądzić, że podobnie jak wartości K_{12G} i $K_{12\Delta}$ wartości A_{12} odbiegają od założeń teoretycznych. Analiza zmian parametru A_{12} może jednak umożliwić lepsze zrozumienie mechanizmu procesu chromatografii z binarną fazą ruchomą.

Wartości parametrów K_{12G} i A_{12} prostoliniowej postaci równania (13) winny być związane z wielkościami energii oddziaływań cząsteczek chromatografowanych substancji z cząsteczkami składników fazy ruchomej oraz powierzchnią adsorbentu (grupami powierzchniowymi). Należy więc przypuszczać, że można znaleźć związek pomiędzy wartościami wymienionych parametrów, a strukturą cząsteczek i właściwościami testowych substancji w układzie: adsorbent - binarna faza ruchoma. Jednocześnie należy oczekiwać wpływu rodzaju fazy ruchomej na zmiany w wartościach parametrów K_{12G} i A_{12} . Interesującą sprawą byłoby również zbadanie wpływu i miejsca położenia podstawników w cząsteczce chromatografowanej substancji na wartości badanych parametrów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

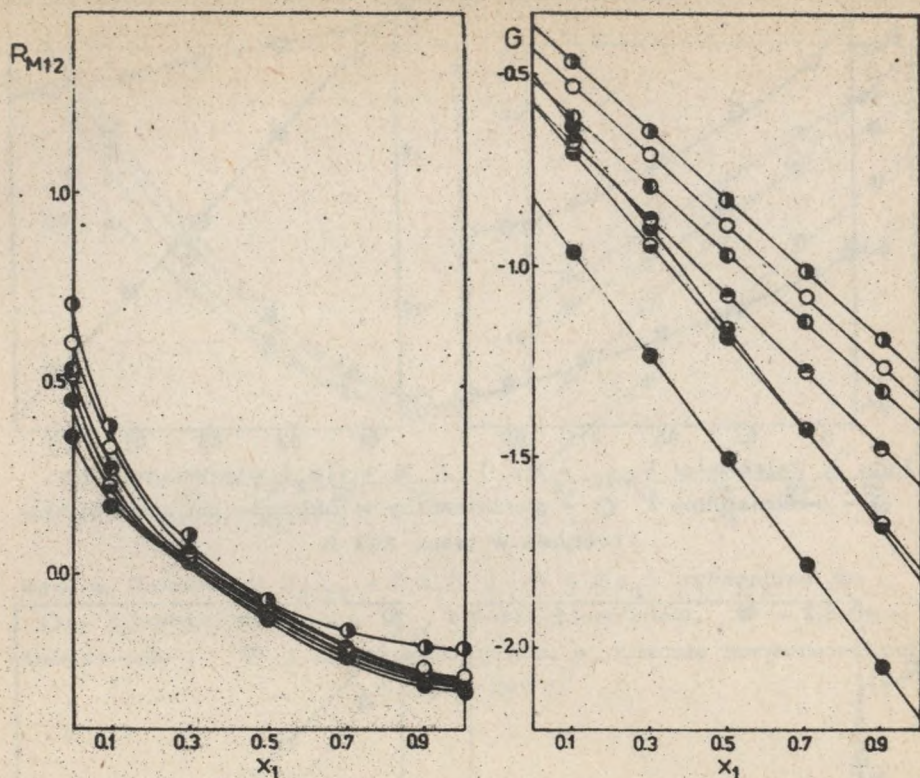
Pomiary wykonano techniką CCW w temp. 293 K. Jako adsorbentu użyto żelu krzemionkowego H Typ 60 firmy Merck oraz cztery binarne fazy ruchome (zmieniając jeden ze składników):

Składniki fazy ruchomej	Klasyfikacja według Pimentella i McClellana [16]
I benzen - cykloheksan	N/B - N
II benzen - tróchloroetylen	N/B - A
III benzen - aceton	N/B - B
IV benzen - metanol	N/B - AB

Adsorbent nałożony na płytki miał grubość 0,3 mm, a chromatogramy rozwijano na dystansie 16 cm. Substancję wywoływano w parach jodu, a R_F odczytywano z dokładnością $\pm 0,02 R_F$. Płytki przed pomiarami aktywowano przez dwie godziny w temp. 408 K. Komory chromatograficzne, wyłożone bibułą, wysycano parami fazy ruchomej przez 1,5 h. Pomiary wykonano w siedmiu stężeniach fazy ruchomej: w dwóch czystych rozpuszczalnikach oraz dwuskładnikowej fazie ruchomej o stężeniach 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 i 0,9 ułamka molowego bardziej polarnego rozpuszczalnika. Ilość наносzonej na adsorbent substancji 0,004 ml. Otrzymane dane przedstawiono w postaci wykresów zależności $R_{M12} = f(x_1)$ oraz $G = f(x_1)$ dla wszystkich układów. Dla wszystkich chromatografowanych substancji we wszystkich układach faz ruchomych otrzymano prostoliniowe zależności funkcji $G = f(x_1)$. Dla większości układów otrzymane linie proste miały ujemny współczynnik kierunkowy, jedynie w układzie benzen-metanol dla dwuchlorotoluenu odpowiednie proste miały dodatni współczynnik kierunkowy. Na ryc. 1-4 przedstawiono przykładowe wykresy zależności $R_{M12} = f(x_1)$ oraz odpowiednie $G = f(x_1)$. Z prostoliniowych zależności wyznaczono wartości K_{12G} , A_{12} oraz parametry prostej a i b . Zamieszczono je w tabelach 1-6.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

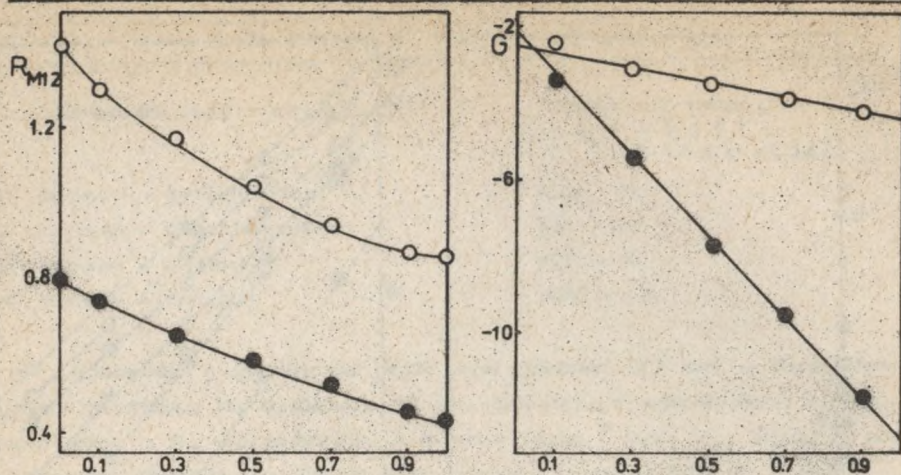
Analizując wyniki zawarte w tabelach można stwierdzić wyraźne zróżnicowanie wartości K_{12G} i A_{12} w różnych układach faz ruchomych oraz ich zmiany związane ze zmianą struktury i właściwości chromatografowanych substancji. Rozpatrzmy wartości parametrów K_{12G} i A_{12} kolejno dla różnych grup substancji modelowych.



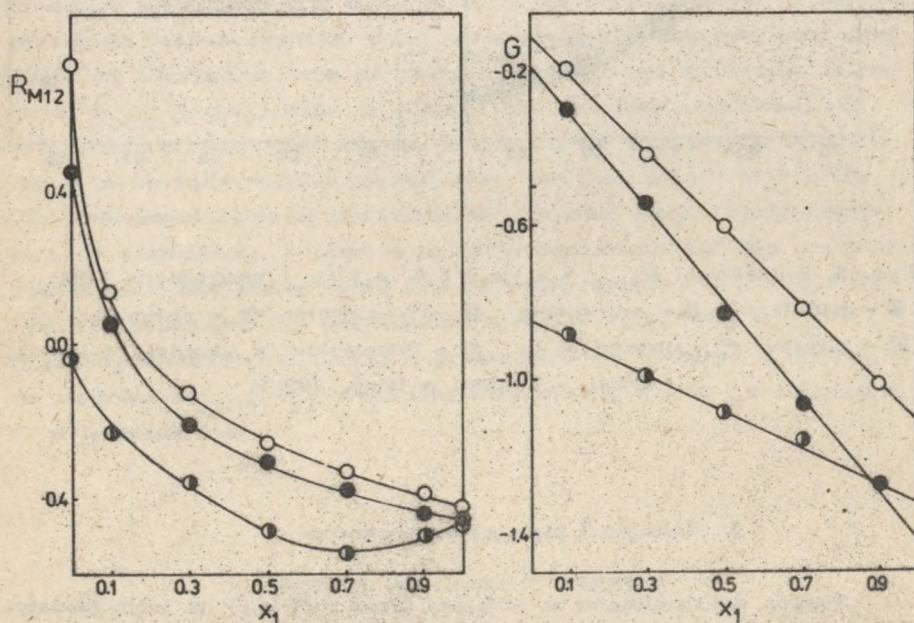
Ryc. 1. Zależności $R_{M12} = f(x_1)$ i $G = f(x_1)$ wykreślone dla
 ● - naftalenu, ◐ - antracenu, ◑ - fenantrenu, ⊗ - chryzenu,
 ⊙ - pirenu, ⊖ - dwufenyłu i ○ - fluorantenu w układzie cykloheksan - benzen w temp. 293 K

1. Naftalen i jego metylopochođne

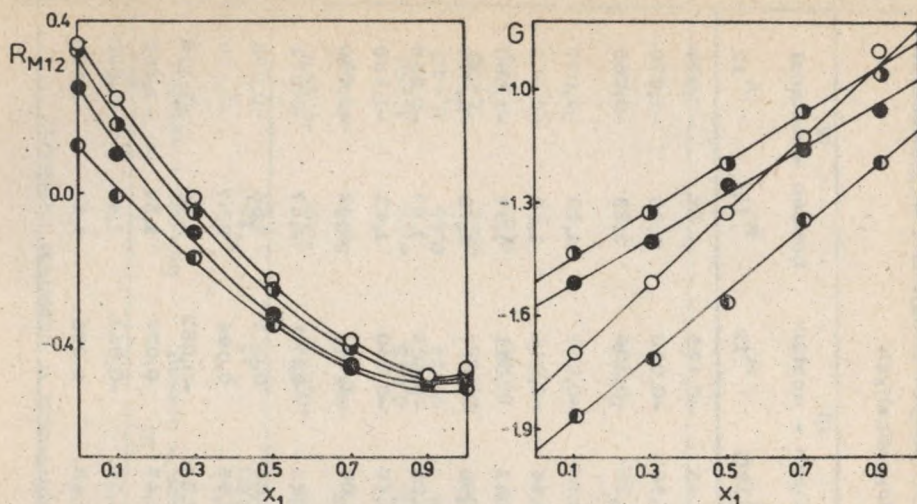
Zmiana cykloheksanu w binarnej fazie ruchomej na trójkchloroetylen, aceton lub metanol powoduje charakterystyczną zmianę wartości K_{12} i A_{12} dla naftalenu z wartości 2,67 dla cykloheksanu do 1,90 dla trójkchloroetyleny, 3,45 dla acetonu oraz 4,67 dla metanolu.



Ryc. 2. Zależności $R_{M12} = f(x_1)$ i $G = f(x_1)$ wykreszone dla
 ● - o-nitroaniliny i ○ - p-nitroaniliny w układzie benzen-trójkloroetylen w temp. 293 K



Ryc. 3. Zależności $R_{M12} = f(x_1)$ i $G = f(x_1)$ wykreszone dla
 ○ - o-nitrotoluenu, ○ - 5-nitro-o-toluidyny i ● - 2-nitro-p-toluidyny w układzie benzen-metanol w temp. 293 K



Ryc. 4. Zależności $R_{M12} = f(x_1)$ i $G = f(x_1)$ wykreślone dla
 ○ - 2,3-dwuchlorofenolu, ○● - 2,4-dwuchlorofenolu, ● - 2,5-dwu-
 chlorofenolu i ⊗ - 2,6-dwuchlorofenolu w układzie benzen-metanol
 w temp. 293 K.

Podstawienie jednej grupy metylowej do cząsteczki naftalenu powoduje wyraźne zmiany w wartościach omawianych parametrów. Zmiany te są różne dla podstawienia grupy metylowej w położeniu 1 i 2. Podobnie obserwuje się charakterystyczne zmiany w wartościach K_{12G} i A_{12} przy wprowadzaniu drugiej grupy metylowej do jednometylonaftalenu. Małe i mało różniące się wartości K_{12G} w układzie IV rekompensowane są znacznym zróżnicowaniem wartości A_{12} (co do wartości bezwzględnych).

2. Naftalen i węglowodory wielopierścieniowe

Zmiana liczby pierścieni benzenowych oraz ich ułożenie w cząsteczce powoduje odpowiednie charakterystyczne zmiany w wartościach parametrów K_{12G} i A_{12} . W układach I-III wartości K_{12G} są zbliżone dla wszystkich substancji testowych, zaś w układzie IV obserwuje się malejącą tendencję wartości K_{12G} wraz ze wzrostem ilości pierścieni przy znacznych wartościach A_{12} (w wartościach bezwzględnych).

Tab. 1. Wartości K_{12C} i Δ_{12} wyznaczone dla naftalenu, metylowych pochodnych naftalenu i węglowodorów wielopierścieniowych w czterech układach chromatograficznych

Substancja	I			II			III			IV	
	benzen - cykloheksan		benzen - trójchloroetylen	benzen - cykloheksan		benzen - trójchloroetylen	benzen - aceton		benzen - metanol		
	K_{12C}	Δ_{12}	K_{12C}	K_{12C}	Δ_{12}	K_{12C}	K_{12C}	Δ_{12}	K_{12C}	Δ_{12}	
naftalen	2,67	-0,176	1,90	-0,031	3,45	-0,125	4,67	-0,077			
1-metylonaftalen	5,30	0,140	3,75	0,028	2,56	-0,050	1,43	-1,070			
2-metylonaftalen	3,12	0,088	3,01	0,010	2,25	-0,106	1,83	-0,265			
1-metylonaftalen	5,30	0,140	3,75	0,028	2,56	-0,050	1,43	-1,070			
1,3-dwumetylonaftalen	4,07	0,161	5,92	0,039	5,56	-0,016	1,63	-0,870			
1,4-dwumetylonaftalen	3,28	-0,003	3,35	0,028	4,63	0,011	1,37	-1,560			
1,5-dwumetylonaftalen	2,15	-0,143	4,95	0,030	2,96	-0,017	1,73	-1,000			
2-metylonaftalen	3,12	0,088	3,01	0,010	2,25	-0,106	1,83	-0,265			
2,3-dwumetylonaftalen	4,93	0,184	2,29	0,003	2,40	-0,040	1,43	-1,450			
2,5-dwumetylonaftalen	7,09	0,255	3,44	0,028	3,00	0,023	1,42	-1,690			
naftalen	2,67	-0,176	1,90	-0,031	3,45	-0,125	4,67	-0,077			
antracen	3,09	-0,057	3,19	-0,014	4,09	0,021	4,56	-0,093			
fenantren	3,64	0,044	2,43	0,038	3,95	0,094	2,67	-0,559			
chryzen	3,46	-0,121	3,69	0,016	2,51	-0,082	1,62	-1,310			
piren	2,71	-0,320	2,64	-0,038	2,47	0,009	1,54	-1,660			
dwufenyl	2,71	-0,279	2,04	-0,060	2,39	-0,061	1,48	-1,820			
fluoranten	3,07	-0,226	2,02	-0,035	3,68	0,092	1,53	-1,680			

Tab. 2. Wartości K_{12G} i A_{12} wyznaczone dla jedno- i dwuchlorofenoli w czterech układach chromatograficznych

Substancja	I benzen - cykloheksan		II benzen - trójchloro- roetylen		III benzen - aceton		IV benzen - metanol	
	K_{12G}	A_{12}	K_{12G}	A_{12}	K_{12G}	A_{12}	K_{12G}	A_{12}
o-chlorofenol	1,68	-0,796	2,04	0,103	3,18	-0,120	1,29	-2,880
p-chlorofenol	2,36	-0,585	1,90	0,138	5,52	-0,165	3,05	-0,220
2,3-dwuchlorofenol	2,16	-0,181	2,43	-0,042	5,71	0,048	0,38	1,750
2,4-dwuchlorofenol	2,90	-0,013	2,37	0,016	5,29	0,004	0,58	2,410
2,5-dwuchlorofenol	1,43	-1,300	4,56	0,139	7,67	0,103	0,62	2,490
2,6-dwuchlorofenol	1,71	-0,540	1,94	-0,042	5,78	0,008	0,57	1,810
2,4,6-trójchlorofenol	1,79	-0,450	-	-	-	-	-	-
o-nitrofenol	2,48	-0,110	-	-	5,67	0,051	-	-

Tab. 3. Wartości K_{12G} i A_{12} wyznaczone dla nitroanilin, nitrotoluen, bromonitrobenzenu oraz nitrotoluidyn w czterech układach chromatograficznych

Substancja	I			II			III			IV		
	K_{12G}	benzen - cykloheksan	A_{12}	K_{12G}	benzen - trójklo-roetylen	A_{12}	K_{12G}	benzen - aceton	A_{12}	K_{12G}	benzen - metanol	A_{12}
o-nitroanilina	-	-	-	5,67	0,272	5,12	-0,125	1,60	-1,740	1,60	-1,740	
m-nitroanilina	-	-	-	2,47	0,150	6,26	0,048	1,73	-1,830	1,73	-1,830	
p-nitroanilina	-	-	-	1,73	0,013	2,76	-0,585	1,64	-2,810	1,64	-2,810	
o-nitrotoluen	1,69	-0,480	-	2,34	0,042	3,56	-0,083	1,55	-1,700	1,55	-1,700	
m-nitrotoluen	3,76	-0,430	-	3,75	0,135	2,94	-0,194	1,44	-1,900	1,44	-1,900	
o-bromonitrobenzen	1,10	-3,030	-	2,83	0,023	2,32	-0,230	2,51	-0,644	2,51	-0,644	
p-bromonitrobenzen	1,25	-3,050	-	3,32	0,055	1,92	-0,440	1,26	-0,435	1,26	-0,435	
o-nitrotoluen	1,69	-0,480	-	2,34	0,042	3,56	-0,083	1,55	-1,70	1,55	-1,70	
o-nitroanilina	-	-	-	5,67	0,272	5,12	-0,124	1,60	-1,74	1,60	-1,74	
o-bromonitrobenzen	1,10	-3,030	-	2,83	0,023	2,23	-0,230	2,51	-0,644	2,51	-0,644	
5-nitro-o-toluidyna	-	-	-	2,07	0,039	3,17	-0,460	11,10	0,160	11,10	0,160	
4-nitro-o-toluidyna	-	-	-	1,88	0,139	3,68	-0,370	1,21	-4,870	1,21	-4,870	
2-nitro-p-toluidyna	-	-	-	3,03	0,173	5,11	-0,019	7,83	0,097	7,83	0,097	

Tab. 4. Wartości parametrów linii prostych a i b wyznaczone dla naftalenu, metylowych pochodnych naftalenu i węglowodorów wielopierścieniowych w czterech układach chromatograficznych

Substancja	I		II		III		IV	
	benzen - cykloheksan		benzen - trój- chloroetylen		benzen - aceton		benzen - metanol	
	a	b	a	b	a	b	a	b
naftalen	-1,37	-0,82	-8,50	-9,20	-2,45	-1,00	-0,03	-0,83
1-metylonaftalen	-2,80	-0,65	-12,30	-4,45	-5,45	-1,50	-0,74	-1,71
2-metylonaftalen	-1,99	-0,94	-7,80	-9,30	-5,25	-4,20	-2,02	-2,50
1-metylonaftalen	-2,80	-0,65	-12,30	-4,45	-5,45	-3,50	-0,74	-1,71
1,3-dwumetylonaftalen	-1,81	-0,59	-19,20	-3,90	-4,10	-0,90	-0,85	-1,35
1,4-dwumetylonaftalen	-1,46	-0,64	-30,00	-12,75	-5,80	-1,60	-0,58	-1,55
1,5-dwumetylonaftalen	-1,26	-1,10	-15,40	-3,90	-5,30	-2,70	-0,80	-1,10
2-metylonaftalen	-1,99	-0,94	-7,80	-9,30	-5,25	-4,20	-2,02	-2,50
2,3-dwumetylonaftalen	-1,61	-0,41	-26,50	-20,50	-4,90	-3,50	-0,60	-1,40
2,5-dwumetylonaftalen	-2,07	-0,34	-26,50	-20,50	-7,25	-3,60	-0,54	-1,29
naftalen	-1,37	-0,82	-8,50	-9,20	-2,45	-1,00	-3,03	-0,83
antracen	-1,21	-0,58	-9,20	-4,44	-5,20	-1,70	-2,85	-0,80
fenantren	-1,32	-0,50	-14,30	-10,00	-5,90	-2,00	-1,22	-0,73
chryzen	-0,91	-0,37	-12,10	-4,50	-5,65	-2,25	-0,66	-1,06
piren	-0,89	-0,53	-8,00	-4,90	-13,20	-9,00	-0,53	-0,98
dwufenyl	-0,99	-0,58	-5,60	-5,40	-7,45	-3,10	-0,41	-1,01
fluoranten	-0,91	-0,44	-9,35	-9,20	-7,50	-2,80	-0,52	-0,99

Tab. 5. Wartości parametrów linii prostych a i b wyznaczone dla jedno- i dwuchlorofenoli w czterech układach chromatograficznych

Substancja	I		II				III		IV	
	benzen - cykloheksan		benzen - roetylen		benzen - trójchlo-		benzen - aceton		benzen - metanol	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
o-chlorofenol	-0,75	-1,10	-7,50	-7,20	-1,46	-0,67	-0,28	-0,95	-0,28	-0,95
p-chlorofenol	-7,90	-1,40	2,63	-2,93	-0,95	-0,21	-0,84	-0,41	-0,84	-0,41
2,3-dwuchlorofenol	-0,72	-0,62	-6,45	-4,50	-1,65	-0,35	1,13	-1,83	1,13	-1,83
2,4-dwuchlorofenol	-0,90	-0,47	-1,07	-7,80	-1,50	-0,35	0,64	-1,51	0,64	-1,51
2,5-dwuchlorofenol	-0,42	-0,97	-8,90	-2,50	-2,00	-0,30	0,61	-1,58	0,61	-1,58
2,6-dwuchlorofenol	-0,65	-0,91	-3,60	-3,85	-2,15	-0,45	0,83	-1,95	0,83	-1,95
2,4,6-trójchlorofenol	-0,61	-0,78	-	-	-	-	-	-	-	-
o-nitrofenol	-2,46	-0,52	-	-	-	-	-	-	-	-

Tab. 6. Wartości parametrów linii prostych a i b wyznaczone dla nitroaniliny, nitrotolenu, bromonitrobenzenu oraz nitrotoluidyn w czterech układach chromatograficznych

Substancja	I			II			III			IV	
	benzen - cykloheksan		benzen - trójkło-roetylen	benzen - roetylen		benzen - acetone	benzen - metanol				
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
o-nitroanilina	-	-	-10,55	-2,25	-1,07	-0,26	-0,38	-0,62			
m-nitroanilina	-	-	-3,30	-2,25	-1,00	-0,19	-0,34	-0,46			
p-nitroanilina	-	-	-1,85	-2,55	-0,58	-0,33	-0,25	-0,38			
o-nitrotoluen	-0,77	-1,11	-	-	-2,30	-0,90	-0,47	-0,85			
m-nitrotoluen	-2,55	-0,93	-19,25	-7,00	-1,65	-0,85	-0,43	-0,97			
o-bromonitrobenzen	-0,11	-1,15	-7,85	-4,30	-1,65	-1,25	-0,95	-0,63			
p-bromonitrobenzen	-0,25	-1,00	-13,20	-5,70	-1,20	-1,30	-0,21	-0,81			
o-nitrotoluen	-0,77	-1,11	-	-	-2,30	-0,90	-0,47	-0,85			
o-nitroanilina	-	-	-10,55	-2,25	-1,07	-0,26	-0,34	-0,46			
o-bromonitrobenzen	-0,11	-1,15	-7,85	-4,30	-1,65	-1,25	-0,95	-0,63			
5-nitro-o-toluidyna	-	-	-3,00	-2,80	-0,66	-0,30	-1,01	-0,10			
4-nitro-o-toluidyna	-	-	-3,08	-3,50	-0,75	-0,28	-0,18	-0,85			
2-nitro-p-toluidyna	-	-	-3,25	-1,60	-1,18	-0,28	-1,23	-0,18			

3. Nitroaniliny, nitrotoluidyny oraz nitrotoluenu

W układzie cykloheksan - benzen obserwuje się dla wszystkich wymienionych substancji silne oddziaływanie z adsorbentem, a bardzo słabe ze składnikami fazy ruchomej. Uniemożliwiło to wyznaczenie parametrów K_{12G} i A_{12} dla nitroanilin i ich metylopo pochodnych. W pozostałych układach obserwuje się interesujące zmiany tych parametrów dla izomerycznych nitroanilin. W układzie II i III dla o-nitroaniliny wartości K_{12G} różnią się nieznacznie w odróżnieniu od A_{12} . Zupełnie odmiennie zmieniają się w tych układach analizowane parametry dla meta- i para-nitroaniliny. W układzie IV zróżnicowanie tych parametrów dla wszystkich izomerów jest względnie mniejsze, szczególnie dla wartości K_{12G} .

Wprowadzenie grupy metylowej do cząsteczki nitroaniliny (nitrotoluidyna) zmienia dość znacznie wartości badanych parametrów równania (13). Podobnie jak dla nitroanilin obserwuje się także w układach I-III zróżnicowanie wartości K_{12G} i A_{12} . Nadspodziewanie duże wartości obserwuje się w układzie IV dla 5-nitro-o-toluidyny i 2-nitro-p-toluidyny.

W przypadku izomerów orto- i meta-nitrotoluenu w układach I-III obserwuje się większe wartości K_{12G} niż w układzie IV, przy czym są one dość zróżnicowane. W układzie IV wartości K_{12G} są prawie takie same przy jednocześnie bardzo dużych wartościach A_{12} (w wartościach bezwzględnych). Zamiana grupy metylowej w o-nitrotoluenu na grupę $-NH_2$ wywołuje zmianę wartości K_{12G} i A_{12} w II i III układzie, zaś w IV zmiana jest niewielka.

4. Jedno- i dwuchlorofenole

Obserwuje się wyraźne zróżnicowanie wartości K_{12G} dla orto- i para-chlorofenolu, przy czym w I, III i IV układzie wartości dla o-chlorofenolu są mniejsze niż dla izomeru para. W układzie III wartości K_{12G} są zbliżone. Występują jednocześnie duże zmiany wartości A_{12} przy zmianie układu. Wprowadzenie drugiego atomu chloru wywołało największe zmiany wartości K_{12G} w III i IV układzie. Jednocześnie w układzie IV nastąpiła zmiana współczynnika kierunkowego prostych w zależności $G = f(x_1)$ z ujemnego na dodatni. Wraz ze zmianą wartości K_{12G} nastąpił bardzo wyraźny wzrost wartości A_{12} (powyżej 1,7).

Analizując otrzymane wyniki należy stwierdzić, że zmiany wartości parametrów równania (13) muszą być rozpatrywane łącznie. Obserwuje się bowiem przy małych zmianach w wartościach K_{12G} znaczne zmiany wartości A_{12} i odwrotnie. Stąd można przypuszczać, że w mechanizmie procesu chromatograficznego równorzędną rolę odgrywają oddziaływania adsorpcyjne jak też oddziaływania międzycząsteczkowe w fazie ruchomej. Wpływ zmiany składu binarnej fazy ruchomej na proces chromatograficzny został potwierdzony zróżnicowaniem wartości K_{12G} i A_{12} , szczególnie w przypadku zmiany mniej aktywnego składnika na bardziej aktywny.

Analizując załączone rysunki można zauważyć, że niewielkie zmiany w przebiegu funkcji $R_{M12} = f(x_1)$ powodują często znaczne zmiany w przebiegu zależności $G = f(x_1)$ (ryc. 1-3). Szczególnie interesująca jest zmiana przebiegu tych prostych w przypadku dwuchlorofenoli w układzie benzen-metanol. Obserwuje się tu zmianę znaku współczynnika kierunkowego prostej (ryc. 4).

Reasumując wyniki przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wartości parametrów K_{12G} i A_{12} (równania (13)) charakteryzują mechanizm procesu chromatograficznego. Nie może być bowiem rzeczą przypadku, że dla tak dużej liczby układów (wliczając także poprzednie badania) otrzymano prostoliniowy przebieg funkcji $G = f(x_1)$ w całym zakresie stosowanych stężeń. Otrzymane wyniki dowodzą jednak także, że mechanizm procesu chromatograficznego jest bardzo złożony i zawiera w sobie wiele elementów - adsorpcja i podział oraz ich dynamika, rodzaj i skład fazy ruchomej, tekstura i chemizm powierzchni fazy stacjonarnej (adsorbentu), właściwości i struktura substancji testowych. Sumarycznie wpływ tych elementów na proces chromatograficzny zawierają w sobie wartości parametrów równania (13). Bardziej jednoznaczną interpretację wyników badań będzie można jednak otrzymać rozszerzając je na następne grupy substancji modelowych oraz na następne układy chromatograficzne.

PIŚMIENNICTWO

1. Snyder L. R.: Principles of adsorption chromatography, Dekker, New York 1968.
2. Ościk J.: Adsorpcja, PWN, Warszawa 1983.
3. Soczewiński E.: Anal. Chem., 41, 179-182 (1969).
4. Narkiewicz J., Jaroniec M., Borówko M., Patrykiewicz A.: J. Chromatogr., 157, 1-5 (1978).
5. Soczewiński E., Gołkiewicz W., Markowski W.: Chromatografia, 8, 13-17 (1975).
6. Soczewiński E., Gołkiewicz W., Dzido T.: Chromatographia, 10, 221-224 (1977).
7. Soczewiński E., Gołkiewicz W.: Chromatographia, 6, 269-273 (1973).
8. Jaroniec M., Różyło J. K., Ościk-Mendyk B.: J. Chromatogr., 179, 237-245 (1979).
9. Ościk-Mendyk B., Różyło J. K., Jaroniec M.: J. of HRCC & CC, 4, 74-78 (1981).
10. Everett D. H.: Trans. Faraday Soc. I, 60, 1803-1813 (1964).
11. Ościk J., Różyło J. K.: Chromatographia, 4, 516-523 (1971).
12. Ościk J.: Przem. Chem., 44, 129-131 (1965).
13. Ościk J., Jaroniec M., Malinowska I.: J. Liquid. Chromatogr., 6, 81-93 (1983).
14. Różyło J. K., Ościk-Mendyk B.: Chromatographia, 19, 371-376 (1984).
15. Różyło J. K., Ościk-Mendyk B.: Symp. Chromatogr., Moskwa 1984.
16. Pimentel G. C., Mc Clellan A. L.: The hydrogen bond, Freeman, San Francisco 1960.

SUMMARY

A review of studies of the mechanism of liquid adsorptive chromatography process with mixed mobile phase is presented. The employability of Snyder-Soczewiński equation and Ościk's equation to the description of CCW process is studied. Taking into account an isotherm Equation of adsorption for components of binary mobile phase (Everett's equation) linear forms of studied equations are obtained.

For all binary mobile phases and the number of substances used results obtained agree well with experimental data.

Parameters of Snyder-Soczewiński equation and Ościk's equation are determined on a basis of comparative analysis and confronted with results of static method of adsorption.

The sort and property influence of binary mobile phase on parameters of Ościk's equation is established.

Results obtained in present paper pointed out the usefulness of Ościk's equation to the description chromatography in many cases.

РЕЗЮМЕ

Представили обзор исследований, касающихся описания механизма процесса адсорбционной жидкостной хроматографии со смешанной подвижной фазой. В этих исследованиях обсуждали пригодность уравнения Снейдера-Сочевиньского, а также уравнения Осьчика к описанию процесса АХХ. Учитывая уравнение изотермы адсорбции из растворов для компонентов бинарной подвижной фазы /уравнение Эзретта/, получили прямолинейные виды упомянутых уравнений. Отметим, что для примененных двухкомпонентных подвижных фаз и большого числа хроматографированных веществ получают хорошее совпадение экспериментальных данных с прямолинейными зависимостями. Из предельных условий этих зависимостей для многих хроматографических систем определили величины параметров уравнений Снейдера-Сочевиньского, а также Осьчика, проводя их сравнительный анализ. Эти величины сравнили также с данными, полученными из адсорбционных измерений /статистическим методом/.

В работе главное внимание направили на исследование влияния вида состава подвижной фазы, а также структуры частиц хроматографированных веществ на величины параметров уравнения Осьчика. Обнаружили отчетливые изменения величин этого уравнения с изменением вида и свойств компонентов бинарной подвижной фазы. Заметили также значительное влияние изменения свойств и структуры частиц хроматографированных веществ на изменения параметров уравнения. Высказано предположение, что динамика хроматографического процесса влияет на определенные величины параметров. Полученные результаты проведенных исследований по-

казали, что уравнение Осьчика в многих условиях может пригодиться для описания процесса адсорбционной жидкостной хроматографии.