УДК 541.120013 + 311.16

Роман МАКІТРА[1], Володимир РОГОВИК[2], Галина МІДЯНА[1], Олена ПАЛЬЧИКОВА[3]

ЗАЛЕЖНІСТЬ ХРОМАТОГРАФІЧНИХ ОБ'ЄМІВ ЗАТРИМУВАНИХ РЕЧОВИН ВІД ЇХНІХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

[1]Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна

[2]Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького, вул. Пекарська, 69, 79010 Львів, Україна
e-mail: rohovyk@ukr.net

[3]Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України, вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна

За допомогою розширеного рівняння типу Коппеля-Пальма розглянуто дані за об'ємами затримування понад 60 речовин різної природи на хроматографічних колонках зі стаціонарними фазами типу карбоваксу. З'ясовано, що ці дані можуть бути адекватно узагальнені лінійними багатопараметровими рівняннями, які враховують полярність, поляризованість та ентальпію випаровування речовин, оскільки цей останній чинник є визначальним. Водночас параметри здатності речовин до кислотно-основних взаємодій є незначними.

Ключові слова: рівняння Коппеля-Пальма, багатопараметрові рівняння, об'єм затримування речовин, хроматографічне розділення.

Хроматографічні методи аналізу активно використовують в наукових дослідженнях і в промисловості; проте дотепер немає потрібних узгоджень хроматографічних характеристик речовин, передусім їхніх об'ємів затримування з фізико-хімічними характеристиками адсорбатів. Відомі праці в цій галузі мають або лише якісний характер або можуть застосовуватися лише для сполук близької природи, особливо в гомологічних рядах [1]. Загалом неможливо кількісно пов'язати об'єм затримування речовин з яким – небудь одним параметром, що зумовлено складним характером процесів, які відбуваються в хроматографічній колонці між стаціонарною фазою та сорбентом.

Нещодавно М. Абрагам і співробітники запропонували розглядати цей процес з погляду принципу лінійності вільних енергій, згідно з яким показники поведінки розчиненої речовини (константи швидкості реакції, спектральні характеристики,

розчинність та інше) визначаються як сумарна зміна вільної енергії внаслідок енергетичних ефектів різних сольватаційних процесів

$$\Delta G = \Sigma \Delta g_i. \quad (1)$$

Одначе використовувані в працях Абрагама [2, 3] характеристики розчинників одержано переважно за допомогою різних адитивних схем, а ефекти полярності та поляризованості розчинників в них не розділені, а об'єднані одним параметром біполярності π^x, хоча вплив тих характеристик на різні сорбати може бути різним. Отже, не дивно, що в пізніших працях автори ввели в розрахунки деякі поправкові коефіцієнти.

Тому доцільною була спроба описати залежність хроматографічних об'ємів затримування V_R речовин від їхніх властивостей за допомогою розширеного рівняння Коппеля-Пальма (2), яке виявилося ефективним для узагальнення впливу розчинників на розчинність речовин, їхній розподіл між двома фазами та інші процеси [4]:

$$\lg X = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_т + a_5 \delta^2 + a_6 V_м, \quad (2)$$

де X – це визначувана величина, члени з $f(n^2)$ і $f(\varepsilon)$ визначають поляризованість і полярність розчинників, від яких залежить їхня здатність до неспецифічної сольватації; B – основність за Пальмом; $E_т$ – електрофільність за Райхардтом характеризують здатність розчинників до специфічної (кислотно-основної) взаємодії, квадрат параметра розчинності Гільдебранда $\delta^2_н$ пропорційний до енергії когезії розчинника; $V_м$ – його мольний об'єм.

На підставі довідника [1] (149–160 стор.) для опрацювання ми використали дані з об'ємів затримування V_R 64 речовин різної природи на стаціонарній фазі карбовакс 20М при температурі 120°С (табл.); сорбент нанесений в кількості 25% на носій – целіт. Згідно з характеристикою, яку подали в [1], це поліетиленгліколь з молекулярною масою в границях 15000–20000 а. о. м. з нижньою температурою плавлення 80 і верхньою 250 °С. Отож, фаза вміщає 250–300 індивідуальних ланок мономера та відповідну кількість атомів кисню, тому її можна розглядати, як електроно-донорну стосовно електрон акцепторних сорбатів (кислоти, хлороформ) і нейтральна до інших.

Тому, що в хроматографічній колонці об'єм V_R і час затримування речовин визначають легкістю їхньої десорбції з стаціонарної фази, яка пов'язана з їхньою ентальпією випаровування $\Delta H_{вип.}$, а член з δ^2, який характеризує самоасоціацію рідин, у цьому випадку незначний, то ми його замінили у рівнянні (2) величиною $\Delta H_{вип.}$. Подальші обчислення виконували за рівнянням (3)

$$\lg V_R = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_т + a_5 \Delta H_{вип.} + a_6 V_м. \quad (3)$$

Зауважимо, що в [5] виявили можливість застосування принципу ЛВЕ при розгляді процесу адсорбції речовин на активованому вугіллі.

У табл. подано відповідні значення V_R, $\lg V_R$ та $\Delta H_{вип.}$; інші характеристики речовин брали з оглядів [6, 7]. Обчислення проводили згідно з рекомендаціями Групи з кореляційного аналізу в хімії при ІЮПАК [8]. Усі одержані рівняння були адекватними згідно з критерієм Стьюдента для відповідної кількості точок p при степені надійності $\alpha \geq 0{,}95$.

Для узагальнення даних всіх 64 розчинників із табл. одержали вираз з величиною множинного коефіцієнта кореляції $R = 0{,}9417$, що дещо нижчий від рекомендованого в літературі [8] $R \geq 0{,}95$. Послідовне вилучення з розрахунків найбільш

неузгоджених даних для діоксану, *трет*-бутанолу та води дає змогу послідовно підвищити R до 0,9514, 0,9552 та 0,9585, відповідно.

Ентальпії випаровування речовин $\Delta H_{вип.}$, кДж/моль; експериментальні та розрахункові значення їхніх об'ємів затримування V_R на фазах карбовакс 20 М (I), карбовакс 6000 (II), касторвакс (III) і Citroflex A-4 (IV)

№	Сорбат	$\Delta H_{вип.}$	V_R (I)	lgV_R		ΔlgV_R	V_R (II)	V_R (III)	V_R (IV)
				експ.	розр.				
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
1	*н*-Гексан	31,56	3,2	0,5051	0,7386	0,2335	3,1	11,2	27,7
2	*н*-Октан	41,49	9,9	0,9956	1,1941	0,1985	10,4	44,4	139
3	*н*-Декан	51,38	31,0	1,4914	1,5953	0,1039	31,6	165	675
4	*н*-Додекан	61,51	89,4	1,9513	1,9706	0,0193	90,8	578	3015
5	*н*-Тетрадекан	71,30	253	2,4031	2,3221	-0,0810	269	1991	-
6	*н*-Гексадекан	81,38	710	2,8513	2,6697	-0,1816	747	6400	-
7	Циклогексан	33,01	7,8	0,8921	1,1153	0,2232	8,2	22,3	53,9
8	Бензол	33,83	24,9	1,3962	1,5909	0,1947	25,9	31,4	115
9	Толуол	38,01	42,8	1,6314	1,7271	0,0957	47,2	58,5	256
10	*о*-Ксилол	43,43	96,0	1,9823	1,9637	-0,0186	97,2	141	684
11	*м*-Ксилол	42,65	77,6	1,8899	1,8716	-0,0183	77,9	114	554
12	*п*-Ксилол	42,40	75,0	1,8751	1,8433	-0,0318	76,0	116	549
13	Етилбензол	42,24	69,6	1,8426	1,8401	-0,0025	70,9	102	516
14	Дихлорметан	28,82	19,0	1,2788	1,2559	-0,0228	19,9	13,4	56,6
15	Хлороформ	31,28	32,0	1,5051	1,3613	-0,1438	33,3	27,5	118
16	Тетрахлор-метан	32,43	17,01	1,2330	1,3603	0,1273	16,8	26,8	87,0
17	Дихлоретан	35,16	42,8	1,6314	1,5857	-0,0458	46,0	32,9	163
18	Метанол	37,43	14,2	1,1523	0,9923	-0,1600	14,7	7,0	25,3
19	Етанол	42,32	16,9	1,2279	1,3531	0,1252	17,8	11,4	43,7
20	Пропанол-1	47,45	31,0	1,4914	1,6526	0,1612	32,3	23,9	101
21	Пропанол-2	45,39	16,0	1,2041	1,5380	0,3339	16,8	14,0	57,2
22	Бутанол-1	52,35	56,0	1,7482	1,8805	0,1323	58,8	50,3	239
23	Ізобутанол	50,82	41,5	0,6180	1,8016	1,1835	43,3	37,7	172
24	Бутанол-2	49,72	28,6	1,4564	1,7573	0,3010	30,0	29,4	128
25	Трет-Бутанол	46,49	13,8*	1,1399	1,6085	0,4686	14,5	16,1	65,1
26	Пентанол-1	57,02	100	2,0000	2,0770	0,0770	105	102	532
27	Ізопентанол	55,61	79,9	1,9095	2,0316	0,1291	84,1	86,7	409
28	Пентанол-2	54,21	48,7	1,6875	1,9606	0,2731	50,9	57,8	281
30	Ізогексанол	60,47	147	2,1673	2,4079	0,2405	151	161	934
31	Гептанол-1	66,81	304	2,4829	2,4538	-0,0291	324	395	-
32	Октанол-1	70,98	534	2,7275	2,6025	-0,1251	563	750	-
33	2-Етил-гексанол-1	69,80	379	2,5786	2,5425	-0,0361	384	518	-
34	Циклогексанол	62,01	238	2,3766	2,5483	0,1717	250	258	1315

Закінчення табл.

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
35	Аліловий спирт	47,13	46,0	1,6628	1,8119	0,1492	48,6	25,5	120
36	2-Хлоретанол	49,20	198	2,2967	2,0544	-0,2422	223	89,3	458
37	Диетиловий етер	27,10	3,5	0,5441	0,6835	0,1395	3,6	6,7	20,0
38	Дипропіловий етер	32,26	8,5	0,9294	1,0761	0,1466	8,9	22,9	78,1
39	Диізопропіловий етер	44,97	4,3	0,6335	0,9135	0,2800	4,5	11,9	39,1
40	Дибутиловий етер	44,97	25,6	1,4082	1,4372	0,0290	26,2	84,9	368
41	Диаміловий етер	45,0	74,4	1,8716	1,4789	-0,3927	79,4	272	-
42	Диізоаміловий етер	44,70	43,7	1,6405	1,4632	-0,1773	49,1	167	869
43	Тетрагідро-піран	34,67	23,0	1,3617	1,3547	-0,0071	23,3	41,4	129
44	Тетрагідро-фуран	31,99	16,0	1,2041	1,2338	0,0297	16,4	24,2	74,5
45	Фуран	27,45	9,5	0,9777	1,0155	0,0378	9,6	8,1	32,3
46	Діоксан	38,60	45,7*	1,6599	1,3029	-0,3570	47,0	49,4	204
47	Диметокси-етан	36,39	19,5	1,2900	1,0791	-0,2109	20,2	26,4	107
48	Ацетон	30,99	10,9	1,0374	0,9787	-0,0587	11,4	10,2	84,2
49	Метилетил-кетон	34,79	18,0	1,2533	1,2120	-0,0432	18,6	20,7	16,4
50	Диетилкетон	38,52	28,0	1,4482	1,4083	-0,0388	28,6	38,0	129
51	2-Гексанон	43,14	49,3	1,6928	1,5932	-0,0997	50,0	75,0	376
52	Цикло-пентанон	42,72	92,8	1,9675	1,7912	-0,1763	98,4	102	460
53	Циклогексанон	45,06	166	2,2101	1,9639	-0,2562	174	209	977
54	Етилформіат	31,96	11,0	1,0414	0,9474	-0,0940	11,3	9,4	41,5
55	Метилацетат	32,29	11,4	1,0569	0,9347	-0,1222	11,4	10,3	44,5
56	Етилацетат	35,60	15,6	1,1931	1,1037	-0,0894	15,8	17,8	80,0
57	Пропілацетат	39,72	25,7	1,4099	1,2945	-0,1154	26,6	34,9	170
58	Бутилацетат	43,86	44,1	1,6444	1,4649	-0,1795	45,9	69,5	375
59	Амілацетат	48,0	79,3	1,8993	1,6397	-0,2596	82,0	132	774
60	Ізоамілацетат	46,70	61,1	1,7860	1,5866	-0,1954	61,0	106	581
61	Етилпропіонат	39,21	23,4	1,3692	1,2765	-0,0927	24,1	32,6	159
62	Вінілацетат	34,38	16,0	1,2041	1,0128	-0,1913	16,4	14,3	70,4
63	Метилакрилат	29,20	21,1	1,3243	1,1183	-0,2060	22,1	20,3	92,7
64	Вода	43,98	29,4	1,4683*	1,2522	-0,2162	30,6	6,1	27,3

Отож для остаточних розрахунків одержали рівняння (4):

$$\lg V_R = -4{,}5285 + (14{,}0394 \pm 1{,}4251)\, f(n^2) + (2{,}3127 \pm 0{,}4763) f(\varepsilon) - (0{,}0142 \pm 0{,}0285)\cdot 10^{-3}\, B + (0{,}0132 \pm 0{,}0111)\, E_т + (0{,}0155 \pm 0{,}0063)\, \Delta H_{вип.} + (0{,}0050 \pm 0{,}0017)\, V_м$$

$$F = 101{,}67 \text{ (при } f1 = 4, f2 = 6) \qquad (4)$$

з $R = 0{,}9585$ та середньоквадратичною похибкою $s \pm 0{,}1483$.

Тільки низькі значення парних коефіцієнтів кореляції r між $\lg V_R$ та поодинокими параметрами рівняння (4) (максимальні для $\Delta H_{вип.}$ $r = 0{,}845$ та $f(n^2)$ $r = 0{,}523$) не дають змоги визначити значущість поодиноких членів рівняння. Одначе великі стандартні відхилення деяких коефіцієнтів регресії (наприклад, для B воно більше від самої величини коефіцієнта) свідчать про незначущість або низьку значущість деяких чинників. Тому згідно з рекомендаціями [8] проведено почергове вилучення з розгляду поодиноких членів рівняння (4) з кожноразовим обчисленням R рівнянь з меншою кількістю членів. Отже, виявлено незначущість члена f(B) – для п'ятипараметрового рівняння R становить 0,9583 та низьку значущість $E_т$ – для чотирипараметрового рівняння без f(B) та $f(E_т)$ $R = 0{,}9573$.

Подальше вилучення якого-небудь із чотирьох залишкових членів зводить до небажано низьких значень $R < 0{,}95$. Досить малозначущим виявляється вплив мольного об'єму $V_м$ – при його вилученні $R = 0{,}9486$. Вилучення інших членів приводить до виразів з $R \approx 0{,}90$.

Отже, одержано трипараметрове рівняння (5), яке адекватно пов'язує об'єм затримування сорбатів з їхньою здатністю до неспецифічної сольватації та ентальпією випаровування

$$\lg V_R = -3{,}0621 + (11{,}2885 \pm 1{,}1442) f(n^2) + (1{,}2786 \pm 0{,}2386)\, f(\varepsilon) + (0{,}0310 \pm 0{,}0018)\Delta H_{вип.}$$

$$F = 19{,}20 \text{ (при } f1 = 6, f2 = 7) \qquad (5)$$

$$R = 0{,}9486,\ s = \pm 0{,}1646.$$

У табл. подано значення $\lg V_R$, розраховані за рівнянням (5) та їхнє відхилення від експерименту $\Delta \lg V_R$. Як бачимо, ці відхилення переважно менші від стандартної похибки $s = \pm 0{,}1646$, і навіть в тих випадках, коли вони більші (гексан, ізопропанол, ізогексанол, хлоретанол, ізопропіловий етер, аліловий етер, амілацетат, метилакрилат), проте не перевищують $\pm 2s$. Очевидно, відхилення для вилучених з розрахунків діоксану, води та *трет*-бутанолу більші.

Як видно з рівняння (5), об'єм і час затримування визначають і зростають внаслідок неспецифічної взаємодії молекул сорбату з полімерною фазою передусім з затратою енергії на їхнє випаровування. Водночас незначущість у процесі десорбції фактора специфічної взаємодії зрозуміла – при досить високій температурі колонки 120 °C сила специфічних зв'язків, у тім числі і водневих, суттєво послаблюється.

Запропонований підхід узагальнення даних по V_R виявився ефективним і у випадку інших електронодонорних фаз, а саме карбоваксу 6000 при 120 °C (II), касторваксу (III) та Citroflex A-4 (IV) на целіті. Відповідні вихідні дані по V_R на цих фазах подано в табл., а одержані узагальнюючі шестипараметрові, а також спрощені рівняння подано нижче. Як і в попередньому випадку, для усіх 64 розчинників R має недостатньо високе значення 0,9406; одначе після вилучення з розрахунку даних для діоксану, *трет*-бутилу та вінілацетату одержано адекватне рівняння (6).

Фаза II (карбовакс 6000)

$$\lg V_R = -4{,}969 + (14{,}4039 \pm 1{,}4343)\, f(n^2) + (2{,}44534 \pm 0{,}4940)\, f(\varepsilon) - (0{,}0330 \pm 0{,}0290)B + (0{,}0226 \pm 0{,}0106)\, E_т + (0{,}0114 \pm 0{,}0063)\, \Delta H_{вип.} + (0{,}0063 \pm 0{,}0018)V_м \quad (6)$$

$$R = 0{,}9577;\ s = \pm 0{,}1491$$

Визначено незначущість члена з B (після його вилучення R = 0,9506) та низьку значущість члена з $\Delta H_{вип.}$

$$\lg V_R = -6{,}10164 + (16{,}5297 \pm 1{,}0279)\, f(n^2) + (2{,}1666 \pm 0{,}4225)\, f(\varepsilon) + (0{,}0409 \pm 0{,}0050)\, E_т + (0{,}0091 \pm 0{,}0006)V_м \quad (7)$$

$$F = 21{,}47 \text{ (при f1–59, f2–55)};\quad R = 0{,}9477;\ s = \pm 0{,}1595.$$

Фаза III (касторвакс) для всіх 64 речовин

$$\lg V_R = -2{,}9276 + (10{,}7163 \pm 1{,}2410)\, f(n^2) + (1{,}2863 \pm 0{,}3867) f(\varepsilon) + (0{,}1487 \pm 0{,}02430)\cdot 10^{-3} B - (0{,}0073 \pm 0{,}0091)E_T + (0{,}0238 \pm 0{,}0052)\, \Delta H_{вип.} + (0{,}0064 \pm 0{,}0014)V_м \quad (8)$$

$$R = 0{,}9752;\ s = \pm 0{,}1352.$$

Максимальне значення r з $\Delta H_{вип.} = 0{,}8381$.

$$\lg V_R = -2{,}3325 + (9{,}1024 \pm 0{,}9469)\, f(n^2) + (0{,}0269 \pm 0{,}0020)\, \Delta H_{вип.} + (0{,}0052 \pm 0{,}0005)\, V_м \quad (9)$$

$$F = 25{,}89 \text{ (при f1–63, f2–10)};\quad R = 0{,}9679;\ s = \pm 15{,}36.$$

Фаза IV (Citroflex A-4)

Для 58 точок R = 0,9295, з розрахунку треба вилучити дані для метилетилкетону, діоксану та *трет*-бутанолу. Для 55 точок, які залишилися, одержано рівняння

$$\lg V_R = -3{,}3116 + (12{,}3603 \pm 1{,}5527) f(n^2) + (2{,}4463 \pm 0{,}4918) f(\varepsilon) - (0{,}2753 \pm 0{,}3299)10^{-3} B - (0{,}0026 \pm 0{,}0117)E_T + (0{,}0204 \pm 0{,}0072)\Delta H_{вип.} + (0{,}0084 \pm 0{,}0020)\, V_м \quad (10)$$

$$F = 22{,}40 \text{ (при f1–54, f2–48)};\quad R = 0{,}9555;\ s = \pm 0{,}1533.$$

Максимальне значення r з $\Delta H_{вип.}$ становить 0,7355.

$$\lg V_R = -3{,}4408 + (12{,}7784 \pm 1{,}013630)\, f(n^2) + (2{,}1940 \pm 0{,}03916) f(\varepsilon) + (0{,}0193 \pm 0{,}0033)\Delta H_{вип.} + (0{,}0084 \pm 0{,}0009)V_м \quad (11)$$

$$F = 21{,}81 \text{ (при f1–54, f2–50)};\quad R = 0{,}9548;\ s = \pm 0{,}1543.$$

Подальше вилучення члена з f(ε) знижує R до 0,9276.

Отже, проведені обчислення засвідчують, що об'єми затримування сорбатів на стаціонарних фазах, які мають етерну групу, визначають найперше їхніми ентальпіями випаровування. Загалом величини V_R збільшуються зі збільшенням значень $\Delta H_{вип.}$, чіткої залежності між тими величинами немає, про що свідчать досить низькі значення парних коефіцієнтів кореляції між ними, порядку 0,8. Якщо відкинути найбільш неузгоджені дані для деяких спиртів, а саме ізобутанолу і 2-хлоретанолу, то між $\lg V_R$ та $\Delta H_{вип.}$ для всіх інших речовин спостерігається лінійна залежність (див. рис.). Для адекватного кількісного узагальнення даних за V_R треба

ще враховувати за допомогою багатопараметрових рівнянь вплив неспецифічних взаємодій, особливо тих, які зумовлені поляризованістю та їхнім мольним об'ємом. Усі ці чинники збільшують V_R. Водночас здатність сорбатів до специфічних взаємодій практично не впливає на величини V_R.

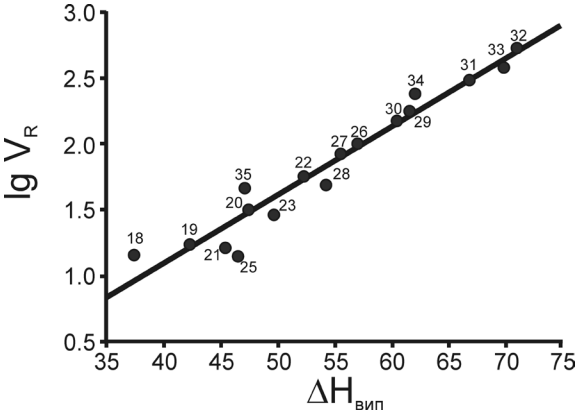

Рис. Залежність логарифмів експериментальних значень об'ємів затримування рідин (lgV_R) на фазі карбовакс 20 М від їхніх ентальпій випаровування.

ВИСНОВКИ

1. Дані об'ємів затримування для 64 органічних речовин різної природи в процесі хроматографії на поліетерних фазах типу карбоваксу можуть бути кількісно пов'язані з їхніми фізико-хімічними характеристиками та описані за допомогою багатопараметрових рівнянь.
2. Чинником, який є визначальним для часу утримування речовин, ентальпія їхнього випаровування, проте треба враховувати вплив неспецифічних взаємодій у системі сорбат–сорбент. Водночас вплив специфічних взаємодій незначний внаслідок досить високої температури хроматографічної колонки.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Король А. Н.* Неподвижные фазы в гажидкостной хроматографии. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
2. *Abraham M. H., Chadha H. S., Lee A. J.* Hydrogen Bonding XXXV. Relationship between high-performance liquid chromatography capacity factors and water-octanol partition coefficients // J. Chromatography. – 1994. – Vol. A 685. – P. 203–211.
3. *Park J. H., Carr P. W., Abraham M. H. et al.* Some observations regarding different retention properties of HPLC stationary phases // Chromatographia. – 1988. – Vol. 25, N 5. – P. 373 – 381.
4. *Makitra R. G., Turovsky A. A., Zaikov G. E.* Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. – Utrecht-Boston. VSP, 2004. – 320 p.

5. *Kamlet M. J., Doherty R. M., Abraham M. H. et al.* An analysis of factors that influence adsorption of organic compounds on activated compounds // Carbon. – 1985. – Vol. 21, N 5. – P. 5495–5498.
6. *Abboud J. L. M., Notario R.* Critical compilation of scales of solvent parameters. I. pure, non-hydrogen bond donor solvents // J. Pure Appl. Chem. – 1999. – Vol. 71, N 4. – P. 645–718.
7. *Макитра Р. Г., Пириг Я. Н., Кивелюк Р. Б.* Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ // Деп. ВИНИТИ № 628 – В 86. – С. 35.
8. Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis // Quant. Struct. Act. Relat. – 1985. – Vol. 4, N 1. – P. 29.

SUMMARY

Roman MAKITRA[1], Volodymyr ROHOVYK[2], Galyna MIDYANA[1], Olena PALCHIKOVA[3]

THE DEPENDENCE BETWEEN CHROMATOGRAPHIC RETENTION VOLUMES OF SUBSTANCES AND THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

[1]L.M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
National Academy of Science of Ukraine
3[a] Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine

[2]Danylo Halytsky Lviv National Medical University
69 Pekarska Str., 79010 Lviv, Ukraine
e-mail: rohovyk@ukr.net

[3]Institute of geology and geochemistry of combustible minerals
National Academy of Sciences of Ukraine
3[a] Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine

The data concerning to the retention volumes for more than 60 different substances on chromatographic columns with stationary phase like carbowax have been considered using the expanded Koppel-Palm equation. These data can be sufficiently summarized by linear multi-parametric equations which take into account polarity, polarizability and evaporation enthalpy of the substances. The latest one is determinative parameter. At the same time the influence of substance ability to acid-base interaction is negligible.

Keywords: Koppel-Palm equation, multi-parametric equation, retention volume, chromatographic separation.

РЕЗЮМЕ

Роман МАКИТРА[1], Владимир РОГОВИК[2], Галина МИДЯНА[1], Елена ПАЛЬЧИКОВА[3]

ЗАВИСИМОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ОБЪЕМОВ УДЕРЖИВАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

[1]Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненка НАН Украины,
ул. Научная, 3[а], 79053 Львов, Украина

[2]Львовский национальный медицинский университет имени Данила Галицкого,
ул. Пекарская, 69, 79010 Львов, Украина
e-mail: rohovyk@ukr.net

[3]Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины,
ул. Научная, 3[а], 79053 Львов, Украина

С помощью расширенного уравнения типа Коппеля-Пальма рассмотрено данные по объемам удерживания больше 60 веществ различной природы на хроматографических колонках с стационарными фазами типа карбовакса. Установлено, что эти данные могут быть адекватно обобщены линейными многопараметровыми уравнениями, которые учитывают полярность, поляризуемость и энтальпию испарения веществ, причем этот последний фактор – определяющий. В то же время параметры способности веществ к кислотно-основным взаимодействиям – незначительны.

Ключевые слова: уравнения Коппеля-Пальма, многопараметровыми уравнениями, объем удерживания, хроматогафическое разделение.

Надійшла 16.10.2012.
Після допрацювання 29.11.2012.
Прийнята до друку 20.02.2013.