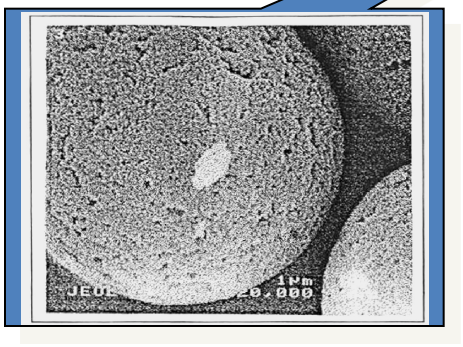
Разделение веществ в хроматографии

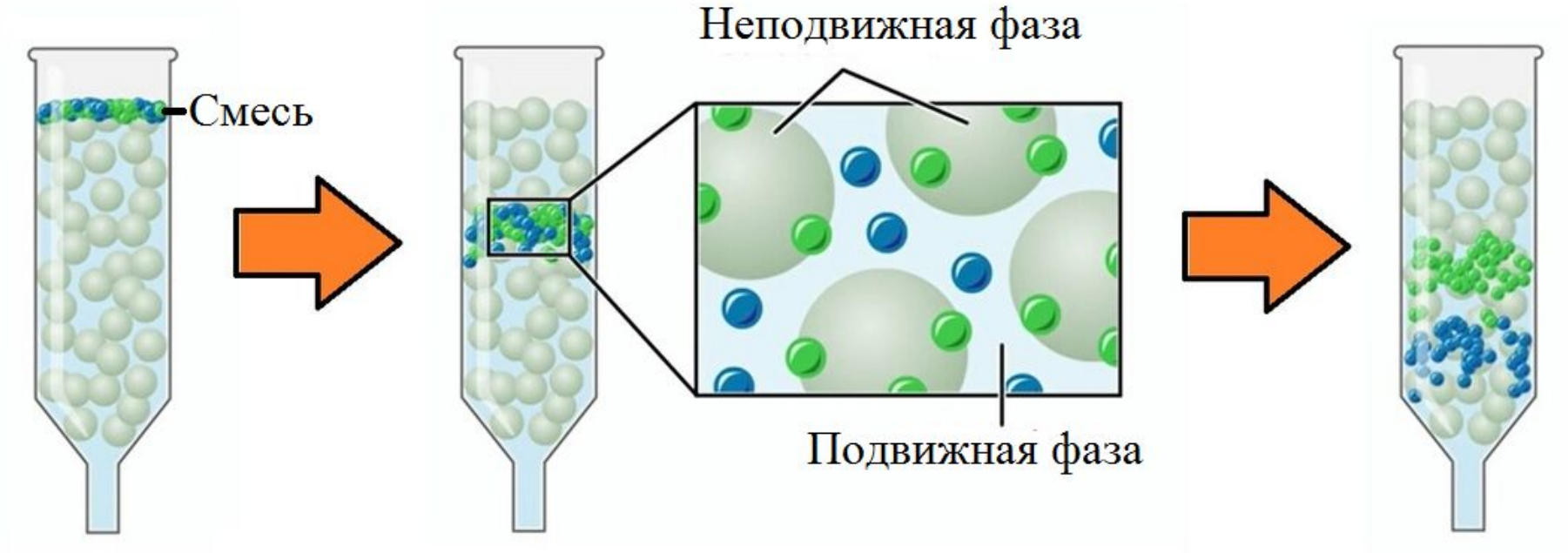
Процесс разделения



Сорбент

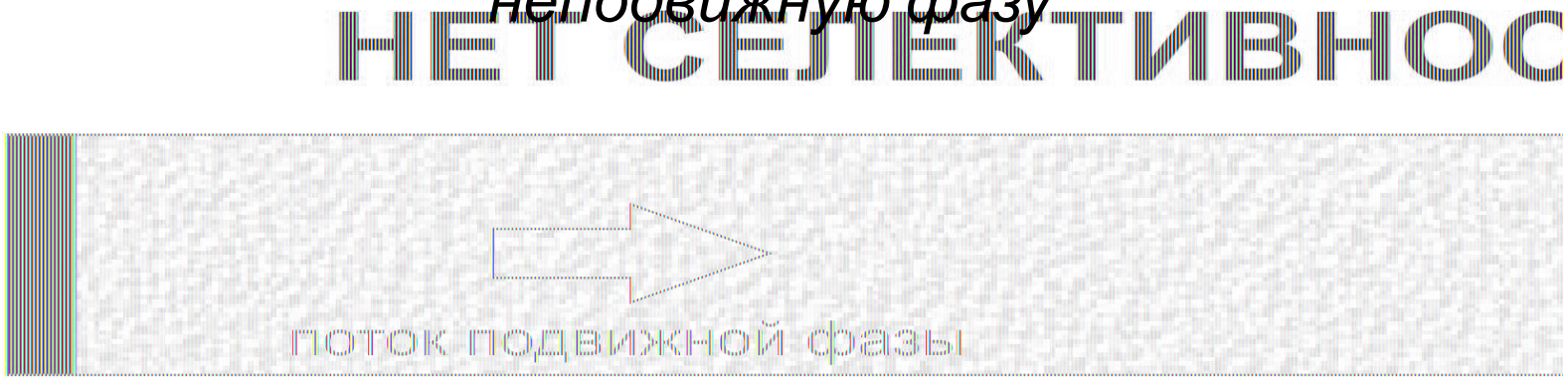
В хроматографии в процессе движения смеси разделяемых веществ в потоке подвижной фазы происходит разделение компонентов на концентрационные зоны

Разделение концентрационных зон

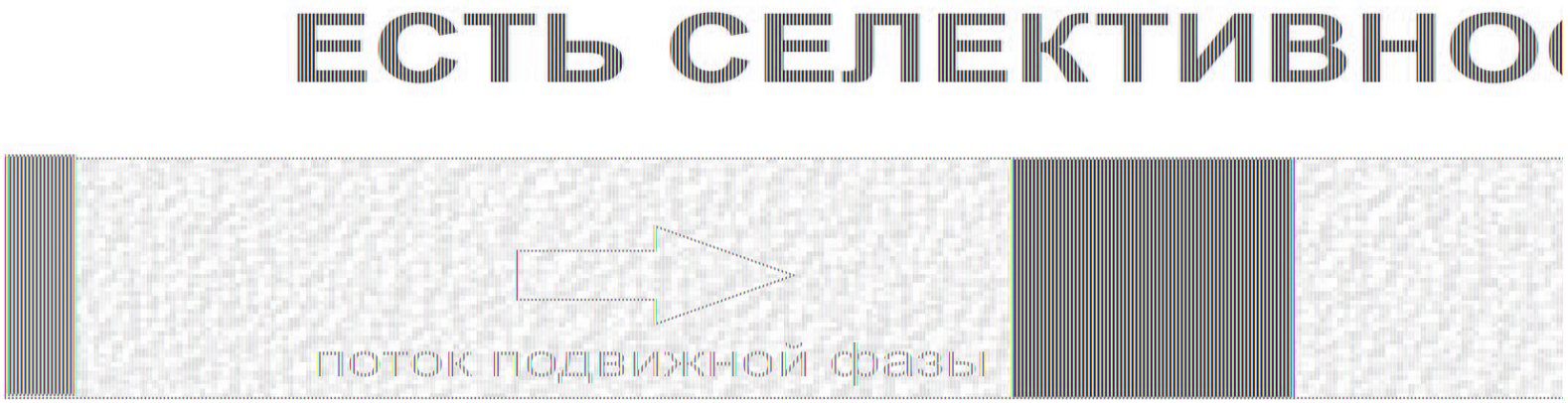


Селективность

показывает, как сильно молекулы разных веществ отделяются друг от друга в процессе движения сквозь неподвижную фазу



чем больше селективность, тем дальше друг от друга концентрационные зоны, и, следовательно, пики



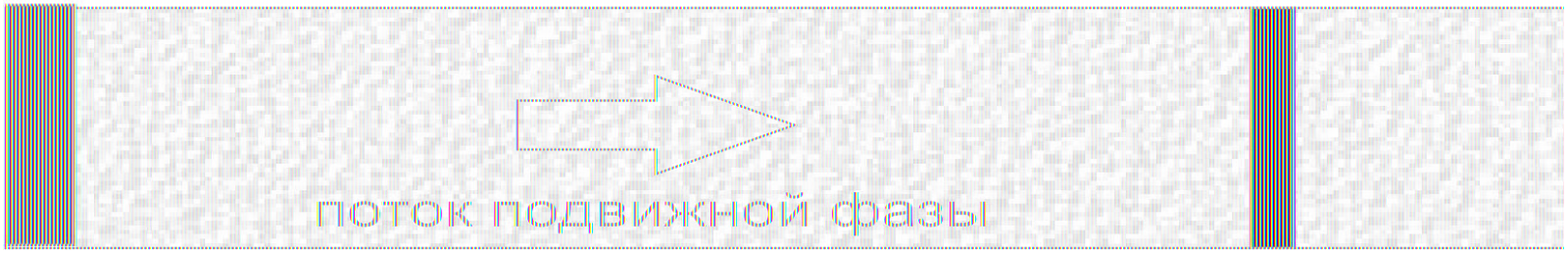
Эффективность

показывает как сильно молекулы каждого вещества концентрируются вместе

НЕТ ЭФФЕКТИВНОС

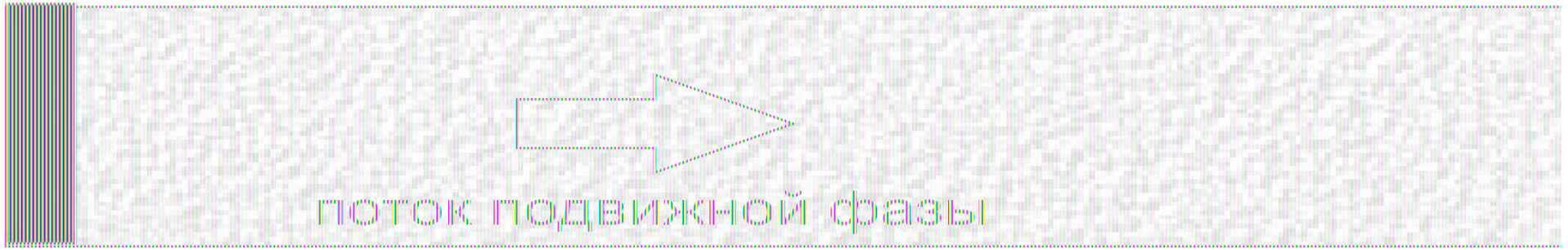
чем выше эффективность, тем уже концентрационные зоны, тем уже пики

ЕСТЬ ЭФФЕКТИВНО

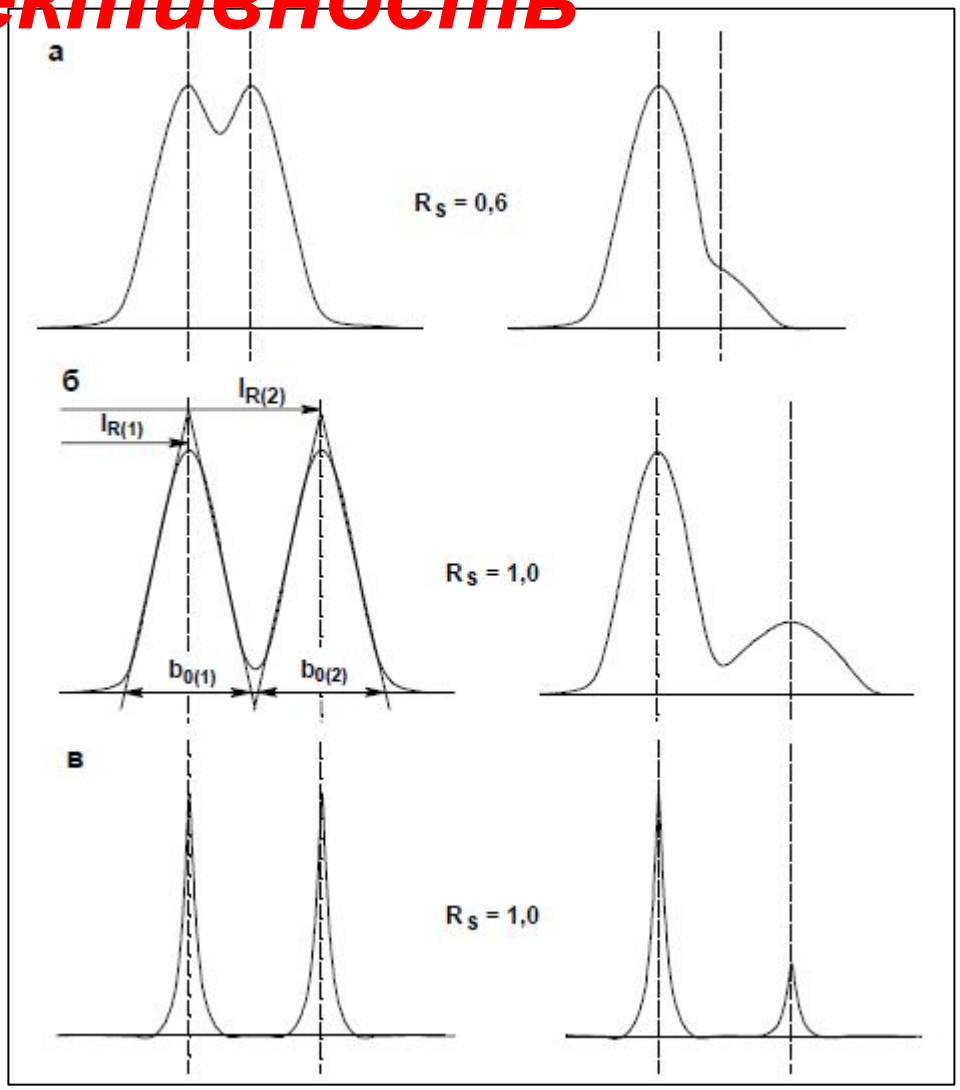


Высокая селективно
Низкая эффективно

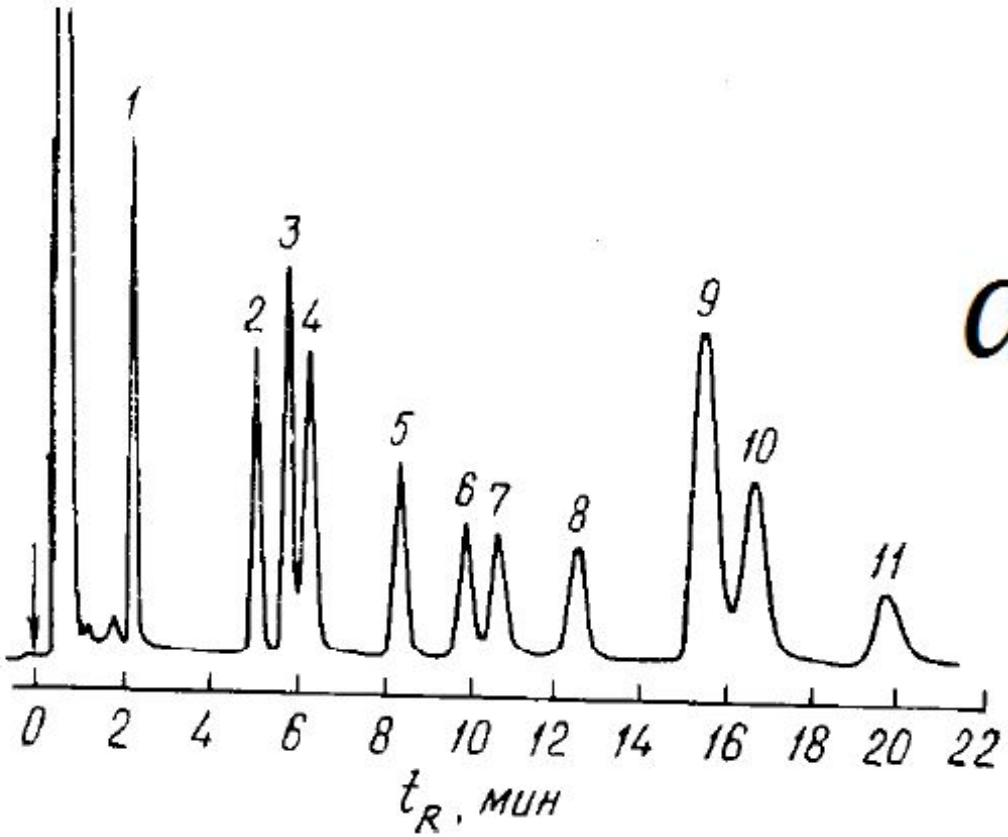
Низкая селективно
Высокая эффективн



Селективность и эффективность



Коэффициент селективности α



$$\alpha = \frac{t_R''(1)}{t_R''(2)}$$

Рис. 8. Разделение фенолов методом газо-жидкостной хроматографии: 1-фенол, 2–*о*-крезол, 3– *м*-крезол, 4-*п*-крезол, 5-*о*-этилфенол, 6-*м*-этил фенол, 7-*п*-этилфенол, 8-2,6-диэтилфенол, 9-2,4+2,6-диметилфенол, 10-2,3+3,5-диметилфенол, 11-3,4-диметилфенол

Неподвижная фаза: карбопак G+0,1% SP-1000; температура колонки 225^{0}C

Виды селективности

- Селективность к неполярной метиленовой группе (-CH_2-) в гомологическом ряду, т. е. различие в **удерживании двух соседних гомологов**;

- Селективность к полярным функциональным группам при разделении соединений, отличающихся природой функциональной группы; обычно оценивается относительно н-алкана **с близкой температурой кипения**

- Селективность к изомерам, разделение соединений, имеющих одинаковый состав, но различающихся пространственным строением молекулы; в этом случае оценивают величину *α* **между изомерами**, например, мета- и пара-ксилолами

Селективность по отношению к метиленовой группе

$$\frac{V_{R,2}}{V_{R,1}} = V_{OTH} = \frac{P_{S,1}\gamma_1}{P_{S,2}\gamma_2}$$

наблюдается в хроматографии всегда

$$t_R'' \propto P_s \propto t_{\text{кипения}}$$

Различие веществ в температурах кипения на любых неподвижных фазах
и для любых соединений – ВСЕГДА приводит к различию времён удерживания

Селективность по отношению к функциональной группе

Применяется при совпадении двух факторов:

1. Температуры кипения двух разделяемых веществ близки
2. Г[illegible]зличаются наличием функциональной

$$\alpha = \frac{t_R''^{(п)}}{t_R''^{(а)}}$$

п – вещество с полярной функциональной группой
а – алкан с близкой температурой кипения

Селективность достигается использованием **более полярной** неподвижной фазы

ПОЛЯРНОСТЬ
неподвижных жидких фаз

Уравнение Роршнайдера

$$P_x = 100\frac{I_x - I_0}{I_{100} - I_0}$$

Стандартные фазы

0

сквалан

100

β,β'-оксидипропионитрил

Эталонные соединения метода Рорщнайдера

- ✔ Бензол
- ✔ этанол
- ✔ метилэтилкетон
- ✔ нитрометан
- ✔ пиридин

Эталонные соединения метода Мак-Рейнолдса

- ✔Бензол
- ✔ бутанол-1
- ✔ пентанол-2
- ✔ нитропропан
- ✔ пиридин

Таблица 2. Факторы полярности неподвижных фаз по Мак-Рейнольдсу [56]

Неподвижная фаза	X	Y	Z	U	S
Сквалан	0	0	0	0	0
Гексатриаконтан	9	5	2	6	11
ДС 330 (метилсиликоновое масло)	13	51	42	61	36
SE-30 (метилсиликоновый эластомер)	15	53	44	64	41
ДС-200 (метилсиликоновое масло)	16	57	45	66	43
ПМС-100 (метилсиликоновое масло)	17	54	45	67	42
OV-101 (метилсиликоновое масло)	17	57	45	67	43
ДС 510 [фенил(5%)метилсилоксановое масло]	25	65	60	89	57
Апиезон M	31	22	15	30	40
Апиезон L	32	22	15	32	42
Апиезон J	38	36	27	49	57
Апиезон N	38	40	28	52	58
Апиезон T	41	—	30	55	82
Дексил 300 GC (поликарборанметилсилоксановый эластомер)	47	80	103	148	96
Дексил 400 GC (поликарборанметилфенилсилоксановое масло)	57	95	118	175	126
Апиезон H	59	86	81	151	129
Стеарат цинка	61	231	59	98	544
Динонилсебацинат	66	166	107	178	118
Диизодециладипинат	71	171	113	185	128
Три(этилгексил)фосфат	71	288	—	215	132
Диоктилсебацинат	72	168	108	180	123
ДС 550 [фенил(25%)метилсилоксановое масло]	74	116	117	178	135
Дитридецилфталат	75	156	122	195	140
Диизооктиладипинат	76	181	121	197	134
Октилдециладипинат	79	179	119	193	134
Динонилфталат	83	183	147	231	159
Диизодецилфталат	84	173	137	218	155
Диоктилфталат	92	186	150	236	167
Диизооктилфталат	94	193	154	243	174
Бутилоктилфталат	97	194	157	246	174
Додецилбензолсульфонат (Сипонат DS 10)	99	569	320	344	388
OV-11[фенил(35%)метилсилоксановое масло]	102	142	145	219	178
ДС 710[фенил(50%)метилсилоксановое масло]	107	149	153	228	190
Юкон LB-550-x (полиоксипропиленгликоля простой моноэфир)	118	271	158	243	206
OV-17[фенил(50%)метилсилоксановое масло]	119	158	162	243	202
Полипропиленгликоль 2000	128	294	173	264	226
Полипропиленгликоль 1000	131	314	185	277	243
Ацетилтрибутилцитрат	135	268	202	314	233
Диэтилгексилфталат	135	254	213	320	235
Трибутилцитрат	135	286	213	324	262
Дидецилфталат	136	255	213	320	235
Дибутоксиэтиладипинат	137	278	198	300	235
Трибутоксиэтилфосфат	141	373	209	341	274

Продолжение табл. 2

Неподвижная фаза	X	Y	Z	U	S
FS-1265 (QF-1) [трифторпропил(50%)метилсилоксановое масло]	144	233	355	463	305
Дициклогексилфталат	146	257	206	316	245
OV-210 [трифторпропил(50%)метилсилоксановое масло]	146	238	358	468	310
Диэтоксиэтилсебацинат	151	306	211	320	274
Дибутоксиэтилфталат	151	282	227	338	267
Неопентилгликольсебацинат	172	327	225	344	326
Трикрезилфосфат	176	321	250	374	299
Полипропиленгликольсебацинат	196	345	251	381	328
XE-60 [цианэтил(25%)метилсиликоновый эластомер]	204	381	340	493	367
Диэтоксиэтилфталат	214	375	305	446	364
OV-225 [цианопропил(25%)фенил(25%)метилсилоксановое масло]	228	369	338	492	386
Неопентилгликольадипинат	234	425	312	462	438
Неопентилгликольсукцинат	272	469	366	539	474
Этиленгликольтетрахлорфталат	307	345	318	428	466
XF-1150 [цианэтил(50%)метилсиликоновое масло]	308	520	470	669	528
Полиэтиленгликоль 4000	317	545	378	578	521
Полиэтиленгликоль 20M	322	536	368	572	510
Полиэтиленгликоль 6000	322	540	369	577	512
Этиленгликольизофталат	326	508	425	607	561
Полиэтиленгликоль 1000	347	607	418	626	589
Полиэтиленгликоль 600	350	631	428	632	605
Полиэтиленгликоль 1500	347	607	418	626	589
Полипропиленгликольадипинат (реоплекс 400)	364	619	449	647	671
Бутандиолсукцинат	370	571	448	657	611
Полиэтиленгликоль 1540	371	639	453	666	641
Диглицерин	371	826	560	676	854
Полиэтиленгликольадипинат	372	576	453	655	617
Полидиэтиленгликольадипинат	378	603	460	665	658
Полиэтиленгликольфталат	453	697	602	816	872
Тетракис-(гидроксиэтил)-этилендиамин (THEED)	463	942	626	801	893
Диэтиленгликольсукцинат	496	746	590	837	835
Тетрацианэтилпентаэритрит	526	782	677	920	837
Этиленгликольсукцинат	537	787	643	903	889
1,2,3,4,5,6-Гексакис-(β-цианэтокси)-циклогексан	567	825	713	978	901
1,2,3-Трис-(β-цианэтокси)-пропан	593	857	752	1028	915
1,2,3,4-Тетракис-(β-цианэтокси)-бутан	617	860	773	1048	
Цианэтилсахароза	647	919	797	1043	976

Метод линейного разложения параметров удерживания (сольватационный метод Абрахама)

$$SP = c + eE + sS + aA + bB + vV$$

где SP – любой, связанный со свободной энергией параметр;
E, S, A, B и V – молекулярные дескрипторы сорбата. Параметр E характеризует
дисперсионные взаимодействия, S – ориентационные и индукционные,
A – протонодонорные и B – протоноакцепторные. Коэффициент V описывает
термодинамически невыгодный процесс образования полости в неподвижной
жидкой фазе, и будет равен 0 а случае газоадсорбционной хроматографии.
Коэффициенты e, s, a, b и v характеризуют соответствующие свойства

Примеры коэффициентов Абрахама

Table 11
LSER coefficients as a function of temperature on a polydimethylsiloxane phase

Temperature (°C)	LSER coefficients								
	c	*e*	*s*	*a*	*b*	*l*	*n*[a]	*r*[b]	SE[c]
45	−1.88	−0.10	0.40	0.37	0.00	0.77	52	0.999	0.038
80	−1.96	−0.015	0.32	0.22	0.00	0.63	53	0.999	0.029
115	−2.01	0.026	0.28	0.058	0.00	0.51	53	0.998	0.044
150	−2.12	0.070	0.22	0.00	0.00	0.44	53	0.996	0.057

[a] Number of solutes.
[b] Correlation coefficient.
[c] Overall standard deviation.

Table 13
Comparison of capillary GC columns[a]

Stationary phase		*e*	*s*	*a*	*b*	*l*	*n*[b]	*r*[c]	SE[d]
DB-1	Methylsilicone	0.13	0.00	0.00	0.00	0.49	53	0.994	0.07
DB-5	5% Phenyl methylsilicone	0.00	0.33	0.00	0.00	0.52	53	0.995	0.07
DB-1301	6% Cyanopropyl-phenyl methylsilicone	0.00	0.52	0.47	0.00	0.53	52	0.990	0.10
DB-1701	14% Cyanopropyl-phenyl methylsilicone	0.00	0.75	0.66	0.00	0.51	53	0.990	0.10
DB-17	50% Phenyl methylsilicone	0.11	0.81	0.00	0.00	0.51	53	0.986	0.12
DB-210	50% Trifluoropropyl methylsilicone	−0.21	1.36	−0.20	0.00	0.42	53	0.978	0.13
DB-225	50% Cyanopropyl-phenyl methylsilicone	0.00	1.48	0.93	0.00	0.46	53	0.980	0.15
DB-Wax	Polyethylene glycol	0.00	1.69	1.94	0.00	0.45	53	0.968	0.22

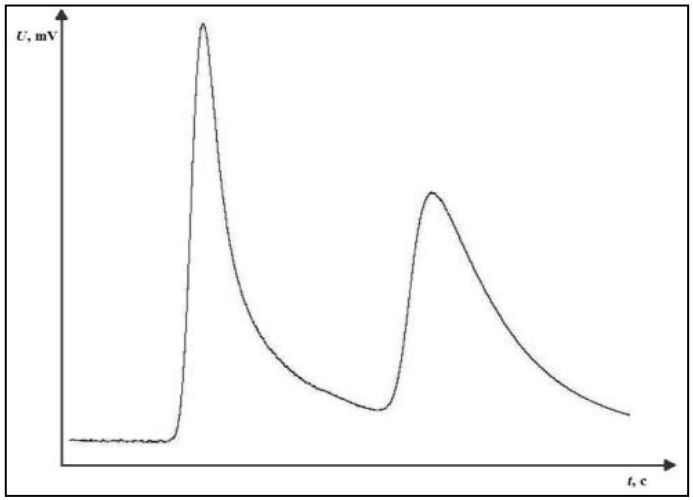
[a] All at 115 °C.
[b] Number of solutes.
[c] Correlation coefficient.
[d] Standard error of the fit.

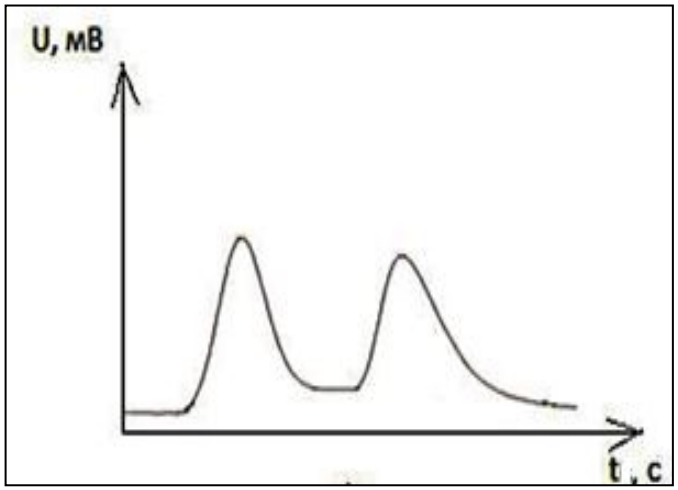
169 (27 из 52)

Структурная селективность

Применяется при следующих условиях:

1. Температуры кипения разделяемых соединений близки
2. Разделяемые вещества имеют одинаковые функциональны группы.





Данный вид селективности достигается только с использованием специализированных стереоселективных неподвижных фаз

Факторы, влияющие на селективность

1. Температура. Чем выше температура, тем ниже селективность.

2. Количество вводимой пробы. Чем больше – тем ниже селективность.

3. **Природа неподвижной фазы – главный фактор.**

4. Масса и площадь поверхности неподвижной фазы. Чем больше – тем
выше селективность.

5. В жидкостной хроматографии (любой) – природа элюента (подвижной
фазы) и pH элюента.