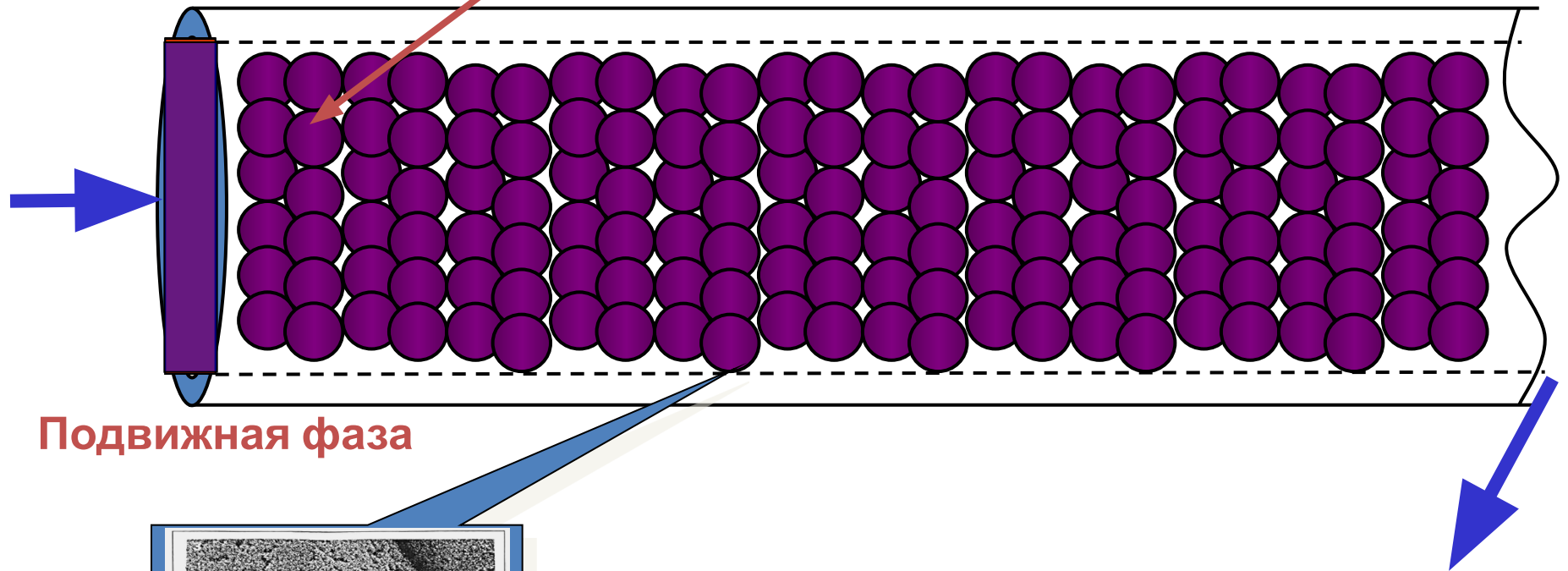


# *Разделение веществ в хроматографии*

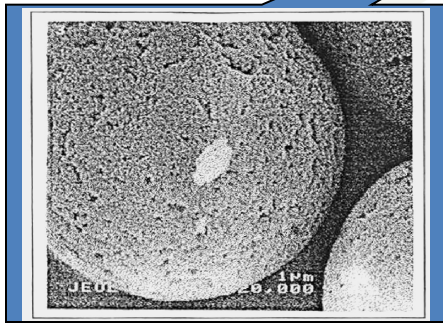


# Процесс разделения

Неподвижная фаза



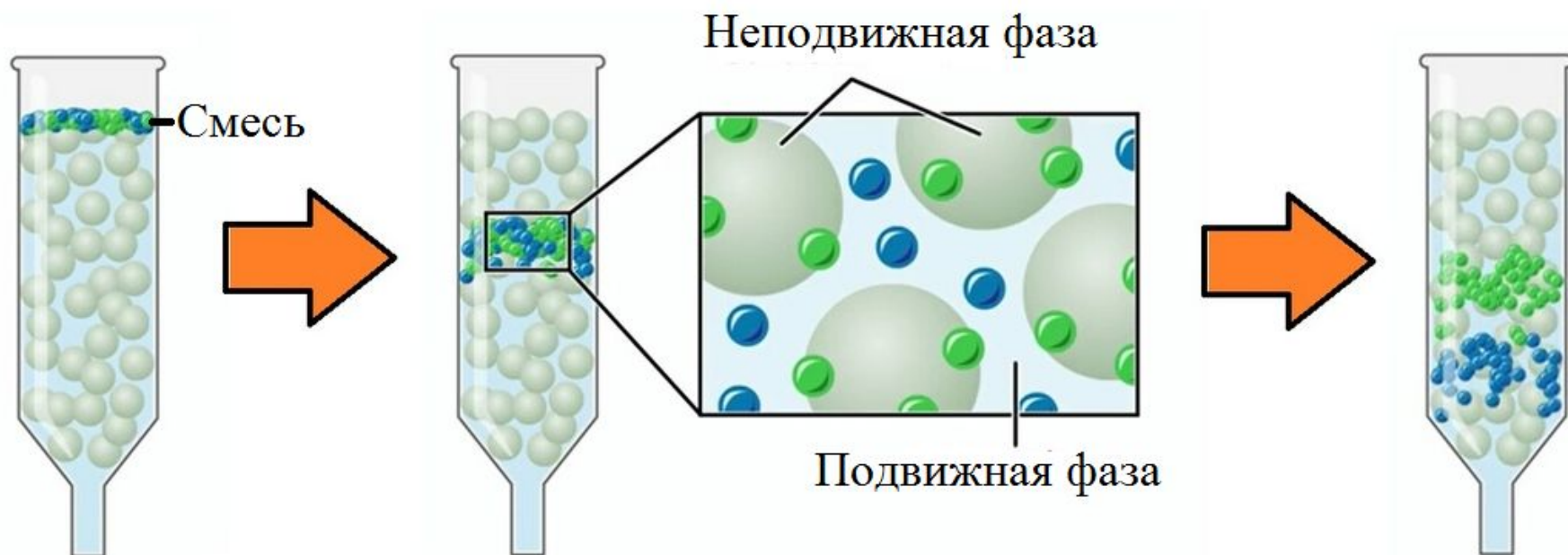
Подвижная фаза



Сорбент

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

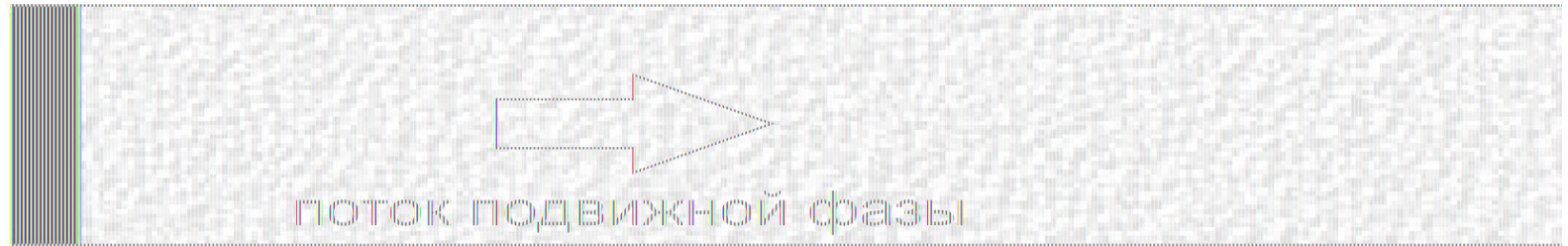
# Разделение концентрационных зон



# Селективность

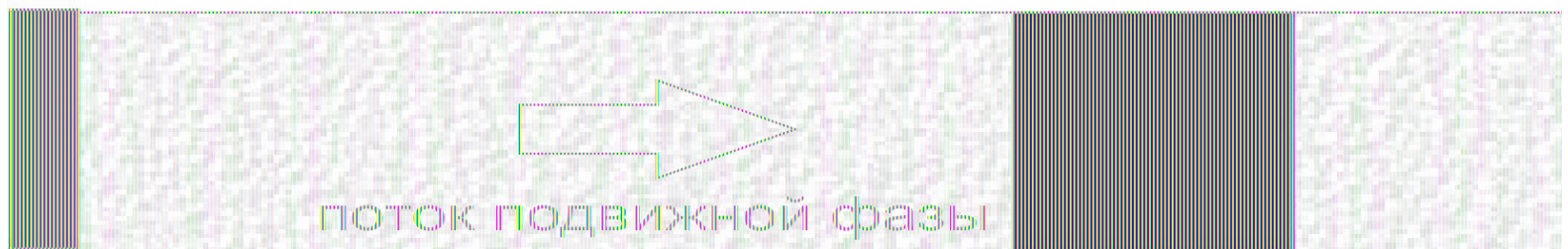
*показывает, как сильно молекулы разных веществ  
отделяются друг от друга в процессе движения сквозь  
неподвижную фазу*

НЕТ СЕЛЕКТИВНОСТИ



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

ЕСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТЬ



# Эффективность

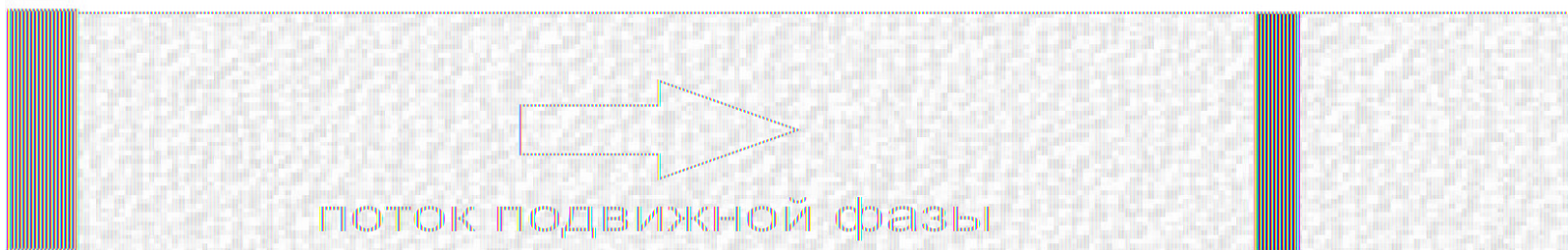
*показывает как сильно молекулы каждого вещества  
концентрируются вместе*

**НЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ**



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

**ЕСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТЬ**




**Высокая селективность**  
**Низкая эффективность**



ПОТОК подвижной фазы

The diagram shows a horizontal rectangular column. On the left side, there is a narrow vertical band of dense vertical lines, representing a narrow band of mobile phase flow. A large, hollow arrow points from this band towards the right. The rest of the column is empty.

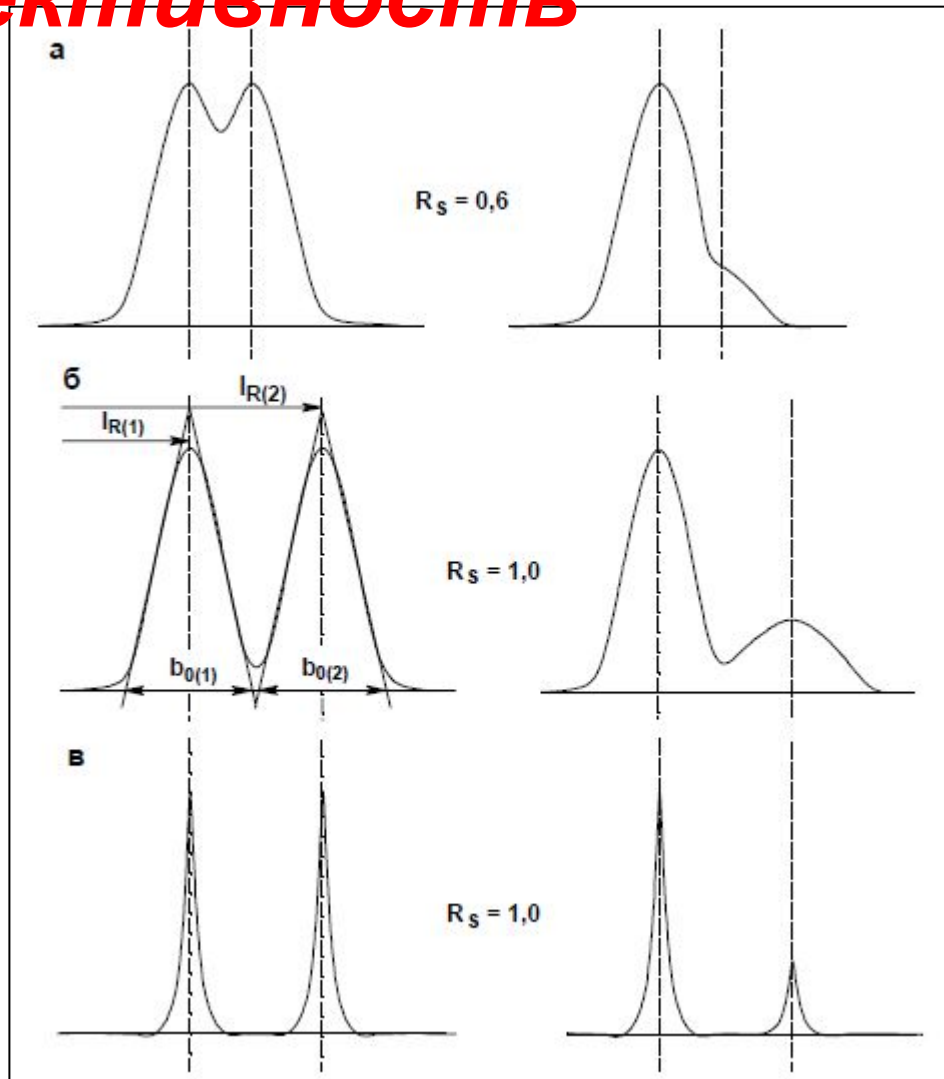
**Низкая селективность**  
**Высокая эффективность**



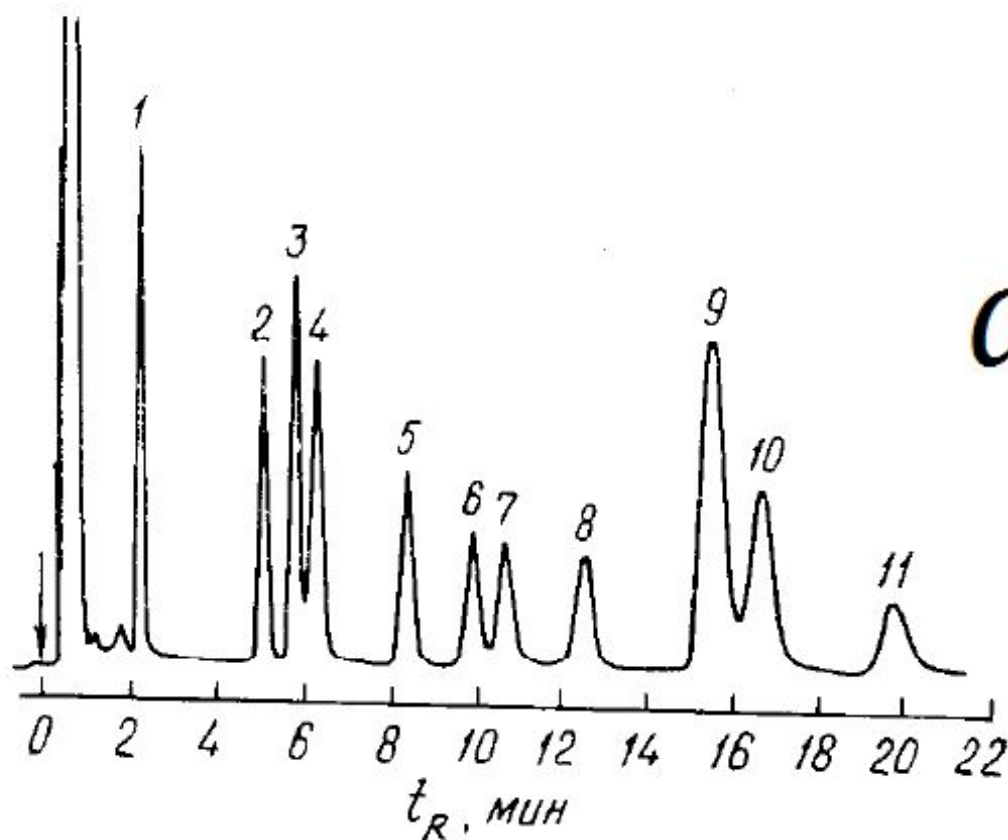
ПОТОК подвижной фазы

The diagram shows a horizontal rectangular column. On the left side, there is a wide vertical band of dense vertical lines, representing a wide band of mobile phase flow. A large, hollow arrow points from this band towards the right. The rest of the column is empty.

# Селективность и эффективность



# Коэффициент селективности $\alpha$



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

Рис. 8. Разделение фенолов методом газо-жидкостной хроматографии: 1-фенол, 2-*o*-крезол, 3-*m*-крезол, 4-*n*-крезол, 5-*o*-этилфенол, 6-*m*-этил фенол, 7-*n*-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<sup>0</sup>C



# Виды

## селективности

- ✓ Селективность к неполярной метиленовой группе ( $-\text{CH}_2-$ ) 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  $\alpha$  **между изомерами**, например, мета- и пара-ксилолами

# *Селективность по отношению к метиленовой группе*

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

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.  $\alpha$  различаются наличием функциональной

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

п – вещество с полярной функциональной группой

а – алкан с близкой температурой кипения

Селективность достигается  
использованием  
более полярной неподвижной фазы

# ПОЛЯРНОСТЬ

## НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ

Уравнение  
Роршайдера

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



*Эталонные  
соединения  
метода  
Роршайдера*

✓ 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   |
| Гексаэтриаконтан   | 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 М  | 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 |
| Дионоилсебацнат  | 66  | 166 | 107 | 178 | 118 |
| Дизодециладипнат   | 71  | 171 | 113 | 185 | 128 |
| Три (этилгексил) фосфат                                  | 71  | 288 | —   | 215 | 132 |
| Диоктилсебацнат  | 72  | 168 | 108 | 180 | 123 |
| ДС 550 [фенил (25%) метилсилоксановое масло]             | 74  | 116 | 117 | 178 | 135 |
| Дитридецилфталат   | 75  | 156 | 122 | 195 | 140 |
| Дизооктиладипнат   | 76  | 181 | 121 | 197 | 134 |
| Октилдециладипнат  | 79  | 179 | 119 | 193 | 134 |
| Дионоилфталат  | 83  | 183 | 147 | 231 | 159 |
| Дизодецилфталат  | 84  | 173 | 137 | 218 | 155 |
| Диоктилфталат  | 92  | 186 | 150 | 236 | 167 |
| Дизооктилфталат  | 94  | 193 | 154 | 243 | 174 |
| Бутилоктилфталат   | 97  | 194 | 157 | 246 | 174 |
| Додецилбензолсульфонат (Сяпонат 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 |
| Дибутоксиэтиладипнат                                     | 137 | 278 | 198 | 300 | 235 |
| Трибутоксипропиленгликоль                                | 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 |
| Дизооксипропиленгликольсебацнат                               | 151 | 306 | 211 | 320  | 274 |
| Дибутоксиэтилфталат   | 151 | 282 | 227 | 338  | 267 |
| Неопентилглицольсебацнат                                      | 172 | 327 | 225 | 344  | 326 |
| Трикрезилфосфат   | 176 | 321 | 250 | 374  | 299 |
| Полипропиленгликольсебацнат                                   | 196 | 345 | 251 | 381  | 328 |
| XE-60 [цианэтил (25%) метилсиликоновый эластомер]             | 204 | 381 | 340 | 493  | 367 |
| Дизооксипропиленгликольсебацнат                               | 214 | 375 | 305 | 446  | 364 |
| OV-225 [цианпропил (25%) фенил (25%) метилсилоксановое масло] | 228 | 369 | 338 | 492  | 386 |
| Неопентилглицольадипинат                                      | 234 | 425 | 312 | 462  | 438 |
| Неопентилглицольсукцинат                                      | 272 | 469 | 366 | 539  | 474 |
| Этиленгликольтетрахлорфталат                                  | 307 | 345 | 318 | 428  | 406 |
| 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 |
| Бутилоксисукцинат   | 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 |
| Тетрацианэтилгентаэритрит                                     | 526 | 782 | 677 | 920  | 837 |
| Этиленгликольсукцинат   | 537 | 787 | 643 | 903  | 889 |
| 1,2,3,4,5,6-Гексакис-(β-цианэтокс)-циклогексан                | 567 | 825 | 713 | 978  | 901 |
| 1,2,3-Трис-(β-цианэтокс)-пропан                               | 583 | 857 | 752 | 1028 | 915 |
| 1,2,3,4-Тетракис-(β-цианэтокс)-бутан                          | 617 | 860 | 773 | 1048 | 976 |
| 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 газoadсорбционной 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 |          |          |          |          |          |                       |                       |                 |
|------------------|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------|
|                  | <i>c</i>          | <i>e</i> | <i>s</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>l</i> | <i>n</i> <sup>a</sup> | <i>r</i> <sup>b</sup> | SE <sup>c</sup> |
| 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           |

<sup>a</sup> Number of solutes.

<sup>b</sup> Correlation coefficient.

<sup>c</sup> Overall standard deviation.

Table 13  
Comparison of capillary GC columns<sup>a</sup>

| Stationary phase                              | <i>e</i> | <i>s</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>l</i> | <i>n</i> <sup>b</sup> | <i>r</i> <sup>c</sup> | SE <sup>d</sup> |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------|
| 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            |

<sup>a</sup> All at 115 °C.

<sup>b</sup> Number of solutes.

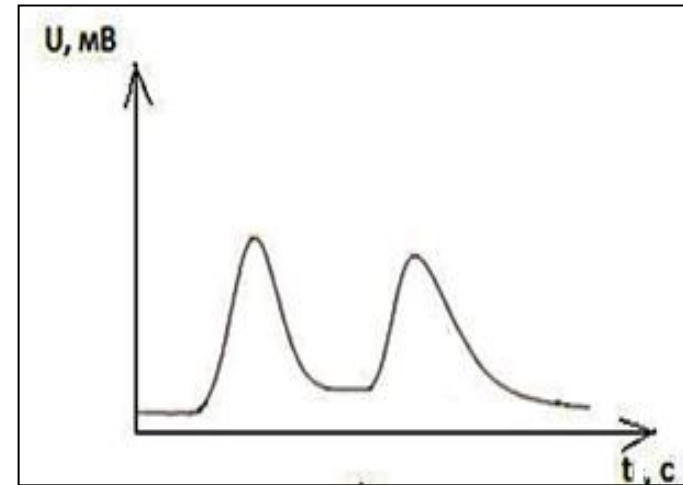
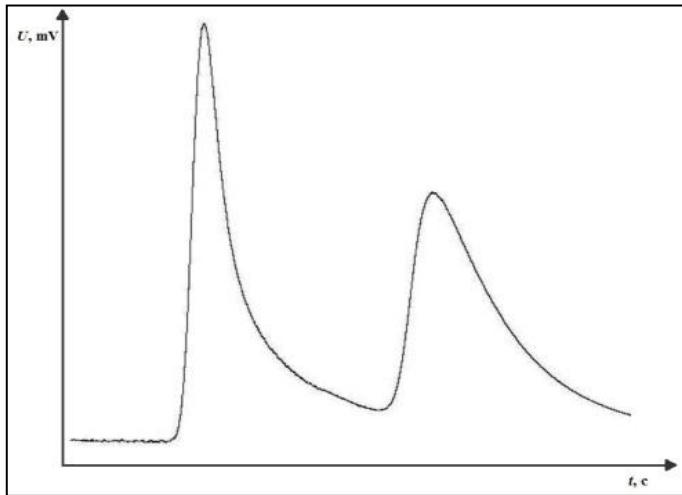
<sup>c</sup> Correlation coefficient.

<sup>d</sup> Standard error of the fit.

# Структурная селективность

Применяется при следующих условиях:

1. Температуры кипения разделяемых соединений близки
2. Разделяемые вещества имеют одинаковые функциональные 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 рН элюента.