

Z Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS  
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI, Joanna GROSS

**Wpływ składu fazy mieszanej na współczynniki  $R_M$  w układzie  
typu rozpuszczalnik trójskładnikowy/roztwór czysty**

**Влияние состава смешанной фазы на коэффициент  $R_M$  в системах  
типа трехкомпонентный растворитель — чистый растворитель**

**The Effect of the Composition of Mixed Phase on  $R_M$  Values in the System:  
Ternary Solvent/Pure Solvent**

W wyniku przeprowadzonych w Katedrze Chemii Fizycznej UMCS badań nad wpływem składu fazy ruchomej i nieruchomej na współczynniki  $R_F$ ,  $R_M$  [1, 2] i objętość retencji [3] w chromatografii podziałowej uzyskano zależności dla rozpuszczalników dwuskładnikowych, pozwalających na ustalenie optymalnych warunków rozdzielania chromatograficznego w danym układzie.

Rozwijając to zagadnienie Soczewiński wyprowadził na zależność współczynnika  $R_M$  od składu fazy mieszanej teoretyczny wzór ujmujący powyższą zależność dla rozpuszczalników wieloskładnikowych [4]. Wyprowadzone zależności nie zostały jednak sprawdzone doświadczalnie w przypadku rozpuszczalników mieszanych więcej niż dwuskładnikowych, stosowanych jako faza stacjonarna lub ruchoma w chromatografii podziałowej. Układy wieloskładnikowe zwiększają możliwości regulacji współczynników  $R_F$  i doboru selektywnych układów chromatograficznych.

W przedłożonej pracy przedstawiono doświadczalne badania zależności współczynników  $R_F$  i  $R_M$  dla układów chromatograficznych, w których jedną z faz była mieszanina trójskładnikowa, a drugą — czysty rozpuszczalnik. Zostały przebadane układy typu 3/1, w których fazę ruchomą stanowi mieszanina trzech rozpuszczalników, a fazę nieruchomą czysty rozpuszczalnik.

Dla układów tego typu ilościową zależność  $R_M$  od składu rozpuszczalnika mieszanego w idealnym przypadku ujmuje wzór [4]:

$$R_M = u_1 R_{M_1} + u_2 R_{M_2} + u_3 R_{M_3} \quad (1)$$

Zmiany wielkości  $R_M$ , zachodzące wraz ze zmianą wzajemnych stosunków trzech składników rozpuszczalnika mieszanego, możemy przedstawić graficznie w sposób następujący. Na równobocznym trójkącie przedstawiamy wzajemne stosunki ilościowe składników rozpuszczalnika trójskładnikowego. Zmiany  $R_M$  uwidaczniamy na osiach wystawionych prostopadłe do płaszczyzny trójkąta.

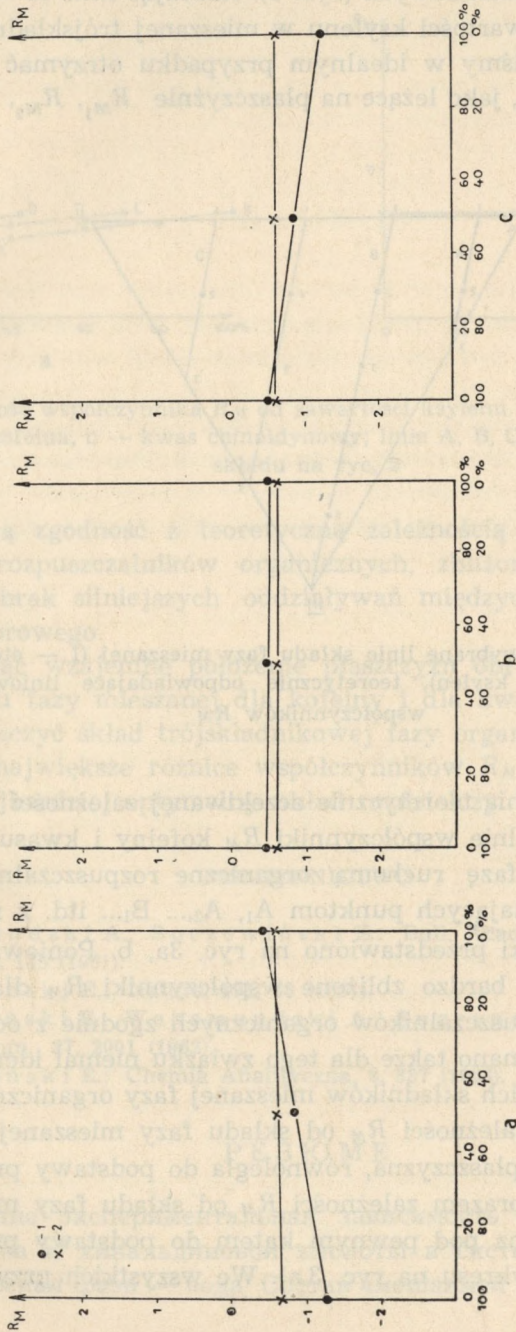
Ze wzoru (1) wynika, że wartości  $R_M$  w zależności od składu rozpuszczalnika mieszanego winny układać się w płaszczyźnie przechodzącej przez trzy wartości  $R_M$ , odpowiadające czystym składnikom fazy mieszanej. Przeprowadzając równoległe do podstawy przekroje otrzymamy na płaszczyźnie  $R_{M_1}$ ,  $R_{M_2}$ ,  $R_{M_3}$  linie proste, odpowiadające stałym wartościom  $R_M$ , czyli tzw. izolinie. Rzuty tych izolinii na płaszczyznę równoległą do osi  $R_M$ , wystawione na bokach trójkąta, dadzą również linie proste, przedstawiające zależności  $R_M$  od zawartości jednego ze składników.

#### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przebadano zachowanie się kofeiny i kwasu chinaldynowego w układzie, w których fazę ruchomą stanowił rozpuszczalnik mieszany o składzie: ksylen + tetralina + eter n-amyłowy, nieruchomą zaś fazę — woda zakwaszona kwasem cytrynowym, dodanym w celu cofnięcia dysocjacji kwasu chinaldynowego. Ilość dodanego kwasu cytrynowego wyliczono tak, ażeby  $pH$  fazy wodnej wynosiło 3,2. Pomiar  $R_F$  przeprowadzono stosując wilgotną bibułę Whatman nr 4 (paski o wymiarach  $5 \times 25$  cm, cięte w kierunku prostopadłym do maszynowego). Współczynnik wilgotności bibuły równy 1,5 ustalano za każdym razem za pomocą ważenia. Kofeinę (4% roztwór w chloroformie) i kwas chinaldynowy (2% roztwór w alkoholu amyłowym) nanoszono na linię startową w ilości ok. 0,5  $\mu$ l przy pomocy kapilary. Proces rozwijania chromatogramów rozpuszczalnikiem o określonym składzie (wyrażonym w ułamkach objętościowych) przeprowadzono w komorach szklanych w kształcie cylindrów ( $10 \times 38$  cm) techniką spływową na dystansie 15 cm. Plamki wywoływano odczynnikiem Dragendorffa.

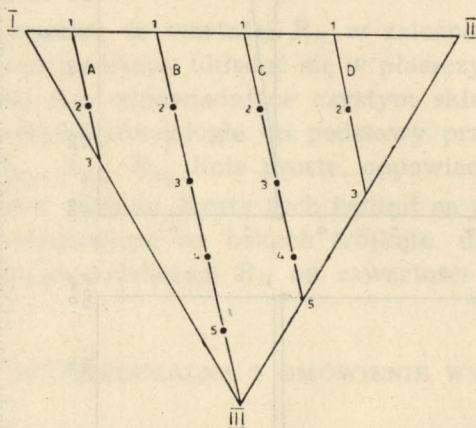
Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów wyznaczono zależność  $R_F$  i  $R_M$  badanych substancji od składu rozpuszczalników dwuskładnikowych, wykonując najpierw pomiary  $R_F$  dla czystych rozpuszczalników, a następnie dla mieszaniny tych rozpuszczalników w stosunku 1 : 1. Na-

stępnie przeliczając wartości  $R_F$  na współczynnik  $R_M$  można było orientacyjnie sprawdzić, czy zależność  $R_M$  od składu przebiega liniowo. Wyniki te przedstawiono na ryc. 1a, b, c.



Ryc. 1. Zależność współczynników  $R_M$  od składu dwuskładnikowej fazy ruchomej:  
 a — eter n-amylowy + tetralina, b — tetralina + ksylen, c — ksylen + eter n-amylowy; 1 — kofeina, 2 — kwas chinaldynamowy

Następnie na powierzchni trójkąta składu przeprowadzono szereg linii prostych, oznaczonych literami od A do D, na których obrano punkty oznaczone cyframi 1, 2, 3... itd. wyrażające skład mieszanych rozpuszczalników dwu- i trójskładnikowych (ryc. 2). Rzutując linie A—D na wykres zależności  $R_M$  od zawartości ksylenu w mieszanej trójskładnikowej fazie organicznej, powinniśmy w idealnym przypadku otrzymać linie proste, ponieważ linie A—D, jako leżące na płaszczyźnie  $R_{M_1}$ ,  $R_{M_2}$ ,  $R_{M_3}$  również są liniami prostymi.

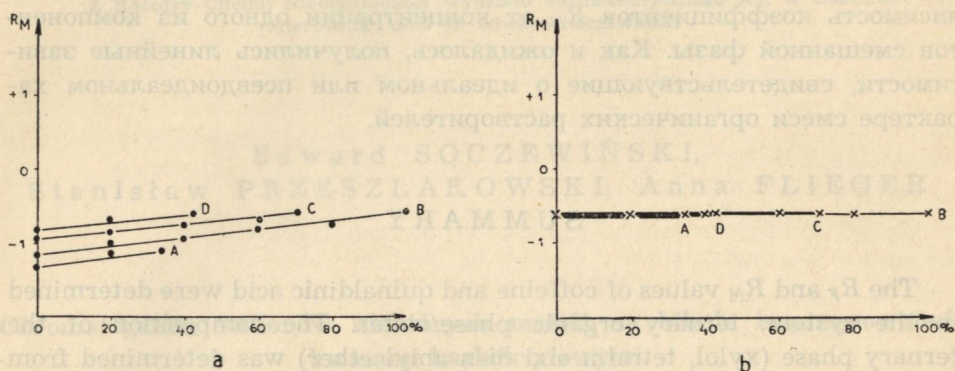


Ryc. 2. A, B, C, D — wybrane linie składu fazy mieszanej (I — eter n-amylowy; II — tetralina, III — ksylen), teoretycznie odpowiadające liniowym zmianom współczynników  $R_M$

W celu sprawdzenia teoretycznie oczekiwanej zależności liniowej wyznaczono doświadczalnie współczynniki  $R_M$  kofeiny i kwasu chinaldynowego stosując jako fazę ruchomą organiczne rozpuszczalniki mieszane o składach odpowiadających punktom  $A_1$ ,  $A_2$ ,...  $B_1$ ,... itd. z ryc. 2.

Otrzymane wyniki przedstawiono na ryc. 3a, b. Ponieważ kwas chinaldynowy wykazał bardzo zbliżone współczynniki  $R_M$  dla wszystkich trzech czystych rozpuszczalników organicznych zgodnie z oczekiwaniami teoretycznymi otrzymano także dla tego związku niemal identyczne wartości  $R_M$  dla wszystkich składników mieszanej fazy organicznej (ryc. 3 b). Tak więc obrazem zależności  $R_M$  od składu fazy mieszanej jest w tym przypadku pozioma płaszczyzna, równoległa do podstawy przyzmatu. Dla kofeiny natomiast obrazem zależności  $R_M$  od składu fazy mieszanej jest płaszczyzna nachylona pod pewnym kątem do podstawy przyzmatu, co wynika z analizy wykresu na ryc. 3 a). We wszystkich przypadkach wi-

doczna jest dobra zgodność wyników z oczekiwaniami teoretycznymi — punkty z prostych A—D układają się na liniach prostych w granicach błędu doświadczalnego.



Ryc. 3. Zależność współczynnika  $R_M$  od zawartości ksyleny w rozpuszczalniku mieszanym; a — kofeina, b — kwas chinaldynowy; linie A, B, C, D odpowiadają liniom składu na ryc. 2

Tak dobrą zgodność z teoretyczną zależnością tłumaczy charakter mieszaniny rozpuszczalników organicznych, zbliżony do idealnego ze względu na brak silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych typu mostka wodorowego.

Porównując wzajemne położenie płaszczyzn obrazujących zależności  $R_M$  od składu fazy mieszanej dla kofeiny i dla kwasu chinaldynowego, można wyznaczyć skład trójskładnikowej fazy organicznej, przy którym otrzymamy największe różnice współczynników  $R_M$  dla obu substancji, to znaczy najbardziej optymalny układ rozdzielczy.

#### PIŚMIENICTWO

1. Waksmundzki A., Soczewiński E.: Bull. Acad. Sci Polon Ser. Chim., vol. 9, nr 3, 155 (1961).
2. Soczewiński E.: Nature, **191**, 68 (1961).
3. Soczewiński E., Waksmundzki A., Suprynowicz Z.: Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 2001 (1962).
4. Soczewiński E.: Chemia Analityczna, **8**, 337 (1963).

#### РЕЗЮМЕ

Исследована экспериментальная зависимость коэффициентов  $R_F$  и  $R_M$  кофеина и хинальдиновой кислоты в системе трехкомпонентная органическая фаза — вода. Состав смешанной органической фазы,

образованной ксилолом, тетралином и диамилэфиром, был определен из точек, лежащих на нескольких прямых линиях треугольной диаграммы Гиббса. Этим способом получили ряд систем с трехкомпонентной подвижной фазой, для которых была затем определена зависимость коэффициентов  $R_M$  от концентрации одного из компонентов смешанной фазы. Как и ожидалось, получились линейные зависимости, свидетельствующие о идеальном или псевдоидеальном характере смеси органических растворителей.

## SUMMARY

The  $R_F$  and  $R_M$  values of coffeine and quinaldinic acid were determined in the system: ternary organic phase/water. The composition of the ternary phase (xylol, tetralin and di-n-amyl ether) was determined from the points chosen on a few straight lines of the Gibbs triangular diagram. In this way a number of systems with ternary mobile phase were obtained, for which the relationship between the  $R_M$  values and the amount of one of the component solvents was determined. In accordance with theoretical anticipations, these relationships were found to be linear, which indicates an ideal or pseudoideal character of the mixture of the organic solvents.