

Institut Chemii UMCS

Zakład Chemii Fizycznej

Jan K. RÓŻYŁO, Gabriela CHOJNACKA,
Joanna GROSS

Fizykochemiczne aspekty przewidywania warunków rozdzielania mieszanin
substancji organicznych metodą chromatografii cienkowarstwowej

Физико-химические проблемы связаны с предвидением условий раздела смесей
органических веществ методом тонкослойной хроматографии

Physico-chemical Problems of Prediction of Organic Mixture Separation Conditions
by Thin-layer Chromatography

W adsorpcyjnej chromatografii cienkowarstwowej i kolumnowej jedynie sporadycznie stosowane są jednoskładnikowe fazy ruchome. Wybór optymalnej fazy ruchomej jest w takich układach stosunkowo prosty. Można też znaleźć szereg opracowań na ten temat [16,19,23,26]. Większość faz ruchomych w chromatografii cieczowej stanowią jednak układy dwu- i trójskładnikowe. Dobór optymalnego składu takich faz następuje z wieloma trudnościami i odbywa się, praktycznie biorąc, na drodze doświadczalnej metodą prób i błędów, mimo całego szeregu propozycji teoretycznego opracowania tego problemu.

Turina i wsp. [25] znajdowali optymalny skład fazy ruchomej na podstawie zależności zdolności rozdzielczych składników mieszaniny substancji od składu wieloskładnikowej fazy ruchomej. Podstawowym założeniem tej metody jest stały skład jednego ze składników fazy ruchomej, przy zmianie stężeń pozostałych składników tej fazy. Do skomplikowanych obliczeń Turina i wsp. stosowali komputer.

Istotę innych metod optymalizacji układów chromatograficznych [1,15,17,21,22,24] stanowi wybór warunków rozdzielania mieszanin substancji na podstawie łatwo dających się zmierzyć parametrów, a mianowicie wielkości R_F czy też liczoonych R_M tych substancji. Warunki te można następnie pod pewnymi założeniami przenieść na warunki cieczonej chromatografii kolumnowej.

Wydaje się, że pewne nowe możliwości w dziedzinie optymalizacji adsorpcyjnych układów chromatograficznych stwarza równanie wyprowadzone przez Ościka [8, 9]. Istotą tego równania jest bowiem powiązanie wielkości R_M substancji chromatografowanej przy użyciu wieloskładnikowej fazy ruchomej z wielkościami R_M tej substancji, otrzymanymi przy użyciu czystych składników tej fazy. Dla dwuskładnikowej fazy ruchomej równanie to ma postać następującą:

$$R_{M_{1,2}} = \phi_1 \Delta R_{M_{1,2}} + (\phi_1^s - \phi_1) (\Delta R_{M_{1,2}} + A_z) + R_{M_2} + Y \quad (1)$$

gdzie:

$R_{M_{1,2}}$ jest wielkością R_M substancji chromatografowanej Z , gdy fazą ruchomą jest roztwór dwuskładnikowy 1+2;

$\Delta R_{M_{1,2}} = R_{M_1} - R_{M_2}$, R_{M_1} i R_{M_2} są wielkościami R_M substancji, gdy fazami ruchomymi są czyste składniki 1 i 2 dwuskładnikowej fazy ruchomej;

ϕ_1^s i ϕ_1 są ułkami objętościowymi składnika 1 (bardziej aktywnego składnika fazy ruchomej) odpowiednio w fazie powierzchniowej i objętościowej;

$A_z = \log k_{1,2}^\infty$, gdzie $k_{1,2}^\infty$ jest hipotetycznym współczynnikiem podziału substancji chromatografowanej pomiędzy rozpuszczalniki tworzące dwuskładnikową fazę ruchomą;

Y jest wielkością stałą, równą zeru dla roztworów idealnych i pomijalnie małą dla konformalnych faz ruchomych.

Poszczególne wyrazy równania (1) mają następujący sens fizykochemiczny:

wartości R_{M_1} i R_{M_2} wyrażają powinowactwo adsorpcyjne chromatografowanej substancji odpowiednio z rozpuszczalnikiem 1 oraz rozpuszczalnikiem 2;

wielkość A_z jest związana z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi pomiędzy chromatografowaną substancją i składnikami fazy ruchomej;

różnica $(\phi_1^s - \phi_1)$ wyraża nadmiarową adsorpcję składnika aktywnego 1 fazy ruchomej przy danym jej składzie, wyraża więc wpływ przebiegu izotermy adsorpcji bardziej aktywnego składnika fazy ruchomej na przebieg zależności $R_M = f(\phi_1)$.

Widać więc wyraźnie, że poszczególne człony równania (1) mogą dostarczyć wielu danych odnoszących się do procesu adsorpcyjnej chromatografii cienkowarstwowej, a także do optymalizacji tych układów.

Określenie poszczególnych członów powyższego równania nie przysparza na ogół większych trudności. Wartości R_M substancji w czystych rozpuszczalnikach 1 i 2 wyznacza się doświadczalnie. Różnicę $(\phi_1^s - \phi_1)$ można uzyskać doświadczalnie z izoterm nadmiarowej adsorpcji lub (co jest znacznie prostsze, bo nie wymaga żadnych dodatkowych pomiarów) wyznaczyć na podstawie funkcji dystrybucji składników roztworu - K_1 [5,6,7]. Szczególnie prosto można wyznaczyć wielkość $(\phi_1^s - \phi_1)$ dla idealnych i konformalnych faz ruchomych, dla których można przyjąć [10], że:

$$\Delta R_{M_{1,2}} = - \log K_1 \quad (2)$$

Zastosowanie następnie równania izotermy adsorpcji podanego przez Kisielewa i wsp. [5] oraz Everetta [6,7] prowadzi bezpośrednio od danych chromatograficznych (z czystych składników fazy ruchomej) do nadmiarowej adsorpcji bardziej aktywnego składnika fazy ruchomej.

Przy stosowaniu równania (1) do optymalizacji układów chromatograficznych wyłaniają się dwa zasadnicze problemy. Pierwszy z nich związany jest z tym, że wartości $\Delta R_{M_{1,2}}$ w danym układzie chromatograficznym są uzależnione od właściwości substancji chromatografowanych. Nasuwa się więc pytanie, czy nie popełnia się zbyt dużego błędu, posługując się zależnością (2). Drugi problem dotyczy poszukiwania możliwości prostszego sposobu wyznaczania wartości A_2 . Oba te problemy rozpatruje niniejsza praca.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Metodą adsorpcyjnej chromatografii cienkowarstwowej wyznaczono wartości R_F dla 1-naftolu, 1-naftyloaminy, 1,5-dwuhydroksynaftalenu, 1,5-naftylenodwuaminy, 1,5-dwunitronaftalenu, 1,5-dwumetylonaftalenu, 2,3,5-trójmetylonaftalenu, 2,3-dwumetylonaftalenu, 1-metylonaftalenu i naftalenu w układach, w których adsorbentem był kwaśny tlenek glinowy 150 T, a fazami ruchomymi były roztwory dwuskładnikowe $\text{CCl}_4 + \text{CHCl}=\text{CCl}_2$ oraz $\text{CHCl}=\text{CCl}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$. Drugą część eksperymentu wykonano w układach, w których adsorbentem był żel krzemionkowy 60G firmy Merck. Fazami ruchomymi były roztwory: $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{CCl}_4$, $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{CHCl}=\text{CCl}_2$, $\text{CCl}_4 + \text{CHCl}=\text{CCl}_2$, $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CCl}_4 + \text{CHCl}_3$, $\text{CHCl}=\text{CCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CHCl}=\text{CCl}_2 + \text{CHCl}_3$ oraz $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CHCl}_3$. Substancjami chromatografowanymi były następujące związki organiczne: chinolina, 8-metylochinolina, 8-hydroksychinolina, α -naftochinolina, izochinolina, 3-metyloizochinolina, anilina, 2-naftyloamina, 1-naftol i fenol. Chromatogramy rozwijano techniką wstępującą na dystansie 16 cm. Uzyskane wartości R_F przeliczono na R_M zgodnie ze wzorem Bate-Smitha i Westalla.

W drugiej części eksperymentu wyznaczono także współczynniki podziału chromatografowanych substancji pomiędzy składniki faz ruchomych. Ponieważ składniki tych faz mieszają się całkowicie, dlatego współczynniki podziału substancji $k_{1,2}^\infty$ wyznaczono drogą pośrednią. Mierzono współczynniki podziału danej substancji pomiędzy składnik 1 fazy ruchomej i wodę ($k_{1,w}^\infty$) oraz pomiędzy składnik 2 tej fazy i wodę ($k_{2,w}^\infty$). Współczynnik $k_{1,2}^\infty$ wyliczano z zależności:

$$k_{1,2}^\infty = \frac{k_{1,w}^\infty}{k_{2,w}^\infty} \quad (3)$$

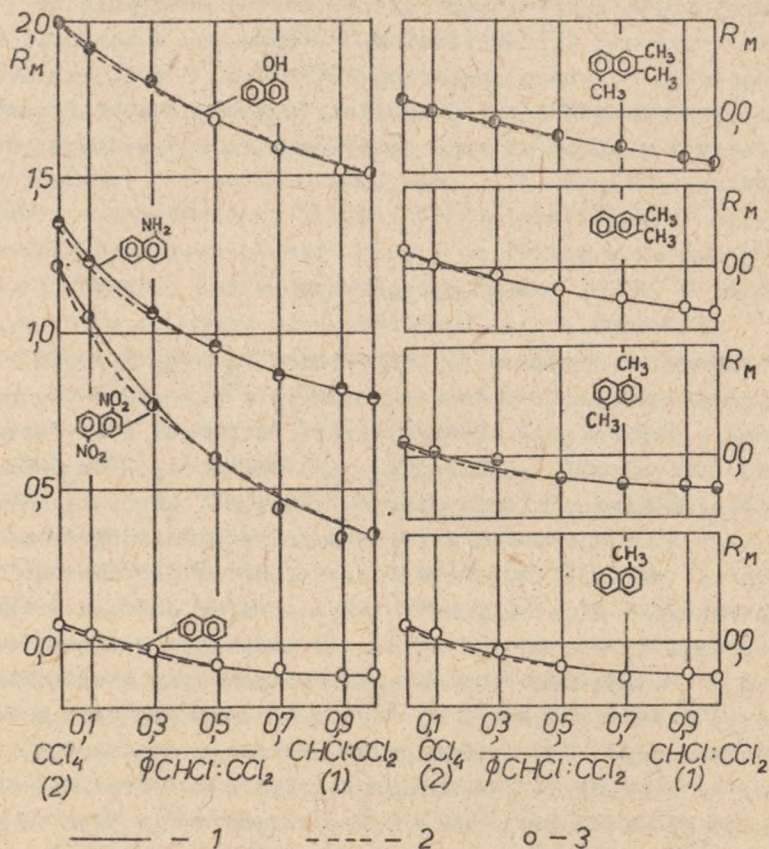
Współczynniki podziału badanych substancji pomiędzy fazą organiczną i wodą zmierzono przez wyznaczanie ich izoterm podziału pomiędzy te fazy dla bardzo małych stężeń. Woda była wysycona odpowiednim rozpuszczalnikiem organicznym. Stężenie substancji w fazie wodnej wyznaczano polarograficznie i kulometrycznie.

Korzystając z zależności (2) obliczono następnie na podstawie równania (1) wartości $R_{M_{1,2}}$ badanych substancji w poszczególnych układach chromatograficznych. W obliczeniach wykorzystano zarówno z eksperymentalnie wyznaczonych wartości $k_{1,2}^{\infty}$, jak i z wartości tego współczynnika otrzymanego drogą doboru.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Obliczono z równania (1) zależności $R_M = f(\phi_1)$ dla kilku substancji (metylo-, hydroksy-, amino- i nitropochodnych nafталenu) w układach, w których fazami ruchomymi były roztwory dwuskładnikowe $\text{CCl}_4 + \text{CHCl}=\text{CCl}_2$ oraz $\text{CHCl}=\text{CCl}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$, a adsorbentem kwaśny tlenek glinowy 150 typ T firmy E. Merck (ryc. 1 i 2). Różny charakter chemiczny chromatografowanych substancji znalazł odbicie w zróżnicowanych wartościach $\Delta R_{M_{1,2}}$. Przeprowadzono więc obliczenia, wyznaczając wartość funkcji dystrybucji K_1 dla danego układu na podstawie średniej wartości $\Delta R_{M_{1,2}}$ wszystkich chromatografowanych substancji oraz wyznaczając wartości funkcji K_1 dla poszczególnych grup substancji o tym samym (lub zbliżonym) charakterze chemicznym. Stwierdzono, że w układzie chromatograficznym z konformalną fazą dwuskładnikową krzywe praktycznie pokrywają się (ryc. 1). Wyraźne różnice w wyliczonych w ten sposób zależnościach R_M od składu fazy ruchomej występują dopiero wówczas, gdy właściwości składników faz ruchomych znacznie różnią się. Wyniki otrzymane dla takiego układu przedstawiono na przykładzie kilku substancji (ryc. 2).

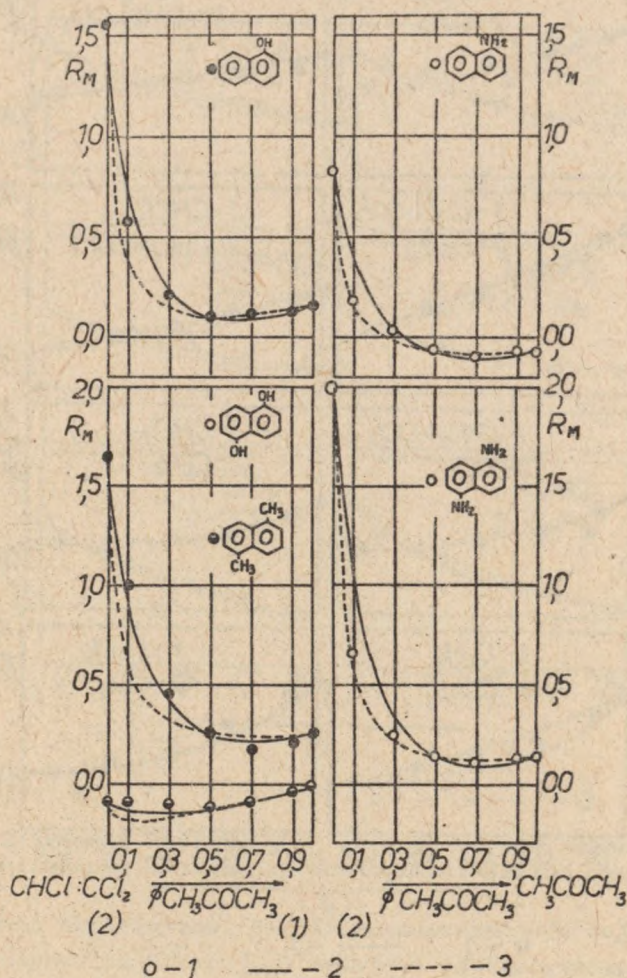
Należy jednak stwierdzić, że w celu optymalizacji układów chromatograficznych, kiedy nie chodzi o bezwzględne wartości parametrów równania (1), lecz o uzyskanie informacji o warunkach najlepszego rozdzielania mieszanin substancji, różnice te są o tyle nieistotne, że pomiędzy obu seriami wyników obliczeń występuje wyraźna korelacja. W celu optymalizacji układów chromatograficznych można więc z powodzeniem stosować zależność (2) także dla faz nie będących typowymi roztworami konformalnymi, co znacznie upraszcza problem optymalizacji układów chromatograficznych.



Ryc. 1. Zależność wielkości R_M od składu fazy ruchomej; wartości liczone z równania (1): 1 - przy założeniu, że $\Delta R_{M1,2} = -\log K_1$ oraz 2 - przy uwzględnieniu wpływu właściwości substancji na wartości $\Delta R_{M1,2}$; 3 - wartości doświadczalne; adsorbent - kwaśny tlenek glinowy 150 T

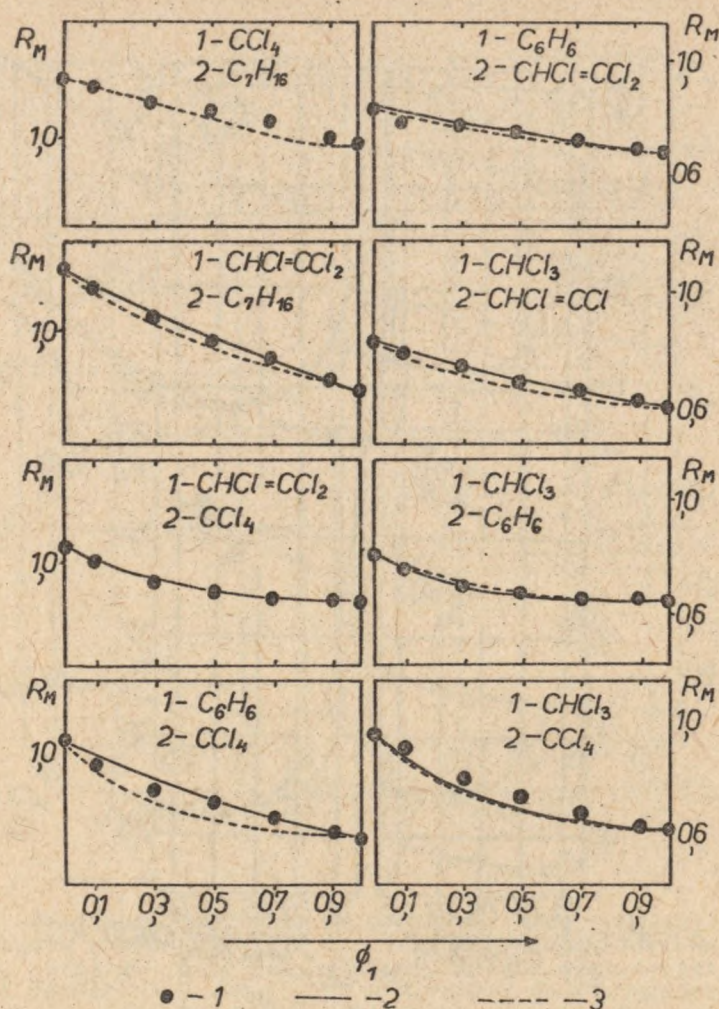
Jeżeli chodzi o wartości A_z (lub $k_{1,2}^\infty$) substancji chromatografowanych, to można je wyznaczyć w dwojaki sposób, a mianowicie drogą doboru do dwupodstawnego równania [10,11] lub doświadczalnie [12,13,18]. Interesujące więc wydawało się skonfrontowanie wyznaczonych tymi sposobami wartości A_z substancji oraz wyliczonych na ich podstawie (z równania (1)) zależności $R_M = f(\phi_1)$.

W tym celu wybrano 8-hydroksychinolinę i izochinolinę spośród chromatografowanych substancji (ryc. 3 i 4). W obu przy-



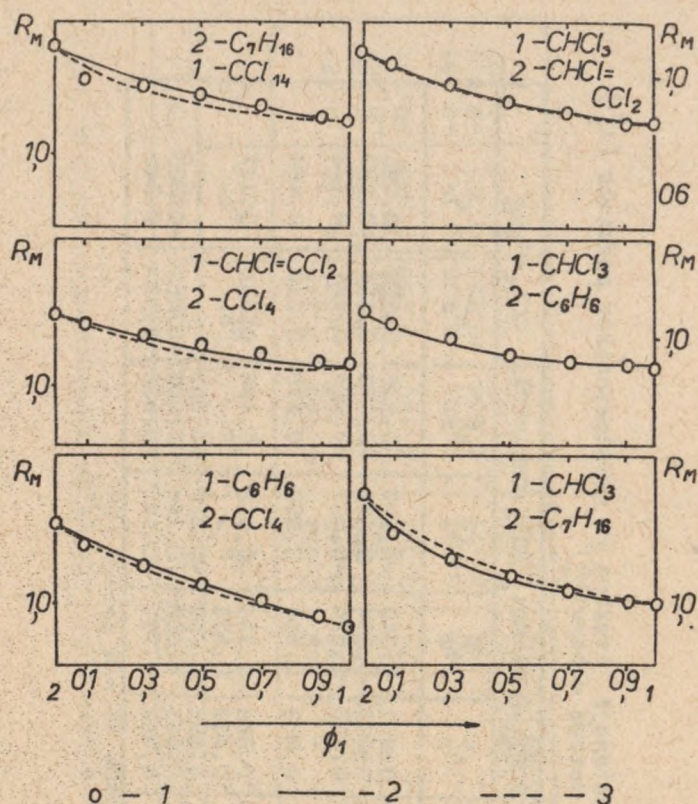
Ryc. 2. Zależność wielkości $R_M = f(\phi_1)$; 1 - wartości eksperymentalne, 2 - liczone z równania (1) przy założeniu, że $\Delta R_{M1,2} = -\log K_1$, 3 - liczone z równania (1) przy uwzględnieniu wpływu właściwości substancji na ich wartości $\Delta R_{M1,2}$; adsorbent: kwaśny tlenek glinowy 150 T

padkach (podobnie jak i dla pozostałych chromatografowanych substancji) występuje dobra zgodność doświadczalnych zależności wielkości R_M substancji od składu fazy ruchomej z tymi zależnościami wyliczonymi z równania (1). Jest to interesujące, ponieważ eksperymentalne i obliczone wartości A_z stosowanych w badaniach substancji wyraźnie się różnią (tab 1 i 2).



Ryc. 3. Zależność wielkości $R_M = f(\phi_1)$ dla 8-hydroksychinolini-
ny; 1 - wartości eksperymentalne, 2 - liczone z równania (1)
na podstawie określonych na drodze doboru wartości A_z , 3 - li-
czone na podstawie doświadczalnie wyznaczonych współczynników
podziału; adsorbent: żel krzemionkowy 60 G

Należy przypuszczać, że różnice pomiędzy tymi wielkościami są przede wszystkim wynikiem stosowanej w badaniach metody wyznaczania współczynnika podziału substancji $k_{1,2}^\infty$. Parametr A_z , będący logarytmem tego hipotetycznego współczynnika podziału, charakteryzuje przede wszystkim oddziaływanie pomiędzy chromatografowaną substancją i składnikami fazy ruchomej (a więc od-



Ryc. 4. Zależność wielkości R_M od składu fazy ruchomej dla izochinoliny; oznaczenia analogiczne jak na ryc. 3

działania określające również rozpuszczalność tej substancji w tych rozpuszczalnikach). W zasadzie oddziaływania te zależą od właściwości oddziaływających cząsteczek, jednak warunki, w jakich zachodzi proces podziału, mogą znacznie wpłynąć na wartości parametru A_z . Chodzi tu głównie o stosunek wielkości powierzchni międzyfazowej ciecz - ciecz do objętości obu faz oraz zmiany w procesie podziału substancji pomiędzy składniki fazy ruchomej, będące wynikiem zakłócenia układu podziałowego ze strony powierzchni adsorbentu oraz cieczy, przy pomocy której ten hipotetyczny współczynnik podziału był wyznaczany.

Jeżeli chodzi o zakłócenia procesu podziału ze strony nie mieszającej się ze składnikami fazy ruchomej cieczy oraz adsorbentu, to mimo że charakteryzuje je ten sam typ oddziały-

Tab. 1. Wartości parametrów A_z substancji, liczone ze współczynników podziału (A_z^P) i otrzymane metodą doboru (A_z^C)

Substancja	$C_7H_{16}+CCl_4$		$C_7H_{16}+CHCl=CCl_2$		$CCl_4+CHCl=CCl_2$		$CCl_4+C_6H_6$	
	A_z^C	A_z^P	A_z^C	A_z^P	A_z^C	A_z^P	A_z^C	A_z^P
Chinolina	0,072	0,245	0,869	0,369	-0,149	-0,836	0,212	0,266
8-Metylocholina	-0,042	-0,331	0,489	-0,394	0,101	-0,063	0,134	-0,179
8-Hydroksychinolina	0,733	0,577	0,773	0,574	-0,001	-0,003	0,594	0,122
α-Naftocholina	0,417	0,186	-	-	-	-	-	-
Izochinolina	0,410	0,079	0,858	0,354	0,399	0,276	0,638	0,465
3-Metyloizochinolina	0,325	0,140	0,656	0,333	0,048	0,194	0,351	0,217
Anilina	-0,066	-0,108	0,415	0,633	-	-	-	-
2-Naftyloamina	-0,035	0,492	0,191	0,432	-0,370	-0,061	-	-
1-Naftol	-	-	0,483	0,522	0,305	0,188	-0,032	-0,035
Fenol	-	-	0,782	0,792	-0,149	-0,836	0,165	0,346

Tab. 2. Wartości parametrów A_Z substancji, liczone ze współczynników podziału (A_Z^P) i otrzymane metodą doboru (A_Z^C)

Substancja	CHCl=CCl ₂ +C ₆ H ₆		CCl ₄ +CHCl ₃		CHCl=CCl ₂ +CHCl ₃		C ₆ H ₆ +CHCl ₃	
	A_Z^C	A_Z^P	A_Z^C	A_Z^P	A_Z^C	A_Z^P	A_Z^C	A_Z^P
Chinolina	-	-	0,283	0,234	-0,040	0,110	-0,040	0,110
8-Metylochinolina	-0,067	-0,117	0,798	0,145	0,463	0,207	0,320	0,324
6-Hydroksychinolina	0,311	0,124	0,299	0,190	0,542	0,193	+0,088	0,068
4-Naftochinolina	-0,068	-0,134	0,914	0,559	-0,296	-0,341	-0,274	-0,208
Izochinolina	-	-	0,174	0,331	0,120	0,055	0,066	-0,134
3-Metyloizochinolina	-	-	0,238	0,056	0,393	-0,138	-0,112	-0,161
Anilina	-	-	0,585	0,477	-0,508	-0,263	-0,227	-0,815
2-Naftyloamina	0,105	-0,161	0,396	0,117	-0,022	0,177	-0,146	0,337
1-Naftol	-0,398	-0,489	0,907	0,792	-	-	-	-

wań międzycząsteczkowych (wiązania wodorowe), wpływ ich na ten proces jest nieco inny. Może też ujawnić się etap adsorpcyjny (adsorpcja substancji na granicy faz ciecz - ciecz) procesu podziału [2,13]. Wszystko to znajduje odbicie w wartościach współczynnika podziału, a tym samym i w wartościach parametru A_z . Analiza zestawionych w tab. 1 i 2 wartości parametru A_z wskazuje na to, że na ogół wyższe wartości ma ten parametr, jeśli otrzymany jest drogą doboru.

Dobra zgodność doświadczalnych i obliczonych z równania (1), na podstawie eksperymentalnie wyznaczonych wartości $k_{1,2}^\infty$, zależności wielkości R_M substancji od składu fazy ruchomej świadczy o tym, że statycznie wyznaczone współczynniki podziału substancji mogą być bardzo pomocne w optymalizacji układów chromatograficznych. Jest to szczególnie cenne, ponieważ umożliwia przewidywanie optymalnych warunków rozdzielania danej mieszaniny substancji na podstawie wartości R_M składników tej mieszaniny w czystych rozpuszczalnikach.

Traktując wielkość R_M za miarę selektywności danego układu chromatograficznego, dla mieszaniny dwóch substancji można otrzymać na bazie równania (1) zależność pozwalającą od razu obliczyć wartość ΔR_M tych substancji [4,14,25]. Zależność ta ma postać następującą:

$$\Delta R_{M_{1,2}}^{i,j} = \phi_1 d + (\phi_1^s - \phi_1)(d + \Delta A_z^{i,j}) + \Delta R_{M_2}^{i,j} \quad (4)$$

gdzie:

$\Delta R_{M_{1,2}}^{i,j}$ jest różnicą pomiędzy wielkościami R_M substancji \underline{i} oraz \underline{j} , gdy stosuje się dwuskładnikową fazę ruchomą $\underline{1+2}$;

$$d = \Delta R_{M_{1,2}}^i - \Delta R_{M_{1,2}}^j$$

gdzie:

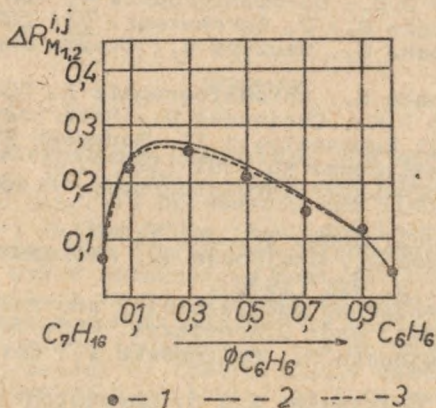
$$\Delta R_{M_{1,2}}^i = R_{M_1}^i - R_{M_2}^i \quad \text{oraz} \quad \Delta R_{M_{1,2}}^j = R_{M_1}^j - R_{M_2}^j$$

$R_{M_1}^i$, $R_{M_2}^i$ oraz $R_{M_1}^j$ i $R_{M_2}^j$ są wartościami R_M substancji \underline{i} oraz \underline{j} , gdy fazami $\underline{1}$ ruchomymi są czyste składniki fazy ruchomej $\underline{1}$ i $\underline{2}$;

$(\phi_1^s - \phi_1)$ wyraża nadmiarową adsorpcję bardziej aktywnego składnika fazy ruchomej (może być obliczona w sposób poprzednio już opisany):

$\Delta A_z^{i,j} = \log k_{1,2}^{i,\infty} - \log k_{1,2}^{j,\infty}$, gdzie $k_{1,2}^{i,\infty}$ i $k_{1,2}^{j,\infty}$ są współczynnikami podziału substancji \underline{i} oraz \underline{j} pomiędzy składniki fazy ruchomej:

Obliczono więc z równania (4) zależności wielkości $\Delta R_{M_1,2}^{i,j}$ od składu fazy ruchomej dla mieszaniny 2-chlorochinoliny oraz α -naftochinoliny w układzie żel krzemionkowy 60 - dwuskładnikowa faza ruchoma heptan + benzen, porównując je z wartościami doświadczalnymi (ryc. 5). Stwierdzono przydatność równania (4) do przewidywania optymalnych warunków rozdziału chromatograficznego mieszanin substancji.



Ryc. 5. Zależność wielkości $\Delta R_{M_1,2}^{i,j}$ od składu fazy ruchomej ($i = \alpha$ -naftochinolina, $j = 2$ -chlorochinolina); 1 - wartości eksperymentalne, 2 - liczone z równania (4) na podstawie dobranych wartości A_z , 3 - liczone na podstawie współczynników podziału

Przedstawione rezultaty stanowią ważne uzupełnienie badań prowadzonych w dziedzinie doboru optymalnego układu rozdzielczego w chromatografii cienkowarstwowej. Wyjaśnienie relacji wpływu wielkości parametru A_z , liczonego ze współczynnika podziału substancji oraz uzyskiwanego metodą doboru, pozwala uściślić i uprościć sposób optymalizacji procesu chromatograficznego w oparciu o termodynamiczną teorię adsorpcji [8,9]. Jest to, jak dotychczas, jeden z najpoważniejszych problemów w tych badaniach.

PIŚMIENNICTWO

1. Bielenky B.G., Niestierow W.W., Gankina E.S. Smirnow N.M.: J.Chromatogr. 31, 360 (1967).
2. Chojnacka G. [w:] Podstawy podziałowej i adsorpcyjnej chromatografii cieczowej. Red. J.Kowalczyk, PAN, Warszawa 1973, s.150.

3. Chojnacka G., Ościk J., Różyło J.K.: *Chromatographia* 13, 109 (1980).
4. Chojnacka G., Różyło J.K., Malinowska I.: *J.HRC/CC*, praca w druku.
5. Dzygit O.M., Kisieliew W.W., Tieriechowa M.G., Szczerbakowa K.D.: *Ż. Fiz. Chim.* 22, 107 (1948).
6. Everett D.H.: *Trans. Faraday Soc.* 60, 1803 (1964).
7. Everett D.H.: *Trans. Faraday Soc.* 61, 2478 (1965).
8. Ościk J.: *Roczn. Chem.* 34, 745 (1960).
9. Ościk J.: *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* 9, 33 (1961).
10. Ościk J., Różyło J.K.: *Chromatographia* 4, 516 (1971).
11. Ościk J., Chojnacka G.: *J. Chromatogr.* 93, 167 (1974).
12. Ościk J., Chojnacka G., Szczypa B.: *Przem. Chem.* 46, 593 (1967).
13. Ościk J., Chojnacka G.: *Chromatographia* 7, 708 (1974).
14. Ościk J., Różyło J.K., Chojnacka G.: *Materialy Międzynarodowej Konferencji Euroanalysis II*, Budapest 1975, s. 367.
15. Perisho C.R.: *Anal. Chem.* 40, 551 (1967).
16. Randerath K.: *Thin-Layer Chromatography*, Academic Press, New York 1965.
17. Ronnors K.A.: *Anal. Chem.* 37, 261 (1966).
18. Różyło J.K., Gross J., Chojnacka G., Malinowska I.: *J. Liquid Chromatogr.* 3, 921 (1980).
19. Różyło J.K. [w:] *Podstawy podziałkowej i adsorpcyjnej chromatografii cieczowej*. Red. J.Kowalczyk, PAN, Warszawa 1973.
20. Różyło J.K., Chojnacka G., Malinowska I.: *Chromatographia* 13, 218 (1980).
21. Soczewiński E., Gołkiewicz W.: *J. Chromatogr.* 118, 91 (1968).
22. Snyder L.R.: *Principles of Adsorption Chromatography*. Red. M. Dekker, New York 1968.
23. Stahl E.: *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin 1969.
24. Thoma J.A.: *Advances in Chromatography* 6, 61 (1968).
25. Turina S., Trbojevic M., Kastelan-Macan M.: *Anal. Chem.* 46, 988 (1974).
26. Waksmundzki A., Różyło J.K.: *J. Chromatogr.* 33, 90 (1968).

Резюме

Проведено исследования в области оптимализации хроматографических систем, применяя термодинамическую теорию. Для применения этой теории в аналитической практике надо точно знать параметры выведенных уравнений и методы простого их вычисления. В этой работе исследовано зависимость между параметром A_z вычисленным из статичного коэффициента распределения хроматографированного вещества с этим параметром полученным методом примерения в двухпараметровое уравнение. Указано, что в превидению оптимальных условий раздела смесей могут быть использованы экспериментальные коэффициенты распределения хроматографированных веществ. Найдено, что кроме некоторых разниц между величинами A_z получен-

ными вышеуказанными методами существует хорошее согласие теоретически и экспериментально полученных функций R_M от состава подвижной фазы. Это дает возможность получения функции $R_{M1,2} = f(\varphi_1)$ на основании экспериментального коэффициента распределения хроматографированных веществ существующих в литературе. Таким образом указанные исследования дают возможность оптимизации раздела систем смесей методом хроматографического анализа.

SUMMARY

Our investigations concerning the methods of chromatographic systems optimization using the well-known thermodynamic theory need accurate parameters and simple methods of their calculation. In the paper relations between A_2 values, calculated by using the static partition coefficient of the solute with A_2 value obtained by best-fit method were investigated. It has been found out that in prediction of optimum mixture separation conditions may be used experimentally obtained partition coefficients of the chromatographed substance. The good agreement of theoretically calculated (taking different methods of A_2 calculation into consideration) R_M values on the mobile phase composition with those experimental functions $R_{M1,2} = f(\varphi_1)$, was obtained. In this way the calculation of $R_{M1,2} = f(\varphi_1)$ relationships on the basis of the experimentally obtained partition coefficients of the solutes is possible.

The above results give real possibilities of the optimization of separation systems in the routine chromatographic analysis.

