

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

Mr Eva Lončar

OPŠTI RETENCIONI MEHANIZAM
U TEČNOJ HROMATOGRAFIJI

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 1990.

SADRŽAJ

UVOD

OPŠTI DEO

POVIŠTA I TEČNA NEKVALIFIKOVANA LJUDSKA SNAGA 13

TEČNO-LIVASTI NEKVALIFIKOVANI LJUDSKO-SILNI RESURSI 24

TEČNO-TEČNA POKRETA NEKVALIFIKOVANA LJUDSKA SNAGA 16

EMPIRIJSKI DEO

Priprema tečnog ljudskog resursa 21

Realizacija 21

Kvaliteti 24

Razvijanje korektivnosti 25

Izostavljanje korektivnosti 25

Izostavljanje podataka 25

REZULTATI I DISKUSIJA

ZAKLJUČAK

LITERATURA

SUMMARY

YUŽNO SLOVENIJA

PRILOG

Tablice

STATISTIKA

Mom dragom i cenjenom profesoru
dr Slobodanu Petroviću, koji je
svojim dragocenim savetima dao
veliki doprinos pri postavci i
tokom izrade ove disertacije,

HVALA

SADRŽAJ

UVOD	1
OPŠTI DEO	3
RETENCIJA U TEČNOJ HROMATOGRAFIJI	3
TEČNO-ČVRSTA HROMATOGRAFIJA	5
TEČNO-TEČNA PODEONA HROMATOGRAFIJA	16
EKSPERIMENTALNI DEO	21
Priprema tankih slojeva	21
Rastvorci	21
Eluenti	24
Razvijanje hromatograma	25
Izazivanje hromatograma	25
Izračunavanje podataka	25
REZULTATI I DISKUSIJA	27
ZAKLJUČAK	44
LITERATURA	48
SUMMARY	55
TUMAČ SIMBOLA	56
PRILOG	60
Slike	60
Tablice	74
BIOGRAFIJA	99

U V O D

Hromatografija je, po klasičnoj definiciji, metoda za razdvajanje smeše supstanci zasnovana na njihovoj raspodeli između dve faze - pokretne i nepokretne. Ova raspodela je ustvari posledica različitih brzina kretanja rastvorka u hromatografskom sistemu, a koje zavise od interakcija molekula rastvorka sa molekulima obe faze. Veličina ovih interakcija zavisi od sastava i hemijske strukture faza, kao i od hemijske strukture rastvorka.

U **tečnoj hromatografiji** pokretna faza je tečna, nepokretna čvrsta ili tečna, a mehanizmi raspodele koji uzrokuju **retenciju**, odnosno **zadržavanje** rastvorka u nepokretnoj fazi su **adsorpcija** iz rastvora na čvrstu nepokretnu fazu (**tečno-čvrsta** ili **adsorpciona hromatografija**) ili **raspodela** između dve tečne faze (**tečno-tečna** ili **podeona hromatografija**). U **normalnoj** tečnoj hromatografiji nepokretna faza je polarnija od pokretne, i suprotno, u tečnoj hromatografiji na **obrnutim fazama** pokretna faza je polarnija od nepokretne faze.

Pokretna faza u tečnoj hromatografiji je smeša rastvarača od čijeg izbora zavisi efikasnost razdvajanja. Naime, poznata je činjenica da je retencija rastvorka u nepokretnoj fazi osetljiva funkcija kvantitativnog i kvalitativnog sastava pokretne faze. Procesi u pokretnoj fazi se znatno razlikuju od procesa u nepokretnoj fazi i bolje su objašnjeni pošto se radi o rastvorima.

U tečno-čvrstoj hromatografiji aktivna **nepokretna faza** se obrazuje **tokom** hromatografskog procesa adsorpcijom rastvarača na površinu nosača (tečno-čvrsta adsorpciona hromatografija na silika gelu i aluminijumoksidu) ili



vezivanjem polarnijeg rastvarača Van der Waalsovim, vodoničnim i drugim vezama za nosač (tečno-čvrsta podeona hromatografija na celulozi, pirinčanom i kukuruznom skrobu, talku i sl.). Osobine takve nepokretne faze zavise i od prirode pokretne faze i od prirode nosača na kojem se ona obrazuje.

U tečno-tečnoj podeonoj hromatografiji, pak, tečna nepokretna faza se priprema **pre** početka hromatografskog procesa nanošenjem na nosač ili se koriste **hemijski vezane** faze (alkil i aril derivati silika gela).

Za potpuno razumevanje retencije rastvorka neophodno je poznavanje njegovog ponašanja u obe faze, pokretnoj i nepokretnoj, tj. poznavanje prirode interakcija između molekula rastvorka i faza. U tečnoj hromatografiji retencija rastvorka je određena ravnotežnim interakcijama rastvorak - nepokretna faza, rastvorak - pokretna faza i pokretna faza - nepokretna faza.

Postoji nekoliko pristupa za opisivanje i predviđanje retencije u tečnoj hromatografiji kao funkcije sastava obe faze. Proces koji se odigravaju u tečno-čvrstoj adsorpcionoj hromatografiji, sa jedne strane, i procesi do kojih dolazi u tečno-čvrstoj podeonoj i tečno-tečnoj podeonoj hromatografiji, sa druge strane, objašnjavaju se sasvim različitim pristupima. Zbog toga je cilj ove doktorske disertacije da se, samo na osnovu retencionih podataka dobijenih na tankom sloju, pokaže da su procesi u pomenutim tipovima tečne hromatografije međusobno ekvivalentni i da se mogu objasniti jednim pristupom.



OPŠTI DEO

OPŠTI DEO

U ovom brošuri predstavljamo osnovne pojmove i definicije u vezi sa termodinamikom i statističkom fizikom. Cilj ovog dokumenta je pružiti pregled osnovnih koncepta i jednačina koje su ključne za razumevanje ovih oblasti. Takođe, predstavljamo neke od najvažnijih rezultata i njihove primene u fizici i hemiji.

OPŠTI DEO

$$\ln \left(\frac{Y_{12}^{N_1} Y_{13}^{N_2}}{Y_{11}^{N_1} Y_{12}^{N_2}} \right) \quad (1)$$

gde su Y_{11} i Y_{12} funkcije koje zavise od temperature i pritiska, a N_1 i N_2 su brojevi čestica. Ove jednačine su važne za opisivanje termodinamičkih procesa u mešavini gasova. Takođe, predstavljamo neke od najvažnijih rezultata i njihove primene u fizici i hemiji.

$$\ln \left(\frac{Y_{12}^{N_1} Y_{13}^{N_2}}{Y_{11}^{N_1} Y_{12}^{N_2}} \right) = \ln \left(\frac{Y_{12}^{N_1} Y_{13}^{N_2}}{Y_{11}^{N_1} Y_{12}^{N_2}} \right) \quad (2)$$

Ove jednačine su važne za opisivanje termodinamičkih procesa u mešavini gasova. Takođe, predstavljamo neke od najvažnijih rezultata i njihove primene u fizici i hemiji. U ovom brošuri predstavljamo osnovne pojmove i definicije u vezi sa termodinamikom i statističkom fizikom. Cilj ovog dokumenta je pružiti pregled osnovnih koncepta i jednačina koje su ključne za razumevanje ovih oblasti.

OPŠTI DEO

RETENCIJA U TEČNOJ HROMATOGRAFIJI

Tokom hromatografskog procesa molekuli rastvorka (i) se raspodeljuju između pokretne (m) i nepokretne (s) faze. Standardna Gibbsova funkcija prelaza jednog mola rastvorka iz standardnog stanja čistog rastvorka pri beskonačnom razblaženju u nepokretnoj fazi u standardno stanje čistog rastvorka pri beskonačnom razblaženju u pokretnoj fazi na temperaturi (T) i pritisku u sistemu, tj. standardna molarna Gibbsova energija desorpcije, ΔG_{di}^0 , data je izrazom:

$$\Delta G_i^0 = RT \ln \left(\frac{\gamma_{is}^* \cdot x_{is}}{\gamma_{im}^* \cdot x_{im}} \right) \quad (1)$$

gde su γ_{is}^* i γ_{im}^* koeficijenti aktiviteta na osnovu Henryjevog zakona, x_{is} i x_{im} molški udeli rastvorka u nepokretnoj i pokretnoj fazi, a R je univerzalna gasna konstanta. Pri vrlo niskim koncentracijama rastvorka, γ_{is}^* i γ_{im}^* se približavaju jedinici, pa je tada

$$\Delta G_i^0 = RT \ln \frac{x_{is}}{x_{im}} = RT \ln \frac{\gamma_{im}}{\gamma_{is}} \quad (2)$$

gde su γ_{is} i γ_{im} koeficijenti aktiviteta rastvorka u nepokretnoj i pokretnoj fazi na osnovu Raoultovog zakona.

Termodinamička ravnotežna konstanta, koja definiše retenciju rastvorka u hromatografskom procesu, je koeficijent raspodele rastvorka između faza, K, čija je veza sa standardnom molarnom Gibbsovom slobodnom energijom data

izrazom:

$$-\Delta G_i^0 = RT \ln K \quad (3)$$

Retencioni parametar koji se meri u tečnoj hromatografiji je kapacitetni faktor rastvorka, k_i , koji je u vezi sa koeficijentom raspodele, K , u adsorpcionoj (1) i tečno-tečnoj (2) hromatografiji, preko sledećeg izraza:

$$k_i = \Phi K \quad (4)$$

gde je Φ tzv. odnos faza.

U hromatografiji na tankom sloju retencioni faktor rastvorka koji se lako meri je tzv. R_f vrednost. Veza R_f i k_i je:

$$\frac{1}{R_f} - 1 = k_i \quad (5)$$

Jednačine 4 i 5 su prvi izveli **Martin** i **Synge** (3) i za to fundamentalno rešenje dobili Nobelovu nagradu.

Kombinacijom jednačina 5, 4, 2 i 3 dobija se veza između kapacitetnog faktora rastvorka, k_i , i koeficijenata aktiviteta rastvorka u pokretnoj i nepokretnoj fazi:

$$\frac{1}{R_f} - 1 = k_i = \Phi K = \Phi \frac{\gamma_{im}}{\gamma_{is}} \quad (6)$$

U logaritamskom obliku je:

$$\log \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right) = R_M = \log k_i = \log \Phi + \log \frac{\gamma_{im}}{\gamma_{is}} \quad (7)$$

gde je R_M retenciona konstanta koja se koristi u laminarnim hromatografskim tehnikama (4).

TEČNO - ČVRSTA HROMATOGRAFIJA

Tečno-čvrsta adsorpciona hromatografija obuhvata razdvajanje supstanci na nekoj čvrstoj polar-
noj nejonskoj fazi, na primer silika gelu ili aluminijum-
oksidu, u jedno-, dvo- ili višekomponentnom tečnom eluentu.
Prema prvom opšte prihvaćenom modelu adsorpcione hromato-
grafije koji je dao **Snyder (1)**, kada eluent protiče kroz
sloj adsorbensa, deo molekula eluenta ili polarnije kompo-
nente eluenta se reverzibilno adsorbuje na aktivna mesta
adsorbensa gradeći nepokretnu fazu. Tada molekuli rastvorka,
nošeni pokretnom fazom, istiskuju adsorbovane molekule
eluenta sa površine adsorbensa i zauzimaju njihovo mesto.
Dakle, u ovom slučaju je retencija rastvorka posledica
interakcija između adsorbensa (nepokretne faze) i molekula
eluenta, odnosno rastvorka.

Uopšteno, prema autoru modela, molekuli rastvorka
koji se adsorbuju reaguju sa površinom adsorbensa, odnosno
aktivnim mestima na njegovoj površini, sa susednim adsorbo-
vanim molekulima eluenta u adsorbovanom monosloju (ako se
pretpostavi monoslojna adsorpcija) i sa molekulima eluenta
u pokretnoj fazi. S obzirom da su ove interakcije veoma
kompleksne, teško je opisati adsorpcionu hromatografiju
jednostavnim modelom.

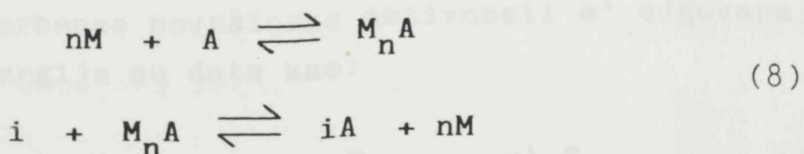
Fizička adsorpcija na polarnim adsorbensima pro-
uzrokovana je specifičnim interakcijama između polarnih
grupa na njihovoj površini (5) i polarnih grupa adsorbovanih
molekula. One uključuju dipol-dipol interakcije između
stalnih i indukovanih dipola, vezivanje vodoničnim vezama,
kao i prenos naelektrisanja ili stvaranje π kompleksa.

Relativna adsorpcija ili retencija rastvorka se menja sa promenom aktivnosti (polarnosti) adsorbensa, ili što je lakše i uspešnije promenom polarnosti eluenta.

Interakcije molekula eluenta sa molekulima rastvorka su rezultat disperzionih, dipolnih, dielektričnih i onih interakcija pri kojima se stvaraju vodonične veze. Sposobnost molekula rastvorka ili eluenta da međusobno reaguju na navedene načine naziva se "**polarnost**". Polarnost je relativan pojam i ne može se definisati izvan određenog sistema.

Za opisivanje retencije rastvorka u tečno-čvrstoj adsorpcionoj hromatografiji sa jednostavnim nepokretnim fazama i dvokomponentnim eluentom kao pokretnom fazom postoji više modela, od kojih su posebno značajna tri, u suštini ekvivalentna modela.

Model Snydera (1,6,7) pretpostavlja da je u tečno-čvrstom hromatografskom sistemu čitava površina adsorbensa pokrivena monoslojem adsorbovanih molekula pokretne faze (eluenta). Adsorbens i adsorbovani monosloj definišu nepokretnu fazu. U uobičajenim hromatografskim uslovima, koncentracija rastvorka je mala, tako da se adsorbovani monosloj sastoji uglavnom od molekula eluenta. Po Snyderu do retencije rastvorka dolazi pri istiskivanju jednog ili više prethodno adsorbovanih molekula eluenta M na površini adsorbensa A . Ovaj proces se može predstaviti sledećom reverzibilnom reakcijom:



gde je n broj molekula eluenta, $M_n A$ kompleks molekula eluenta sa adsorbensom, a iA adsorbovani molekul rastvorka.

Promena slobodne energije adsorpcije, ΔE , koja zavisi od aktivnosti površine adsorbensa, za reakciju pri-

kazanu jednačinom 8, jednaka je razlici zbiru energija produkata i energija reaktanata:

$$\Delta E = E_{is} - nE_{Mm} - E_{im} - nE_{Ms} \quad (9)$$

gde su E_{is} i E_{im} parcijalne molarne slobodne energije adsorpcije rastvorka u čvrstoj nepokretnoj (s) i tečnoj pokretnoj (m) fazi, a E_{Ms} i E_{Mm} iste veličine za eluent.

S obzirom na pretpostavku modela da su interakcije rastvorak-eluent u sistemu minimalne, to veličine koje se odnose na tečnu fazu autor zanemaruje i jednačina 9 postaje:

$$\Delta E = E_{is} - nE_{Ms} \quad (10)$$

Dakle, prema autoru, energija adsorpcije molekula rastvorka jednaka je razlici adsorpcione energije rastvorka i adsorpcione energije eluenta koji rastvorak istiskuje tokom adsorpcije. Naime, interakcije u tečnoj fazi, naročito u nepolarnim i slabo polarnim eluentima, su u najvećoj meri rezultat disperzionih sila. Ove disperzione energije (po molekulu) su približno proporcionalne molekulskom prostoru adsorbovanog rastvorka, A_i , a kako su prostori koje zauzima jedan molekul rastvorka, odnosno n molekula eluenta (A_M) jednaki, to je i vrednost $nE_{Mm} - E_{im} = 0$, pa autor energiju adsorpcije u tečno-čvrstom adsorpcionom sistemu prikazuje jednačinom 10.

Za adsorbense površinske aktivnosti α' odgovarajuće adsorpcione energije su date kao:

$$E_{is} = \alpha' E_{is} \quad \text{i} \quad E_{Ms} = \alpha' E_{Ms} \quad (11)$$

te se jednačina 10 može napisati na sledeći način:

$$\Delta E = \alpha' (E_{is} - nE_{Ms}) \quad (12)$$

Kako je termodinamička konstanta ravnoteže jednaka

$$\log K = \frac{-\Delta G^{\circ}}{2,3RT} = \Delta E \quad (13)$$

kombinovanjem logaritamskog oblika jednačine 4 sa jednačinama 12 i 13 i zamenom veličine E_{is} ekvivalentnom veličinom S° , koja predstavlja energiju adsorpcije rastvorka na adsorbensu standardne aktivnosti, veličine n sa odnosom A_i/A_M , kao i odnosa E_{Ms}/A_M , tj. adsorpcione energije rastvarača po jedinici površine adsorbensa standardne aktivnosti, veličinom ϵ° , koja se naziva **parametar jačine rastvarača** i opisuje uticaj rastvarača na retenciju rastvorka, dobija se relacija:

$$\log k_i = \log \Phi + \alpha'(S^{\circ} - A_i\epsilon^{\circ}) \quad (14)$$

gde je prema Snyderu (1):

$$\Phi = \frac{W}{V^{\circ}} = \frac{V_s W}{V_m} \quad (15)$$

U jednačini 15 W je masa adsorbensa u hromatografskoj koloni ili tankom sloju, V° ukupna slobodna zapremina sloja, V_s zapremina adsorbovanog rastvarača po jedinici mase adsorbensa, V_m je zapremina pokretne faze (eluenta) u hromatografskoj koloni ili tankom sloju.

Uvođenjem definicije odnosa faza, tj. jednačine 15 u jednačinu 14, dobijeni izraz

$$\log k_i = \log \frac{V_s W}{V_m} + \alpha'(S^{\circ} - A_i\epsilon^{\circ}) \quad (16)$$

prikazuje retenciju rastvorka kao funkciju nekih osnovnih osobina adsorbensa (W , V_s , α'), rastvorka (S° , A_i) i eluenta (ϵ°).

Jednačina 16 predstavlja, prema Snyderu, osnovnu vezu u tečno-čvrstoj adsorpcionoj hromatografiji između retencije i jačine rastvarača, odnosno pokretne faze. Vidi se da je zavisnost logaritma kapacitetnog faktora rastvoraka, $\log k_i$, od jačine rastvarača, ϵ^0 , linerana.

Pojmom "jačina rastvarača" ϵ^0 , Snyder (1) brojno definiše elucionu moć nekog eluenta. ϵ^0 vrednosti su relativne, određene merenjem retencionih zapremina standardnih uzoraka sa različitim eluentima u odnosu na n-pentan za koji je, po definiciji, $\epsilon^0 = 0$. Zavise od molekulske strukture rastvarača i adsorbensa, odnosno ϵ^0 vrednosti istih rastvarača su različite na različitim adsorbensima.

Jačina eluenta se podešava mešanjem različitih rastvarača u raznim odnosima, čime se postižu bolja razdvajanja. Jačina ovakvih smeša se može izračunati iz ϵ^0 vrednosti čistih rastvarača u smeši. Na primer, za dvokomponentni eluent sastavljen od nepolarnog (N) i polarnog (P) rastvarača, pri čemu je $\epsilon_P > \epsilon_N$, jačina takvog eluenta se po Snyderu (1) izračunava iz izraza:

$$\epsilon_{NP} = \epsilon_N + \frac{\log (x_P 10^{\alpha' n_P} (\epsilon_P - \epsilon_N) + 1 - x_P)}{\alpha' n_P} \quad (17)$$

odnosno, za slučaj eluenta kada se jačine polarne i nepolarne komponente veoma razlikuju ($\epsilon_P \gg \epsilon_N$), i pri $x_P < 0.1$:

$$\epsilon_{NP} = \epsilon_P + \frac{\log x_P}{\alpha' n_P} \quad (18)$$

U navedenim jednačinama x_P je molski udeo polarnog rastvarača u dvokomponentnom eluentu, n_P efektivni molekularni prostor adsorbovanog molekula polarnije komponente, a ϵ_N i ϵ_P su parametri jačine nepolarne i polarne komponente eluenta.

Jednačine 16 i 17 su izvedene i uz pretpostavku da je površina adsorbensa homogena, tako da su energije adsorpcije molekula rastvarača na različitim položajima na površini adsorbensa jednake. Otuda je, za tačnije predviđanje retencije, neophodno koristiti korigovane vrednosti za A_i i n_p .

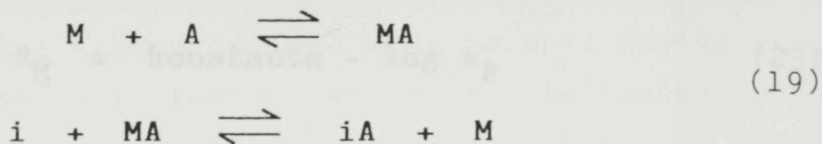
Osnovna Snyderova jednačina 16, opšte uzev, je relativno komplikovana i teško se može direktno primeniti, jer se sa vrlo malom približnošću mogu računati ili odrediti veličine kao što su S^0 , A_i , n_p i ϵ^0 .

Mnogi autori, polazeći od originalnog Snyderovog modela (1), uključuju dodatne detalje kao što su heterogenost površine adsorbensa (8-12), nespecifične reakcije u pokretnoj i nepokretnoj fazi (13-17), promenljivost sastava nepokretne faze (10,11,15,18), lokalizaciju molekula rastvorka iznad zasebnih adsorpcionih mesta (19,20), reakcije stvaranja kompleksa u obe faze (20-25), konkurentnu adsorpciju i podelu (26). Međutim, većina navedenih pristupa operiše sa matematičkim aparatom koji je često nepodesan za praktičnu primenu. Mada ima i izvesnih eksperimentalnih potvrda istih (napr. lit. 12,13,19), nije očevidno da ovi dodatni efekti zaista igraju značajnu ulogu u određivanju retencije u tipičnim tečno-čvrstim hromatografskim sistemima.

Težeći da pojednostavi model Snydera, **Soczewinski** (21,22), pored istih polaznih pretpostavki učinjenih u modelu **Snydera** (1,6,7), pretpostavlja i postojanje zasebnih adsorpcionih mesta jednake energije, potpunu pokrivenost adsorpcionih mesta polarnijom komponentom binarnog eluenta, kao i nastajanje molekulskih kompleksa tipa 1:1 vodoničnim vezivanjem parova molekula rastvorka i eluenta sa adsorbensom, koji ima slobodne hidroksilne grupe na površini. Ove interakcije se mogu opisati ravnotežnim konstantama izvedenim iz Zakona o dejstvu masa.

Prema Soczewinskom, ravnotežna reakcija istiskiva-

nja, data jednačinom 8, za $n=1$, se može prikazati:



gde je i monofunkcionalni rastvorak, M je polarnija komponenta eluenta, a ostale oznake su kao u jednačini 8.

Zanemarivanjem interakcija ii , MM i iM u rastvoru, a pod pretpostavkom da su koeficijenti aktiviteta konstantni, za ravnotežnu reakciju 19 mogu se napisati sledeće konstante ravnoteže:

$$K_{MA} = \frac{x_{MA}}{x_A x_M} \quad K_{iA} = \frac{x_{iA}}{x_i x_A} \quad (20)$$

pri čemu x predstavlja molski udeo.

Kapacitetni faktor retencije rastvorka, k_i , čiju vezu sa R_f vrednošću rastvorka daje jednačina 5, izražen za jednačinu 19, preko veličina iz jednačine 20, jednak je:

$$k_i = \frac{x_{iA}}{x_i} = K_{iA} x_A = \frac{K_{iA} x_{MA}}{K_{MA} x_M} \quad (21)$$

odnosno retenciona veličina R_M :

$$R_M = \log k_i = \log K_{iA} - \log K_{MA} + \log x_{MA} - \log x_M \quad (22)$$

Prva dva člana sa desne strane u jednačini 22 su konstantne veličine. Pošto je eluent u velikom višku u odnosu na rastvorak i aktivna mesta na površini adsorbensa, izlazi da je $\log x_{MA}$ konstantno, a x_M jednako molskom udelu polarne komponente eluenta, x_p , pa se jednačina 22 može

napisati kao:

$$R_M = \text{konstanta} - \log x_P \quad (23)$$

Jednačina 23 pokazuje lineranu zavisnost R_M od logaritma molskog udela polarne komponente u dvokomponentnom eluentu.

Soczewinski (27) je dalje na osnovu eksperimentalnih podataka (1,28,29), za hromatografske sisteme u kojima molekuli rastvorka sadrže n' funkcionalnih grupa sposobnih za vezivanje vodoničnim vezama sa površinom adsorbensa, uz pretpostavku da jedan molekul takvog rastvorka istiskuje istovremeno n' molekula eluenta sa površine adsorbensa, jednačinu 23 modifikovao u

$$R_M = \text{konstanta} - n' \log x_P = R_M^O - n' \log x_P \quad (24)$$

gde je $n' > 1$, a konstanta R_M^O je praktično retenciona konstanta rastvorka u čistom polarnom eluentu, tj. za $x_P=1$.

Jednačina Soczewinskog prikazana izrazom 24 je mnogo praktičnija od Snyderove jednačine 16 i danas se u praksi daleko više primenjuje. Proverena je u nizu eksperimenata (27,30-62) sa veoma različitim vrstama rastvoraka, dvo- i trokomponentnih (58) eluenata i adsorbenasa. Međutim, pored dobrog slaganja eksperimentalnih rezultata sa ovom zavisnošću ima i znatnijih odstupanja (napr. lit. 33, 35,38-40,45,46,63).

Pokazalo se takode (35,39,47,59,64), da se u jednačini 24 molski udeo polarnijeg rastvarača P, x_P , može zameniti zapreminskim udelom istog, φ_P , u dvokomponentnom eluentu, pa je:

$$R_M = R_M^O - n' \log \varphi_P \quad (25)$$

Smatrajući da zanemarivanje interakcija rastvorka i pokretne faze u modelima Snydera i Soczewinskog nije korektno, **Scott** i **Kučera (65-70)** daju na prvi pogled sasvim drugačiji model tumačenja retencije u tečno-čvrstoj hromatografiji. Naime, interakcije rastvorak-eluent određuju veličinu konstante ravnoteže rastvorka, a time i retenciju, dok su interakcije rastvorak-adsorbens konstantne.

Autori pretpostavljaju monoslojnu adsorpciju i potpunu pokrivenost adsorpcionih mesta na površini adsorbensa polarnom komponentom **P** nekog dvokomponentnog eluenta za $x_P > 0.02$.

Model je, takođe, izveden za dvokomponentne pokretne faze, **N + P**, odnosno za eluente sastavljene od nepolarnog **N** i umereno polarnog ili polarnog **P** rastvarača. Već iznad 2% sadržaja polarne komponente u dvokomponentnom eluentu (**71,72**), površina adsorbensa je deaktivirana i pokrivena monoslojem polarnijeg rastvarača. Tada molekuli rastvorka, koji se zadržavaju, reaguju sa monoslojem a ne direktno sa površinom adsorbensa. To znači da ovde nema istiskivanja adsorbovanih molekula rastvarača pri retenciji rastvorka u nepokretnoj fazi i da interakcije između molekula pokretne faze i rastvorka uglavnom određuju retenciju rastvorka. Kada se koncentracija polarnog rastvarača povećava u pokretnoj fazi, ona postaje polarnija, povećava se jačina interakcija eluent-rastvorak i retencioni faktor rastvorka, k_i , opada.

U izvođenju modela **Scotta** i **Kučere (65-67)** pošlo se od činjenice da raspodela rastvorka između nepokretne i pokretne faze proizilazi iz sile koja deluje na rastvorak u svakoj fazi. Ukupna sila je zbir pojedinačnih sila, koje u tečno-čvrstoj hromatografiji mogu biti polarne, a potiču od stalnih ili indukovanih električnih polja molekula rastvorka i eluenta, ili nepolarne Londonove disperzione sile, koje zavise od relativnih masa molekula rastvorka i eluenta. Ukupna sila, koja deluje na rastvorak u

pojedininim fazama, definiše se proizvodom sila dotične faze i verovatnoće nastajanja interakcije. Veličina sile zavisi uglavnom od temperature, prirode rastvorka i faza, a verovatnoća interakcije od koncentracije polarnih i disperzionih jedinki obe faze i temperature. Uzimajući u obzir pomenute činjenice, koeficijent raspodele rastvorka, K , se može napisati u sledećem obliku:

$$K = \frac{(F_p f_1(T) c_p + F_d f_2(T) c_d)_s}{(F_p f_3(T) c_p + F_d f_4(T) c_d)_m} \quad (26)$$

gde su F_p i F_d polarne i disperzione sile, f verovatnoća interakcije, c_p i c_d koncentracije polarnih i disperzionih jedinki, a T apsolutna temperatura.

Pod pretpostavkom da disperzione sile potiču od interakcije masa, tada je c_d proporcionalno gustini disperznog sredstva, d :

$$c_d = A d \quad (27)$$

gde je A konstanta.

Uvodeći jednačinu 27 u izraz za recipročni oblik korigovane retencione zapremine rastvorka i zanemarujući delovanje disperzionih sila u nepokretnoj fazi, Scott i Kučera izvode sledeći izraz:

$$\frac{1}{V'} = \frac{1}{V_s K} = \frac{1}{V_s} \frac{(F_p f_3(T) c_p + F_d f_4(T) A d)_m}{(F_p f_1(T) c_p)_s} \quad (28)$$

gde je V_s zapremina nepokretne faze ili ukupan broj aktivnih jedinki na površini čvrste faze.

Autori pretpostavljaju da je koncentracija polarnog rastvarača u nepokretnoj fazi konstantna, kada je

njegova koncentracija u pokretnoj fazi veća od 2%, pa se jednačina 28 može pisati kao:

$$\frac{1}{V'} = A + B c_p$$

ili

(29)

$$\frac{1}{k_i} = A' + B' \varphi_p$$

čime se pokazuje linearna zavisnost recipročne vrednosti korigovane retencione zapremine, odnosno kapacitetnog faktora rastvorka od koncentracije ($c_p, \%$) ili zapreminskog udela (φ_p) polarne komponente eluenta. U jednačini 29 A, B, odnosno A', B' su konstante.

Model **Scotta i Kučere (65-70)** nije našao primenu sem u radovima samih autora.

Iako su modeli **Snydera (1,6,7)** i **Soczewinskog (21,22)** i **Scotta i Kučere (65-70)**, po svom konceptu sasvim različiti, **Soczewinski (42)** i **Petrović i saradnici (73)** su pokazali da su oba ova modela tečno-čvrste adsorpcione hromatografije zasnovana na istom retencionom mehanizmu, tj. oni su ekvivalentni.

TEČNO - TEČNA PODEONA HROMATOGRAFIJA

U tečno-tečnoj podeonoj hromatografiji molekuli rastvorka se raspodeljuju, prema svojoj relativnoj rastvorljivosti, između dve tečne faze koje se ne mešaju. Jedna tečnost je pokretna faza (eluent), dok je druga tečnost imobilisana, mehanički ili hemijski, na čvrstom, obično inertnom nosaču malih čestica i naziva se nepokretna faza.

U uobičajenoj tečno-tečnoj podeonoj hromatografiji nepokretna faza je mehanički vezana za nosač. Ove tečne nepokretne faze se nanose različitim metodama (74) na inertan nosač pre početka hromatografskog procesa. Mogu biti normalne i obrnute.

U tečno-tečnoj podeonoj hromatografiji na normalnim fazama nosač je prevučen polarnom nepokretnom fazom, a kao pokretna faza se koristi eluent koji je manje polaran od nepokretne faze. Nepolarni rastvorak, po principu rastvorljivosti "slično u sličnom", ima veći afinitet prema pokretnoj fazi i eluira se prvi (niska vrednost retencionog faktora). Suprotno je u tečno-tečnoj podeonoj hromatografiji na obrnutim fazama.

Tumačenje retencije u podeonoj hromatografiji, u zavisnosti od sastava pokretne faze, razradili su postupno Thoma (75,76), Jandera i Churaček (77) i Schoenmakers i saradnici (78-81) koristeći pri tome jednačinu 6 i definiciju koeficijenta aktiviteta pomoću tzv. parametra rastvorljivosti, δ . Pojam parametra rastvorljivosti je, za tumačenje ponašanja realnih rastvora, uveo Hildebrand (82).

Parametar rastvorljivosti, δ , obuhvata različite pojedinačne interakcije koje doprinose kohezionim silama čistih komponenta ili rastvora, tako da je ukupni parametar rastvorljivosti ustvari zbir doprinosa disperzionih sila, polarnosti i vodonične veze (83,84).

Veza između koeficijenta aktiviteta, γ , i parametra rastvorljivosti, δ , za jednu od komponenta realnog rastvora je, po Hildebrandu, data izrazom:

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \varphi_2^2 (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (30)$$

gde je v molarna zapremina, φ zapreminski udeo, a indeksi 1 i 2 označavaju komponente smeše.

Pošto su u tečno-tečnoj podeonoj hromatografiji i pokretna i nepokretna faza tečne, i ako se čista tečnost definiše kao standardno stanje, rastvorak ima isto standardno stanje u obe faze. Iz jednačine 30 se za koeficijent aktiviteta rastvorka i u fazi f dobija:

$$\ln \gamma_{i,f}^{H,\infty} = \frac{v_i}{RT} \varphi_f^2 (\delta_i - \delta_f)^2 \quad (31)$$

gde indeksi ∞ i H označavaju beskonačno razblaženi rastvorak i pretpostavku da efekat ukupne slobodne energije potiče samo iz razlike entalpija između smeše i čiste tečnosti.

Shodno jednačini 31, koeficijenti aktiviteta rastvorka u pokretnoj i nepokretnoj fazi podeonog hromatografskog sistema mogu se prikazati:

$$\ln \gamma_{im} = \frac{v_i}{RT} (\delta_i - \delta_m)^2 \quad (32)$$

$$\ln \gamma_{is} = \frac{v_i}{RT} (\delta_i - \delta_s)^2 \quad (32a)$$

gde su δ_m i δ_s Hildebrandovi parametri rastvorljivosti za pokretnu i nepokretnu fazu hromatografskog sistema. Veličina φ_f se gubi iz izraza 32, jer je rastvorak u stanju beskonačnog razblaženja u odnosu na pokretnu, odnosno nepokretnu fazu, pa je $\varphi_f=1$.

Kada se izrazi 32 i 32a uvrste u jednačinu 6, odnosno 7, dobija se da je:

$$R_M = \log k_i = \frac{v_i}{2.3RT} / (\delta_i - \delta_m)^2 - (\delta_i - \delta_s)^2 / + \log \Phi \quad (33)$$

Vrednost ukupnog parametra rastvorljivosti pokretne faze, δ_m , linearno se menja sa sastavom dvokomponentnog eluenta (82), pa se za pokretnu fazu sastavljenu od nepolarnog (N) i polarnog (P) rastvarača, budući da je tada $\varphi_N + \varphi_P = 1$, parametar rastvorljivosti može izraziti na sledeći način:

$$\delta_m = \delta_{NP} = \delta_N \varphi_N + \delta_P \varphi_P = \delta_N + (\delta_P - \delta_N) \varphi_P \quad (34)$$

Kada se izraz 34 uvrsti u jednačinu 33, ova razvije i sredi, dobija se sledeća veza između retencije i sastava pokretne faze:

$$R_M = \log k_i = r \varphi^2 + p \varphi + q \quad (35)$$

u kojoj su r , p i q konstante zavisne od parametara rastvorljivosti komponenata pokretne faze i rastvorka, tj.:

$$r = \frac{v_i}{2.3RT} (\delta_N - \delta_P)^2 \quad (35a)$$

$$p = - \frac{2v_i}{2.3RT} (\delta_i - \delta_P) (\delta_N - \delta_P) \quad (35b)$$

$$q = \frac{v_i}{2.3RT} / (\delta_i - \delta_p)^2 - (\delta_i - \delta_s)^2 / + \log \Phi \quad (35c)$$

Paraboličnu zavisnost retencije rastvorka od sastava pokretne faze prikazanu jednačinom 35 izveli su **Jandera** i **Churaček** (77) za tumačenje retencije u podeonoj hromatografiji na normalnim fazama, a **Schoenmakers** i **saradnici** (78-81) u hromatografiji na obrnutim fazama.

Za zapreminski udeo φ u izrazu 35, u podeonoj hromatografiji na normalnim fazama, uzima se udeo polarnije (P) komponente eluenta. U hromatografiji na obrnutim fazama, pak, gde eluent obavezno sadrži vodu, φ je zapreminski udeo organskog rastvarača u eluentu, a δ_p je parametar rastvorljivosti vode.

Jednačina 35 je primenjena i potvrđena samo u hromatografiji na obrnutim hemijski vezanim fazama (78-81,85,86).

U praksi je pokazano da je, u najvećem broju slučajeva (87-100), veza između retencione konstante R_M , odnosno $\log k_i$ i φ u podeonoj hromatografiji na normalnim i obrnutim fazama linearna i može se predstaviti jednačinom:

$$R_M = \log k_i = m \varphi + c \quad (36)$$

gde su m i c konstante karakteristične za rastvorak, pokretnu i nepokretnu fazu, pri čemu konstanta c predstavlja retenciju rastvorka u čistom nepolarnom rastvaraču u hromatografiji na normalnim fazama, odnosno u čistoj vodi u hromatografiji na obrnutim fazama.

Jednačina 36 je ustvari izraz koji se dobija iz jednačine 35, u prvoj aproksimaciji, odnosno kada je konstanta r vrlo mala.

Snyder i **saradnici** (101,102) smatraju da konstanta m , u izokratskoj tačnoj hromatografiji na obrnutim



fazama, ima približno jednake vrednosti za isti organski rastvarač i kolonu, čak i za rastvorke različitih veličina molekula i strukture. Označavaju je sa **S** i nazivaju **parametar jačine rastvarača**.

U tečno-čvrstoj hromatografiji na nosačima koji nisu adsorbensi (papir, celuloza, škrob, aminoplast), u eksperimentima se pokazalo da važi jednačina 36 (76,87, 103). Drugim rečima, taj tip hromatografije se ponaša kao da je tečno-tečna podeona hromatografija, iako se nepokretna faza obrazuje na drugačiji način (tokom samog hromatografskog procesa) nego u tečno-tečnoj podeonoj hromatografiji.

Zavisnost retencije rastvorka od sastava pokretne faze, kako je napred prikazano, prema literaturnim podacima, je u direktnoj vezi sa odigravanjem procesa adsorpcije ili raspodele tokom hromatografskog procesa. Ali, evidentno je da ima znatnih odstupanja od dobijenih relacija. Neki autori (26,104-111), u tim slučajevima, retenciju rastvorka pripisuju delovanju mehanizama koji karakterišu i adsorpcionu i podeonu hromatografiju. Međutim, matematičke relacije koje uključuju konkurentnu adsorpciju i raspdelu u jednom hromatografskom procesu (26,106,107) nisu eksperimentalno proverene.

EKSPERIMENTALNI DEO

EKSPERIMENTALNI DEO

Opšti mehanizam retencije u tečnoj hromatografiji ispitan je na modelu tečno-čvrste adsorpcione hromatografije. Korišćena je uzlazna jednodimenzionalna metoda hromatografije na tankim slojevima silika gela i aluminijumoksida, sa model rastvorcima različite hemijske strukture i dvokomponentnim pokretnim fazama različitog sastava i polarnosti.

Priprema tankih slojeva

Tanki slojevi su pripremani suspendovanjem silika gela 60 G i aluminijumoksida G (Merck, Darmstadt, SR Nemačka) u destilovanoj vodi, i to:

- 30 g silika gela u 60 cm^3 vode
- 10 g aluminijumoksida u 40 cm^3 vode

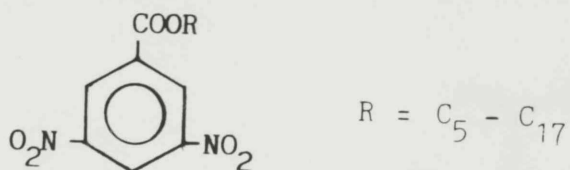
Suspenzija je nanošena pomoću aplikatora (C. Desaga, GmbH, Heidelberg, SR Nemačka) na pet staklenih ploča (20 x 20 cm) u debljini sloja od 0.25 mm. Tanki slojevi, osušeni na sobnoj temperaturi, su kondicionirani 24 sata u komori stalne relativne vlažnosti vazduha od 25%, koja je održavana pomoću koncentrovane sumporne kiseline.

Rastvorci

Kao model rastvorci upotrebljeni su:

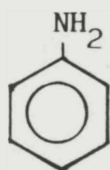
I Estri 3,5-dinitrobenzoeve kiseline

- 1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat
- 2 Heptil-3,5-dinitrobenzoat
- 3 Nonil-3,5-dinitrobenzoat
- 4 Undecil-3,5-dinitrobenzoat
- 5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat
- 6 Heptadecil-3,5-dinitrobenzoat



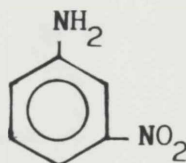
sintetisani u Odelenju za analitičku hemiju Instituta za mikrobiološke procese i primenjenu hemiju Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu.

II Derivati benzena i naftalina



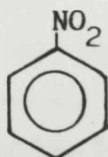
7

Anilin



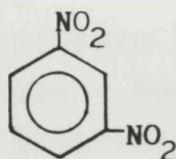
8

3-nitroanilin



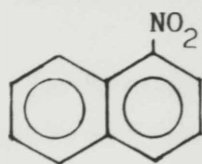
9

1-nitrobenzen



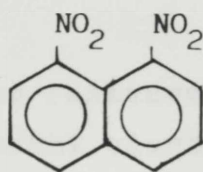
10

1,3-dinitrobenzen



11

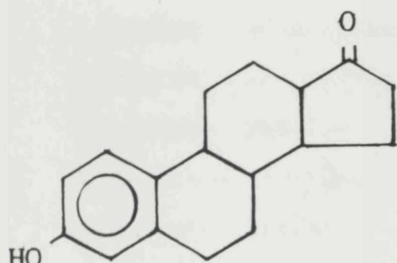
1-nitronaftalin



12

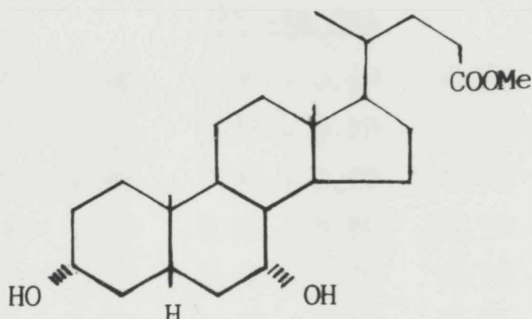
1,8-dinitronaftalin

III Steroidi



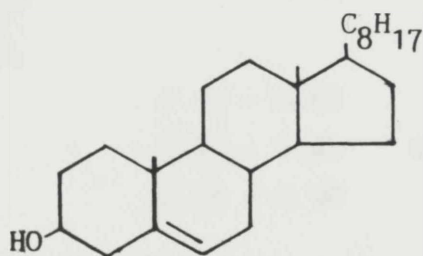
13

Estron



14

Metilhenodeoksiholat



15

Holesterol

sintetisani u Odelenju za organsku sintezu Instituta za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Za nanošenje na tanak sloj pripremljeni su 0.05%-ni rastvori estara 3,5-dinitrobenzoewe kiseline u dietiletru, 0.10%-ni rastvori derivata benzena i naftalina u acetonu i 0.50%-ni rastvori steroida u hloroformu.

Eluenti

Za hromatografsku analizu rastvoraka grupa I, II i III upotrebljeni su dvokomponentni eluenti sa sledećim opsegom zapreminskog udela polarnije komponente, φ_P , odnosno organskog rastvarača, φ_{org} , u sistemima sa vodom:

Eluent	rastvorak/ $\varphi_{P(org)}$		
	I	II	III
		<u>Silika gel</u>	
n-Heptan - dietiletar	0.05 - 0.30	0.20 - 0.90	0.20 - 0.90
n-Heptan - etilacetat	0.05 - 0.25	0.10 - 0.70	0.10 - 0.90
n-Heptan - metilacetat	0.05 - 0.30	0.10 - 0.60	0.10 - 0.80
n-Heptan - metiletilketon	0.05 - 0.30	0.20 - 0.80	0.10 - 0.90
n-Heptan - aceton	0.10 - 0.40	0.10 - 0.50	0.10 - 0.70
n-Heptan - dioksan	0.10 - 0.30	0.10 - 0.60	0.10 - 0.60
n-Heksan - metilacetat	0.05 - 0.25	0.10 - 0.50	0.10 - 0.60
Cikloheksan - metilacetat	0.05 - 0.25	0.10 - 0.50	0.20 - 0.60
Ksilen - metilacetat			0.10 - 0.60
Toluen - metilacetat			0.10 - 0.60
Benzen - metilacetat			0.05 - 0.30
Aceton - voda	0.40 - 0.65		
Dioksan - voda	0.40 - 0.65	0.10 - 0.50	0.20 - 0.70
Metanol - voda	0.50 - 0.90		
		<u>Aluminijumoksid</u>	
n-Heptan - dioksan	0.03 - 0.12	0.05 - 0.30	
Dioksan - voda	0.35 - 0.70	0 - 0.30	

Svi rastvarači su bili čistoće p.a. proizvođača Merck, Darmstadt, SR Nemačka i Fluka, Buchs, Švajcarska.

Zapremine pojedinih komponenata rastvarača odmeravane su pomoću birete ili pipete, prethodno kalibrisanih.

Razvijanje hromatograma

Rastvorci su nanošeni na tanak sloj u obliku mrlja veličine 2 mm, pomoću staklenih kapilara, na udaljenosti 1.5 cm od donje ivice ploče.

Hromatogrami su razvijani uzlaznom jednodimenzionalnom tehnikom, na sobnoj temperaturi, $22 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, u hromatografskim komorama zasićenim parama eluenta (zasićavanje je trajalo 2 sata) do unapred određene visine fronta eluenta od 10 cm.

Izazivanje hromatograma

Rastvorci na hromatogramu su izazivani:

- Estri 3,5-dinitrobenzoeve kiseline i derivati benzena i naftalina - prskanjem sa 0.015%-nim rastvorom rodamina B u metanolu i posmatranjem pod UV svetlom (254 nm).

- Steroidi - prskanjem sa 30%-nim rastvorom sumporne kiseline u metanolu i zagrevanjem 10 minuta na $100 - 105^{\circ}\text{C}$.

Izračunavanje podataka

R_f vrednost je prevedena u R_M vrednost pomoću jednačine Bate-Smith i Westala (4), kako je to prikazano jednačinom 7.

Izračunavanje konstanti u jednačinama 25, 35 i 36, standardne devijacije i koeficijenta korelacije linearnih zavisnosti (jednačine 25 i 36) i standardne devijacije kvadratne zavisnosti (jednačina 35), kao i crtanje slika urađeno je, pomoću odgovarajućih programa, na računaru HEWLETT PACKARD, Model 9830A i VECTRA ES.

Dobijeni rezultati su prikazani u PRILOGU na reprezentativnim slikama 1a,b - 13a,b, 14 i 15 i u tablicama 1 - 19.

REZULTATI I DISKUSIJA

REZULTATI I DISKUSIJA

REZULTATI I DISKUSIJA

U Opštem delu rada je prikazano da se, u različitim tipovima tečne hromatografije, zavisnost retencije rastvorka od sastava pokretne faze može opisati sledećim vezama:

a) **Linearna veza** između R_M i $\log \varphi$ (jednačina 25) koja opisuje retenciju u **tečno-čvrstoj adsorpcionoj hromatografiji** (model Snyder - Soczewinski);

b) **Kvadratna veza** između R_M i φ (jednačina 35) kojom je opisana retencija u **tečno-tečnoj, odnosno podeonoj hromatografiji**.

Iz kvadratne zavisnosti izvedena je **linearna veza** između R_M i φ (jednačina 36) kojom je opisana retencija u **tečno-čvrstoj podeonoj i tečno-tečnoj podeonoj hromatografiji** na normalnim i obrnutim fazama i u hromatografiji na hemijski vezanim obrnutim fazama.

Kako je cilj ovoga rada bio da se pokaže da se u tečnoj hromatografiji, bez obzira na tip, promena retencije u zavisnosti od zapreminskog udela rastvarača, φ , može opisati jednom opštom relacijom, eksperimentalni rezultati su diskutovani u svetlu pomenutih zavisnosti.

Kao nosači su korišćeni adsorbensi silika gel i aluminijumoksid.

Retencioni faktor R_F , odnosno R_M je meren za brojna jedinjenja različite prirode: mono-, di- i trisupstituisani steroidi sa srednje polarnim keto-, hidroksi- i estarskim grupama, amino-, mono- i dinitro derivati benzena i naftalina i homologni niz estara 3,5 - dinitrobenzojeve kiseline.

Da bi se obezbedila reproduktivnost eksperimentalnih uslova i odredivavanje pouzdanih vrednosti retencionog faktora, kad god je to bilo moguće, sledeći parametri su držani konstantnim: pripremanje slojeva, vlažnost vazduha u komori, rastojanje startne linije od ivice ploče, količina rastvorka, temperatura razvijanja hromatograma i opseg R_f vrednosti 0.1 - 0.9.

Eluenti su birani tako da njihove smeše čine krajnosti - da daju relativno nepolarnu i relativno polarnu smešu, čime je omogućeno razdvajanje rastvoraka, na istom adsorbensu, na normalnim i obrnutim fazama. Sa eluentima koji su kombinacija **nepolarni-polarni** rastvarač, rastvorci su razdvajani hromatografijom na **normalnim fazama**, a sa eluentima **voda-organski rastvarač** hromatografijom na **obrnutim fazama**. Naime, u prethodnom našem radu je pokazano da tzv. obrtanje faza na silika gelu, aluminijum-oksidu i celulozi zavisi od polarnosti eluenta. Kod vrlo polarnih eluenata, ovi nosači se ponašaju kao obrnute faze (64).

U relativno nepolarnim smešama i nepolarna i polarna komponenta je menjana prema porastu polarnosti: n-heptan < n-heksan < cikloheksan < ksilen < toluen < benzen; dietiletar < etilacetat < metilacetat < metiletilketon < aceton < dioksan. U relativno polarnim smešama, uvek je jedna komponenta bila voda, a druga komponenta je menjana takođe prema rastućoj polarnosti: aceton < dioksan < metanol.

Pošto su svi eksperimenti rađeni na adsorbensima silika gelu i aluminijumoksidu, za koje bi trebalo da važi isključivo jednačina 25 Snyder - Soczewinskog, u daljem tekstu će se govoriti o hromatografiji na normalnim i obrnutim fazama, bez obzira o kojem mehanizmu retencije je reč.

Kada su vrednosti retencione konstante R_M , dobijene za različite rastvorke na adsorbensima silika gelu

a amino grupe oko 0.4 (**Tablica 6**).

Polarni rastvarač u dvokomponentnom eluentu ne utiče na vrednost konstante n , s obzirom na to da, kada se polarnost binarne smeše povećava menjanjem polarnog rastvarača (**Tablice 1 - 6**), vrednost n se značajno ne menja za određeni rastvorak, napr. prosečna vrednost n , u različitim eluentima u kojima je menjan polarni rastvarač, za pentil-3,5-dinitrobenzoat je 1.20 ± 0.16 , za penta-decil-3,5-dinitrobenzoat 1.29 ± 0.12 , za 1,8-dinitronaftalin 2.57 ± 0.25 , a za holesterol 1.96 ± 0.16 .

Konstanta n ne zavisi ni od veličine alifatičnog niza u molekulu rastvorka. Na ovo jasno ukazuju jednake vrednosti nagiba (1.23 ± 0.04) kod homologne serije alkil-3,5-dinitrobenzoata (**Tablice 1 - 6**), iako je u alifatičnom nizu ovih rastvoraka broj ugljenikovih atoma od 5 - 17.

Međutim, značajnije promene nagiba n zapažaju se pri promeni polarnosti razblažujućeg ("nepolarnog") rastvarača u eluentu. Sa povećanjem polarnosti razblažujućeg rastvarača, napr. n-heptan do benzena (**Tablice 3,7,8,9-11**), nagib u jednačini 25 opada po apsolutnoj vrednosti. Ovo je potpuno u saglasnosti sa zaključcima Hare i saradnika (48,52,55) i Petrovića i saradnika (60,61).

Pored toga, zamena alifatičnog ili cikličnog ugljovodonika (n-heptan, n-heksan i cikloheksan u **tablicama 3,7,8**) aromatičnim ugljovodonikom (ksilen, toluen i benzen u **tablicama 9 - 11**) ima za posledicu prosečno smanjenje nagiba svih rastvoraka za 1.63 ± 0.08 puta. Konkretno, u slučaju zamene n-heptana, n-heksana i cikloheksana benzenom je

$$n_{Hp}/n_{Bz} = 1.41 \pm 0.14$$

$$n_{Hx}/n_{Bz} = 1.68 \pm 0.45$$

$$n_{Cx}/n_{Bz} = 1.49 \pm 0.23$$

i aluminijumoksidu u hromatografiji na normalnim fazama, nanete na dijagram prema logaritmu zapreminskog udela polarnijeg rastvarača u dvokomponentnom eluentu, $\log \varphi$, (jednačina 25), dobijena je, za brojne sisteme, linearna teorijski očekivana zavisnost sa negativnim koeficijentom pravca za sve ispitivane rastvorke i eluente i sa promenljivim vrednostima korelacije i standardne devijacije. Reprezentativni primeri ove zavisnosti prikazani su na slikama 1a - 9a, 12a. Brojne vrednosti koeficijenta pravca, odnosno nagiba prave, n , odsečka, tj. konstante R_M^O , koeficijenta korelacije i standardne devijacije date su u tablicama 1 - 11.

Iz tablica posmatranih u celini, vidi se da nagib prave, odnosno konstanta n u jednačini 25 zavisi od vrste i broja funkcionalnih grupa u molekulu rastvorka, tj. od molekulske strukture rastvorka i prirode nepolarne komponente eluenta. Povećava se sledećim redosledom: mononitro i amino derivati benzena i naftalina < alkil-3,5-dinitrobenzoati < holesterol < 3-nitroanilin < dinitro derivati benzena i naftalina < metilhenodeoksiholat < estron (Tablice 1 - 11). Dakle, najniži nagib po apsolutnoj vrednosti imaju mono derivati benzena i naftalina (oko 1), a najviši steroid estron (oko 3) koji ima složeni skelet od derivata benzena i naftalina i sadrži hidroksilnu i keto funkcionalnu grupu.

Iz pomenutog redosleda rastvoraka prema rastućoj konstanti n , zapaža se da, kada je struktura jedinjenja u pitanju, n se ne menja kako je to Soczewinski (22,27) zaključio, već svaka grupa ima svoj doprinos (59,61). Naime, po Soczewinskom, apsolutne brojne vrednosti konstante n odgovaraju broju funkcionalnih grupa u molekulu rastvorka, po čemu izlazi da je doprinos svake funkcionalne grupe u molekulu rastvorka konstanti n isti, što ovi i naši prethodni rezultati (59,61) apsolutno opovrgavaju. Recimo, na silika gelu doprinos nitro grupe je oko 1.5,

ili, pak, n-heptana toluenom i ksilenom:

$$n_{\text{Hp}}/n_{\text{Tl}} = 1.51 \pm 0.13$$

$$n_{\text{Hp}}/n_{\text{Xl}} = 1.58 \pm 0.27$$

Skraćenicama Hp, Hx, Cx, Bz, Tl i Xl označeni su, redom kojim su i navedeni, rastvarači n-heptan, n-heksan, cikloheksan, benzen, toluen i ksilen.

Kao što konstanta n opada sa porastom polarnosti nepolarne komponente eluenta, očekivano je da se, kada su u pitanju razblažujući rastvarači slične polarnosti, n neće bitno menjati (61). Tako, odnos srednjih vrednosti n svih rastvoraka u eluentima sa n-heptanom, n-heksanom ili cikloheksanom je:

$$n_{\text{Cx}}/n_{\text{Hp}} = 1.01 \pm 0.14$$

$$n_{\text{Cx}}/n_{\text{Hx}} = 0.96 \pm 0.16$$

i u eluentima sa ksilenom, toluenom ili benzenom je:

$$n_{\text{Bz}}/n_{\text{Xl}} = 1.09 \pm 0.07$$

$$n_{\text{Bz}}/n_{\text{Tl}} = 1.08 \pm 0.04$$

Očigledno je, dakle, da rastvarači slične polarnosti, koji su upotrebljeni kao razblažujuća komponenta u eluentu sa istom polarnom komponentom, daju istu vrednost nagiba n u jednačini 25, za određeni rastvorak.

Konstanta n nekog rastvorka, u istom eluentu, ima niže vrednosti na adsorbensu aluminijumoksidu nego na silika gelu (Tablice 15 i 6). Za eluent n-heptan - dioksan vrednost

$$n_{\text{Aluminijumoksid}}/n_{\text{Silika gel}} = 0.84 \pm 0.10$$

Slična vrednost (približno 0.8) je dobijena pri ispitivanju steroida na istim adsorbensima, u različitim eluentima (60).

Tačnost linearne veze $R_M - \log \varphi$, odnosno koeficijent korelacije najčešće je oko vrednosti 0.99 (Tablice 1 - 11). U nekim primerima, naročito u slučaju polarnih rastvoraka i eluenata, kao što su 1,8-dinitronaftalin u eluentu n-heptan - metiletilketon (Tablica 4), 1,3-dinitrobenzen u eluentu n-heptan - dioksan (Tablica 6), 3-nitroanilin u eluentu n-heksan - metilacetat (Tablica 7) i cikloheksan - metilacetat (Tablica 8), dolazi do većeg odstupanja od linearnosti, tj. korelacija je ispod vrednosti 0.99. Pored toga, iz slika 1a - 9a zapaža se da na pravoj, manje više, ne leže i one tačke gde je koncentracija istog organskog rastvarača najniža ili najviša. Kada bi se želela povući prava, striktno kroz ove tačke, dobile bi se najmanje dve prave različitog nagiba. I u slučajevima gde bi se za korelaciju moglo reći da je visoka (≥ 0.99) ima ovakvih primera (napr. Tablice 1,2 i Slike 1a,2a).

Uvažavajući činjenicu o neizbežnoj objektivnoj grešci koja se javlja u ispitivanjima hromatografijom na tankom sloju, ipak bi se mogla navesti dva glavna razloga za pomenuta odstupanja. Jedan od njih je, suviše niske (< 0.1) ili suviše visoke (> 0.8) R_f vrednosti. Naime, što su tačke bliže startu ili frontu rastvarača odstupanja R_f , a naročito R_M vrednosti rastvoraka su veća, jer su za male promene R_f velike promene R_M vrednosti. Drugi razlog, mnogo važniji je, da se ipak sa promenom polarosti eluenta, odnosno pokretne faze menjaju i interakcije rastvoraka sa pokretnom fazom, a što rezultuje nelinearnom promenom retencione konstante. Prema tome, interakcije rastvoraka i pokretne faze se ne mogu zanemariti, kako je to učinjeno u modelu adsorpcionog hromatografskog procesa iz kojeg je izvedena jednačina 25. Ovoj tvrdnji ide u prilog

i činjenica, da kada su u pitanju i nepolarni ili slabo polarni eluenti, kod kojih su interakcije u pokretnoj fazi u najvećoj meri rezultat disperzionih sila, uticaj pokretne faze je značajan. Na primer, eluent n-heptan - dietil-etar je relativno nepolaran, a doprinosi isto kao najpolarniji eluent, prosečno 1.66 puta, povećanju nagiba n u jednačini 25 u odnosu na eluente sa aromatičnim ugljovodonicima. Uz to, prema autorima modela, rezultati dobijeni u ovakvom eluentu bi trebali najbolje da zadovoljavaju jednačinu 25, a što se iz vrednosti koeficijenata korelacije datih u **tablici 1** i grafičkog prikaza rezultata na **slici 1a** ne bi moglo zaključiti.

Takođe, i izračunate vrednosti retencione konstante R_M (**Tablice 17 i 18**) nisu u skladu sa gore pomenutim. Naime, kada se na osnovu vrednosti konstanti n i R_M^O iz jednačine 25 izračunaju R_M vrednosti pojedinih rastvoraka (u **tablicama 17 i 18** označene sa $Rač_1$) i uporede sa eksperimentalnim podacima za R_M (u **tablicama 17 i 18** označene sa **Exp**), izlazi da je, na primer, u eluentu n-heptan - etilacetat (**Tablica 17**), koji je inače malo polaran i u kojem bi mehanizam istiskivanja bio logičan, srednja relativna greška u poređenju izračunatih i eksperimentalnih R_M vrednosti je 21.26%. Nasuprot tome, u polarnom eluentu n-heptan - dioksan (**Tablica 18**), gde je mala verovatnoća da će doći do istiskivanja dioksana sa površine adsorbensa, greška je manja i iznosi 14.16%.

Da u slučaju dvokomponentnog eluenta sastavljenog od nepolarne i polarne komponente, ne dolazi samo do istiskivanja adsorbovanih molekula rastvarača molekulima rastvorka, a što pretpostavljaju **Snyder (1,6,7)** i **Soczewinski (21,22)**, nego da se dešavaju i specifične rastvork - eluent interakcije (**65-70**), pokazali su **Slaats i saradnici (13)**. Po ovim autorima deluju i mehanizam istiskivanja i interakcije rastvorka sa eluentom, ali u različitim opsezima koncentracije polarnog rastvarača

u eluentu. Objašnjenje za odsustvo istiskivanja pri višim koncentracijama polarnog organskog rastvarača je svakako vezano za smanjenje afiniteta rastvorka prema pokretnoj fazi i povećanje afiniteta prema nepokretnoj fazi.

Sa pokretnim fazama **voda - organski rastvarač**, pri čemu su organski rastvarači bili donori (metanol) ili akceptori (aceton, dioksan) protona, u svim kombinacijama eluenta i na oba adsorbensa, došlo je do obrtanja redosleda razdvajanja rastvoraka - polarniji rastvorci su eluirani prvi, a što se vidi i iz vrednosti konstante R_M^O (Tablice 12 - 14,16). Dakle, u eluentima voda - organski rastvarač rastvorci su razdvajani hromatografijom na obrnutim fazama.

Rezultati hromatografije na obrnutim fazama, kao što se i očekivalo, zadovoljavaju jednačinu 35, a u znatnom broju slučajeva i jednačinu 36. Međutim, interesantno je da isti rezultati zadovoljavaju veoma dobro i jednačinu 25 (Tablice 12 - 14,16). Pri tome se kao bolji parametar pokazao zapreminski udeo organskog rastvarača, odnosno mnogo manja odstupanja su dobijena kada je uzet zapreminski udeo manje polarnog rastvarača, kako se to i čini pri opisivanju retencionog mehanizma u hromatografiji na obrnutim fazama. Prema tumačenju hromatografskog procesa **Snydera i Soczewinskog (1,21,22)**, ovakva situacija se ne bi mogla očekivati s obzirom da, u voda - organski rastvarač sistemima koji su veoma polarni zbog visokog sadržaja vode, gde je i nepokretna faza takode veoma polarna ali manje od pokretne, do istiskivanja ili adsorpcije kao fizičkog fenomena ne može doći. Naime, iako je teško reći šta u ovakvim sistemima čini tečni film nepokretne faze, da li su to samo molekuli vode ili vode i organske komponente, ipak je mala verovatnoća da polarni molekuli iz nepokretne faze budu istisnuti manje polarnim rastvorcima, kao što su na primer, alkil-3,5-dinitrobenzoati ili holesterol.

Matematička relacija prikazana jednačinom 25 zadovoljava eksperimentalne rezultate dobijene na obrnutim fazama, ali reakcija 8, iz koje je jednačina 25 izvedena, nikako ne može biti objašnjenje mehanizma retencije na obrnutim fazama, što dovodi u sumnju i objašnjenje mehanizma retencije na normalnim fazama u tečno-čvrstoj adsorpcionoj hromatografiji.

Nagib n iz jednačine 25 u hromatografiji na obrnutim fazama pokazuje drugačije "obrnuto" ponašanje od onog u hromatografiji na normalnim fazama - niži je, po apsolutnoj vrednosti, kod di- i tri- nego kod mono derivata. I dok u hromatografiji na normalnim fazama n ne zavisi od veličine alifatičnog ostatka u molekulu rastvorka i polarosti organskog rastvarača, u hromatografiji na obrnutim fazama n raste sa povećanjem alifatičnog niza i menja se "neregularno" sa povećanjem polarnosti eluenta (homologni niz estara u **tablicama 12 - 14 i 16** i holesterol u **tablici 13**).

Činjenica da n zavisi od promene veličine hidrofobnog dela molekula rastvorka nikako ne bi mogla da se objasni promenom veličine prostora koji molekul rastvorka zauzima u nepokretnoj fazi, kako **Snyder i Soczewinski (1,6,21,22)** tumače ovaj parametar, već većom rastvorljivošću rastvorka u pokretnoj fazi u kojoj udeo organske komponente raste.

Sa porastom polarnosti organskog rastvarača u eluentu sa vodom, menja se konstanta n sledećim redosledom: aceton < metanol < dioksan. Pri tome je sekvenca promene $\Delta n / -CH_2$ u eluentima aceton - voda oko 0.5, metanol - voda oko 1.5 i dioksan - voda oko 1.7. Ovi podaci su dobijeni poređenjem konstanti n homologne serije alkil-3,5-dinitrobenzoata iz **tablica 12 -14**. Napominjemo da je zapreminski udeo acetona i dioksana u vodi bio isti (0.40 - 0.65), a metanola veći (0.50 - 0.90). Da li su ovi rezultati u vezi sa veličinom molekula eluenta (22),

ili načinom stvaranja i sastavom pokretne faze, teško je reći samo na osnovu retencionih podataka.

Na adsorbensu aluminijumoksidu u eluentu dioksan - voda, kod nepolarnih rastvoraka, odnosno alkil-3,5-dinitrobenzoata, i sekvenca $\Delta n / -CH_2$ i konstanta n imaju niže vrednosti, u proseku 0.7 - 0.9 puta, u odnosu na silika gel. Međutim, ponašanje polarnih rastvoraka, mono- i di derivata benzena, anilina i naftalina je drugačije nego na silika gelu, jer je na aluminijumoksidu nagib n ovih rastvoraka oko 1.5 puta veći (Tablica 16).

Vrednosti koeficijenta korelacije linearne zavisnosti $R_M - \log \varphi$ u eluentima voda - organski rastvarač su, takode, uglavnom veće od 0.99, kao i u hromatografiji na normalnim fazama. Korelacije ispod 0.99 su negde rezultat eksperimentalne greške, ili što je češći slučaj, pri visokim koncentracijama organskog rastvarača, konkretno metanola ($0.55 < \varphi \leq 0.90$) kod alkil estara 3,5-dinitrobenzo-eve kiseline (Tablica 14).

Izračunate vrednosti retencione konstante R_M za eluent dioksan - voda (Tablica 19) na osnovu konstanti jednačine 25 iz tablice 13, odstupaju od eksperimentalnih R_M vrednosti sa srednjom relativnom greškom svih preračunavanja od 8.55%. Ova greška je manja nego u hromatografiji na normalnim fazama.

Dakle, mogućnost primene jednačine 25 za interpretiranje rezultata i u hromatografiji na normalnim i u hromatografiji na obrnutim fazama upućuje na zaključak o verovatno istom mehanizmu retencije, odnosno zadržavanja rastvorka u nepokretnoj fazi nezavisno od sastava eluenta i tipa hromatografske analize - normalna ili obrnuta.

Pošto je uočeno da se i u podeonim sistemima može primeniti jednačina 25 (Tablice 12 -14, 16), objašnjenje retencionog mehanizma u tečno-čvrstoj adsorpcionoj hromatografiji dolazi u pitanje, odnosno da li je mehanizam razdvajanja onaj kojim Snyder (1) i Soczewinski (21,22)

objašnjavaju procese u takvoj analizi. Zbog toga su retencioni podaci dobijeni u tečno-čvrstoj hromatografiji na silika gelu i aluminijumoksidu interpretirani preko jednačine koja se koristi za tumačenje retencije u tečno-tečnoj podeonoj i tečno-čvrstoj podeonoj hromatografiji, a to je prvenstveno kvadratna jednačina 35, izvedena na osnovu teorije regularnih rastvora. Ovo je praktično prvi pokušaj u hromatografskoj praksi da se rezultati hromatografske analize, koja se smatra izrazito adsorpcionom, verifikuju na ovaj način.

Reprezentativni primeri kvadratne zavisnosti $R_M-\varphi$ za različite rastvorke, pokretne faze i adsorbense prikazani su na slikama 1b - 13b u alternaciji sa linearnom zavisnošću $R_M-\log \varphi$ (Slike 1a - 13a). Kompletni rezultati konstanti r , p i q izračunatih na osnovu jednačine 35 i standardne devijacije, koja je korišćena za poređenje kvadratne zavisnosti retencije od sastava eluenta sa linearnim vezama $R_M-\log \varphi$ i $R_M-\varphi$, dati su u tablicama 1 - 16.

Uporedivanjem slika 1b - 13b kvadratne zavisnosti $R_M-\varphi$ sa slikama 1a - 13a linearne zavisnosti $R_M-\log \varphi$ vidi se da, bez obzira na vrstu rastvorka, eluent, adsorbens i tip hromatografske analize (normalna ili obrnuta faza), eksperimentalni podaci dobro zadovoljavaju i kvadratnu zavisnost. Prilog ovome su i niske vrednosti standardne devijacije za ovu zavisnost. Naime, standardna devijacija se kreće u granicama 0.001 - 0.084, najčešće 0.02 - 0.06, u hromatografiji na normalnim i 0.002 - 0.091, u najviše slučajeva 0.02 - 0.03, u hromatografiji na obrnutim fazama. Istaknute granice su manje od onih za linearnu vezu $R_M-\log \varphi$ u obe analize: 0.006 - 0.133 (normalna) i 0.013 - 0.100 (obrnuta faza). Pri isticanju ovih granica nisu uzeti u obzir slučajevi gde je vrednost standardne devijacije nula, jer je takva vrednost dobijena kada je računato sa samo tri eksperimentalna podatka.

Poređenje izračunatih vrednosti retencione konstan-

te R_M , prikazanih u **tablicama** 17 - 19 i označenih sa $Rač_2$, preko konstanti jednačine 35 iz **tablica** 2,6 i 13, sa eksperimentalnim vrednostima, ukazuje na međusobno slaganje ovih vrednosti sa srednjom relativnom greškom od 12.86% za eluent n-heptan - etilacetat, 9.91% za eluent n-heptan - dioksan i 6.92% za eluent dioksan - voda. Očigledno je da sa povećanjem polarnosti eluenta opada odstupanje.

Konstanta r u jednačini 35 definiše zakrivljenost kraka parabole. Prema definiciji (jednačina 35a), treba da ima pozitivnu vrednost, a zavisi od strukture rastvorka (v_i) i parametara rastvorljivosti komponenata eluenta. Otuda je logično očekivati veću zakrivljenost R_M ili $\log k_i$ prema φ kada polarnost eluenta raste u hromatografiji na normalnim fazama, odnosno opada u hromatografiji na obrnutim fazama. Ovu konstataciju skoro u potpunosti potvrđuju primeri u **tablicama** 1 - 6,12 - 14,16 i na **slikama** 14 i 15. Sa povećanjem polarnosti eluenta raste konstanta r od dietiletra ka dioksanu. Ovo je naročito izraženo kod steroida i estara. Suprotno je u eluentima koji sadrže vodu u hromatografiji na obrnutim fazama, gde smanjenje polarnosti eluenta uzrokuje opadanje konstante r , napr. kod homologne serije alkil-3,5-dinitrobenzoata je $r_{An} - r_{MeOH} = 4.12$ (oznake An i MeOH odnose se na rastvarače aceton i metanol).

Izvesna odstupanja, od gore iznetog, su posledica izuzetne osetljivosti konstante r na veoma male promene u retenciji, čak i samo promene u jednoj tački.

Vrednost konstante r istih rastvoraka se razlikuje u hromatografiji na normalnim i obrnutim fazama. Veća je u drugom slučaju, što je i razumljivo s obzirom na polarnost komponenata eluenta, jer je, napr. $\delta_{voda} = 25.52$, $\delta_{Dx} = 10.65$, a $\delta_{Hp} = 7.91 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ (84).

Korelirajući vrednost r sa molekulskom strukturom rastvorka (**Tablice** 1-16), očigledno je da je ova konstanta merilo hidrofobnosti rastvorka, tj. osetljiva je na hidro-

fobni deo molekula rastvorka (64). Uopšte, raste sa povećanjem broja ugljenikovih atoma u alkil lancu, bez obzira na tip hromatografije. Tako, promena r po metilenskoj grupi, $\Delta r/\text{CH}_2$, u eluentu n-heptan - aceton je 0.48, a u eluentu aceton - voda 4.27.

U hromatografiji na normalnim fazama r ima izrazito veće vrednosti na aluminijumoksidu nego na silika gelu, dok je u hromatografiji na obrnutim fazama vrednost r nešto niža, odnosno

$$r_{\text{Aluminijumoksid}}/r_{\text{Silika gel}} = 0.90 \pm 0.18$$

slično odnosu konstanti n prave date jednačinom 25.

U slučajevima kada je konstanta r mala moguće je, u prvoj aproksimaciji, jednačinu 35 smatrati linearnom (jednačina 36). Mogućnost linearizacije jednačine 35 se jasno može videti iz koeficijenata korelacije za jednačinu 36, prikazanih u **tablicama 1 - 16**. Linearizacijom se smanjuje broj konstanti, odnosno lakše je diskutovati ponašanje rastvoraka i rastvarača od njihove prirode, naročito kada se posmatra promena retencije sa promenom polarosti eluenta preko konstante p .

Naime, konstanta p u jednačini 35 predstavlja nagib kraka parabole. Prema jednačini 35b, zavisi od strukture (δ_i) i polarnosti (δ_i) rastvorka i polarnosti komponenata eluenta (δ_N, δ_P). Uopšte je negativna, a u hromatografiji na obrnutim fazama, kod rastvoraka koji u svojoj strukturi imaju duži alkil lanac, čak izrazito negativna, napr. kod rastvorka heptadecil-3,5-dinitrobenzoata u eluentu metanol - voda $p = -43.78$. Ovo je posledica veće promene polarosti eluenta u hromatografiji na obrnutim fazama za jednaku promenu zapreminskog udela rastvarača. Recimo, u slučaju jedinjenja undecil-3,5-dinitrobenzoata i eluenata aceton - voda i n-heptan - aceton, gde je odnos polarosti eluenata 5.77, za jednaku vrednost $\Delta\phi$, nagib, tj. konstanta p je veća 5.36 puta u hromatografiji na obrnutoj fazi.

Inače, konstanta p raste, po apsolutnoj vrednosti, sa povećanjem veličine molekula. Promena vrednosti p po metilenskoj grupi je manja kod sistema u hromatografiji na normalnim fazama. Na primer, $\Delta p/\text{CH}_2 = 0.30$ u eluentu *n*-heptan - aceton, za razliku od veoma izrazitog povećanja u hromatografiji na obrnutim fazama, gde je ta promena 5.43 u eluentima aceton - voda, 5.60 u dioksan - voda i 6.38 u metanol - voda.

Između konstante p i polarnosti rastvorka, kod derivata benzena i naftalina u analizi na normalnim fazama i homologne serije alkil estara 3,5-dinitrobenzoeve kiseline u analizama na normalnim i obrnutim fazama, postoji obrnuta srazmera, tj. polarnijem rastvorku odgovara manje negativna konstanta p .

Isti zaključci u vezi sa nagibom p , istina ne i u kvantitativnom smislu, kako se iz **tablica 15 i 16** vidi, odnose se i na adsorbens aluminijumoksid.

Promena polarnosti organskog rastvarača u eluentu dovodi do promene nagiba parabole. U hromatografiji na normalnim fazama nagib p raste sa povećanjem polarnosti organske komponente od dietiletra ka dioksanu (**Tablice 1 - 6**). Kada se alifatični ugljovodonik, kao razblažujući rastvarač, zameni aromatičnim, p se smanjuje u proseku 1.1 puta. U podeonoj hromatografiji na obrnutim fazama porast konstante p je u istom redosledu prema povećanju polarnosti organske komponente u eluentu, kao i konstante n zavisnosti $R_m - \log \varphi$: aceton < metanol < dioksan.

U poređenju sa nagibom n linearne zavisnosti (jednačina 25), nagib p parabole (jednačina 35) je negativniji, odnosno veći oko 4 puta kod homologne serije alkil-3,5-dinitrobenzoata u analizi na normalnoj i 1.6 - 2.7 puta u analizi na obrnutoj fazi. Za rastvorak metilhenodeksiholat odnos p/n se kreće od 1.4 - 2.7 kod eluenata sa dietiletrom i dioksanom, do 3 u eluentu dioksan - voda.

Konstanta q u jednačini 35 je ustvari odsečak na

ordinati. U hromatografiji na normalnim fazama predstavlja retenciju rastvorka u čistom nepolarnom rastvaraču eluenta, a u sistemima sa vodom (obrnuta faza) retenciju u čistoj vodi. Izuzev u slučaju rastvoraka 3-nitroanilina i 1,3-dinitrobenzena u eluentu dioksan - voda, ova konstanta ima pozitivne vrednosti, što istovremeno znači da je R_f vrednost u čistim rastvaračima ispod 0.50. U eluentima sa vodom, kod rastvoraka koji u alkil lancu imaju više od 7 ugljenikovih atoma, holesterol i heptil- do heptadecil-3,5-dinitrobenzoat, konstanta $q > 3$, što je brojno nere- alno ako se želi prevesti na R_f vrednosti, jer je na pri- mer, za $R_M = 3.00$ $R_f = 0.001$. Ovo ukazuje na izvestan nedo- statak kvadratne zavisnosti $R_M(\log k_i) - \varphi$, za pokretne faze koje sadrže dosta vode ($0.1 < \varphi < 0.7$) i za rastvorke sa dužim alifatičnim ostatkom.

S obzirom na definiciju konstante q prema jedna- čini 35c i značenje, njene vrednosti bi trebale da budu medusobno jednake, za iste rastvorke u eluentima sa n-hep- tanom u hromatografiji na normalnim fazama (**Tablice 1 - 6**), odnosno vodom u hromatografiji na obrnutim fazama (**Tabli- ce 12 - 14**). U najvećem broju slučajeva te vrednosti se dobro slažu. Neka odsupanja, koja se uočavaju, treba tuma- čiti činjenicom da su vrednosti q dobijene interpolacijom. Takođe se može reći da, vrsta adsorbensa ne utiče na kon- stantu q , odnosno da se u čistom rastvaraču uticaj adsor- bensa na retenciju gubi, jer su prema podacima iz **tablica 6, 15, 13 i 16** vrednosti ove konstante približno iste na adsor- bensima silika gelu i aluminijumoksidu. To potvrđuje našu pretpostavku da ne dolazi do adsorpcije rastvorka na po- vršini adsorbensa, nego do njegovog rastvaranja u adsorbo- vanom rastvaraču.

Prema napred iznetom, eksperimentalni rezultati zadovoljavaju i model tečno-čvrste adsorpcione (jednačina 25) i model tečno-tečne podeone hromatografije (jednačina 35). Ovo i nije toliko iznenađujuće, jer ustvari, i jedna

i duga jednačina su eksponencijalne. No, u pitanju je, ne toliko oblik jednačine koja opisuje retenciju rastvorka u hromatografiji na adsorbensima, nego mehanizam raspodele molekula rastvorka između pokretne i nepokretne faze sistema. Model Snydera i Soczewinskog se zasniva na reakciji 8 i pomoću Zakona o dejstvu masa izvodi jednačina 25, koja opisuje adsorpciju molekula rastvorka na površini adsorbensa pretpostavljajući da je površina adsorbensa pokrivena molekulima eluenta i da ih molekuli rastvorka, u trenutku adsorpcije, istiskuju. Da li će do reakcije 8 doći, zavisi od toga da li je afinitet molekula rastvorka prema površini adsorbensa veći od afiniteta molekula eluenta prema površini adsorbensa, odnosno od veličine polarnosti molekula rastvorka i eluenta. Kada su u pitanju malo polarni rastvarači, kao što su n-heptan, benzen, dietiletar ili etilacetat, ovakav mehanizam je logičan, jer se može pretpostaviti da je većina rastvoraka koji se ispituju tečno-čvrstom adsorpcionom hromatografijom, polarnija od ovih rastvarača. Međutim, kada su u pitanju polarni rastvarači, kao što su aceton, dioksan, a naročito alkoholi i voda, ovakav mehanizam je malo verovatan.

Sa druge strane, model tečno-tečne podeone hromatografije, opisan jednačinom 35, polazi od pretpostavke da se molekuli rastvorka, u toku hromatografskog procesa, raspodeljuju između tečne pokretne faze i tečne nepokretne faze do uspostavljanja ravnoteže. Do koje mere je ovo logično, kada su u pitanju adsorbensi, odnosno da li se na površini adsorbensa može nagraditi nepokretan tečni film u koji bi molekuli rastvorka mogli penetrirati. Tokom hromatografskog procesa u tečno-čvrstoj hromatografiji kroz sloj adsorbensa protiče eluent, čiji se molekuli takode raspodeljuju između pokretne i nepokretne faze do uspostavljanja ravnoteže, naročito ako je eluent sastavljen od komponenata različite polarnosti. Što je komponenta eluenta polarnija, to je njen afinitet prema površini

adsorbensa veći. Prema tome, na površini adsorbensa, tokom hromatografskog procesa mora postojati tečni film. Ovakvo formiranje tečnog filma je karakteristično za svaki tip nosača i za svaki tip tečne hromatografije. Znači, uspostavljanje ravnoteže molekula rastvorka između pokretne i nepokretne faze **rastvaranjem** je mnogo logičnije nego adsorpcijom, odnosno istiskivanjem, kada je u pitanju tip tečno-čvrste hromatografije.

Zato je naše mišljenje da je opisivanje retencionog mehanizma u tečnoj hromatografiji **najispravnije modelom tečno-tečne podeone hromatografije**, odnosno jednačinom 35.

Ako je naše shvatanje retencionog mehanizma u tečno-čvrstoj hromatografiji ispravno, onda je jednačina 25 Snydera i Soczewinskog, specijalan slučaj, jer se može primeniti samo u tečno-čvrstoj adsorpcionoj hromatografiji.

ZAKLJUČAK

ZAKLJUČAK

U članku su predstavljena rezultati istraživanja o utjecaju polarizacije na kromatografske karakteristike. Ispitane su komponente u normalnim i obratnim fazama. Utvrđeno je da polarizacija utječe na vrijeme zadržavanja i koeficijent raspodjele. Rezultati su u skladu s teorijom o utjecaju polarizacije na interakciju između faze i supstrata.

U radu su prikazani rezultati istraživanja o utjecaju polarizacije na kromatografske karakteristike. Ispitane su komponente u normalnim i obratnim fazama. Utvrđeno je da polarizacija utječe na vrijeme zadržavanja i koeficijent raspodjele. Rezultati su u skladu s teorijom o utjecaju polarizacije na interakciju između faze i supstrata.

ZAKLJUČAK

Pri interpretaciji rezultata treba biti oprezna. Utvrđeno je da polarizacija utječe na vrijeme zadržavanja i koeficijent raspodjele. Rezultati su u skladu s teorijom o utjecaju polarizacije na interakciju između faze i supstrata.

ZAKLJUČAK

U radu je pokušano da se, samo na osnovu retenci-
onih podataka tečne hromatografije na adsorbensima (silika
gel i aluminijumoksid) sa dvokomponentnim eluentima raz-
ličite polarnosti, pokaže da su procesi u tečno-čvrstoj
adsorpcionoj, tečno-čvrstoj podeonj kao i tečno-tečnoj
podeonj hromatografiji međusobno ekvivalentni i da ih je
moguće objasniti jednim pristupom.

U tečno-čvrstoj adsorpcionoj hromatografiji od
polarnosti eluenta zavisi tip hromatografske analize -
hromatografija na normalnim ili obrnutim fazama. Sa rela-
tivno nepolarnim eluentima na adsorbensima se odvija
hromatografija na normalnim fazama. U relativno polarnim
eluentima dolazi do obrtanja faza. Prema tome, adsorbensi
mogu da posluže kao nosači nepokretne faze i u hromato-
grafiji na normalnim i na obrnutim fazama.

Pri interpretaciji rezultata tečno-čvrste adsorpci-
one hromatografije na normalnim fazama linearnom zavisnoš-
ću retencione konstante od logaritma zapreminskog udela
polarnije komponente eluenta, prikazane jednačinom 25
(model Snyder - Soczewinski), potvrđeni su, na mnogo no-
vih primera, neki naši raniji zaključci: konstanta n u
jednačini 25, odnosno nagib linearne veze $R_M - \log \varphi$
zavisi od broja i vrste funkcionalnih grupa u molekulu
rastvorka, a ne zavisi od polarnosti polarnije komponente
eluenta i veličine alifatičnog ostatka u molekulu rastvor-
ka. Međutim, ista konstanta se značajno menja sa promenom
polarnosti razblažujućeg rastvarača, tj. nepolarne kompo-
nente u eluentu. Zamena alifatičnog ili cikličnog ugljo-

vodonika aromatičnim, uzrokuje smanjenje konstante n , koje iznosi 1.6 puta.

Interakcije rastvorka sa pokretnom fazom ne mogu biti zanemarene, kako je to učinjeno u modelu adsorpcionog hromatografskog procesa. Sa povećanjem polarnosti eluenta, menjaju se i interakcije rastvorka sa pokretnom fazom, što rezultuje u nelinearnoj promeni retencione konstante i smanjenju tačnosti linearne veze $R_M - \log \varphi$.

Rezultati hromatografije na obrnutim fazama, sa visokom tačnošću, zadovoljavaju i relaciju izvedenu za tečno-čvrste adsorpcione sisteme (jednačina 25). Ova činjenica dovodi u sumnju uopšte objašnjenje mehanizma retencije u tečno-čvrstoj adsorpcionoj hromatografiji zasnovanog na istiskivanju adsorbovanih molekula rastvarača molekulima rastvorka, jer je mala verovatnoća da do takvih procesa dolazi u hromatografiji na obrnutim fazama.

Činjenica da konstanta n iz jednačine 25, u hromatografiji na obrnutim fazama zavisi od veličine hidrofobnog dela molekula rastvorka, nikako ne bi mogla da se objasni promenom veličine prostora koji molekul zauzima u nepokretnoj fazi, a što je inače tumačenje konstante n u teoriji adsorpcione hromatografije, već većom rastvorljivošću rastvorka u pokretnoj fazi u kojoj udeo organske komponente raste.

Zavisnost retencije od sastava pokretne faze u tečno-čvrstoj adsorpcionoj hromatografiji moguće je interpretirati i zavisnošću karakterističnom za podeone sisteme, a koja je izvedena iz teorije regularnih rastvora.

Uzimajući u obzir ovu činjenicu, kao i činjenicu da u hromatografiji na obrnutim fazama ne dolazi do adsorpcije, odnosno istiskivanja, izlazi da se bez obzira

na vrstu rastvorka, eluent, adsorbens i tip hromatografske analize (normalna ili obrnuta faza), model tečno-te ne podeone hromatografije, iskazan jednačinom 35, može smatrati kao opšti model tečne hromatografije.

Konstanta uz kvadratni član jednačine 35 definiše zakrivljenost kraka parabole i uvek je pozitivna. Merilo je hidrofobnosti rastvorka. Raste sa povećanjem polarnosti eluenta u hromatografiji na normalnim fazama. Suprotno se ponaša kada su u pitanju obrnute faze.

Konstanta uz linerani član jednačine 35 predstavlja nagib kraka parabole. Negativna je, a kod rastvorka sa dužim alifatičnim ostatkom, čak veoma negativna u hromatografiji na obrnutim fazama. Ovo je razumljivo s obzirom na veće promene polarnosti eluenta za jednaku promenu zapreminskog udela rastvarača u toj fazi. U zavisnosti od polarnosti eluenta i veličine molekula rastvorka, slično se ponaša kao i konstanta uz kvadratni član jednačine 35.

Slobodan član u jednačini 35 predstavlja retenciju rastvorka u čistom nepolarnom rastvaraču u hromatografiji na normalnim fazama, odnosno u vodi na obrnutim fazama i ne zavisi od vrste adsorbensa. Odatle izlazi da se u čistom rastvaraču uticaj adsorbensa na retenciju gubi i da je u pitanju podeoni mehanizam retencije.

S obzirom da eksperimentalni rezultati zadovoljavaju i jednu i drugu relaciju, vrlo je teško, samo na osnovu retencionih podataka, odrediti koji je mehanizam retencije u pitanju. Međutim, pošto adsorpcioni mehanizam uopšte ne dolazi u obzir kada se adsorbens ponaša kao obrnuta faza, najverovatnije je da je u adsorpcionoj hromatografiji ipak zastupljen podeoni mehanizam, naročito kada su u pitanju polarni eluenti, tj. alkoholi, aceton, dioksan, a u dosta slučajeva i voda, jer tada,

takode ne može biti reči o istiskivanju molekula rastvarača sa površine adsorbensa molekulima rastvorka.

LITERATURA

1. L.H. Snyder, Principles of Adsorption Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1975, 714 pp.
2. M. Borowko, Y.K. Goryun, W. Kopylo, J. Chromatogr., 48, 224 (1974).
3. B.J.P. Harwin, S.L.H. Hoag, Biochem. J., 35, 139 (1941).
4. S.C. Sale-Smith, V.S. Stoll, Membr. Biophys. 1974, 4, 427 (1974).
5. A.V. Chertov, J. Chromatogr., 49, 84 (1976).
6. L.P. Snyder Anal. Chem., 46, 1384 (1974).
7. L.H. Snyder, K. Popp, J. Chromatogr., 184, 361 (1979).
8. M. Jaroniec, J.K. Kopylo, W. Gorkiewicz, J. Chromatogr., 170, 27 (1979).
9. M. Borowko, M. Jaroniec, Chromatographia, 12, 478 (1979).
10. M. Jaroniec, I. Patrykiewicz, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 76, 2068 (1970).
11. M. Jaroniec, B. Dąbik-Świątek, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 77, 1077 (1981).
12. I. Dix, J. Chromatogr., 89, 1 (1985).
13. R.R. Sinab, J.K. Kopylo, W.J.T. Brugman, K. Popp, J. Chromatogr., 189, 203 (1979).
14. M. Jaroniec, B. Klopucka, J. Gorkiewicz, J. Chromatogr., 170, 299 (1979).

L I T E R A T U R A

1. L.R. Snyder, "Principles of Adsorption Chromatography", Marcel Dekker, New York, 1968.
2. R. Consden, A.H. Gordon, A.J. Martin, *Biochem. J.*, **38**, 224 (1944).
3. A.J.P. Martin, R.L.M. Synge, *Biochem. J.*, **35**, 1358 (1941).
4. E.C. Bate-Smith, R.G. Westall, *Biochem. Biophys. Acta*, **4**, 427 (1950).
5. A.V. Kisselev, *J. Chromatogr.*, **49**, 84 (1970).
6. L.R. Snyder, *Anal. Chem.*, **46**, 1384 (1974).
7. L.R. Snyder, H. Poppe, *J. Chromatogr.*, **184**, 363 (1980).
8. M. Jaroniec, J.K. Rozylo, W. Golkiewicz, *J. Chromatogr.*, **178**, 27 (1979).
9. M. Borowko, M. Jaroniec, *Chromatographia*, **12**, 672 (1979).
10. M. Jaroniec, A. Patrykiewicz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 2468 (1980).
11. M. Jaroniec, B. Oscik-Mendyk, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 1277 (1981).
12. A. Rizzi, *J. Chromatogr.*, **343**, 1 (1985).
13. E.H. Slaats, J.C. Kraak, W.J.T. Brugman, H. Poppe, *J. Chromatogr.*, **149**, 225 (1978).
14. M. Jaroniec, B. Klepacka, J. Narkiewicz, *J. Chromatogr.*, **170**, 299 (1979).

15. M. Jaroniec, J.K. Rozylo, B. Oscik-Mendyk, *J. Chromatogr.*, **179**, 237 (1979).
16. R.E. Boehm, D.E. Martire, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3620 (1980).
17. D.E. Martire, R.E. Boehm, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1045 (1983).
18. A. Dawidowicz, M. Jaroniec, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, **5**, 368 (1982).
19. L.R. Snyder, J.L. Glajch, J.J. Kirkland, *J. Chromatogr.*, **218**, 299 (1981).
20. L.R. Snyder, u "High Performance Liquid Chromatography" Cs. Horvath (Editor), **vol. 3**, Academic Press, New York, 1983.
21. E. Soczewinski, *Anal. Chem.*, **41**, 179 (1969).
22. E. Soczewinski, W. Golkiewicz, *Chromatographia*, **4**, 501 (1971).
23. M. Jaroniec, J. Piotrowska, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, **3**, 257 (1980).
24. M. Jaroniec, J.A. Jaroniec, *J. Liquid Chromatogr.*, **4**, 2121 (1981).
25. M. Jaroniec, J.A. Jaroniec, *J. Chromatogr.*, **295**, 377 (1984).
26. M. Jaroniec, D.E. Martire, *J. Chromatogr.*, **351**, 1 (1986).
27. W. Golkiewicz, E. Soczewinski, *Chromatographia*, **5**, 594 (1972).
28. E. Soczewinski, *Ann. Univ. M. Curie-Sklodowska (Lublin, Poland)*, Sec. D, **24**, 21 (1969).
29. E. Soczewinski, W. Golkiewicz, *Chromatographia*, **5**, 431 (1972).

30. E. Soczewinski, W. Golkiewicz, H. Szumilo, *J. Chromatogr.*, 45, 1 (1969).
31. A. Galik, *Anal. Chim. Acta*, 57, 399 (1971).
32. E. Soczewinski, H. Szumilo, *J. Chromatogr.*, 81, 99 (1973).
33. E. Soczewinski, W. Golkiewicz, *Chromatographia*, 6, 269 (1973).
34. A. Galik, *Anal. Chim. Acta*, 67, 357 (1973).
35. P. Jandera, J. Churaček, *J. Chromatogr.*, 93, 17 (1974).
36. H. Szumilo, E. Soczewinski, *J. Chromatogr.*, 94, 219 (1974).
37. E. Soczewinski, H. Szumilo, *J. Chromatogr.*, 94, 229 (1974).
38. E. Soczewinski, W. Golkiewicz, W. Markowski, *Chromatographia*, 8, 13 (1975).
39. P. Jandera, M. Janderova, J. Churaček, *J. Chromatogr.*, 115, 9 (1975).
40. W. Golkiewicz, *Chromatographia*, 9, 113 (1976).
41. E. Soczewinski, T. Dzido, W. Golkiewicz, *Chromatographia*, 10, 298 (1977).
42. E. Soczewinski, *J. Chromatogr.*, 130, 23 (1977).
43. K. Gazda, *J. Chromatogr.*, 131, 408 (1977).
44. S. Hara, *J. Chromatogr.*, 137, 41 (1977).
45. E. Soczewinski, W. Golkiewicz, T. Dzido, *Chromatographia*, 10, 221 (1977).
46. T. Wawrzynowicz, T. Dzido, *Chromatographia*, 11, 335 (1978).
47. P. Jandera, M. Janderova, J. Churaček, *J. Chromatogr.*, 148, 79 (1978).

48. S. Hara, Y. Fujii, M. Hirasawa, S. Miyamoto, *J. Chromatogr.*, 149, 143 (1978).
49. E. Soczewinski, J. Kuczmierczyk, *J. Chromatogr.*, 150, 53 (1978).
50. E. Soczewinski, *Chromatographia*, 11, 534 (1978).
51. S. Hara, M. Hirasawa, S. Miyamoto, A. Ohsawa, *J. Chromatogr.*, 169, 117 (1979).
52. S. Hara, A. Ohsawa, *J. Chromatogr.*, 200, 85 (1980).
53. S. Hara, N. Yamauchi, C. Nakae, S. Sakai, *Anal. Chem.*, 52, 33 (1980).
54. K. Oka, S. Hara, *J. Chromatogr.*, 202, 187 (1980).
55. S. Hara, S. Miyamoto, *Anal. Chem.*, 53, 1365 (1981).
56. S. Hara, A. Ohsawa, A. Dobashi, *J. Liquid Chromatogr.*, 4, 409 (1981).
57. E. Soczewinski, J. Jusiak, *Chromatographia*, 14, 23 (1981).
58. S. Hara, K. Kunihiro, H. Yamaguchi, E. Soczewinski, *J. Chromatogr.*, 239, 687 (1982).
59. S.M. Petrović, Lj.A. Kolarov, E.S. Traljić, J.A. Petrović, *Anal. Chem.*, 54, 934 (1982).
60. S.M. Petrović, Lj.A. Kolarov, J.A. Petrović, *Chromatographia*, 18, 37 (1984).
61. S.M. Petrović, Lj.A. Kolarov, J.A. Petrović, *Chromatographia*, 18, 145 (1984).
62. M. Verzele, F. van Damme, *J. Chromatogr.*, 393, 25 (1987).
63. J.E. Paanaker, J.C. Kraak, H. Poppe, *J. Chromatogr.*, 149, 111 (1978).
64. S.M. Petrović, E. Lončar, Lj. Kolarov, *Chromatographia*, 18, 683 (1984).

65. R.P.W. Scott, P. Kučera, *Anal. Chem.*, 45, 749 (1973).
66. R.P.W. Scott, P. Kučera, *J. Chromatogr.*, 112, 425 (1975).
67. R.P.W. Scott, *J. Chromatogr.*, 122, 35 (1976).
68. R.P.W. Scott, P. Kučera, *J. Chromatogr.*, 149, 93 (1978).
69. R.P.W. Scott, P. Kučera, *J. Chromatogr.*, 171, 37 (1979).
70. R.P.W. Scott, *J. Chromatogr. Sci.*, 18, 297 (1980).
71. R.P.W. Scott, J.G. Lawrence, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 619 (1970).
72. R.E. Maggs, *J. Chromatogr. Sci.*, 7, 145 (1969).
73. S.M. Petrović, S. Lomić, I. Šefer, *Chromatographia*, 23, 915 (1987).
74. L.R. Snyder, J.J. Kirkland, **"Introduction to Modern Liquid Chromatography"**, Wiley-Interscience, New York, 1979.
75. J.A. Thoma, *Anal. Chem.*, 37, 500 (1965).
76. C.R. Persiho, A. Rohrer, J.A. Thoma, *Anal. Chem.*, 39, 737 (1967).
77. P. Jandera, J. Churaček, *J. Chromatogr.*, 91, 207 (1974).
78. P.J. Schoenmakers, H.A.H. Billiet, R. Tijssen, *J. Chromatogr.*, 149, 519 (1978).
79. P.J. Schoenmakers, H.A.H. Billiet, L. de Galan, *J. Chromatogr.*, 185, 179 (1979).
80. P.J. Schoenmakers, H.A.H. Billiet, L. de Galan, *Chromatographia*, 15, 205 (1982).
81. P.J. Schoenmakers, H.A.H. Billiet, L. de Galan, *J. Chromatogr.*, 282, 107 (1983).
82. J.H. Hildebrand, J.M. Prausnitz, R.L. Scott, **"Regular and Related Solutions"**, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.

83. R.A. Keler, B.L. Karger, R.L. Snyder, u "Gas Chromatography 1970" R. Stock (Editor), Institute of Petroleum, London, 1971.
84. R. Tijssen, H.A.H. Billiet, P.J. Schoenmakers, *J. Chromatogr.*, 122, 185 (1976).
85. B. Pekić, S.M. Petrović, B. Slavica, *J. Chromatogr.*, 268, 237 (1983).
86. N. El Tayar, H. van de Waterbeemd, B. Testa, *J. Chromatogr.*, 320, 293 (1985).
87. S.M. Petrović, E. Traljić, J. Novak, *Sep. Sci. Technol.*, 17, 1165 (1982).
88. J.A. Schmidt, R.A. Henry, R.C. Williams, J.F. Dieckman, *J. Chromatogr. Sci.*, 9, 645 (1971).
89. B.L. Karger, J.R. Gant, A. Hartkopf, P. Weiner, *J. Chromatogr.*, 128, 65 (1976).
90. K. Karch, I. Sebastian, I. Halasz, H. Engelhardt, *J. Chromatogr.*, 122, 171 (1976).
91. Cs. Horvath, W. Melander, I. Molnar, *J. Chromatogr.*, 125, 129 (1976).
92. S.R. Abbott, J.R. Berg, P. Achener, R.L. Stevenson, *J. Chromatogr.*, 126, 421 (1976).
93. M. Jaroniec, A. Davidowicz, J.A. Jaroniec, *J. Liquid Chromatogr.*, 8, 441 (1985).
94. N. Tanaka, E.R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7300 (1977).
95. H. Hemets, W. Maasfeld, H. Richer, *Chromatographia*, 9, 303 (1976).
96. M. LaFosse, G. Keravis, M.H. Durand, *J. Chromatogr.*, 118, 283 (1976).
97. A. Hulshoff, J.H. Perrin, *J. Chromatogr.*, 129, 263 (1976).

98. A.P. Grafeo, B.L. Karger, *Clin. Chem.*, 22, 184 (1976).
99. D. Westerlund, A. Theodorsen, *J. Chromatogr.*, 144, 27 (1977).
100. H. Colin, G. Guiochon, *J. Chromatogr.*, 141, 289 (1978).
101. L.R. Snyder, J.W. Dolan, J.R. Gant, *J. Chromatogr.*, 165, 3 (1979).
102. J.W. Dolan, J.R. Gant, L.R. Snyder, *J. Chromatogr.*, 165, 31 (1979).
103. S.M. Petrović, N.U. Perišić-Janjić, M. Popović, Lj. Kolarov, *J. Planar Chromatogr.*, 3, 61 (1990).
104. M.J. Telepchak, *Chromatographia*, 6, 234 (1973).
105. H. Engelhardt, N. Weigand, *Anal. Chem.*, 45, 1149 (1973).
106. A. Nahum, Cs. Horvath, *J. Chromatogr.*, 203, 53 (1981).
107. K.E. Bij, Cs. Horvath. W.R. Melander, A. Nahum, *J. Chromatogr.*, 203, 65 (1981).
108. J.P. Crombeen, S. Heemstra, J.C. Kraak, *J. Chromatogr.*, 282, 95 (1983).
109. R.N. Nikolov, *J. Chromatogr.*, 286, 147 (1984).
110. E. Bayer, A. Paulus, *J. Chromatogr.*, 400, 1 (1987).
111. C.S. Koch, F. Köster, G.H. Findenegg, *J. Chromatogr.*, 406, 257 (1987).

SUMMARY

GENERAL RETENTION MECHANISM IN LIQUID CHROMATOGRAPHY

According to the retention data of liquid chromatography on silica and alumina, it was shown that the processes in liquid-solid adsorption and liquid-liquid partition chromatography proved to be equivalent. Therefore, the same thermodynamical approach is applicable for both processes.

Changing the polarity of eluents the separation on normal or reversed phases is performed. Results obtained by the mentioned analyses fulfill both the relations for liquid-solid adsorption and liquid-liquid partition systems. This finding is in the scope of expected results as both of the mentioned relations are exponential functions. However, mechanism of displacement which enables the interpretation of retention in liquid-solid chromatography, in the case of polar eluents for chromatographic analysis on normal phases and chromatography on reversed phases is beyond discussion. In the latter cases polar solvents will create stationary liquid film on adsorbent surface, whereas the equilibrium of solute molecules between the mobile and stationary phase proved to be obtained by means of the process of dissolution which enables the explanation of the retention mechanism in liquid-liquid partition chromatography.

Therefore, the model of liquid-liquid partition chromatography could be accepted as the general model for liquid chromatography.

TUMAČ SIMBOLA

A	površina adsorbensa u jednačini 8; konstanta u jednačini 27
A_i	molekulski prostor adsorbovanog rastvorka
$A_M = n_P$	efektivni molekulski prostor adsorbovanog molekula eluenta (M), odnosno rastvarača P
A'	konstanta u jednačini 29
B	konstanta u jednačini 29
B'	konstanta u jednačini 29
c	koncentracija; konstanta u jednačini 36
d	gustina
E	parcijalna molarna slobodna energija adsorpcije
ΔE	promena slobodne energije adsorpcije
F	sila
f	verovatnoća interakcije u jednačinama 26 i 28
G^0	standardna molarna Gibbsova slobodna energija
H	entalpija
i	rastvorak
iA	adsorbovani molekul rastvorka
K	koeficijent raspodele; konstanta ravnoteže u jednačinama 20, 21 i 22
k	kapacitetni faktor
M	eluent u jednačinama 8 i 19

$M_n A$	kompleks eluenta sa adsorbensom
m	konstanta u jednačini 36
N	nepolaran (disperzni) rastvarač
n	broj molekula eluenta; konstanta u jednačini 25
n'	konstanta u jednačini 24, odnosno broj funkcionalnih grupa u molekulu rastvorka ili prosečan broj molekula rastvarača zamenjen jednim molekulom rastvorka na površini adsorbensa
P	polaran rastvarač
p	konstanta u jednačini 35
q	konstanta u jednačini 35
R	univerzalna gasna konstanta
R_f, R_M	retencioni faktori u laminarnim hromatografskim tehnikama
R_M^0	retencija u čistom rastvaraču, odnosno konstanta u jednačinama 24 i 25
r	konstanta u jednačini 35
S^0	energija adsorpcije rastvorka na adsorbensu standardne aktivnosti
T	apsolutna temperatura
V	zapremina
V^0	ukupna slobodna zapremina sloja u jednačini 15
V'	korigovana retenciona zapremina rastvorka u jednačini 28
W	masa adsorbensa u hromatografskoj koloni ili tankom sloju u jednačini 15
x	molski udeo
α'	površinska aktivnost adsorbensa

γ	koeficijent aktiviteta na osnovu Raoultovog zakona
γ^*	koeficijent aktiviteta na osnovu Henryjevog zakona
δ	parametar rastvorljivosti
ϵ^0	parametar jačine rastvarača
v	molarna zapremina
Φ	odnos faza
ϕ	zapreminski udeo polarnog rastvarača u eluentu u hromatografiji na normalnim fazama i organskog rastvarača u hromatografiji na obrnutim fazama

Indexi

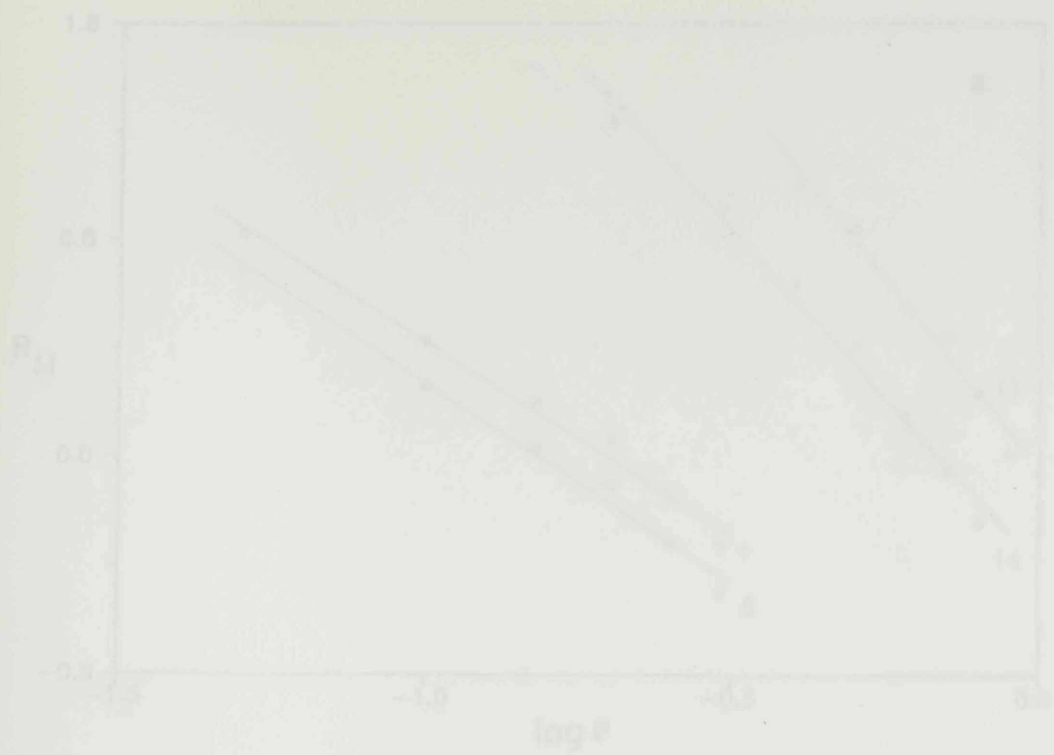
d	disperzioni
f	faza
i	rastvorak
m	pokretna faza
p	polaran
s	nepokretna faza

Skraćenice eluenata

An	aceton
Bz	benzen
Cx	cikloheksan
DEE	dietiletar
Dx	dioksan

Hp	heptan
Hx	heksan
MeAc	metilacetat
MeOH	metanol
Tl	toluen
Xl	ksilen

PRILEG



PRILOG

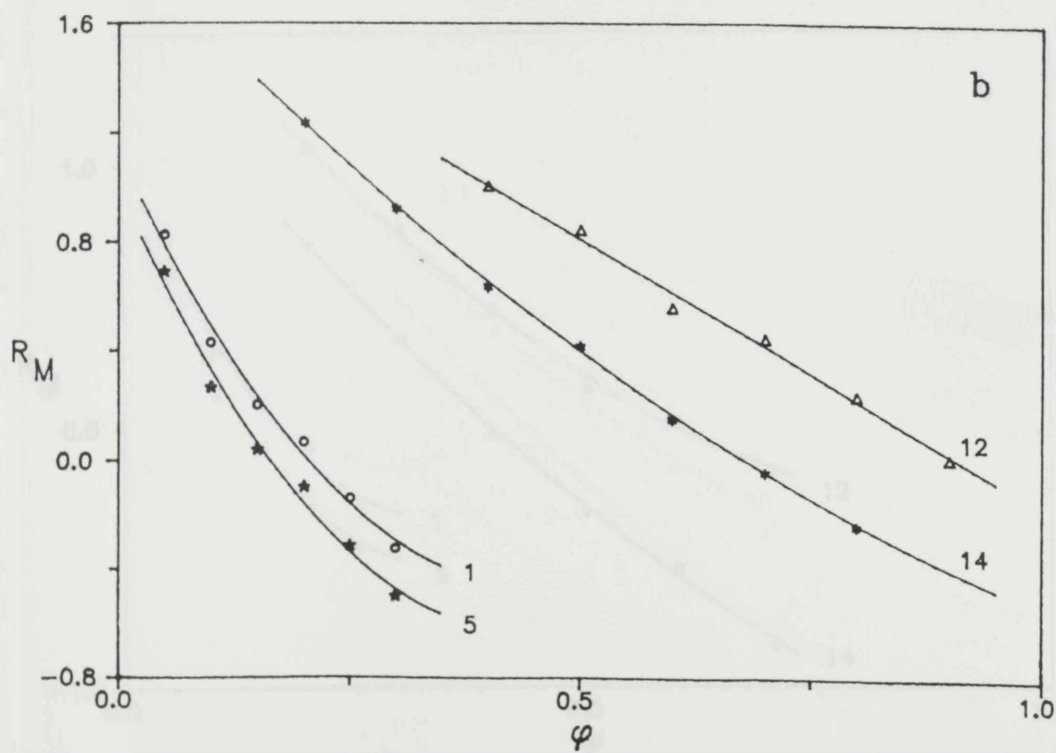
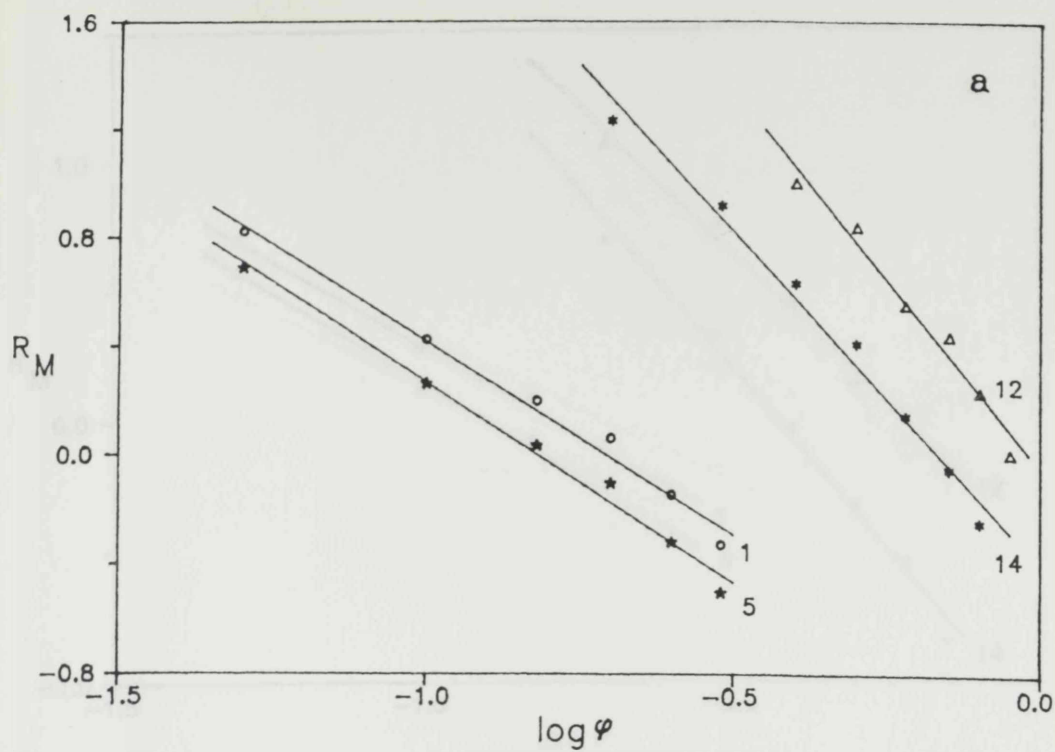


Slučaj 1. Većina od retencione sposobnosti R_{21} nekib rastvoraka od:

log ϕ (a), ϕ (b).

Slučaj: n-heptan-diolefinar, koncentracije kritične gel

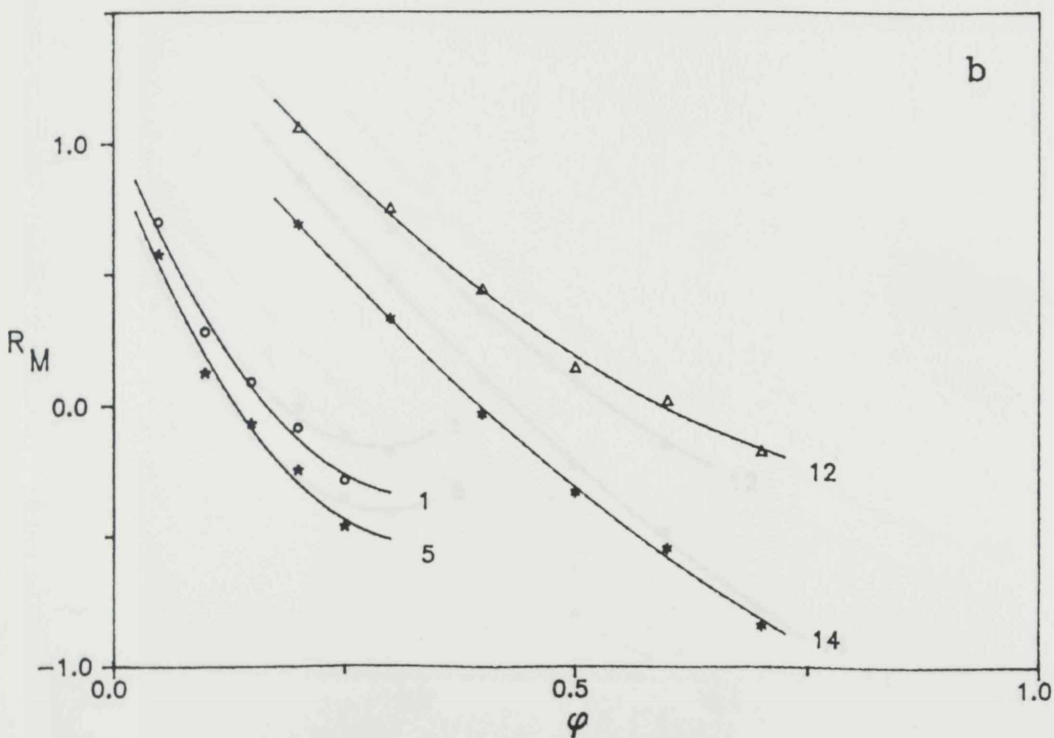
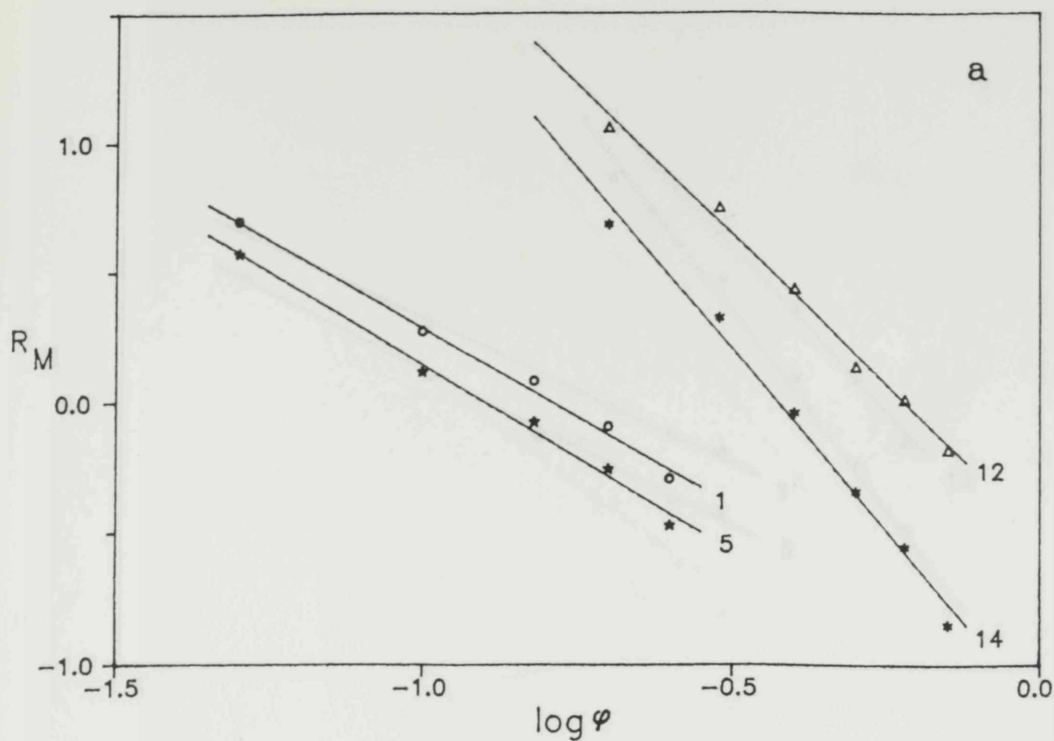
Karakteristični od razreda: kao u tabeli 1.



Slika 1. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b).

Eluent: n-heptan-dietiletar; adsorbens: silika gel

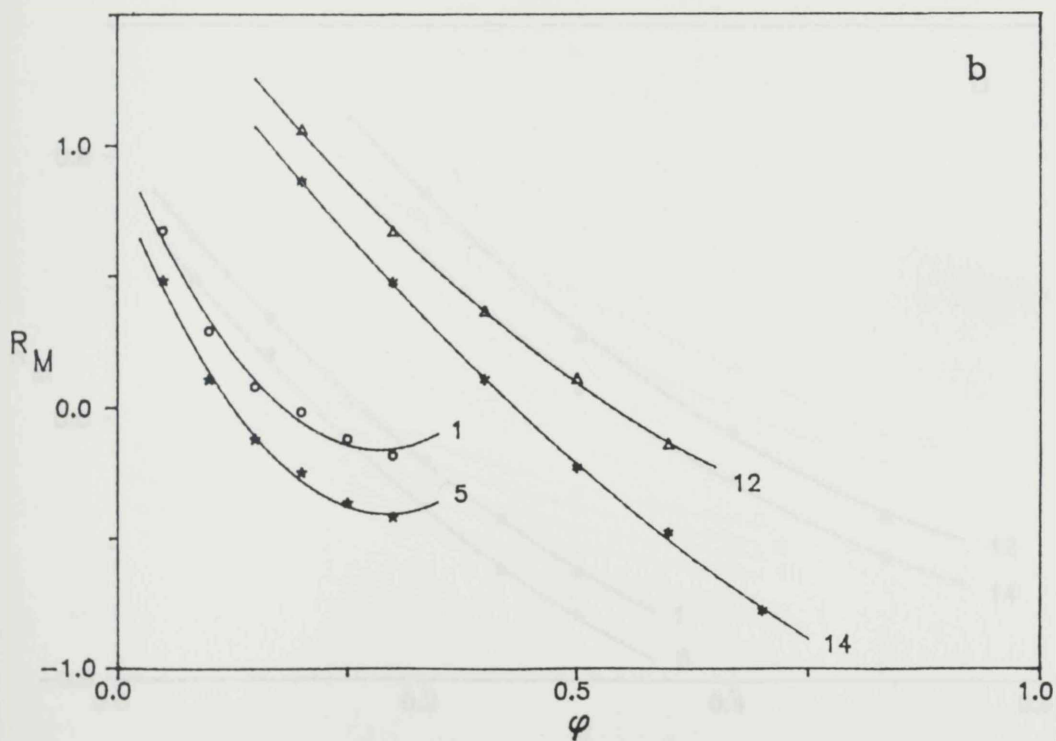
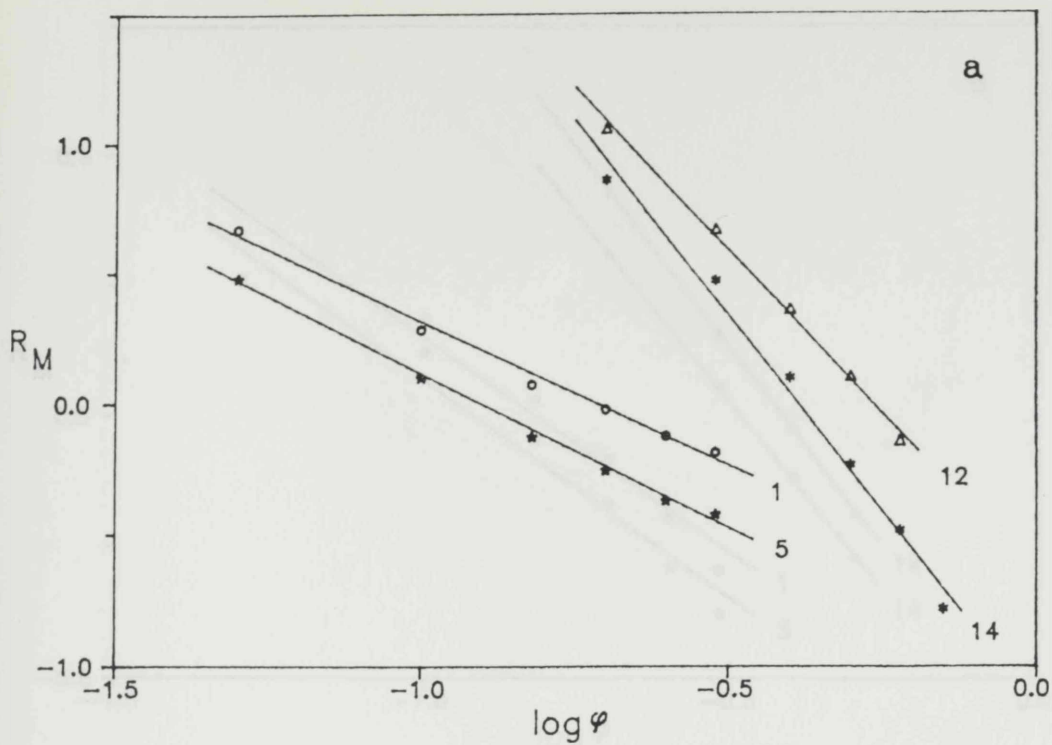
Rastvorci su označeni kao u tablici 1.



Slika 2. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b).

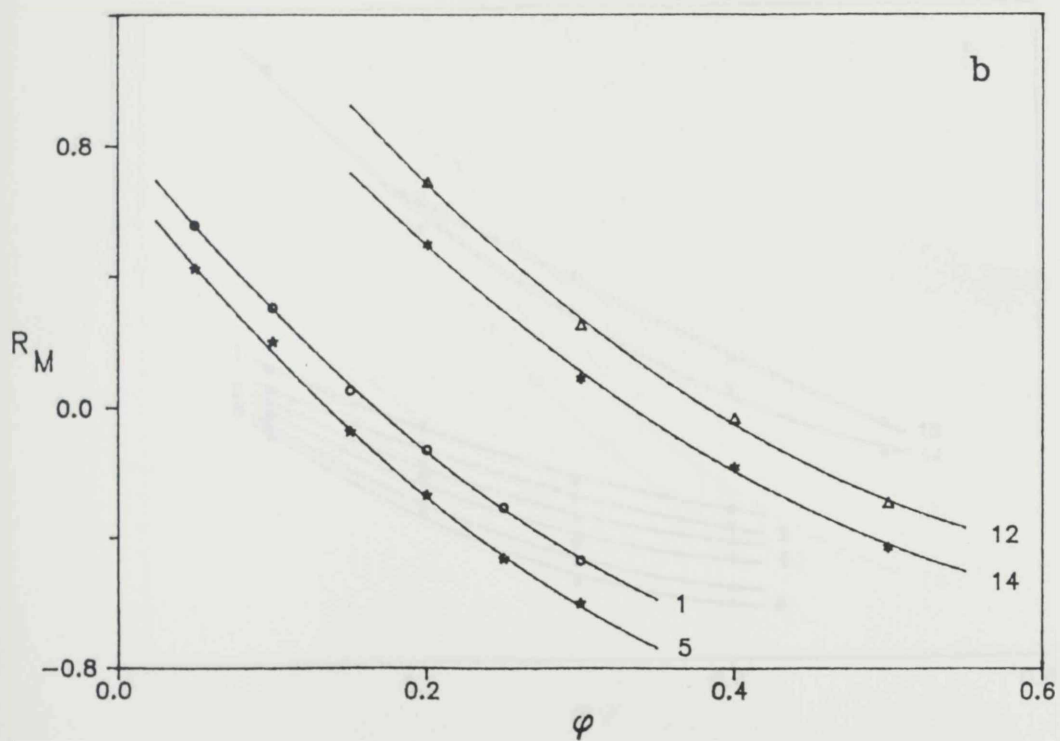
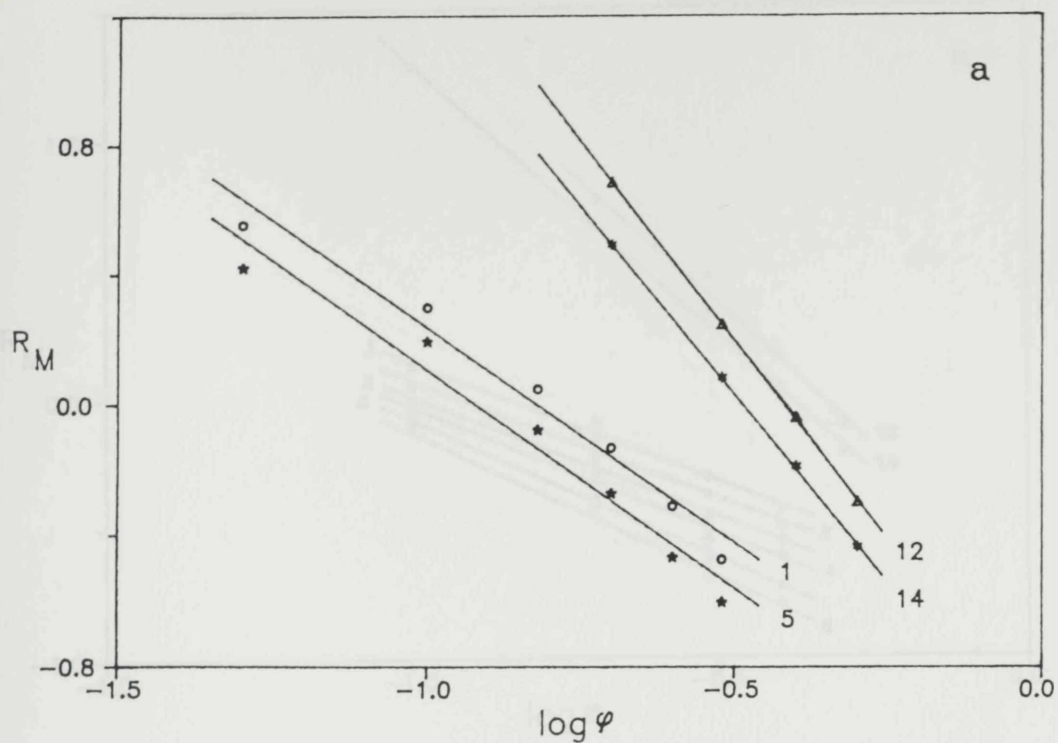
Eluent: *n*-heptan-etilacetat; adsorbens: silika gel

Rastvorci su označeni kao u tablici 2.



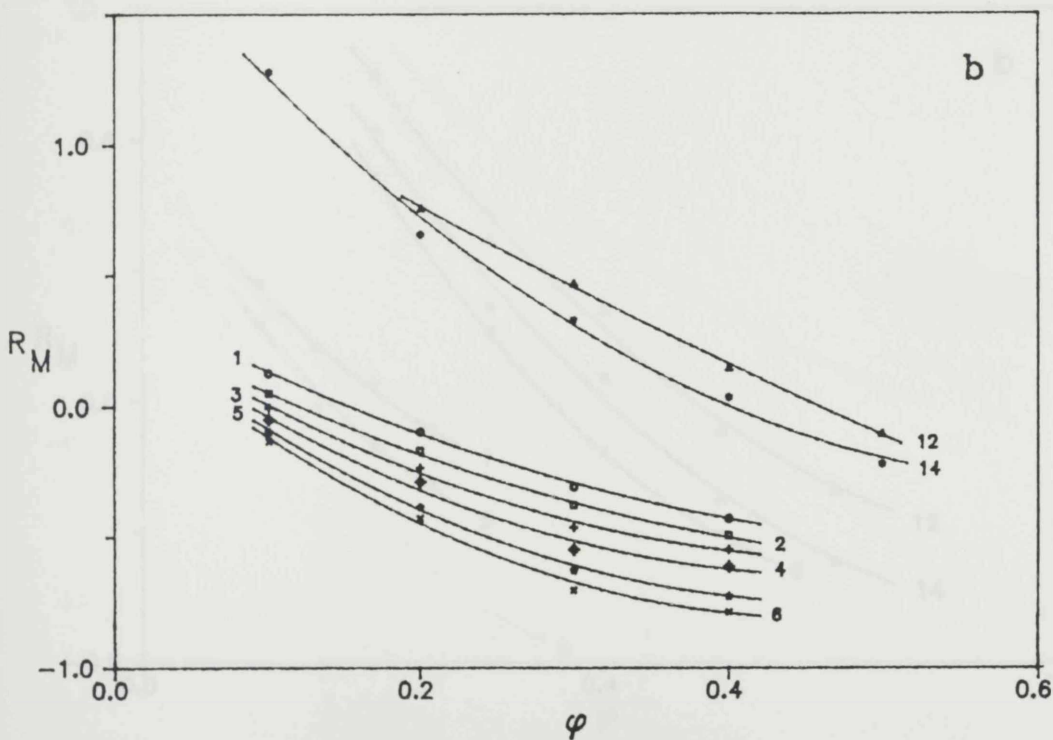
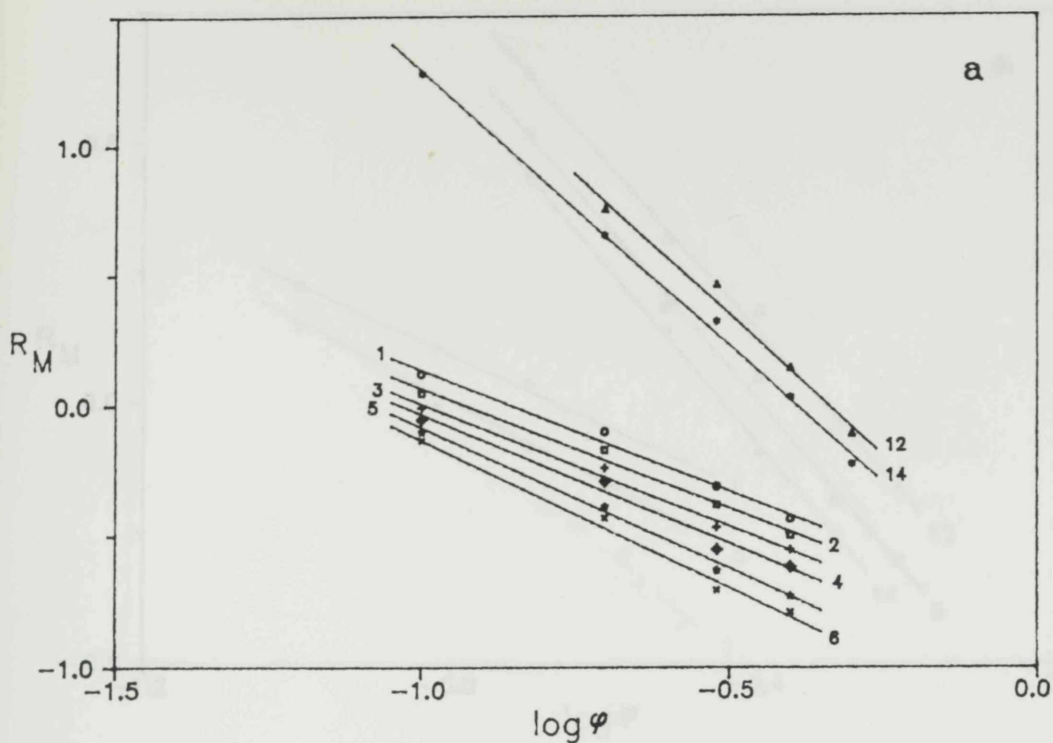
Slika 3. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b).

Eluent: n-heptan-metilacetat; adsorbens: silika gel
Rastvorci su označeni kao u tablici 3.



Slika 4. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b).

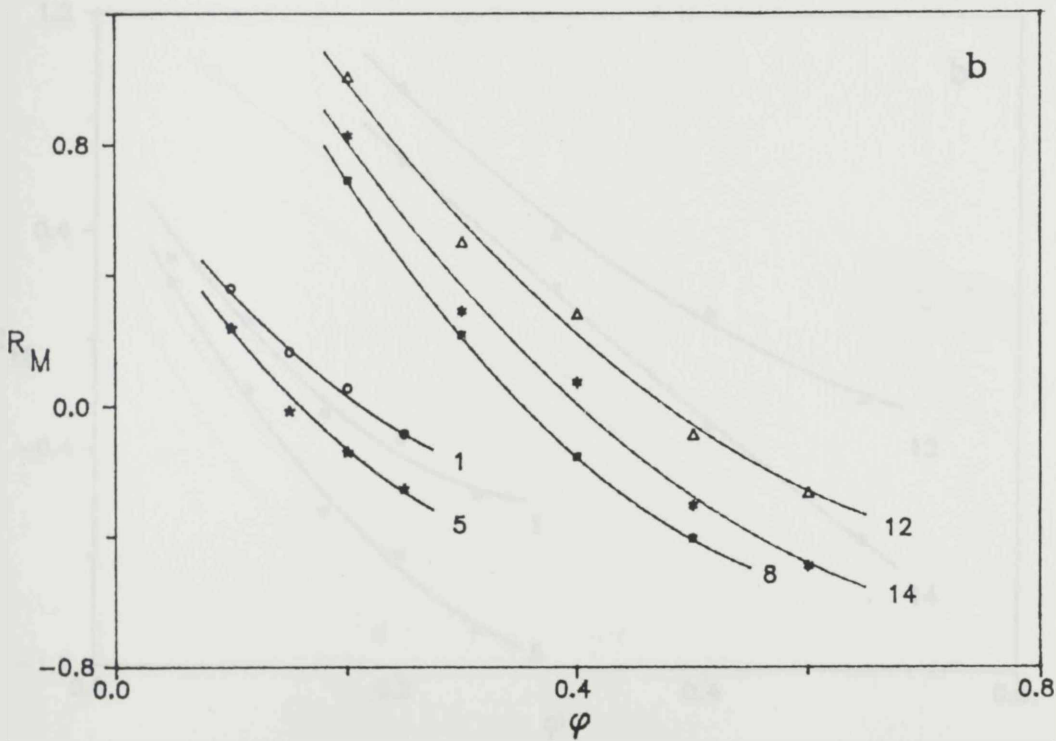
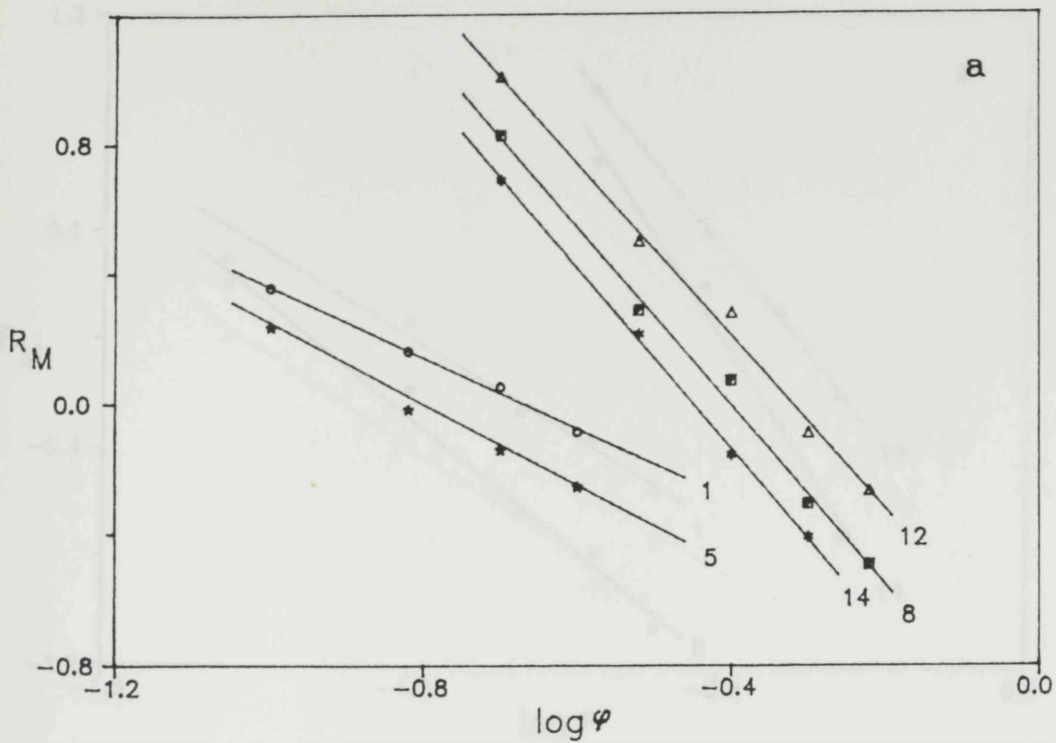
Eluent: n-heptan-metiletiketon; adsorbens: silika gel
Rastvorci su označeni kao u tablici 4.



Slika 5. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b).

Eluent: **n-heptan-aceton**; adsorbens: **silika gel**

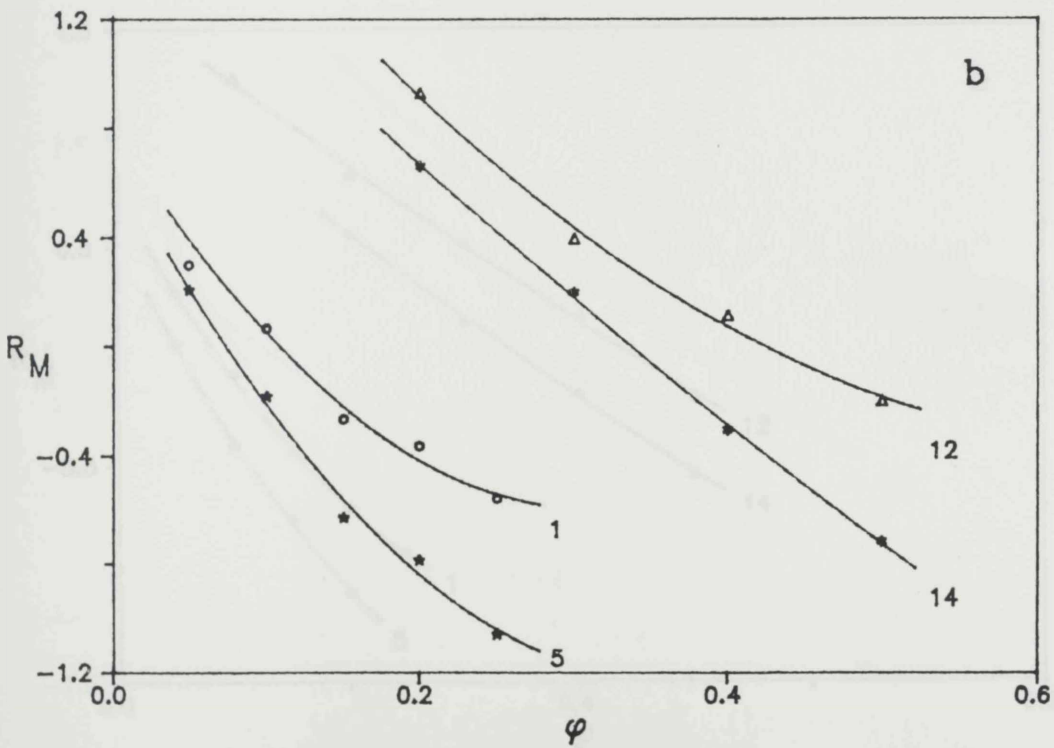
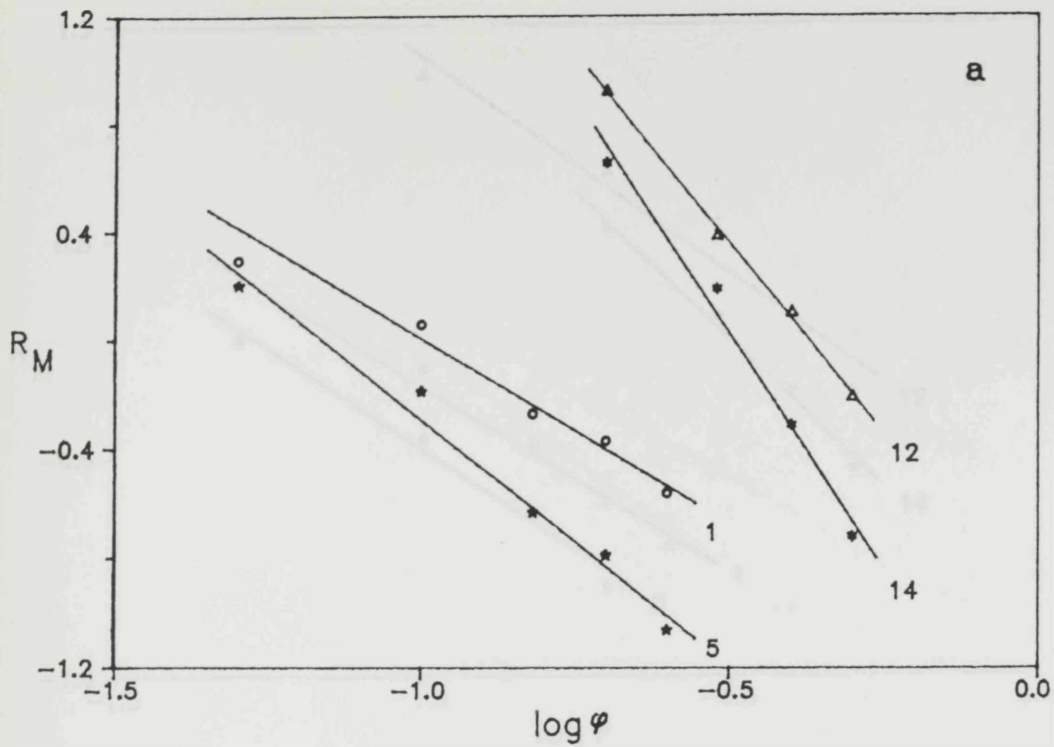
Rastvorci su označeni kao u tablici 5.



Slika 6. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b).

Eluent: n-heptan-dioksan; adsorbens: silika gel

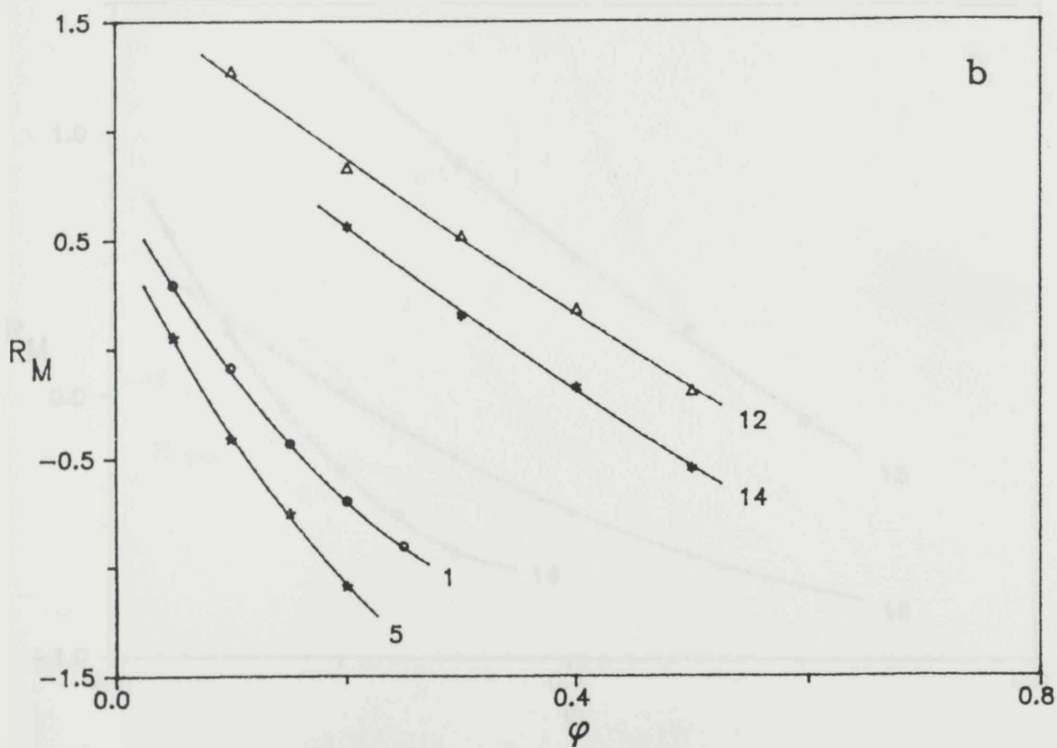
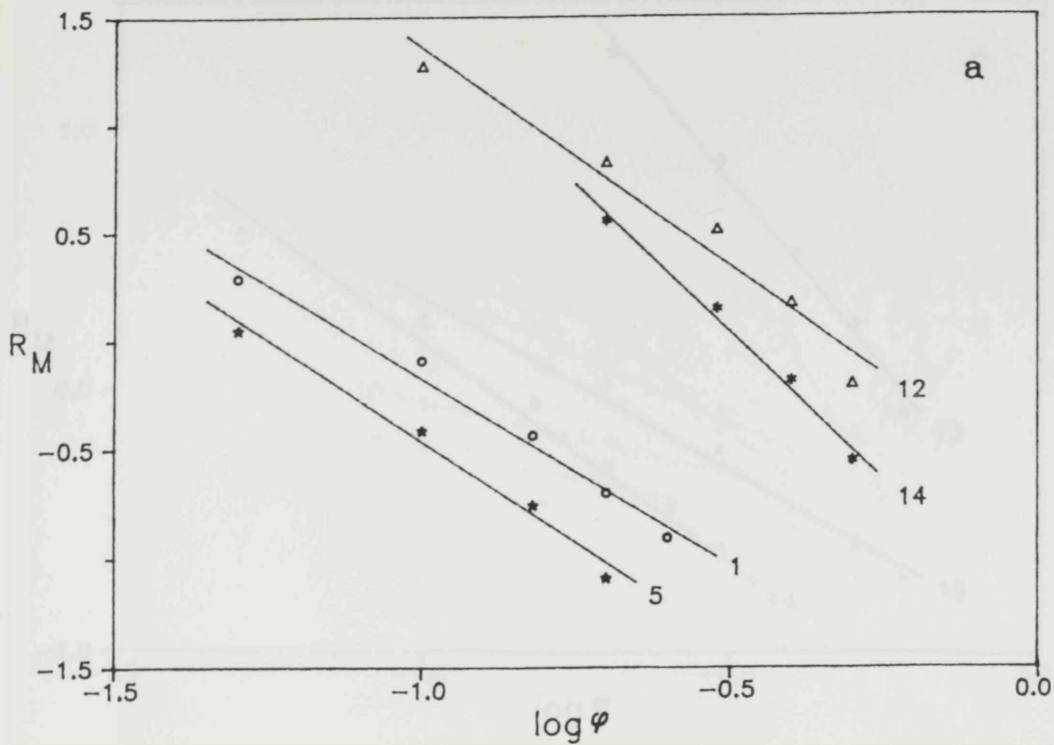
Rastvorci su označeni kao u tablici 6.



Slika 7. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b).

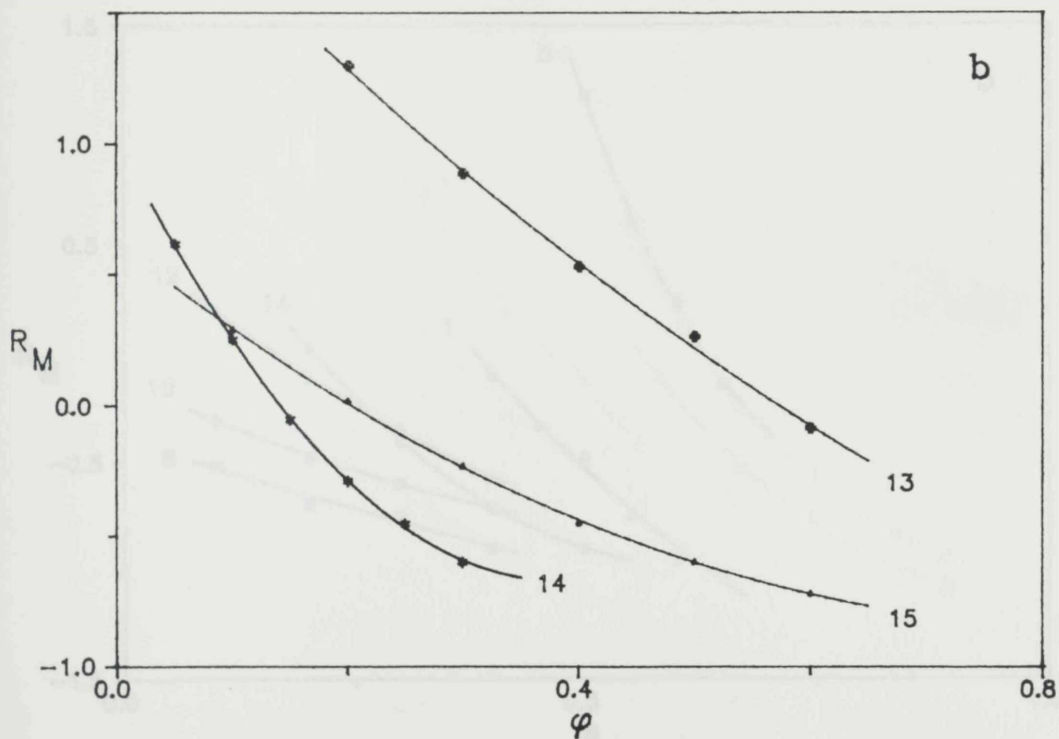
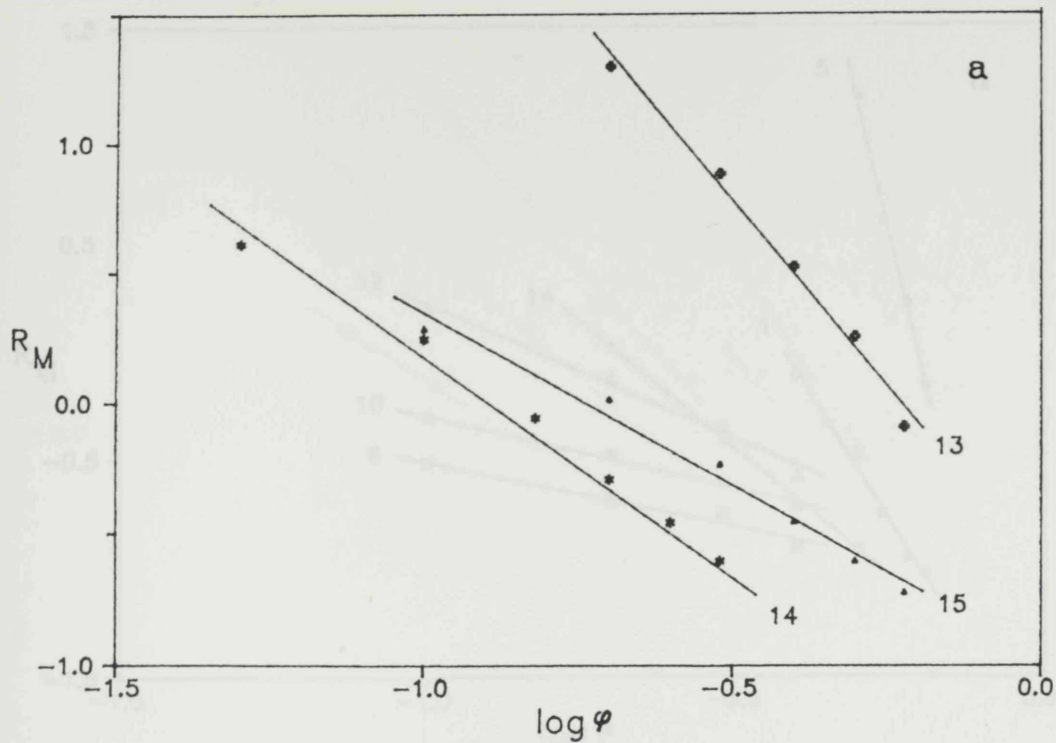
Eluent: n-heksan-metilacetat; adsorbens: silika gel

Rastvorci su označeni kao u tablici 7.

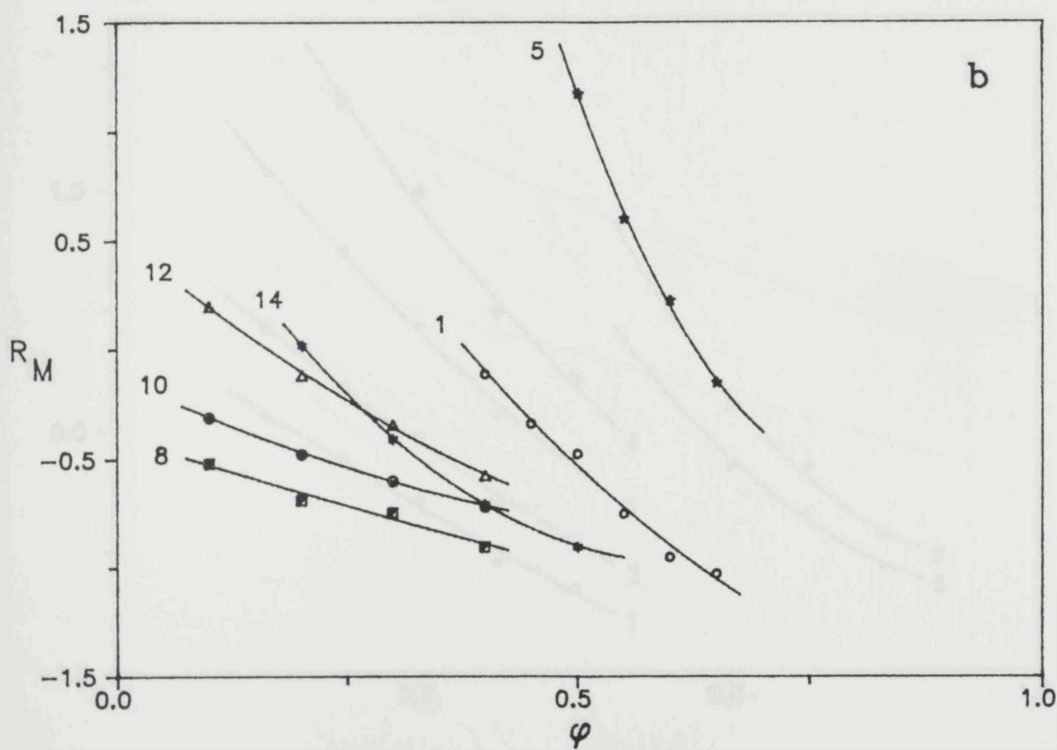
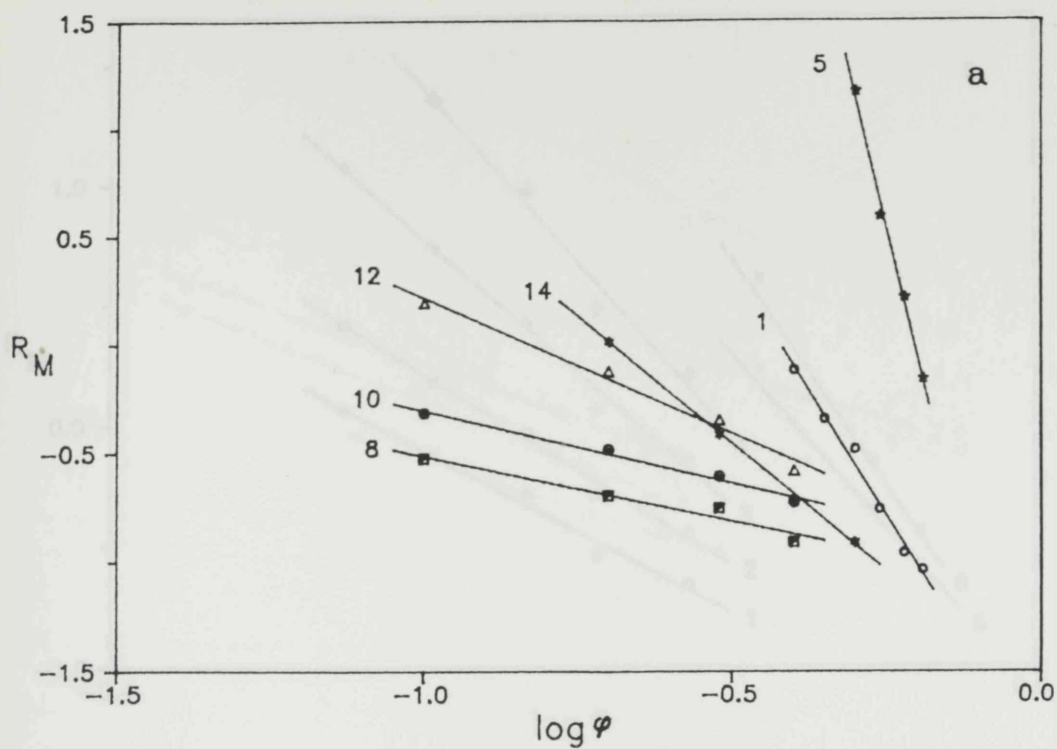


Slika 8. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b).

Eluent: cikloheksan-metilacetat; adsorbens: silika gel
Rastvorci su označeni kao u tablici 8.



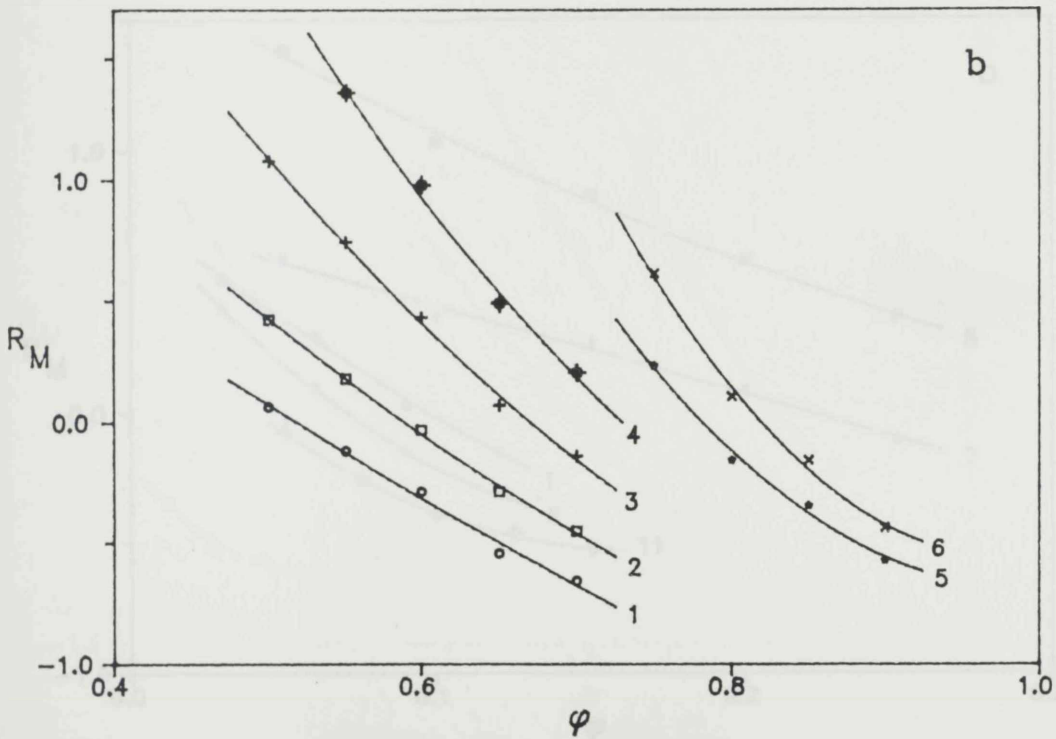
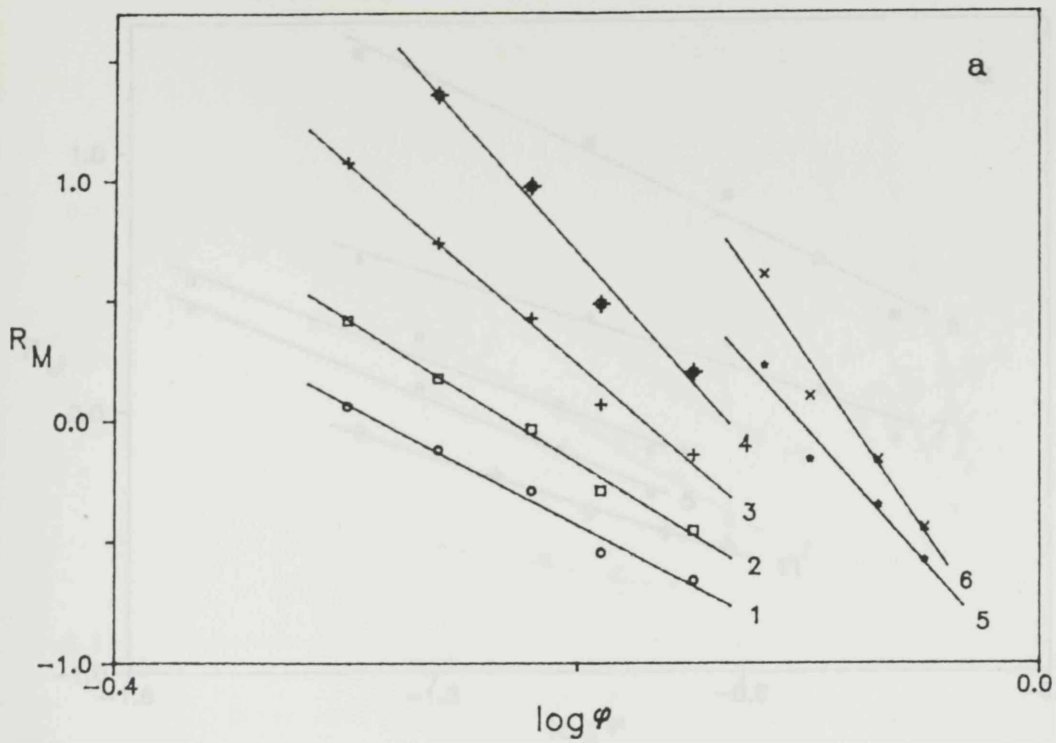
Slika 9. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b) u različitim eluentima. 13 u toluen-metilacetat, 14 u benzen-metilacetat, 15 u ksilen-metilacetat. Rastvorci su označeni kao u tablicama 9, 10, 11.



Slika 10. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b).

Eluent: **dioksan-voda**; adsorbens: **silika gel**

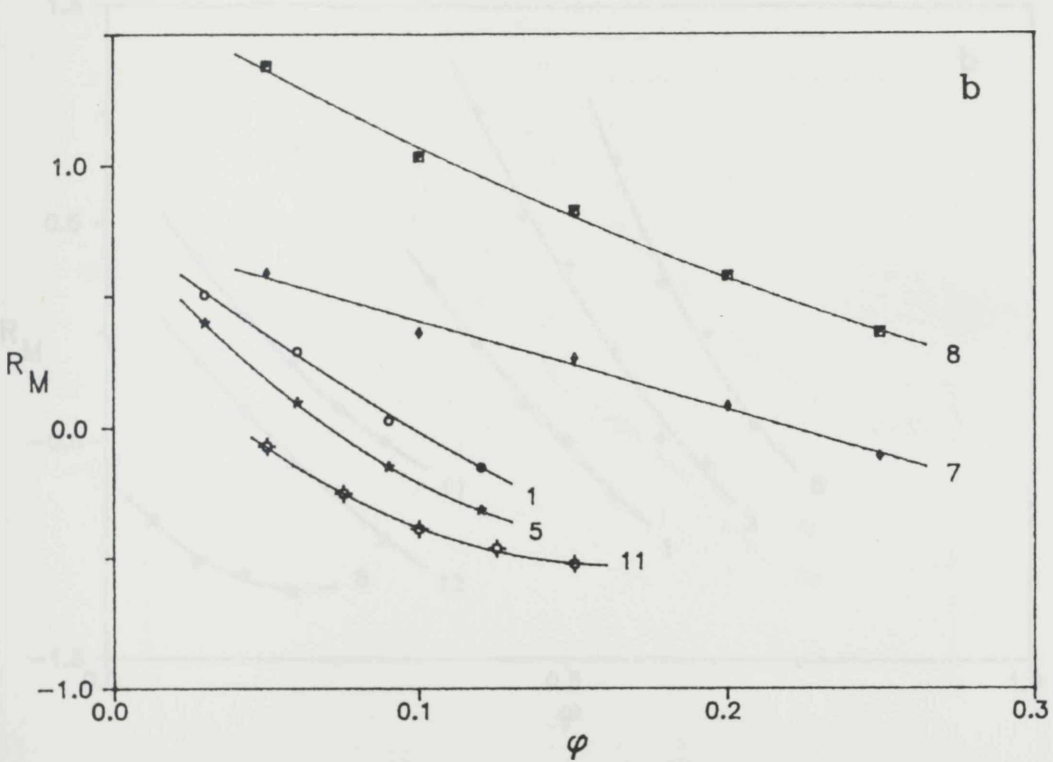
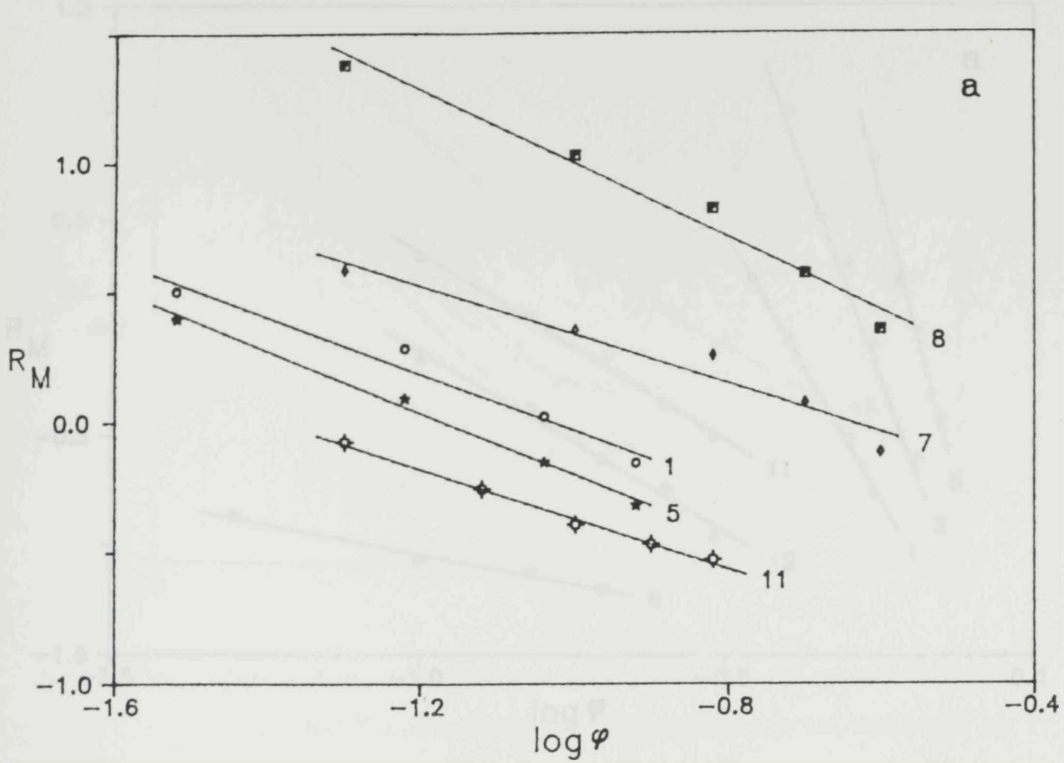
Rastvorci su označeni kao u tablici 13.



Slika 11. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b).

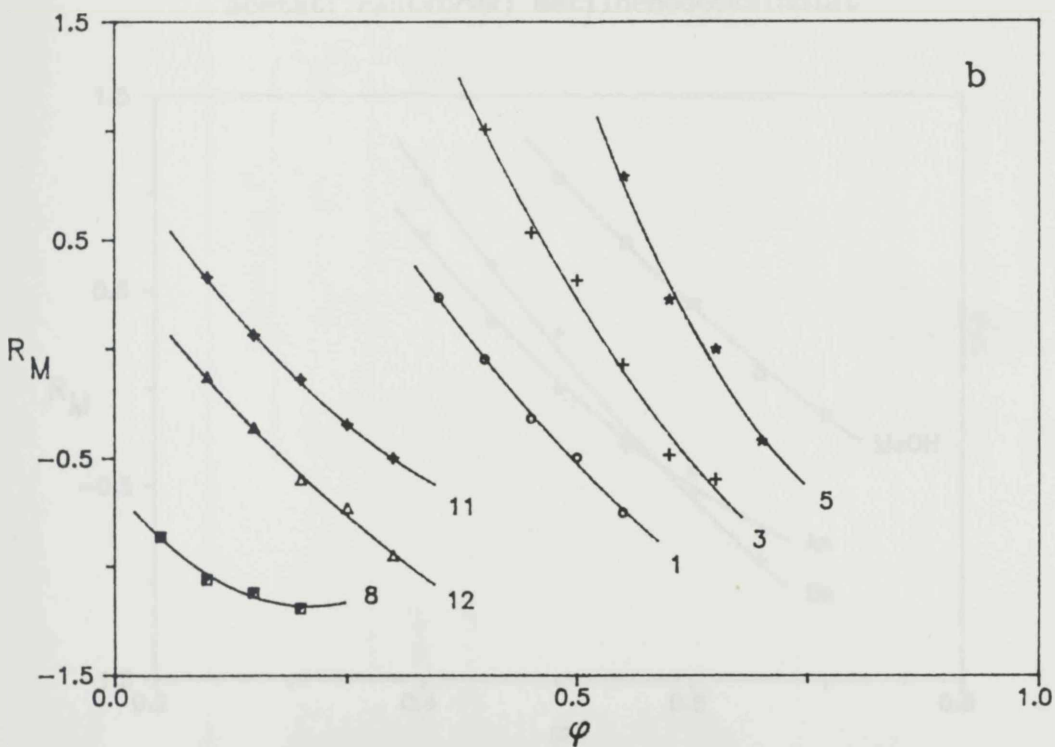
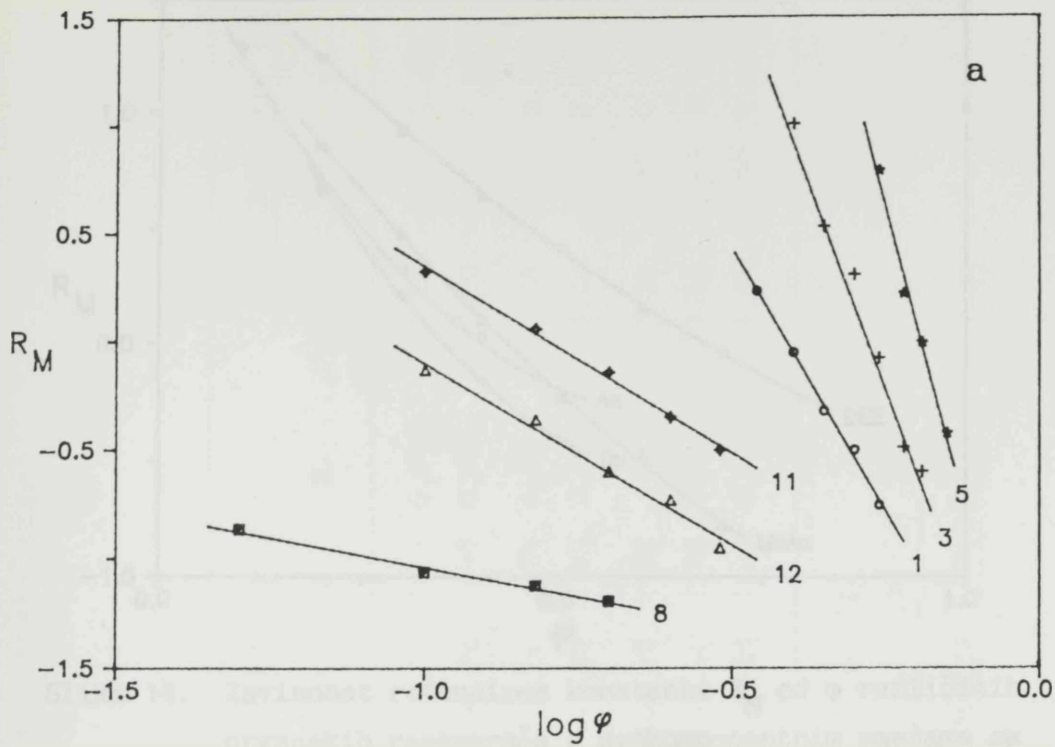
Eluent: metanol-voda; adsorbens: silika gel

Rastvorci su označeni kao u tablici 14.



Slika 12. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b).

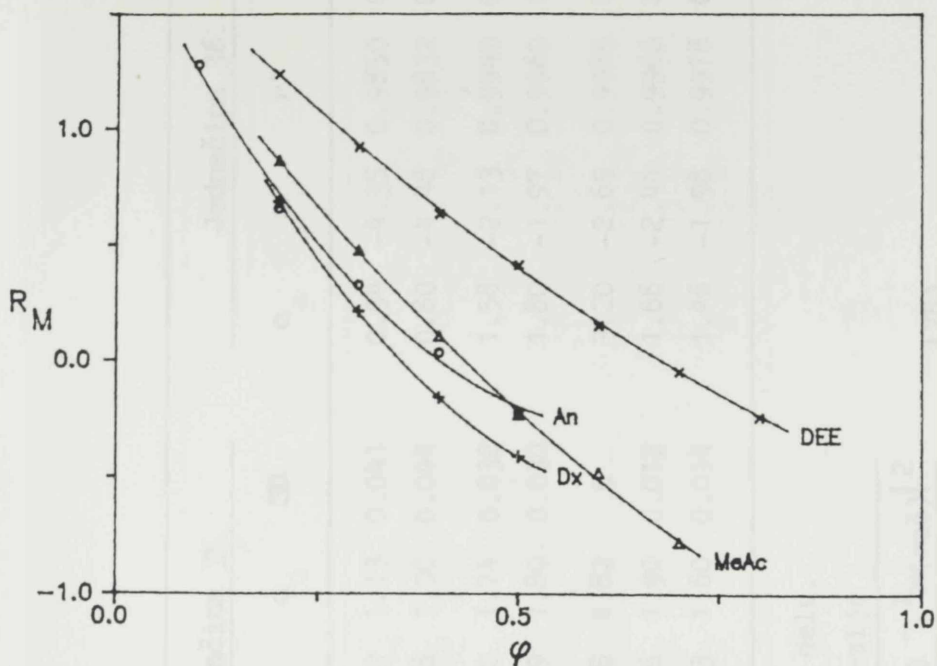
Eluent: n-heptan-dioksan; adsorbens: aluminijumoksid
Rastvorci su označeni kao u tablici 15.



Slika 13. Zavisnost retencione konstante R_M nekih rastvoraka od $\log \varphi$ (a), odnosno φ (b).

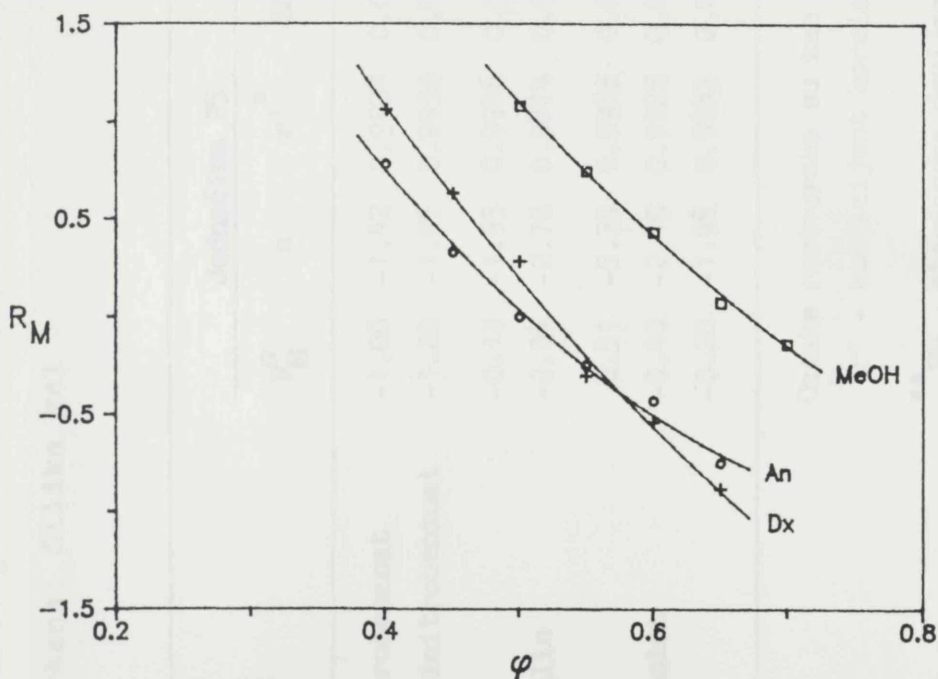
Eluent: dioksan-voda; adsorbens: aluminijumoksid

Rastvorci su označeni kao u tablici 16.



Slika 14. Zavisnost retencione konstante R_M od ϕ različitih organskih rastvarača u dvokomponentnim smešama sa n-heptanom.

An-aceton, DEE-dietiletar, Dx-dioksan, MeAc-metilacetat; rastvorak: metilhenodeksiholat



Slika 15. Zavisnost retencione konstante R_M od ϕ različitih organskih rastvarača u dvokomponentnim smešama sa vodom

An-aceton, Dx-dioksan, MeOH-metanol; rastvorak: nonil-3,5-dinitrobenzoat

Tablica 1. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu n-heptan - dietiletar

Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25				Jednačina 35				Jednačina 36			
	R_M^0	n	r'	SD**	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	-1.00	-1.42	0.9934	0.043	8.12	-7.19	1.13	0.041	0.94	-4.35	0.9850	0.065
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.20	-1.47	0.9939	0.043	8.82	-7.56	1.00	0.044	0.80	-4.48	0.9832	0.071
8 3-nitroanilin	-0.12	-1.95	0.9906	0.050	0.97	-3.00	1.74	0.032	1.58	-2.13	0.9940	0.040
12 1,8-dinitronaftalin	-0.04	-2.76	0.9874	0.053	0.02	-1.99	1.80	0.030	1.80	-1.97	0.9960	0.030
13 Estron	0.51	-5.39	0.9985	0.012	2.55	-6.78	4.82	0	3.20	-2.69	0.9985	0.012
14 Metilhenodeoksiholat	-0.40	-2.45	0.9925	0.060	1.12	-3.56	1.90	0.012	1.66	-2.44	0.9966	0.041
15 Holesterol	-0.20	-1.98	0.9883	0.060	0.64	-2.63	1.60	0.014	1.46	-1.98	0.9978	0.026

Oznake rastvoraka su kao u Eksperimentalnom delu.

* r' - koeficijent korelacije linearne regresije

$$** SD - standardna devijacija = \sqrt{\frac{\sum |R_M(\text{exp}) - R_M(\text{rač})|^2}{n}} \quad (78)$$

exp - eksperimentalni

rač - računski

Tablica 2. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu n-heptan - etilacetat
 Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25			Jednačina 35			Jednačina 36					
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	-1.07	-1.36	0.9966	0.028	13.47	-8.64	1.07	0.038	0.84	-4.69	0.9803	0.067
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.28	-1.43	0.9959	0.032	13.77	-9.05	0.96	0.044	0.72	-4.92	0.9791	0.072
8 3-nitroanilin	-0.73	-1.99	0.9922	0.064	3.34	-5.38	1.69	0.026	1.38	-3.04	0.9861	0.088
12 1,8-dinitronaftalin	-0.50	-2.30	0.9960	0.038	2.38	-4.62	1.90	0.025	1.49	-2.48	0.9887	0.064
13 Estron	-0.29	-3.35	0.9900	0.057	0.02	-2.38	1.93	0.021	1.93	-2.36	0.9987	0.021
14 Metilhenodeoksiholat	-1.18	-2.78	0.9945	0.054	1.66	-4.52	1.53	0.021	1.24	-3.03	0.9960	0.046
15 Holesterol	-1.00	-1.99	0.9904	0.069	2.73	-5.12	1.40	0.024	1.21	-3.84	0.9945	0.052

Oznake su kao u Tablici 1.

Tablica 3. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu n-heptan - metilacetat
 Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25			Jednačina 35			Jednačina 36					
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	-0.78	-1.10	0.9960	0.026	14.55	-8.29	1.02	0.034	0.68	-3.20	0.9426	0.097
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.06	-1.18	0.9983	0.018	14.68	-8.60	0.85	0.023	0.51	-3.46	0.9526	0.094
8 3-nitroanilin	-0.76	-2.12	0.9928	0.067	2.81	-5.03	1.72	0.035	1.46	-3.07	0.9890	0.078
12 1,8-dinitronaftalin	-0.65	-2.49	0.9979	0.027	2.38	-4.87	1.93	0.010	1.60	-2.97	0.9952	0.041
13 Estron	-0.81	-3.58	0.9931	0.061	3.00	-6.31	2.67	0.056	1.85	-3.01	0.9839	0.094
14 Metilhenodeoksiholat	-1.15	-2.99	0.9943	0.060	1.67	-4.77	1.75	0.014	1.46	-3.27	0.9961	0.044
15 Holesterol	-0.98	-1.87	0.9814	0.096	1.34	-3.86	1.14	0.010	1.02	-2.92	0.9976	0.035

Oznake su kao u Tablici 1.

Tablica 4. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu n-heptan - metiletiketeton
 Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25			Jednačina 35			Jednačina 36					
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitobenzoat	-1.08	-1.32	0.9867	0.057	5.29	-5.94	0.84	0.008	0.72	-4.09	0.9953	0.034
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.23	-1.34	0.9832	0.065	5.43	-6.07	0.72	0.014	0.60	-4.17	0.9947	0.037
8 3-nitroanilin	-1.28	-2.57	0.9909	0.059	0.74	-3.69	1.16	0.034	1.06	-3.09	0.9967	0.036
12 1,8-dinitronaftalin	-1.02	-2.45	0.9999	0.005	4.50	-6.38	1.78	0.004	1.28	-3.23	0.9916	0.029
13 Estron	-0.77	-3.32	0.9973	0.030	2.02	-4.95	2.21	0.022	1.41	-2.33	0.9906	0.055
14 Metilhenodeoksiholat	-1.12	-2.31	0.9998	0.006	4.05	-5.89	1.51	0.012	1.06	-3.06	0.9924	0.042
15 Holesterol	-1.34	-2.20	0.9746	0.132	0.73	-3.95	1.08	0.084	1.01	-3.44	0.9892	0.087

Oznake su kao u Tablici 1.

Tablica 5. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu n-heptan - acetone

Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25				Jednačina 35				Jednačina 36			
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	-0.79	-0.93	0.9939	0.023	2.45	-3.11	0.42	0.009	0.29	-1.89	0.9925	0.026
2 Heptil-3,5-dinitrobenzoat	-0.85	-0.92	0.9940	0.023	2.52	-3.12	0.34	0.010	0.22	-1.86	0.9916	0.027
3 Nonil-3,5-dinitrobenzoat	-0.93	-0.94	0.9942	0.023	3.68	-3.71	0.34	0.016	0.15	-1.87	0.9821	0.040
4 Undecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.02	-0.99	0.9904	0.031	4.32	-4.12	0.33	0.025	0.12	-1.96	0.9753	0.050
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.16	-1.08	0.9970	0.019	4.80	-4.54	0.32	0.012	0.08	-2.14	0.9793	0.049
6 Heptadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.26	-1.13	0.9945	0.027	5.32	-4.91	0.32	0.019	0.05	-2.25	0.9756	0.057
8 3-nitroanilin	-0.60	-1.67	0.9913	0.055	2.72	-4.54	1.44	0.039	1.25	-2.91	0.9895	0.060
12 1,8-dinitronaftalin	-0.73	-2.17	0.9926	0.040	1.00	-3.62	1.45	0.011	1.33	-2.92	0.9990	0.015
13 Estron	-1.06	-3.09	0.9971	0.044	3.47	-6.45	2.22	0.065	1.61	-3.32	0.9822	0.108
14 Metilhenodeoksiholat	-0.82	-2.11	0.9986	0.028	5.47	-6.91	1.89	0.038	1.50	-3.63	0.9818	0.099
15 Holesterol	-0.79	-1.54	0.9980	0.024	3.85	-4.96	1.17	0.032	0.90	-2.64	0.9821	0.072

Oznake su kao u Tablici 1 i u Eksperimentalnom delu.

Tablica 6. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu n-heptan - dioksan

Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25				Jednačina 35				Jednačina 36			
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	-0.73	-1.09	0.9980	0.010	5.80	-4.92	0.78	0.012	0.63	-2.89	0.9932	0.019
2 Heptil-3,5-dinitrobenzoat	-0.91	-1.27	0.9987	0.012	6.45	-5.61	0.81	0.001	0.58	-2.98	0.9917	0.029
3 Nonil-3,5-dinitrobenzoat	-0.97	-1.28	0.9988	0.010	6.52	-5.65	0.80	0.001	0.56	-3.00	0.9916	0.029
4 Undecil-3,5-dinitrobenzoat	-0.97	-1.26	0.9991	0.009	6.76	-5.70	0.78	0.001	0.54	-2.95	0.9907	0.030
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.00	-1.25	0.9955	0.018	6.90	-5.75	0.74	0.010	0.56	-3.33	0.9943	0.020
6 Heptadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.00	-1.22	0.9987	0.011	7.41	-5.86	0.73	0.004	0.46	-2.84	0.9879	0.033
7 Anilin	-0.51	-1.13	1.0000	0.002	5.00	-4.74	1.04	0.009	0.79	-2.24	0.9800	0.051
8 3-nitroanilin	-1.10	-2.74	0.9963	0.040	3.90	-6.35	1.92	0.049	1.37	-3.23	0.9845	0.081
9 1-nitrobenzen	-0.83	-0.74	0.9911	0.020	0.30	-1.92	0.08	0	0.07	-1.80	0.9999	0.001
10 1,3-dinitrobenzen	-1.19	-1.99	0.9697	0.124	0.56	-3.90	1.08	0.053	1.04	-3.56	0.9942	0.054
11 1-nitronaftalin	-0.82	-1.04	0.9933	0.021	1.91	-3.27	0.50	0.010	0.44	-2.51	0.9976	0.012
12 1,8-dinitronaftalin	-0.85	-2.65	0.9968	0.036	3.64	-6.04	2.05	0.043	1.54	-3.14	0.9862	0.075
13 Estron	-1.39	-3.48	0.9994	0.021	5.30	-8.35	2.49	0.041	1.75	-4.11	0.9862	0.098
14 Metilhenodeoksiholat	-1.25	-2.78	0.9994	0.014	5.60	-7.59	1.98	0.002	1.37	-3.67	0.9908	0.056
15 Holesterol	-1.46	-2.20	0.9982	0.033	6.08	-7.43	1.39	0.033	0.97	-3.78	0.9806	0.107

Oznake su kao u Tablici 1 i u Eksperimentalnom delu.

Tablica 7. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu n-heksan - metilacetat

Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25				Jednačina 35				Jednačina 36			
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	-1.35	-1.36	0.9948	0.035	14.60	-9.07	0.81	0.033	0.56	-4.68	0.9788	0.069
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-2.09	-1.80	0.9912	0.060	14.83	-10.72	0.71	0.041	0.45	-6.27	0.9862	0.074
8 3-nitroanilin	-1.09	-2.27	0.9874	0.089	3.05	-5.83	1.65	0.026	1.44	-4.00	0.9949	0.057
12 1,8-dinitronaftalin	-1.03	-2.78	0.9990	0.015	5.58	-7.57	2.20	0.033	1.59	-3.67	0.9766	0.064
13 Estron	-1.32	-4.03	0.9976	0.031	3.95	-7.59	2.70	0.031	1.94	-4.03	0.9938	0.050
14 Metilhenodeoksiholat	-1.70	-3.46	0.9925	0.064	1.35	-5.59	1.73	0.014	1.58	-4.64	0.9993	0.019
15 Holesterol	-1.45	-2.21	0.9911	0.067	4.20	-6.59	1.33	0.017	1.12	-4.49	0.9959	0.045

Oznake su kao u Tablici 1.

Tablica 8. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu cikloheksan - metilacetat
 Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25			Jednačina 35			Jednačina 36					
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	-1.89	-1.72	0.9920	0.054	11.91	-9.60	0.74	0.005	0.54	-6.02	0.9932	0.050
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-2.32	-1.86	0.9920	0.053	12.50	-10.66	0.55	0.012	0.39	-7.53	0.9969	0.033
8 3-nitroanilin	-0.87	-2.05	0.9881	0.079	2.18	-4.91	1.56	0.037	1.41	-3.60	0.9948	0.052
12 1,8-dinitronaftalin	-0.66	-2.02	0.9802	0.100	0.79	-4.06	1.65	0.025	1.60	-3.59	0.9984	0.028
13 Estron	-0.97	-3.52	0.9995	0.012	3.85	-6.98	2.61	0.012	1.88	-3.52	0.9948	0.040
14 Metilhenodeoksiholat	-1.32	-2.73	0.9939	0.045	1.00	-4.36	1.39	0.013	1.28	-3.66	0.9991	0.017
15 Holesterol	-1.56	-2.54	0.9918	0.049	0.25	-3.58	0.88	0.008	0.86	-3.41	0.9998	0.002

Oznake su kao u Tablici 1.

Tablica 9. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu ksilen - metilacetat
 Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25			Jednačina 35			Jednačina 36					
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
13 Estron	-0.57	-2.68	0.9985	0.025	2.93	-5.53	2.27	0.006	1.86	-3.19	0.9941	0.049
14 Metilhenodeoksiholat	-1.05	-1.50	0.9969	0.031	2.89	-4.30	0.80	0.014	0.53	-2.27	0.9825	0.074
15 Holesterol	-0.97	-1.32	0.9911	0.047	2.05	-3.47	0.62	0.007	0.43	-2.04	0.9891	0.052

Tablica 10. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu toluen - metilacetat

Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25			Jednačina 35			Jednačina 36					
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
13 Estron	-0.63	-2.83	0.9942	0.052	1.56	-4.65	2.15	0.021	1.93	-3.40	0.9975	0.034
14 Metilhenodeoksiholat	-1.10	-1.50	0.9924	0.046	3.28	-4.57	0.79	0.031	0.56	-2.60	0.9856	0.063
15 Holesterol	-0.95	-1.29	0.9888	0.063	2.03	-3.49	0.63	0.019	0.48	-2.27	0.9928	0.039

Oznake su kao u Tablici 1.

Tablica 11. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu benzen - metilacetat
 Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25				Jednačina 35				Jednačina 36			
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
13 Estron	-0.96	-3.09	0.9973	0.046	2.07	-5.21	2.10	0.020	1.75	-3.35	0.9965	0.052
14 Metilhenodeoksiholat	-1.51	-1.69	0.9860	0.075	5.94	-7.33	0.93	0.025	0.80	-5.25	0.9950	0.045
15 Holesterol	-1.23	-1.30	0.9820	0.066	3.42	-5.27	0.64	0.012	0.56	-4.07	0.9975	0.025

Oznake su kao u Tablici 1.

Tablica 12. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu acetone - voda

Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25				Jednačina 35				Jednačina 36			
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	-2.44	-5.58	0.9972	0.026	4.00	-9.04	2.76	0.020	1.78	-5.04	0.9973	0.026
2 Heptil-3,5-dinitrobenzoat	-2.33	-6.13	0.9985	0.022	6.80	-12.24	4.03	0.016	2.37	-5.44	0.9964	0.032
3 Nonil-3,5-dinitrobenzoat	-2.03	-6.89	0.9949	0.051	8.94	-15.21	5.40	0.044	3.00	-5.82	0.9900	0.071
4 Undecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.98	-7.84	0.9936	0.065	12.64	-19.88	7.13	0.055	3.74	-6.61	0.9857	0.096
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.75	-8.20	0.9954	0.033	21.20	-30.40	10.65	0.009	3.71	-6.03	0.9875	0.054
6 Heptadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.50	-8.10	0.9975	0.016	30.00	-41.64	14.43	0	3.69	-5.64	0.9884	0.035
						φ_{acetone}						
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	0.97	5.66	0.9939	0.039	4.00	1.04	-2.27	0.020	-3.25	5.04	0.9973	0.026
2 Heptil-3,5-dinitrobenzoat	1.48	5.60	0.9910	0.052	6.80	-1.36	-1.40	0.016	-3.07	5.44	0.9964	0.032
3 Nonil-3,5-dinitrobenzoat	1.94	6.02	0.9793	0.102	8.94	-2.67	-0.87	0.044	-2.82	5.82	0.9900	0.071
4 Undecil-3,5-dinitrobenzoat	2.53	6.81	0.9725	0.133	12.64	-5.40	-0.11	0.055	-2.87	6.61	0.9857	0.096
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	2.36	5.64	0.9795	0.069	21.20	-11.99	1.44	0.009	-2.33	6.03	0.9875	0.054
6 Heptadecil-3,5-dinitrobenzoat	2.55	5.57	0.9963	0.022	30.00	-18.36	2.80	0	-1.95	5.64	0.9884	0.035
						φ_{voda}						

Oznake su kao u Tablicama 1 i 5.

Tablica 13. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu dioksan - voda
 Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25				Jednačina 35				Jednačina 36			
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	-1.91	-4.53	0.9937	0.037	3.47	-7.48	2.34	0.036	1.40	-3.84	0.9919	0.042
2 Heptil-3,5-dinitrobenzoat	-2.43	-7.26	0.9993	0.018	5.66	-12.20	4.44	0.012	3.06	-6.54	0.9984	0.026
3 Nonil-3,5-dinitrobenzoat	-2.63	-9.32	0.9954	0.065	6.36	-14.58	5.90	0.056	4.19	-7.90	0.9949	0.068
4 Undecil-3,5-dinitrobenzoat	-2.50	-9.60	0.9992	0.021	10.97	-19.75	9.40	0.024	4.26	-7.68	0.9955	0.052
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-2.39	-11.77	0.9967	0.040	19.70	-31.36	11.92	0.021	5.47	-8.71	0.9940	0.054
6 Heptadecil-3,5-dinitrobenzoat	-2.87	-15.14	0.9999	0.005	26.20	-42.05	16.26	0	6.87	-10.61	0.9975	0.031
7 Anilin	-1.04	-1.25	0.9812	0.055	0.45	-2.79	0.44	0.010	0.42	-2.57	0.9994	0.009
8 3-nitroanilin	-1.11	-0.60	0.9747	0.031	0.35	-1.40	-0.39	0.024	-0.41	-1.22	0.9847	0.024
9 1-nitrobenzen	-2.10	-5.11	0.9999	0.006	3.95	-8.75	2.83	0	2.24	-5.62	0.9992	0.019
10 1,3-dinitrobenzen	-0.97	-0.67	0.9932	0.018	1.28	-2.00	-0.12	0.004	-0.19	-1.36	0.9961	0.013
11 1-nitronaftalin	-1.46	-2.18	0.9980	0.005	5.40	-6.52	1.14	0	0.69	-3.28	0.9955	0.025
12 1,8-dinitronaftalin	-1.03	-1.25	0.9917	0.037	2.05	-3.57	0.53	0.011	0.42	-2.55	0.9967	0.023
13 Estron	-1.70	-4.14	0.9997	0.014	7.48	-10.71	3.03	0.007	2.20	-5.48	0.9926	0.075
14 Metilhenodeksoholat	-1.62	-2.34	0.9992	0.013	5.75	-7.10	1.21	0.002	0.57	-3.07	0.9863	0.058
15 Holesterol	-2.05	-9.98	0.9875	0.084	17.51	-28.38	10.82	0.064	4.60	-7.36	0.9830	0.097

Tablica 13. - naatavak

Rastvorak	Jednačina 25				Jednačina 35				Jednačina 36			
	R_M^O	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	0.75	4.13	0.9891	0.049	3.47	0.54	-1.68	0.036	-2.44	3.84	0.9919	0.036
2 Heptil-3,5-dinitrobenzoat	2.00	7.23	0.9940	0.050	5.66	0.89	-2.10	0.012	-3.49	6.54	0.9984	0.026
3 Nonil-3,5-dinitrobenzoat	2.76	8.20	0.9881	0.104	6.36	1.86	-2.32	0.056	-3.72	7.90	0.9946	0.068
4 Undecil-3,5-dinitrobenzoat	2.73	7.60	0.9871	0.087	10.97	-2.19	-1.25	0.024	-3.42	7.68	0.9955	0.052
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	3.72	8.71	0.9940	0.054	19.70	-8.04	0.26	0.021	-3.24	8.71	0.9940	0.054
6 Heptadecil-3,5-dinitrobenzoat	4.37	9.58	0.9924	0.054	26.20	-10.35	0.41	0	-3.74	10.61	0.9975	0.031
7 Anilin	0.34	4.27	0.9944	0.030	0.45	1.89	-1.90	0.009	-2.15	2.57	0.9994	0.010
8 3-nitroanilin	-0.44	2.12	0.9843	0.024	0.35	-0.70	-1.44	0.024	-1.63	1.22	0.9847	0.024
9 1-nitrobenzen	1.64	7.48	0.9969	0.036	3.95	0.88	-2.00	0	-3.40	5.62	0.9992	0.019
10 1,3-dinitrobenzen	-0.23	2.34	0.9876	0.024	1.28	-0.55	-0.85	0.004	-1.55	1.36	0.9961	0.013
11 1-nitronaftalin	0.52	5.26	0.9848	0.047	5.40	-4.28	0.02	0	-2.59	3.28	0.9955	0.025
12 1,8-dinitronaftalin	0.35	4.38	0.9894	0.042	2.05	-0.53	-1.00	0.011	-2.12	2.55	0.9967	0.023
13 Estron	1.80	7.92	0.9778	0.129	7.48	-4.24	-0.21	0.007	-3.27	5.48	0.9926	0.075
14 Metilhenodeoksiholat	0.34	4.43	0.9677	0.088	5.75	-4.40	-0.14	0.002	-2.50	3.08	0.9863	0.058
15 Holesterol	2.86	6.58	0.9735	0.121	17.51	-6.65	-0.04	0.064	-2.76	7.36	0.9830	0.097

φ voda

Oznake su kao u Tablicama 1 i 6.

Tablica 14. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu metanol - voda

Adsorbens: Silika gel

Rastvorak	Jednačina 25				Jednačina 35				Jednačina 36				
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD	
						φ_{metanol}							
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	-1.44	-5.04	0.9907	0.036	1.43	-5.47	2.45	0.026	1.94	-3.75	0.9951	0.026	
2 Heptil-3,5-dinitrobenzoat	-1.37	-5.98	0.9961	0.028	2.97	-8.00	3.68	0.014	2.63	-4.44	0.9882	0.020	
3 Nonil-3,5-dinitrobenzoat	-1.44	-8.38	0.9952	0.043	5.97	-13.39	6.29	0.022	4.17	-6.22	0.9971	0.034	
4 Undecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.48	-10.91	0.9893	0.065	9.50	-19.79	9.38	0.036	5.70	-7.91	0.9953	0.043	
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.12	-10.70	0.9756	0.065	16.10	-31.78	15.00	0.027	4.09	-5.21	0.9865	0.048	
6 Heptadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.16	-14.02	0.9769	0.082	22.40	-43.78	20.83	0.029	5.66	-6.82	0.9866	0.063	
						φ_{voda}							
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	1.07	3.40	0.9939	0.030	1.43	2.61	-1.59	0.026	-1.81	3.75	0.9951	0.026	
2 Heptil-3,5-dinitrobenzoat	1.60	4.02	0.9957	0.029	2.97	2.06	-1.35	0.014	-1.81	4.44	0.9882	0.020	
3 Nonil-3,5-dinitrobenzoat	2.70	5.60	0.9935	0.050	5.97	1.40	-1.12	0.022	-2.05	6.22	0.9971	0.034	
4 Undecil-3,5-dinitrobenzoat	3.75	6.92	0.9937	0.050	9.50	-0.79	-0.90	0.036	-2.21	7.91	0.9953	0.043	
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	1.28	1.90	0.9616	0.081	16.10	-0.42	-0.68	0.027	-1.12	5.21	0.9865	0.048	
6 Heptadecil-3,5-dinitrobenzoat	1.97	2.49	0.9600	0.108	22.40	-1.02	-0.55	0.029	-1.16	6.82	0.9866	0.063	

Oznake su kao u Tablicama 1 i 5.

Tablica 15. Konstante jednačina 25, 35 i 36 u eluentu n-heptan - dioksan

Adsorbens: Aluminijumoksid

Rastvorak	Jednačina 25				Jednačina 35				Jednačina 36			
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	-1.12	-1.09	0.9833	0.046	10.83	-9.08	0.78	0.014	0.73	-7.46	0.9976	0.017
2 Heptil-3,5-dinitrobenzoat	-1.20	-1.14	0.9818	0.050	11.94	-9.57	0.77	0.020	0.72	-7.78	0.9964	0.022
3 Nonil-3,5-dinitrobenzoat	-1.23	-1.13	0.9877	0.040	14.72	-9.91	0.74	0.005	0.68	-7.70	0.9985	0.014
4 Undecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.34	-1.19	0.9892	0.040	19.17	-10.94	0.74	0.006	0.66	-8.06	0.9977	0.018
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.39	-1.19	0.9965	0.023	37.50	-13.60	0.77	0.002	0.60	-7.98	0.9921	0.034
6 Heptadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.50	-1.24	0.9968	0.022	40.83	-14.45	0.78	0.019	0.59	-8.33	0.9891	0.042
7 Anilin	-0.60	-0.94	0.9729	0.055	0.03	-3.38	0.74	0.026	0.74	-3.57	0.9942	0.026
8 3-nitroanilin	-0.42	-1.42	0.9877	0.056	6.14	-6.85	1.69	0.021	1.58	-5.01	0.9956	0.033
9 1-nitrobenzen	-1.38	-0.97	0.9818	0.046	2.03	-4.05	0.03	0.013	0	-3.45	0.9980	0.016
10 1,3-dinitrobenzen	-0.61	-0.96	0.9857	0.040	3.20	-4.33	0.80	0.017	0.74	-3.37	0.9958	0.022
11 1-nitronaftalin	-1.33	-0.96	0.9970	0.013	34.86	-11.46	0.41	0.005	0.11	-4.49	0.9741	0.037
12 1,8-dinitronaftalin	-0.15	-1.20	0.9995	0.003	9.60	-6.72	1.62	0	1.48	-4.32	0.9995	0.003

Oznake su kao u Tablici 1 i u Eksperimentalnom delu.

Tablica 16. Konstante Jednačina 25, 35 i 36 u eluentu dioksan - voda

Adsorbens: Aluminijumoksid

Rastvorak	Jednačina 25				Jednačina 35				Jednačina 36			
	R_M^0	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	-1.99	-4.84	0.9978	0.023	4.14	-8.57	2.72	0.018	1.90	-4.85	0.9974	0.025
2 Heptil-3,5-dinitrobenzoat	-2.12	-6.69	0.9954	0.058	4.48	-10.52	4.06	0.053	2.98	-6.04	0.9941	0.066
3 Nonil-3,5-dinitrobenzoat	-2.11	-7.56	0.9941	0.061	7.51	-14.45	5.57	0.061	3.56	-6.56	0.9908	0.077
4 Undecil-3,5-dinitrobenzoat	-2.32	-9.90	0.9967	0.042	8.51	-17.52	7.30	0.056	4.28	-7.30	0.9919	0.066
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	-2.07	-10.78	0.9928	0.052	15.30	-26.86	10.90	0.060	4.97	-7.73	0.9868	0.071
6 Heptadecil-3,5-dinitrobenzoat	-1.82	-10.68	0.9931	0.050	18.50	-30.80	12.33	0.044	5.16	-7.67	0.9891	0.064
7 Anilin	-2.18	-2.15	0.9956	0.025	4.80	-7.96	0.71	0	0.61	-6.52	0.9998	0.006
8 3-nitroanilin	-1.58	-0.54	0.9932	0.014	12.40	-5.20	-0.64	0.016	-0.80	-2.10	0.9586	0.035
9 1-nitrobenzen	-1.23	-0.80	0.9641	0.050	0.10	-3.35	-0.05	0.028	-0.05	-3.32	0.9986	0.028
10 1,3-dinitrobenzen	-1.81	-0.95	0.9848	0.038	2.30	-4.47	-0.39	0.010	-0.42	-3.89	0.9986	0.012
11 1-nitronaftalin	-1.38	-1.73	0.9973	0.022	6.23	-6.62	0.92	0.007	0.70	-4.13	0.9957	0.027
12 1,8-dinitronaftalin	-1.78	-1.68	0.9922	0.036	3.63	-5.50	0.38	0.020	0.25	-4.05	0.9962	0.025

Tablica 16. - nastavak

Rastvorak	Jednačina 25					Jednačina 35					Jednačina 36					
	R_M^O	n	r'	SD	r	p	q	SD	c	m	r'	SD	c	m	r'	SD
1 Pentil-3,5-dinitrobenzoat	1.30	5.99	0.9901	0.048	4.14	0.29	-1.71	0.018	-2.94	4.85	0.9974	0.025	-2.94	4.85	0.9974	0.025
2 Heptil-3,5-dinitrobenzoat	2.02	6.60	0.9826	0.113	4.48	1.56	-1.98	0.053	-3.06	6.04	0.9941	0.066	-3.06	6.04	0.9941	0.066
3 Nonil-3,5-dinitrobenzoat	2.36	6.79	0.9814	0.109	7.51	-0.58	-1.36	0.061	-3.00	6.56	0.9908	0.077	-3.00	6.56	0.9908	0.077
4 Undecil-3,5-dinitrobenzoat	2.58	6.59	0.9865	0.085	8.51	0.49	-1.70	0.056	-3.02	7.30	0.9919	0.066	-3.02	7.30	0.9919	0.066
5 Pentadecil-3,5-dinitrobenzoat	3.05	6.73	0.9800	0.087	15.30	-3.74	-0.65	0.060	-2.76	7.73	0.9868	0.071	-2.76	7.73	0.9868	0.071
6 Heptadecil-3,5-dinitrobenzoat	3.25	6.68	0.9822	0.082	18.50	-6.20	0.03	0.044	-2.51	7.67	0.9891	0.064	-2.51	7.67	0.9891	0.064
7 Anilin	0.57	12.84	0.9907	0.036	4.80	-1.64	2.45	0	-5.91	6.52	0.9998	0.006	-5.91	6.52	0.9998	0.006
8 3-nitroanilin	-0.82	4.86	0.9658	0.032	12.40	-19.60	6.35	0.016	-2.90	2.10	0.9586	0.035	-2.90	2.10	0.9586	0.035
9 1-nitrobenzen	-0.09	6.28	0.9741	0.042	0.10	3.15	-3.30	0.028	-3.37	3.32	0.9886	0.028	-3.37	3.32	0.9886	0.028
10 1,3-dinitrobenzen	-0.46	7.47	0.9992	0.009	2.30	-0.13	2.56	0.010	-4.31	3.89	0.9986	0.012	-4.31	3.89	0.9986	0.012
11 1-nitronaftalin	0.68	8.18	0.9889	0.044	6.23	-5.84	0.53	0.007	-3.42	4.13	0.9957	0.027	-3.42	4.13	0.9957	0.027
12 1,8-dinitronaftalin	0.24	8.07	0.9955	0.027	3.63	-1.76	1.49	0.020	-3.79	4.05	0.9962	0.025	-3.79	4.05	0.9962	0.025

φ_{voda}

Oznake su kao u Tablicama 1 i 15.

Tablica 17. Eksperimentalno određene i računate vrednosti retencione konstante R_M za eluent n-heptan - etilacetat i adsorbens silika gel

- eksperimentalne R_M vrednosti označene su sa Exp
- računate R_M vrednosti pomoću konstanti jednačine 25 označene su sa Rač₁
- računate R_M vrednosti pomoću konstanti jednačine 35 označene su sa Rač₂

Rastvorak	Parametar	φ												
		0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	
1	Exp	0.701	0.278	0.087	-0.087	-0.288								
	Rač ₁	0.699	0.360	0.050	-0.119	-0.251								
	Rač ₂	0.671	0.338	0.070	-0.131	-0.261								
5	Exp	0.575	0.122	-0.070	-0.250	-0.468								
	Rač ₁	0.580	0.150	-0.102	-0.280	-0.419								
	Rač ₂	0.542	0.193	-0.088	-0.299	-0.442								
8	Exp		1.195		0.720		0.421	0.078	-0.194	-0.327				
	Rač ₁		1.260		0.661		0.310	0.062	-0.131	-0.288				
	Rač ₂		1.195		0.748		0.377	0.072	-0.165	-0.335				
12	Exp				1.061		0.753	0.439	0.142	0.017	-0.176			
	Rač ₁				1.108		0.703	0.415	0.192	0.010	-0.144			
	Rač ₂				1.071		0.728	0.433	0.185	-0.015	-0.168			
13	Exp						1.005	0.717	0.513	0.278	0.070	-0.213		
	Rač ₁						1.043	0.718	0.453	0.229	0.035	-0.137		
	Rač ₂						0.981	0.745	0.509	0.274	0.039	-0.196		

Tablica 17. - nastavak

Rastvorak	Parametar	φ											
		0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
14	Exp				0.689		0.327	-0.035	-0.337	-0.550	-0.845		
	Rač ₁				0.763		0.274	-0.074	-0.343	-0.563	-0.749		
	Rač ₂				0.692		0.323	-0.012	-0.315	-0.584	-0.821		
15	Exp		0.931		0.443		0.140	-0.211	-0.484				
	Rač ₁		0.990		0.391		0.040	-0.208	-0.401				
	Rač ₂		0.915		0.485		0.110	-0.211	-0.478				

Oznake rastvoraka su kao u Tablici 2.

Tablica 18. Eksperimentalno određene i računata vrednosti retencione konstante R_M za eluent n-heptan - dioksan i adsorbens silika gel

Rastvorak	Parametar	φ								
		0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.60	
1	Exp	0.357	0.162	0.052	-0.087	-0.290				
	Rač ₁	0.360	0.168	0.032	-0.074	-0.276				
	Rač ₂	0.346	0.172	0.028	-0.088	-0.292				
2	Exp	0.316	0.117	-0.052						
	Rač ₁	0.330	0.106	-0.052						
	Rač ₂	0.314	0.114	-0.054						
3	Exp	0.298	0.096	-0.072						
	Rač ₁	0.310	0.085	-0.075						
	Rač ₂	0.300	0.099	-0.069						
4	Exp	0.275	0.073	-0.092						
	Rač ₁	0.290	0.068	-0.089						
	Rač ₂	0.278	0.077	-0.090						
5	Exp	0.235	-0.017	-0.142	-0.256					
	Rač ₁	0.250	0.030	-0.126	-0.247					
	Rač ₂	0.234	0.033	-0.134	-0.266					
6	Exp	0.213	-0.020	-0.153						
	Rač ₁	0.220	0.005	-0.147						
	Rač ₂	0.218	0.018	-0.146						

Tablica 18. - nastavak I

Rastvorak	Parametar	φ								
		0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.60	
7	Exp	0.620		0.280		0.080	-0.060			
	Rač ₁	0.620		0.280		0.081	-0.060			
	Rač ₂	0.616		0.292		0.068	-0.056			
8	Exp			0.826		0.286	0.070	-0.308		-0.494
	Rač ₁			0.815		0.333	-0.010	-0.275		-0.492
	Rač ₂			0.806		0.366	0.004	-0.280		-0.486
9	Exp	-0.105		-0.288		-0.465				
	Rač ₁	-0.090		-0.312		-0.474				
	Rač ₂	-0.109		-0.292		-0.469				
10	Exp	0.689		0.298		-0.035	-0.477	-0.704		
	Rač ₁	0.800		0.201		-0.149	-0.398	-0.591		
	Rač ₂	0.696		0.322		-0.040	-0.390	-0.730		
11	Exp	0.200	0.045	-0.080	-0.180	-0.314				
	Rač ₁	0.220	0.036	-0.093	-0.194	-0.276				
	Rač ₂	0.192	0.052	-0.078	-0.198	-0.309				
12	Exp			1.005		0.499	0.277	-0.090		-0.269
	Rač ₁			1.002		0.536	0.204	-0.052		-0.262
	Rač ₂			0.988		0.566	0.216	-0.060		-0.264

Tablica 18. - nastavak II

Rastvorak	Parametar	φ									
		0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.60		
13	Exp			1.061		0.389	0.035	-0.339	-0.630		
	Rač ₁			1.042		0.430	-0.005	-0.342	-0.618		
	Rač ₂			1.032		0.452	-0.002	-0.360	-0.612		
14	Exp			0.689		0.213	-0.158	-0.410			
	Rač ₁			0.693		0.204	-0.144	-0.413			
	Rač ₂			0.686		0.207	-0.160	-0.415			
15	Exp	0.720		0.140		-0.327	-0.550	-0.826			
	Rač ₁	0.740		0.078		-0.310	-0.584	-0.798			
	Rač ₂	0.708		0.147		-0.292	-0.609	-0.805			

Oznake su kao u Tablicama 6 i 17.

Tablica 19. Eksperimentalno određene i računate vrednosti retencione konstante R_M za eluent dioksan - voda i adsorbens silika gel

Rastvorak	Parametar	φ										
		0.10	0.20	0.30	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	
1	Exp				-0.113	-0.337	-0.477	-0.753	-0.954	-1.032		
	Rač ₁				-0.107	-0.339	-0.546	-0.734	-0.905	-1.062		
	Rač ₂				-0.101	-0.328	-0.478	-0.730	-0.905	-1.062		
2	Exp				0.477	0.078	-0.231	-0.550	-0.845			
	Rač ₁				0.459	0.088	-0.244	-0.545	-0.819			
	Rač ₂				0.466	0.096	-0.245	-0.558	-0.842			
3	Exp				1.061	0.630	0.278	-0.304	-0.542	-0.886		
	Rač ₁				1.079	0.602	0.176	-0.210	-0.562	-0.886		
	Rač ₂				1.086	0.626	0.200	-0.195	-0.558	-0.890		
4	Exp					0.878	0.351	0	-0.357	-0.689		
	Rač ₁					0.829	0.390	-0.007	-0.370	-0.704		
	Rač ₂					0.863	0.397	-0.014	-0.371	-0.673		
5	Exp						1.172	0.600	0.222	-0.153		
	Rač ₁						1.153	0.666	0.221	-0.188		
	Rač ₂						1.165	0.631	0.196	-0.141		

Tablica 19. - nastavak I

Rastvorak	Parametar	φ										
		0.10	0.20	0.30	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	
6	Exp							1.061	0.465	0		
	Rač ₁							1.061	0.489	-0.038		
	Rač ₂							1.058	0.462	-0.003		
7	Exp	0.160	-0.090	-0.370	-0.602							
	Rač ₁	0.210	-0.166	-0.386	-0.542							
	Rač ₂	0.165	-0.100	-0.356	-0.604							
8	Exp	-0.520	-0.692	-0.750	-0.908							
	Rač ₁	-0.510	-0.691	-0.796	-0.871							
	Rač ₂	-0.526	-0.656	-0.778	-0.902							
9	Exp			0.550	-0.052		-0.575					
	Rač ₁			0.572	-0.066		-0.562					
	Rač ₂			0.560	-0.038		-0.558					
10	Exp	-0.308	-0.477	-0.602	-0.720							
	Rač ₁	-0.300	-0.502	-0.620	-0.703							
	Rač ₂	-0.307	-0.469	-0.605	-0.715							
11	Exp	0.203	0.049	-0.333	-0.607							
	Rač ₁	0.720	0.064	-0.320	-0.592							
	Rač ₂	0.542	0.052	-0.330	-0.604							

Tablica 19. - nastavak II

Rastvorak		φ											
		0.10	0.20	0.30	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70		
12	Exp	0.196	-0.119	-0.345	-0.578								
	Rač ₁	0.220	-0.156	-0.376	-0.532								
	Rač ₂	0.194	-0.102	-0.356	-0.570								
13	Exp		1.187	0.477	-0.052		-0.463						
	Rač ₁		1.194	0.465	-0.052		-0.454						
	Rač ₂		1.187	0.490	-0.057		-0.455						
14	Exp		0.017	-0.410	-0.711		-0.908						
	Rač ₁		0.016	-0.396	-0.688		-0.916						
	Rač ₂		0.044	-0.351	-0.658		-0.965						
15	Exp						1.060	0.410	0.122	-0.149	-0.501		
	Rač ₁						0.954	0.541	0.164	-0.183	-0.504		
	Rač ₂						1.008	0.508	0.096	-0.229	-0.466		

Oznake su kao u Tablicama 13 i 17.



BIOGRAFIJA

Eva (Stjepana) Lončar, rođena je 12. novembra 1951. godine u Nijemcima, opština Vinkovci.

Osnovnu školu završila je u Petrovaradinu, a Srednju hemijsko-tehnološku tehničku školu u Novom Sadu. Diplomirala je na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu 1975. godine. Magistarski rad pod naslovom Termodinamičko tumačenje promene retencije homolognih jedinjenja u hromatografiji na tankom sloju odbranila je 1980. godine na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu.

Od 1976. godine zaposlena je na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu u svojstvu asistenta na predmetu analitička hemija, gde se i danas nalazi.

Mr Eva Lončar ima 15 objavljenih naučnih radova i saopštenja u domaćim i stranim časopisima i naučnim skupovima.

