

D_s-126

DOKTORSKA
DISERTACIJA

ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ-РО

са неограниченом солидарном одговорношћу
НОЗИ САД

Примљено: 8. 04 88			
Орг. јед.	Број	Прилог	Бродови
06	127		

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

TUMAČENJE RETENCIJE RASTVORKA U TEČNOJ HROMATOGRAFIJI

PRIMENOM KOEFICIJENATA AKTIVITETA

- doktorska disertacija -

Mr Slobodan M. Lomić

N o v i S a d

1 9 8 8

UNIVERZITET U NOVOM SADU

TEHNOLOŠKI FAKULTET

TUMAČENJE RETENCIJE RASTVORKA U TEČNOJ HROMATOGRAFIJI

PRIMENOM KOEFICIJENATA AKTIVITETA

- doktorska disertacija -

Mr Slobodan M. Lomić

N o v i S a d

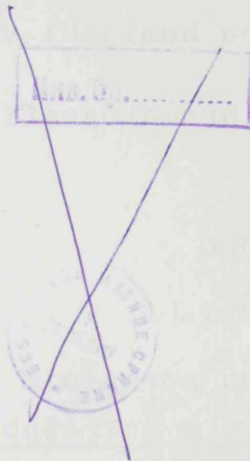
1 9 8 8

291 - 20

S A D R Ž A J

	str.
U V O D	1
RETENCIJA U TEČNOJ HROMATOGRAFIJI - teoretska razmatranja	4
Tečna hromatografija na normalnim fazama	6
Tečna hromatografija na hemijski vezanim obrnutim fazama	27
Selektivnost u tečnoj hromatografiji	39
U N I F A C - metoda	41
EKSPERIMENTALNI DEO	46
REZULTATI I DISKUSIJA	49
Tečna hromatografija na normalnim fazama	49
<u>Koeficijenti aktiviteta u pokretnoj fazi</u>	49
<u>Retencija rastvorka u nepokretnoj fazi</u>	51
Upoređenje kompeticionog i interakcionog modela	58
Tečna hromatografija na hemijski vezanim obrnutim fazama	63
Selektivnost u tečnoj hromatografiji na normalnim fazama	71
Z A K L J U Č A K	77
L I T E R A T U R A	80
P R I L O G (tablice i grafici)	84

Ивв. бр. Д5 - 126



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Hromatografija je jedna od najvažnijih metoda za analizu organskih jedinjenja. Ova metoda omogućava odvajanje i identifikaciju pojedinih komponenti u složenim mešavinama. Princip hromatografije se zasniva na različitim vrstama interakcija između analit i faze. Postoje dve osnovne vrste hromatografije: gasna i tečna. Gasna hromatografija koristi gasnu fazu, dok tečna koristi tečnu fazu. Obe metode koriste fiksnu fazu koja je pričvršćena na čvrstu podlogu. Analit se kreće kroz kolonu pod dejstvom nosnog gasa ili tečnosti. Različite komponente se odvajaju zbog razlika u njihovim afinitetima prema fiksnoj fazi. Ova metoda je veoma precizna i osjetljiva, što omogućava detekciju vrlo malih količina analita. Takođe, omogućava određivanje strukture i identifikaciju pojedinih komponenti u mešavini. Hromatografija se široko koristi u hemiji, farmaciji, medicini i drugim oblastima nauke i industrije.

Kod tečno-tečne hromatografije, nosna faza je tečna, dok je fiksna faza pričvršćena na čvrstu podlogu. Ova metoda je pogodna za analizu širokog opsega organskih jedinjenja. Takođe, omogućava određivanje strukture i identifikaciju pojedinih komponenti u mešavini. Hromatografija se široko koristi u hemiji, farmaciji, medicini i drugim oblastima nauke i industrije.

Mom dragom profesoru Dr Slobodanu M. Petroviću dugujem neizmernu zahvalnost na nesebičnoj pomoći, koju mi je pružio u postavljanju i izradi doktorske disertacije.

Mom dragom kolegi Dipl.ing. Ivanu Šeferu dugujem posebnu zahvalnost za pomoć koju mi je pružio pri postavljanju kompjuterskog programa neophodnog za izradu ove disertacije.

Yakov Petrović, hromatografija

U V O D

Hromatografija je metoda razdvajanja smeše supstanci, zasnovana na različitim brzinama kretanja pojedinih supstanci, uslovljenim različitim interakcijama molekula rastvorka i molekula pokretne i nepokretne faze, kao i strukturom supstanci koje se razdvajaju. Pojam faze u hromatografiji nije uvek potpuno jasan, što se posebno odnosi na nepokretnu fazu, koja veoma zavisi od prirode nosača na kom se ona obrazuje. Nepokretna faza se može obrazovati tokom samog hromatografskog procesa, ali može biti naneta na inertan nosač i pre početka istog. Ako je nepokretna faza polarnija od pokretne, koju po pravilu čine dve ili više komponenata, onda se takva nepokretna faza naziva **normalna**, a ako je ona manje polarna od pokretne faze, onda se naziva **obrnuta**.

Pod pojmom tzv. **tečne hromatografije**, podrazumeva se da je pokretna faza tečna, a zavisno od toga da li je nepokretna faza tečna ili čvrsta razlikuju se dva osnovna tipa tečne hromatografije: **tečno-tečna** i **tečno-čvrsta**.

Kod tečno-tečne hromatografije, koriste se kao nosači inertne čvrste materije, na koje se, slabim Van der Waals-ovim silama vezuju molekuli polarnije komponente smeše rastvarača, obrazujući stacionarnu fazu u obliku tečnog filma. Molekuli rastvorka, koje nosi pokretna faza, raspodeljuju se, zavisno od svoje rastvorljivosti, u obema fazama, sa težnjom da uspostave ravnotežu, koja se može definisati njihovim koeficijentom raspodele. Takav hromatografski proces naziva se **podeona hromatografija**.

Kod tečno-čvrste hromatografije, kao nosač, koristi se čvrsta materija sa jako izraženim adsorpcionim osobinama (najčešće silikagel ili aluminijum-oksidi), na koji se adsorbuju molekuli najpolarnije komponente, relativno slabo polarne smeše rastvarača, obrazujući adsorbovani monosloj. Kada, tokom hromatografskog procesa, molekuli rastvorka dođu u dodir sa ovakvom površinom adsorbensa, oni sa površine istiskuju adsorbovane molekule rastvarača, zauzimajući njihova mesta, odnosno javlja se **konkurencija** između molekula rastvorka i molekula rastvarača za aktivna mesta na površini adsorbensa. Ovakav hromatografski proces naziva se **adsorpciona hromatografija**.

Retencija ili zadržavanje rastvorka tokom hromatografskog procesa u tečnoj hromatografiji, je veoma složen proces, koji zavisi kako od prirode i sastava obeju hromatografskih faza, tako i od strukture molekula rastvorka. U tečno-tečnoj hromatografiji sastav smeše rastvarača igra presudnu ulogu, jer komponente smeše rastvarača obrazuju praktično obe faze, i pokretnu i nepokretnu. Nasuprot tome, kod tečno-čvrste hromatografije, značajnu ulogu preuzima i nosač, adsorbens, koji obrazuje aktivnu nepokretnu fazu, te je tumačenje retencije rastvorka u ovakvim sistemima veoma složeno. Pošto su priroda i sastav pokretne faze obično poznati, to je njihov uticaj na retenciju rastvorka relativno dobro proučen, što se za uticaj nepokretne faze ne bi moglo reći.

Danas, u modernoj tečnoj hromatografiji pod visokim pritiskom (HPLC), najveći praktični značaj imaju tečno-čvrsta

hromatografija na silikagelu i tečno-tečna hromatografija na obrnutim hemijski vezanim fazama, koje su po svojoj prirodi n-alkil lanci vezani hemijski za površinu silikagela.

Hromatografsko ponašanje rastvorka u ova dva sistema proučavano je uglavnom samo na osnovu retencionih podataka. Da bi moglo dublje da se ude u problematiku raspodele molekula rastvorka između pokretne (tečne) faze hromatografskog sistema i pomenute dve nepokretne (čvrste) faze, potrebno je poznavanje ponašanja molekula rastvorka u svakoj od njih. Dok su interakcije molekula rastvorka i nepokretne faze vrlo složene i nejasne, dotle su interakcije između rastvorka i pokretne faze dostupnije.

Zbog toga je u ovom radu ponašanje rastvorka u pokretnoj fazi studirano preko koeficijenata aktiviteta rastvorka u raznim pokretnim fazama, a na osnovu njih pokušano da se objasni ponašanje rastvorka u nepokretnoj fazi netretiranog silikagela i hemijski vezanih obrnutih faza.

RETENCIJA U TEČNOJ HROMATOGRAFIJI
teoretska razmatranja

Standardna Gibbs-ova funkcija prevodenja 1 mola rastvor-
ka iz standardnog stanja čistog rastvorka pri beskonačnom
razblaženju u nepokretnoj fazi (s) u standardno stanje čis-
tog rastvorka pri beskonačnom razblaženju u pokretnoj fazi
(m) na temperaturi T u sistemu, tj. standardna molarna Gibbs-
ova funkcija desorpcije ΔG_i data je izrazom :

$$\Delta G_i = RT \ln \left(\frac{\gamma_i^{S*} \cdot x_i^S}{\gamma_i^{m*} \cdot x_i^m} \right) \quad (1)$$

gde su γ_i^{S*} i γ_i^{m*} Henry-evi koeficijenti aktiviteta rast-
vorka u nepokretnoj i pokretnoj fazi, x_i^m i x_i^S - molski
udeli rastvorka u pokretnoj i nepokretnoj fazi, a R - uni-
verzalna gasna konstanta. Pri vrlo niskim koncentracijama
rastvorka, koje postoje pri beskonačnom razblaženju, γ_i^{m*} i
 γ_i^{S*} teže jedinici, pa se dobija izraz :

$$\Delta G_i = RT \ln \frac{x_i^S}{x_i^m} = RT \ln K \quad (2)$$

gde je K - koeficijent raspodele rastvorka. Pošto za ravno-
težnu raspodelu važi izraz :

$$\frac{x_i^S \cdot \gamma_i^S}{x_i^m \cdot \gamma_i^m} = 1 \quad (3)$$

to je i :

$$\Delta G_i = RT \ln K = RT \ln \frac{\gamma_i^S}{\gamma_i^m} \quad (4)$$

gde su γ_i^m i γ_i^s Raoult-ovi koeficijenti aktiviteta rastvorka u pokretnoj i nepokretnoj fazi.

Koeficijent raspodele, koji se eksperimentalno određuje pri hromatografskim ispitivanjima i predstavlja osnovni retencioni parametar, kapacitetni faktor, k_i , predstavlja odnos koncentracija rastvorka u nepokretnoj i pokretnoj fazi, a ne termodinamičkih veličina, kao što su odgovarajući aktiviteti rastvorka:

$$k_i = \frac{c_i^s}{c_i^m} \quad (5)$$

gde su veličine c_i^s i c_i^m koncentracije rastvorka u nepokretnoj i pokretnoj fazi.

Pri beskonačnom razblaženju rastvorka, kapacitetni faktor se može predstaviti sledećim izrazom, koji uključuje Raoult-ove koeficijente aktiviteta :

$$k_i = \frac{\gamma_i^m v_m}{\gamma_i^s v_s} \quad (6)$$

gde su v_m i v_s molarne zapremine pokretne i nepokretne faze. Odnos ovih dveju faza se u hromatografiji naziva **odnos faza** i označava sa Φ , i predstavlja konstantu, koja definiše proporcionalnost kapacitetnog faktora i konstante ravnoteže procesa raspodele, K :

$$k_i = \frac{\gamma_i^m}{\gamma_i^s} \Phi = K \cdot \Phi \quad (7)$$

Tečna hromatografija na normalnim fazama

U poslednjih dvadeset godina predloženo je više različitih fizičko-hemijskih modela sa ciljem da objasne pojave retencije rastvorka u tečno-čvrstoj hromatografiji i sa aspekta uloge rastvarača u adsorpcionim procesima. Tri modela imaju posebnu vrednost, te ih je potrebno detaljnije obrazložiti i uporediti. **Snyder**¹ i **Soczewinski**² predložili su modele, koji su u biti komplementarni, a opisuju na zadovoljavajući način dva posebna slučaja; adsorpciju na aluminijum-oksidu (Snyder) i adsorpciju na silikagelu iz smeša rastvarača koje sadrže polarne komponente (Soczewinski). Oba modela daju, uz male modifikacije, ekvivalentne pretpostavke uticaja promene sastava rastvarača na retenciju rastvorka. Treći model, koji su predložili **Scott** i **Kučera**³, na prvi pogled odudara od prethodna dva modela, jer daje akcenat na interakcije rastvarač - rastvorak, naročito na disperzione sile koje u sistemu vladaju.

Sva tri modela zasnivaju se na pretpostavci da je površina adsorbensa (aktivna mesta na površini) pokrivena adsorbovanim molekulima rastvarača i rastvorka, tj. pretpostavljaju postojanje monosloja na površini adsorbensa.

Snyder¹ pretpostavlja da je površina adsorbensa potpuno prekrivena molekulima adsorbovanog rastvarača, koji obrazuju monosloj pre početka hromatografskog procesa, a osim toga pretpostavlja da je adsorpciona površina, po svom dejstvu, homogena, tj. da su adsorpcione energije molekula rastvarača na raz-

ličitim položajima te površine konstantne, što važi za aluminijum-oksidi (izuzev pri adsorpciji iz binarnih smeša jako polarnih rastvarača), ali ne i za silikagel. Snyder¹ takode predpostavlja da se energetske veličine za rastvarač, uključujući i interakcije rastvarača i rastvorka u pokretnoj fazi, mogu zanemariti u odnosu na iste takve veličine koje se odnose na adsorbens.

Tokom hromatografskog procesa, molekuli rastvorka i zamenjuju na površini adsorbensa, zavisno od veličine molekula, jedan ili više molekula rastvarača M , prema hemijskoj jednačini:



gde je: $M_n A$ kompleks rastvarača sa adsorbensom, iA adsorbovani molekul rastvorka.

Termodinamička konstanta ravnoteže ovakve hemijske reakcije može da se definiše na sledeći način :

$$K_t = \frac{a_{iA} \cdot a_M^m}{a_i \cdot a_{M_n A}^n} \quad (9)$$

Ako se kao standardno stanje izabere beskonačno razblaženje rastvorka, kakvo u hromatografiji objektivno postoji, onda je molški udeo rastvorka u tečnoj (pokretnoj) fazi :

$x_i^m = a_i$, molški udeo polarnije komponente smeše rastvarača u pokretnoj fazi: $1 - x_i^m = a_M^n$, molški udeo adsorbovanog rastvorka: $x_i^s = a_{iA}$, a molški udeo polarnije komponente u nepokretnoj fazi: $a_{M_n A}^n = 1 - x_i^s$, odakle sledi :

$$K_t = \frac{x_i^s \cdot (1 - x_i^m)}{x_i^m \cdot (1 - x_i^s)} \quad (10)$$

U većini adsorpcionih sistema je vrednost x_i^m mala duž cele adsorpcione izoterme, te se član $(1 - x_i^m)$ može smatrati jednakim jedinici.

Langmuir-ova izoterma pruža dobru polaznu osnovu za kvantitativnu interpretaciju oblika izoterme. Ona je sasvim dobra aproksimacija za kvantitativno izražavanje u tečno-čvrstoj hromatografiji, jer je linearna pri niskim koncentracijama rastvorka, što znači da svaki realan adsorpcioni sistem postaje linearan kada je koncentracija rastvorka dovoljno mala.

Langmuir-ova izoterma za adsorpciju iz tečnosti ima sledeći matematički oblik :

$$x_i^s = \frac{K_t \cdot x_i^m}{1 + K_t \cdot x_i^m} \quad (11)$$

Pri niskim koncentracijama rastvorka, član $K_t \cdot x_i^m$ postaje mali u odnosu na jedinicu, te se može zanemariti, a izraz (11) dobija prostiji oblik :

$$\frac{x_i^s}{x_i^m} = K_t \quad (12)$$

Koeficijent raspodele rastvorka je, pri malim koncentracijama rastvorka, takode mala veličina, pri čemu je x_i^s proporcionalan koncentraciji adsorbovanog rastvorka c_i^s , a x_i^m koncentraciji neadsorbovanog rastvorka c_i^m , odnosno Langmuir-ova izoterma postaje linearna u takvim uslovima.

Relativna adsorpcija rastvorka, izražena vrednošću K^O , koja predstavlja koeficijent raspodele rastvorka između adsorbovane i neadsorbovane faze, određena je sa dva osnovna faktora: relativnim zapreminama adsorbovane i neadsorbovane faze i čistom energijom adsorpcije. U adsorpcionom sistemu linearne izoterme termodinamička konstanta ravnoteže može se definisati kao odnos molskih udela rastvorka u adsorbovanoj i neadsorbovanoj fazi, izraz (12), jer su u linearnom delu izoterme molski udeli jednaki aktivitetima. U toj oblasti, ukupan broj molova rastvorka u adsorbovanoj i neadsorbovanoj fazi biće mali u poređenju sa ukupnim brojem molova rastvarača u adsorbovanoj, n_S^S i neadsorbovanoj fazi, n_S^m , pa je $x_i^m = n_i^m/n_S^m$, a $x_i^S = n_i^S/n_S^S$, odakle se za termodinamičku konstantu ravnoteže dobija novi izraz :

$$K_t = \frac{n_i^S \cdot n_S^m}{n_S^S \cdot n_i^m} \quad (13)$$

Pošto je veličina K^O definisana kao odnos koncentracija rastvorka u adsorbovanoj, n_i^S/W , i koncentracije rastvorka u neadsorbovanoj fazi, n_i^m/V_m , gde je W masa adsorbensa (g), a V_m ukupna zapremina neadsorbovane faze (ml), to je :

$$K^O = \frac{K_t \cdot n_S^S \cdot V_m}{n_S^m \cdot W} \quad (14)$$

Ako sa V_a obeležimo zapreminu adsorbovanog rastvarača po masi adsorbensa (ml/g), jednaku $n_S^S \cdot V_m / n_S^m \cdot W$, onda je :

$$K^O = K_t \cdot V_a \quad (15)$$

Relativna adsorpcija rastvorka, izražena vrednošću K^O , koja predstavlja koeficijent raspodele rastvorka između adsorbovane i neadsorbovane faze, određena je sa dva osnovna faktora: relativnim zapreminama adsorbovane i neadsorbovane faze i čistom energijom adsorpcije. U adsorpcionom sistemu linearne izoterme termodinamička konstanta ravnoteže može se definisati kao odnos molskih udela rastvorka u adsorbovanoj i neadsorbovanoj fazi, izraz (12), jer su u linearnom delu izoterme molski udeli jednaki aktivitetima. U toj oblasti, ukupan broj molova rastvorka u adsorbovanoj i neadsorbovanoj fazi biće mali u poređenju sa ukupnim brojem molova rastvarača u adsorbovanoj, n_S^S i neadsorbovanoj fazi, n_S^m , pa je $x_i^m = n_i^m/n_S^m$, a $x_i^S = n_i^S/n_S^S$, odakle se za termodinamičku konstantu ravnoteže dobija novi izraz :

$$K_t = \frac{n_i^S \cdot n_S^m}{n_S^S \cdot n_i^m} \quad (13)$$

Pošto je veličina K^O definisana kao odnos koncentracija rastvorka u adsorbovanoj, n_i^S/W , i koncentracije rastvorka u neadsorbovanoj fazi, n_i^m/V_m , gde je W masa adsorbensa (g), a V_m ukupna zapremina neadsorbovane faze (ml), to je :

$$K^O = \frac{K_t \cdot n_S^S \cdot V_m}{n_S^m \cdot W} \quad (14)$$

Ako sa V_a obeležimo zapreminu adsorbovanog rastvarača po masi adsorbensa (ml/g), jednaku $n_S^S \cdot V_m / n_S^m \cdot W$, onda je :

$$K^O = K_t \cdot V_a \quad (15)$$

gde je V_a zapremina adsorbovanog monosloja rastvarača po jedinici mase adsorbensa. Ova veličina je osnovna osobina adsorbensa i nezavisna je od prirode rastvarača. Dodavanje vode na čistu, nezauzetu, površinu adsorbensa izaziva smanjenje vrednosti V_a usled delimičnog blokiranja aktivnih položaja na površini adsorbensa molekulima vode.

Termodinamička konstanta ravnoteže može se prikazati i preko standardne slobodne energije adsorpcije ΔG_a^0 :

$$\log K_t = -\Delta G^0 / 2.3 RT = \Delta E \quad (16)$$

gde je R univerzalna gasna konstanta, T apsolutna temperatura, a ΔE bezdimenzionalna energija adsorpcije. Zamenom jednačine (16) u logaritmovanu jednačinu (15) dobija se :

$$\log K^0 = \log V_a + \Delta E \quad (17)$$

Čista energija adsorpcije menja se sa površinskom aktivnošću adsorbensa i predstavlja zbir energija produkata, umanjen za zbir energija reaktanata, prema jednačini hemijske reakcije (8) :

$$\Delta E = E_i^S + nE_S^m - E_i^m - nE_S^S \quad (18)$$

gde su E_i^S i E_i^m energije adsorpcije rastvorka u čvrstoj odnosno tečnoj fazi, a E_S^S i E_S^m iste veličine za rastvarač. Energije adsorpcije u tečnoj fazi su neznatne kod većine adsorpcionih sistema interesantnih za hromatografiju, zbog čega se mogu zanemariti, pa se dobija :

$$\Delta E = E_i^S - nE_S^S \quad (19)$$

Interakcije u tečnoj fazi su rezultat disperzionih Londonovih sila, naročito u nepolarnim ili slabo polarnim sistemima rastvarača. Ove sile su približno proporcionalne molekulskom prostoru A_s , a jednakost prostora koje zauzima jedan molekul rastvorka, odnosno n molekula rastvarača, daje u jednačini (18) vrednost za $mE_s^m - E_i^m = 0$. Pošto se vrednosti adsorpcionih energija E_s^S i E_i^S mogu predstaviti kao funkcije rastvorka, rastvarača i aktivnosti površine α , izraz (17) dobija oblik :

$$\log K^0 = \log V_a + \alpha f(i,s) \quad (20)$$

koji predstavlja fundamentalni izraz u adsorpcionoj hromatografiji.

Budući da u realnim tečno-čvrstim adsorpcionim sistemima adsorpciona površina nikad nije čista, čista energija adsorpcije rastvorka jednaka je ukupnoj energiji adsorpcije rastvorka umanjenoj za ukupnu energiju adsorpcije rastvarača, koji se tokom adsorpcije zamenjuje molekulima rastvorka. Za adsorpciju na površini adsorbensa, standardne aktivnosti $\alpha \geq 1$, ΔE se može zameniti veličinom $f(i,s)$. U jednačini (19) veličina E_i^S može se zameniti ekvivalentnom veličinom S^0 , koja predstavlja energiju adsorpcije rastvorka na površini standardne aktivnosti, a n se može predstaviti odnosom A_i/A_s . Adsorpciona energija rastvarača po jedinici površine adsorbensa standardne aktivnosti naziva se parametar jačine rastvarača, $\epsilon^0 = E_s^S/A_s$, koji definiše uticaj rastvarača tokom adsorpcije. Iz ovoga proizilazi da je:

$$f(i,s) = S^0 - A_i \cdot \epsilon^0 \quad (21)$$

odnosno jednačina (20) dobija izgled :

$$\log K^0 = \log V_a + \alpha(S^0 - A_i \epsilon^0) \quad (22)$$

Ova jednačina je fundamentalna jednačina adsorpcione hromatografije, koja za adsorbense istog tipa predstavlja K^0 kao funkciju izvesnih osnovnih osobina adsorbensa, kao što su V_a i α , rastvorka, S^0 i A_i i rastvarača, ϵ^0 .

Uloga rastvarača u određivanju vrednosti K^0 može se potpunije prikazati posmatranjem tih vrednosti za pojedinačne slučajeve u dva sistema rastvarača, na osnovu čega se dobija izraz :

$$\log (K_1^0/K_2^0) = \alpha A_i (\epsilon_2 - \epsilon_1) \quad (23)$$

ili preko tzv. kapacitetnih faktora, za rastvorak :

$$\log (k'_1/k'_2) = \alpha' A_i (\epsilon_2 - \epsilon_1) \quad (24)$$

gde je α' isto što i α , a ϵ_1 i ϵ_2 su parametri jačine prvog odnosno drugog rastvarača.

Čist rastvarač vrlo često nije pogodan za razdvajanje, pa se češće koriste smeše rastvarača, čiji izbor je od velikog značaja za hromatografsko razdvajanje. Smeše rastvarača omogućavaju bolje podešavanje jačine rastvarača, čime se postižu bolja razdvajanja. One su hromatografski ekvivalentne čistim rastvaračima, te svi matematički izrazi, izvedeni za čiste rastvarače mogu jednako dobro da se primene i na smeše rastvarača.

U binarnom sistemu rastvarača $a + b$ koeficijent raspodele K^0 može da se izrazi jednačinom, izvedenom iz ravnoteže adsorpcije :

$$\log (K_{ab}/K_a) = - \frac{A_i}{n_b} \log(x_b \cdot 10^{\alpha \cdot n_b} (\epsilon_b - \epsilon_a) + 1 - x_b) \quad (25)$$

gde je : x_b molski udeo komponente b u binarnoj smeši rastvarača, n_b efektivni molekulski prostor adsorbovanog molekula polarnije komponente smeše rastvarača, ϵ_a i ϵ_b parametri jačine rastvarača komponente a , odnosno b .

Za ovakav slučaj, jednačina (23) može da se napiše kao :

$$\log (K_{ab}/K_a) = \alpha \cdot A_i (\epsilon_a - \epsilon_{ab}) \quad (26)$$

Iz jednačina (25) i (26), izjednačavanjem veličina A_i i n_b , dobija se za jačinu binarne smeše rastvarača :

$$\epsilon_{ab} = \epsilon_a + \frac{\log (x_b \cdot 10^{\alpha \cdot n_b} (\epsilon_b - \epsilon_a) + 1 - x_b)}{\alpha \cdot n_b} \quad (27)$$

Ukoliko su jačine rastvarača, kao komponentata smeše rastvarača, bitno različite, izraz (27) se svodi na jednostavniji izraz :

$$\epsilon_{ab} = \epsilon_b + \frac{\log x_b}{\alpha n_b} \quad (28)$$

koji odgovara za vrednosti $x_b > 0.2$.

Kod adsorpcije na silikagelu postoji značajno odstupanje od jednačina (23) i (27), do čega dolazi usled selektivne adsorpcije molekula rastvorka ili rastvarača na jako aktivnim adsorpcionim položajima, što nije u skladu sa pretpostavkom o

homogenoj adsorpcionoj površini sa konstantnom energijom adsorpcije rastvarača na svakoj tački površine adsorbensa. Ova odstupanja od jednačina (23) i (27), mogu se izbeći neznatnim matematičkim doterivanjima, tj. korišćenjem takvih A_i i n_b vrednosti, koje su nešto veće od aktuelnog molekuskog prostora molekula koji se adsorbuje. Ovako korigovane vrednosti A_i i n_b daju zadovoljavajuće vrednosti kapacitetnih faktora k' za smeše rastvarača u većini tečno-čvrstih hromatografskih sistema. Obe ove jednačine su korisne za izbor rastvarača optimalne jačine za izokratsku eluciju^{1,4}, odnosno za formiranje redosleda rastvarača pri gradijentnoj eluciji^{5,6}. Međutim, jednačina (23) nije pogodna za predviđanje promena selektivnosti rastvarača, pod kojom se podrazumeva sposobnost da se promenom rastvarača ili sastava smeše rastvarača, izazove promena u relativnoj retenciji dva slična rastvorka, kada su njihovi faktori razdvajanja α vrlo bliski. Uzimajući u obzir tzv. "sekundarne efekte rastvarača" koji mogu da utiču na retenciju rastvorka i razdvajanje, iskazane kroz sekundarni parametar rastvarača Δ , Snyder⁷ je proširio izraz (24) i dobio novi:

$$\log (k_2/k_1) = \alpha' A_i (\epsilon_1 - \epsilon_2) + \Delta_2 - \Delta_1 \quad (29)$$

Soczewinski^{2,8}, takode polazi od pretpostavke da je adsorpcija iz rastvora rezultat takmičenja molekula rastvorka i molekula rastvarača za zaposedanje aktivnih položaja na površini adsorbensa. On je proučavao uticaj sastava rastvarača pri adsorpciji polarnih rastvarača na silikagelu i postavio model koji je komplementaran Snyder-ovom.

Soczewinski², kao i Snyder¹ u svom modelu, predpostavlja adsorpciju u monosloju, kao i postojanje aktivnih položaja iste energije, zanemarujući interakcije rastvorak - rastvarač u adsorbovanoj fazi i rastvoru. On predpostavlja potpunu pokrivenost adsorpcionih položaja molekulima polarnije komponente binarne smeše rastvarača. Pošao je od toga da interakcije para molekula potiču od vodoničnih veza, usled čega nastaju molekulski kompleksi. Ove interakcije se mogu opisati pomoću ravnotežnih konstanti, izvedenih iz Zakona o dejstvu masa. Soczewinski je posmatrao hromatografski sistem u kome su monofunkcionalni rastvorak Z (piridin) i rastvarač S (aceton) donori elektrona (klasa rastvarača B po klasifikacija Pimentel-a i McClellan-a⁹), jako adsorbovani na adsorbensu A, tipa silikagela (klasa AB, usled prisustva hidroksilnih grupa na površini⁹). Aceton, koji je donor elektrona, razblažen je u inertnom rastvaraču N (cikloheksan - klasa N⁹), da bi se smanjila eluciona snaga pokretne faze : $x = x_S + x_N + x_A + x_Z + x_{AZ} + x_{AS} = 1$. Zanemarujući interakcije SS, ZZ i SZ uz pretpostavku da su koeficijenti aktiviteta konstantni, mogu se prikazati dve adsorpcione ravnoteže, preko odgovarajućih konstanti :



$$\begin{aligned} \text{a. } K_{AZ} &= x_{AZ}/x_A \cdot x_Z \\ \text{b. } K_{AS} &= x_{AS}/x_A \cdot x_S \end{aligned} \quad (30)$$

gde x predstavlja molni udeo. Ove konstante karakterišu sve hidroksilne grupe na površini adsorbensa, dostupne molekulima, tj. predpostavlja se da su grupe vrlo sličnih osobina tj. da imaju neku prosečnu sposobnost vodoničnog vezivanja.

Osim toga, vidljivo je da je pretpostavljena prosta adsorpcija na jednoj tački tj. da rastvorci poseduju samo jednu funkcionalnu grupu, odnosno da se slično ponašaju i polifunkcionalni rastvorci, zbog prisustva polarnog rastvarača.

Naime, molekuli rastvorka stupaju u interakciju sa slobodnim hidroksilnim grupama na površini adsorbensa, čiji je mol-ski udeo :

$$x_A = x_{AS}/x_S \cdot K_{AS} \quad (31)$$

Pri niskim koncentracijama rastvorka i jakim A-S interakcijama je: $x_{AS} \gg x_A, x_{AZ}$.

Podeoni koeficijent koji određuje R_f - vrednost rastvor-ka, $R_f = 1/1+k$, je :

$$k = x_{AZ}/x_Z = K_{AZ} \cdot x_A = K_{AZ} \cdot x_{AS}/K_{AS} \cdot x_S \quad (32)$$

a retenciona veličina R_M :

$$R_M = \log k = \log K_{AZ} - \log K_{AS} + \log x_{AS} - \log x_S \quad (33)$$

pri čemu su dva prva člana konstantne veličine, dok se za vrlo niske vrednosti x_S , veličina x_{AS} menja u vrlo uskom opsegu, a pošto je rastvarač u velikom višku, u poređenju sa hidroksilnim grupama na površini adsorbensa, onda važi :

$$x_A + x_Z + x_{AZ} + x_{AS} \ll x_S + x_N \quad (34)$$

iz čega sledi da R_M vrednost pokazuje linearnu zavisnost od $\log x_S$, polarne komponente rastvarača u smeši S+N :

$$R_M = \text{konstanta} - \log x_S \quad (35)$$

U nekim tečno-čvrstim hromatografskim sistemima, Soczewinski i Golkiewicz¹⁰ su приметили da je :

$$R_M = \text{konstanta} - n' \cdot \log x_S \quad (36)$$

gde je $n' > 1$. Konstanta n' , koja se može uporediti sa n u jednačini (1), je u vezi sa brojem ekvivalentnih, jako adsorbujućih grupa u molekulu rastvorka, te oni predpostavljaju da je takav rastvorak sposoban da reaguje istovremeno sa n' adsorpcionih položaja.

Jednačina (35) je zasnovana na sličnim postavkama kao Snyder-ova jednačina (23), pa se može izvesti kao njen poseban slučaj, uz pretpostavku da se inertni rastvarač ne adsorbuje i da se jedan molekul rastvarača zamenjuje samo jednim molekulom rastvorka.

U svim slučajevima, model Soczewinskog predpostavlja korišćenje smeše jako polarnog rastvarača b i slabo polarnog a . Za takve razblažene rastvove komponente b ($x_b < 0.1$), može se primeniti jednačina (28). Ako se pak u jednačini (24), kao rastvarač 2 uzme čist rastvarač b i jednačina (28) za jačinu rastvarača 1 zameni u jednačinu (24)), dobiće se izraz analogan izrazu Soczewinskog, jednačina (36):

$$\log k_2 = \log k_1 - (A_i/n_b) \log x_b \quad (37)$$

odnosno, slično jednačini (36) :

$$\log k_2 = R_M = \text{konstanta} - n \log x_S \quad (38)$$

Jedina razlika je u tome da je nagib prave u jednačini (36) jednak n' , broju jako adsorbovanih funkcionalnih grupa

u molekulu rastvorka, dok u modifikovanoj Snyder-ovoj jednačini (38) je taj isti nagib jednak n , odnosu odgovarajućih molekulskih zapremina rastvorka i rastvarača.

Termodinamički pristup Snyder-a je prilično ograničen u pogledu praktične primene, jer su termodinamičke osobine mera čistih efekata pojedinih interakcija, a pošto nije prisutan samo jedan efekat, već više različitih, to je dosta komplikovano svaku interakciju posebno izdvojiti i identifikovati. Osim toga, postoji relativno mali broj termodinamičkih podataka, primenljivih na sistem rastvorak - pokretna faza, a takvi se podaci, osim toga, vrlo teško i dugotrajno dobijaju.

Scott i Kučera¹¹ su, pokušavajući da stvore neku racionalnu osnovu za izbor rastvarača za gradijentnu eluciju, dali kvalitativni opis adsorpcije, koji predstavlja praktično novi model i opisuje ulogu rastvarača u tečno-čvrstoj hromatografiji. Ovaj pristup je zasnovan na sledećem:

- dodavanje polarnijeg rastvarača B u čist rastvarač A, koji predstavlja pokretnu fazu, u početku izaziva značajne promene u jačini rastvarača, usled zamene većine molekula nepolarnog rastvarača A, molekulima polarnijeg rastvarača B, sa površine adsorbensa. Ova zamena je potpuna tek nakon dodavanja oko 2% komponente B u smešu rastvarača.

- dalje dodavanje komponente B (do 100% B) u pokretnu fazu izaziva postepenije povećanje jačine rastvarača, što je posledica interakcija rastvarač - rastvorak u pokretnoj fazi.

- disperzione sile su značajne u određivanju jačine rastvarača i njihov je doprinos proporcionalan molekulskoj masi.

Scott i Kučera³ su, polazeći od iste pretpostavke da rastvarač obrazuje monosloj, izveli dinamičku jednačinu za određivanje koeficijenta raspodele u tečno-čvrstoj hromatografiji, koji uzima u obzir različite vrste interakcija rastvorka i rastvarača. Oni su utvrdili da je uticaj sastava rastvarača na retenciju rastvorka zavisao od verovatnoće pojedinih vrsta interakcija, a preko toga i od koncentracije polarne komponente u pokretnoj fazi, što omogućava da se datom jednačinom promena retencije rastvorka, sa dobrom tačnošću predvidi.

Scott i Kučera su pošli od činjenice da raspodela rastvorka između dve faze zavisi od ravnoteže sila između molekula rastvorka i molekula svake od faza posebno. Te sile mogu biti po svojoj prirodi polarne, a potiču od stalnih ili indukovanih električnih polja molekula rastvorka i rastvarača ili pak Londonove disperzione sile, čija prava priroda nije u potpunosti poznata. Polarne i disperzione sile su u biti slične, ali su različite jačine. Pored ovih sila mogu se javiti i jonske sile, koje se međutim, u slučaju kada je adsorbens silikagel, a pokretna faza nema jonski karakter, ne javljaju.

Koeficijent raspodele rastvorka između dve faze u hromatografiji, K može da se definiše odnosom ukupnih sila koje deluju na rastvorak u nepokretnoj fazi i onih koje deluju u pokretnoj fazi. Ukupne sile, koje deluju na rastvorak i u jednoj i u drugoj fazi, mogu se predstaviti proizvodom sila između rastvorka i dotične faze i verovatnoće nastupanja interakcije. Same sile, koje vladaju između rastvorka i jedne od

faza, zavise od temperature, prirode rastvorka i faze, dok verovatnoća nastajanja interakcije zavisi od koncentracije molekulskih vrsta obe faze i temperature. Na osnovu napred rečenog, koeficijent raspodele se može predstaviti sledećom jednačinom :

$$K = \frac{F'_p \cdot f_1(T) \cdot c'_p + F'_d \cdot f_2(T) \cdot c'_d}{F_p \cdot f_3(T) \cdot c_p + F_d \cdot f_4(T) \cdot c_d} \quad (39)$$

gde su: F'_p i F'_d odnosno F_p i F_d polarne i disperzione sile u nepokretnoj odnosno pokretnoj fazi, c'_p i c'_d odnosno c_p i c_d koncentracije polarnih i disperzionih jedinki u nepokretnoj odnosno pokretnoj fazi, a T apsolutna temperatura.

Pošto su disperzione sile rezultat masenih interakcija, to se koncentracija disperzionih jedinki može izraziti preko gustine disperznog sredstva (nepolarne komponente smeše rastvarača) d :

$$c_d = A \cdot d \quad (40)$$

gde je A konstanta.

Korigovana retenciona zapremina je: $V' = K \cdot \Phi_s$ gde je Φ_s zapremina nepokretne faze ili ukupan broj aktivnih jedinki na površini čvrste faze, koji zavisi od hromatografskog sistema i načina na koji je koncentracija rastvorka u ili na nepokretnoj fazi definisana. Za praktičnu upotrebu koristi se recipročni oblik retencione zapremine $1/V'$, izveden iz prethodnog izraza (39), u kom je član brojioca, koji definiše disperzione sile u nepokretnoj fazi, zanemaren, jer na silikagelu one nemaju značajnijeg udela u retenciji, pa se dobija novi izraz :

$$\frac{1}{V'} = \frac{1}{\Phi_s} \left(\frac{F_p \cdot f_3(T) \cdot c_p + F_d \cdot f_4(T) \cdot A \cdot d}{F'_p \cdot f_1(T) \cdot c'_p} \right) \quad (41)$$

Jednačina (41) važi u sledećim slučajevima :

a) za različite koncentracije polarnije komponente u disperznom sredstvu, kao što je, na primer, n-heptan, iznad 3% (w/v), jer je aktivnost silikagela tada stalna, pa se jednačina (41) svodi na :

$$\frac{1}{V'} = A + B \cdot c_p \quad (42)$$

b) kada je koncentracija polarnije komponente stalna, ali veća od 3% (w/v), u serijama različitih disperznih sredstava, tako da aktivnost silikagela ostaje konstantna, polarne interakcije u pokretnoj fazi su stalne, a izraz (41) se tada svodi na :

$$\frac{1}{V'} = A + B \cdot d \quad (43)$$

gde je d gustina disperznog rastvarača.

Retencione vrednosti rastvoraka za dve različite koncentracije polarne komponente omogućavaju predviđanje retencionih podataka za bilo koju drugu koncentraciju polarne komponente, pod uslovom da koncentracija ostane iznad nivoa na kom je silikagel deaktiviran. Tamo gde su polarne interakcije slabe, disperzne interakcije određuju retenciju rastvoraka, pri čemu su one linearno zavisne od gustine disperznog rastvarača.

Soczewinski¹² je pokazao da se hromatografski podaci, dobijeni na osnovu linearne zavisnosti $\log V'$ prema $\log c_p$, izvedene iz jednačine (42) Scott-a i Kučere, dobro slažu sa adsorpcionim modelima postavljenim na Zakonu o dejstvu masa.

U najjednostavnijoj verziji modela Soczewinskog^{2,8}, kapacitetni faktor rastvorka, adsorbovanog na silikagelu iz rastvora polarne komponente u nepolarnom rastvaraču je dat izrazom :

$$k' = \frac{\text{konstanta}}{x_s} \quad (44)$$

gde je **konstanta** funkcija odnosa zapremine rastvarača i odnosa mase adsorbensa, specifične površine adsorbensa i osobina rastvorka i rastvarača. Prikazana preko parametara koji se koriste u kolonskoj hromatografiji, jednačina (44) postaje:

$$V' = V - V^0 = k' \cdot V^0 = \frac{\text{konstanta}'}{x_s} \quad (45)$$

a njen logaritamski oblik :

$$\log V' = R_M + \log V^0 = \log \text{konstanta}' - \log x_s \quad (46)$$

Pri malim koncentracijama polarnog rastvarača x_s je proporcionalan i koncentraciji i masenom sadržaju, pa se može napisati :

$$\frac{1}{V'} = \text{konstanta}'' \cdot c_s \quad (47)$$

Ako se molekuli rastvarača sa površine adsorbensa zamegnuju rastvorkom u odnosu $n : 1$, onda jednačina (47) dobija novi izgled :

$$\frac{1}{V'} = \text{konstanta}'' \cdot c_s^n \quad (48)$$

što je uprošćeni oblik jednačine (42), gde c_p predstavlja maseni procentni sadržaj (w/v). Konstanta A u jednačini (42) je u većini slučajeva mala vrednost.

Slično upoređenje može se prikazati i sa Snyder-ovom jednačinom (37):

$$\log k_2 = \log k_1 - (A_i/n_b) \log x_b \quad (37)$$

Logaritmovani oblik jednačine (48) je:

$$\log (1/V') = a + n \log c_s \quad (49)$$

Upoređenjem ove dve jednačine, može se zaključiti da je model Scott-a i Kučere, pod određenim uslovima, ekvivalentan modelu Snyder-a i Soczewinskog. U jednačini (49) a i n su konstante, s tim što nagib n označava prosečan broj molekula rastvarača zamenjenih jednim molekulom rastvorka na površini adsorbensa. U jednačini (37) nagib n predstavlja odnos A_i/n_b . U modelu Soczewinskog, za monofunkcionalne rastvorke i rastvarače, nagib će biti jednak jedinici, međutim, može biti i veći, ako su molekuli rastvorka toliko veliki da mogu da zamenju susedne molekule rastvarača¹³ ili ako su polarne grupe rastvorka solvatisane polarnim rastvaračem¹⁰.

Posmatrajući odnose između molekulske strukture adsorbovanih molekula i nagiba prave $\log V'$ prema $\log c_s$, Soczewinski¹³ je zaključio da, ako rastvarač i rastvorak pripadaju istoj klasi (na primer, adsorpcija rastvorka klase AB iz iste klase rastvarača), u većini slučajeva su nagibi 0.8 do 1.0, a ako su različite klase, ti nagibi su viši i iznose 1.0 do 1.3. Dobijeni su slični ili čak i isti nagibi za rastvorke

različitim veličinama molekula, ali analogne prostorne orijentacije vodoničnih veza, što ukazuje na vertikalnu orijentaciju molekula na površinu adsorbensa, koja omogućava obrazovanje maksimalnog broja vodoničnih veza između molekula rastvorka i silanolnih grupa na površini silikagela i zamenu minimalnog broja molekula rastvarača iz monosloja jednim molekulom rastvorka.

Slaats i saradnici¹⁴ su, istražujući primenljivost različitih teorija na efekat rastvarača u tečno-čvrstoj hromatografiji pomoću eksperimentalno određenih koeficijenata aktivite- ta rastvarača i rastvorka, zaključili da dejstvuju oba mehanizma, i kompeticioni Snyder-a i Soczewinskog i interakcioni Scott-a i Kučere.

Relacija između kapacitetnog faktora k' i termodinamičke konstante raspodele je :

$$k' = \Phi \cdot K_c = \frac{V_s \cdot W}{V_m} \cdot \frac{\bar{v}_m}{\bar{v}_s} \cdot K_t \quad (50)$$

gde je K_c - koeficijent raspodele : $K_c = c_s/c_m = \bar{v}_m \cdot K_t/\bar{v}_s$, a Φ - odnos faza : $\Phi = V_s \cdot W/V_m$, $K_t = x_s/x_m$ je termodinamička konstanta ravnoteže, V_s - zapremina adsorbovane faze po jedinici mase adsorbensa, V_m - zapremina pokretne faze u koloni, \bar{v}_m i \bar{v}_s - molske zapremine pokretne i nepokretne faze, a x_m i x_s - molski udeli rastvorka u pokretnoj i nepokretnoj fazi.

Kada pri raspodeli rastvorka između dve faze nastupi ravnoteža, važi sledeći odnos :

$$\frac{x_s \cdot \gamma_i^s}{x_m \cdot \gamma_i^m} = 1 \quad (51)$$

pa je :

$$K_t = \frac{\gamma_i^m}{\gamma_i^s} \quad (52)$$

gde su γ_i^m i γ_i^s koeficijenti aktiviteta rastvorka u pokretnoj odnosno nepokretnoj fazi.

Ako se kao standardno stanje uzme čist rastvorak u tečnom stanju, onda se može napisati :

$$k' = \frac{W \cdot V_s}{V_m} \cdot \frac{\bar{v}_m}{\bar{v}_s} \gamma_i^m \cdot (\gamma_i^s)^{-1} \quad (53)$$

I II III IV

Pojedini faktori sa desne strane jednačine (53) imaju određeno značenje: I - predstavlja odnos faza i obuhvata uticaj specifične površine i zapremine pora adsorbensa, II je praktično konstantna veličina, III - odgovara koncepciji interakcije rastvarača prema **Scott-u** i **Kučeri**³, koji smatraju da je uticaj drugih faktora neznatan, kada je površina adsorbensa pokrivena slojem polarne komponente u binarnoj smeši rastvarača, i on se može predstaviti prema jednačini (42) :

$$\frac{1}{\bar{v}_m \cdot \gamma_i^m} = A + B \cdot c_p \quad (54)$$

Faktor IV odgovara kompeticionom konceptu **Snyder-a**¹ **Soczewinskog**², po kom bi se logaritmovana jednačina (53) prikazala na sledeći način :

$$\log k' = \log\left(\frac{V_s - W}{V_m}\right) + \alpha' \cdot S_o - \alpha' \cdot A_i^o \cdot \epsilon_a^o - \frac{A_i}{n_b} \cdot \log(1 + c_{ab} \cdot x_b) \quad (55)$$

gde je : $c_{ab} = 10^{\alpha' \cdot n_b (\epsilon_b^o - \epsilon_a^o)} - 1$, a prva tri člana predstavljaju konstantu, što daje sledeći izgled jednačini (55) :

$$\log k' = \text{konstanta} - \frac{A_i^o}{n_b} \log(1 + c_{ab} x_b) \quad (56)$$

Ovaj, kompeticioni efekat u binarnoj smeši se može izraziti i preko koeficijenata aktiviteta:

$$\gamma_i^s = D \cdot (x_b \cdot \gamma_b^m)^N \quad (57)$$

gde je : $N = -\left(\frac{\delta n_b^s}{\delta n_i^s}\right)_{\mu_b^s}$ odnos izmene rastvorka i i polarne komponente b iz adsorbovanog sloja i važi za sloj u kome je zasićenje, tj. $N \cdot n_b^s + n_i^s = \text{konstanta}$, a μ - hemijski potencijal, a n broj molova. Ako se uzme da je $\mu_b^s = \mu_b^m$ i $n_i^s = \text{konstanta}$, što je ekvivalentno zaključku da su $x_i^s = \text{konstanta}$ i $x_b^s = \text{konstanta}$, onda se dobija gornji izraz (57), iz koga se dalje može izraziti termodinamička konstanta ravnoteže :

$$K_t = \frac{\gamma_i^m}{D \cdot (x_b^m \cdot \gamma_b^m)^N} \quad (58)$$

tako da jednačina (50) sada izgleda ovako :

$$k' = \frac{V_s - W}{V_m} \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{\bar{v}_m}{\bar{v}_s} \cdot \gamma_i^m \cdot (x_b \cdot \gamma_b^m)^{-N} \quad (59)$$

Tečna hromatografija na hemijski vezanim obrnutim fazama

Tečno-tečna hromatografija zasniva se na fenomenu raspodele rastvorka između dve tečne faze, koje se ne mešaju, odnosno različitoj rastvorljivosti rastvorka u tim fazama. Nepokretnu fazu obrazuje polarni rastvarač koji se vezuje na čvrst nosač, dok pokretnu fazu čini nepolarni rastvarač. Rastvorak, se zavisno od svoje rastvorljivosti, raspodeljuje između dve pomenute faze. Ovaj tip hromatografije naziva se **podeona hromatografija**. Boscott¹⁵ je prvi došao na ideju da "obrne" faze i da za razdvajanje koristi nepolarnu nepokretnu fazu, a polarnu pokretnu fazu. Ova tehnika, koju su **Howard i Martin**¹⁶ nazvali **hromatografija na obrnutim fazama**, našla je vrlo brzo značajnu primenu, tako da danas čak oko 80% svih hromatografskih ispitivanja u modernoj tečnoj hromatografiji, HPLC, se izvode ovom tehnikom. **Howard i Martin**¹⁶ su, kao nosač, upotrebili silikagel, tretiran parama dimetildihlorsilana, na koji je naneta tečna nepolarna nepokretna faza, kao što su parafinsko ulje ili oktan, a kao pokretnu fazu smešu metanol - voda ili metanol - aceton. Retenciono ponašanje u ovakvim sistemima je u skladu sa "obrnutim" fazama, i pokazuje obrnuti redosled u odnosu na uobičajenu podeonu hromatografiju, koja se stoga naziva **hromatografija na normalnim fazama**.

Za teorijsko tumačenje retencije rastvorka u podeonoj hromatografiji najčešće je korišćen koncept parametra rastvorljivosti, koji su svojim radovima postavili **Hildebrand i Scatchard**^{17,18}. Originalni koncept **Hildebrand-a**¹⁹ obuhvata

tzv. regularne rastvove, koji su definisani kao rastvori koji pri mešanju daju idealni entropijski efekat. To je zapravo rastvor koji ne pokazuje promenu entropije, kada se mala količina jedne od njegovih komponenata prevede u rastvor iz idealnog rastvora istog sastava, pri čemu ukupna zapremina ostaje nepromenjena. Ovo važi kada su dve komponente slične molske zapremine i kada nema polarnih interakcija.

Ako je rastvor idealan, u skladu sa Raoult-ovim zakonom, parcijalna promena Gibbs-ove slobodne energije odgovara prevodenju jednog mola komponente, na primer 2, iz čistog tečnog stanja u veliku količinu rastvora:

$$\bar{F}_2^i - F_2^o = RT \ln x_2 \quad (60)$$

gde je x_2 molski udeo komponente 2, a odgovarajuća promena entropije je :

$$\bar{S}_2^i - S_2^o = \frac{-\partial(\bar{F}_2^i - F_2^o)}{\partial T} = -R \ln x_2 \quad (61)$$

koja zavisi samo od sastava rastvora. Interpretirajući entropiju kao verovatnoću, može se reći da smeša predstavlja verovatnije stanje za takav sistem, nego posebne supstance u čisto tečnom stanju. Ako se sada prepostavi da se komponenta 2 prevodi iz idealnog rastvora u neki regularan rastvor sa istim molskim udelom i posmatra regularni rastvor kao rastvor, u kome uticaj orijentacije, kao i hemijski uticaj ne postoji, tj. u kome su raspodele i orijentacije slučajnost, kao u idealnom rastvoru, može se zaključiti da je verovatnoća za komponentu 2 ista u oba rastvora, te nema promene entropije.

Gibbs-ova slobodna energija prevodenja čiste tečne komponente 1 u njenu smešu sa drugom komponentom 2, može se razdvojiti na entalpiju i entropiju prevodenja :

$$\bar{F}_1 - F_1^{\circ} = \bar{H}_1 - H_1^{\circ} - T (\bar{S}_1 - S_1^{\circ}) \quad (62)$$

Pošto je :

$$\bar{F}_1 - F_1^{\circ} = RT \ln(f_1/f_1^{\circ}) = RT \ln a_1 \quad (63)$$

gde je f - fugasnost (približno, napon pare), a a - aktivitet. Ako je rastvor regularan, onda je : $\bar{S}_1 - S_1^{\circ} = -R \ln x_1$, i ako ne postoji entalpija mešanja, tj. $\bar{H}_1 - H_1^{\circ} = 0$, onda je:

$$\frac{f_1}{f_1^{\circ}} = a_1 = x_1 \quad (64)$$

što je ustvari izraz Raoult-ovog zakona. Odstupanje od Raoult-ovog zakona su zapravo u skladu sa veličinom entalpije mešanja.

Opšta teorija regularnih rastvora, praktično zavisi od toga kako izračunati entalpiju mešanja iz karakterističnih parametara za čistu supstancu. Karakteristični parametar, koji se može koristiti za ovu svrhu je tzv. **parametar rastvorljivosti**, δ , koji predstavlja kvadratni koren energije isparavanja po jedinici zapremine u idealnom gasnom stanju :

$$\delta = (\Delta E^v/V)^{1/2} \quad (65)$$

Da bi par supstanci u tečnom stanju obrazovao idealan rastvor, neophodno je da njihove energije isparavanja budu iste, odnosno parametri rastvorljivosti budu isti.

Scatchard²⁰ je kvantitativno opisao Hildebrand-ov pristup, uz sledeće pretpostavke:

- da uzajamna energija dva molekula zavisi samo od međusobnog rastojanja, kao i njihove relativne orijentacije, a ne od prirode drugih molekula, okolo i između njih, niti od temperature,

- da su raspodela molekula po položaju i orijentacija slučajni i nezavisni od prirode drugih prisutnih molekula i temperature i

- da je promena zapremine mešanjem na konstantnom pritisku ravna nuli.

Na osnovu ovih pretpostavki, on je dobio sledeći izraz za energiju mešanja :

$$\Delta E^M = (x_1 v_1 + x_2 v_2)(c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \quad (66)$$

gde su φ_1 i φ_2 zapreminski udeli komponenata 1 i 2, a veličine $c = -E/v$ su gustine kohezione energije između molekula pojedinih komponenata.

Scatchard je načinio i četvrtu pretpostavku, da je $c_{12} = (c_{11} \cdot c_{22})^{1/2}$, pa uz uvođenje parametra rastvorljivosti $\delta^2 = \Delta E/v$, dobija se izraz :

$$\Delta E^M = (x_1 v_1 + x_2 v_2)(\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \quad (67)$$

Istu jednačinu su dobili i Hildebrand i Wood²¹.

Parcijalna molalna energija prevodenja jednog mola, na primer, komponente 1 iz čiste tečnosti u rastvor je:

$$\left(\frac{\partial \Delta E^M}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \bar{E}_1 - E_1^0 = v_1 \varphi_2^2 (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (68)$$

a ako se uzme parcijalna Gibbs-ova energija prevodenja, prema jednačini (63) i entropija prevodenja za regularne rastvore, jednačina (61), dobija se izraz :

$$RT \ln(a_1/x_1) = v_1 \varphi_2^2 (\delta_2 - \delta_1)^2 = RT \ln \gamma_1 \quad (69)$$

Ova jednačina je primenljiva za mnoge sisteme, između ostalih i na procese razdvajanja u tečnoj hromatografiji²²⁻²⁵.

Parametar rastvorljivosti, δ , se može definisati i preko veličine kohezione energije E , koja predstavlja energiju potrebnu za prevodenje jednog mola supstance iz idealne gasovite faze u njeno tečno stanje :

$$\delta^2 = -E/v \quad (70)$$

gde je v - molarna zapremina tečnosti. Parametar rastvorljivosti δ , koji je razvijen za nepolarne supstance, proširen je i na polarne supstance²⁶. Jedinjenja koja se označavaju nepolarnim imaju nisku kohezionu energiju, odnosno vrednosti δ oko $7 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$. Polarna jedinjenja pokazuju mnogo jače interakcije u tečnom stanju, pa su vrednosti δ za njih mnogo veće, za vodu čak $25 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$. Vrednosti parametra rastvorljivosti, δ , za jedinjenja koja su interesantna za hromatografiju, date su u tablici 1.

Parametar rastvorljivosti obuhvata različite pojedinačne interakcije koje doprinose kohezionim silama čistih kompone-

nata ili rastvora, tako da se može prikazati kao zbir različitih pojedinačnih doprinosa^{22,34}:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (71)$$

gde je δ ukupni parametar rastvorljivosti, δ_d doprinos disperzionih sila parametru rastvorljivosti, δ_p doprinos polarnosti, a δ_h doprinos vodoničnog vezivanja. δ_p opisuje "dipol-dipol" interakcije i "dipol-indukovani dipol" interakcije, te se može iskazati preko nova dva parametra, orijentacionog, δ_o i indukcionog, δ_{in} . Kiselo-bazni parametar, δ_h može se takode izraziti preko nova dva parametra, tzv. parametra koji definiše doprinos tzv. "mekih" kiselo-baznih interakcija (na primer, interakcije Ag^+ jona i delokalizovanih π elektrona benzena), δ_a , i tzv. "tvrdih" kiselo-baznih interakcija (Brönsted-ovi "donor-akceptor" parovi protona), δ_b . Iz ovoga slede detaljnije prikazani parcijalni doprinosi parametru rastvorljivosti izraženi preko :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_o^2 + 2 \delta_{in} \delta_d + 2 \delta_a \delta_b \quad (72)$$

a ako se zanemari indukcija, dobija se dobro definisani model parametra rastvorljivosti :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_o^2 + 2 \delta_a \delta_b \quad (73)$$

Veza između retencionih parametara i parametra rastvorljivosti ostvaruje se preko koeficijenta aktiviteta, γ . Ako se čista tečnost definiše kao standardno stanje, onda rastvorak

ima isto standardno stanje u obe hromatografske faze. Pravilo regularnog mešanja dato je jednačinom (69) iz koje se za koeficijent aktiviteta, koji opisuje odstupanje od Raoult-ovog zakona dobija :

$$\ln \gamma_{i,f}^{H,\infty} = \frac{v_i}{RT} (\delta_i - \delta_f)^2 \quad (74)$$

gde je i rastvorak, f faza, a oznake ∞ i H govore da se radi o beskonačnom razblaženju rastvorka i o pretpostavci da efekat ukupne slobodne energije zavisi samo od razlika entalpije između smeše i čistih tečnosti.

U ranijim hromatografskim studijama²⁶⁻³¹, ovaj izraz je pokazao da dobro predviđa retenciono ponašanje. Na osnovu ovih rezultata moguće je interpretirati parametar rastvorljivosti kao kvantitativnu meru polarnosti.

Osnovni retencioni parametar, kapacitetni faktor, k , može se definisati preko koeficijenta aktiviteta rastvorka u dve hromatografske faze³² :

$$k_i = \frac{\gamma_i^m \cdot n_s}{\gamma_i^s \cdot n_m} \quad (75)$$

gde je n broj molova odgovarajuće faze u hromatografskoj koloni, a γ opisuje odstupanje od Raoult-ovog zakona. Kombinacijom jednačina (74) i (75) dobija se izraz za kapacitetni faktor rastvorka i preko parametara rastvorljivosti δ :

$$\ln k_i = \frac{v_i}{RT} [(\delta_i - \delta_m)^2 - (\delta_i - \delta_s)^2] + \ln \frac{n_s}{n_m} \quad (76)$$

Izražen preko parcijalnih polarnosti, koeficijent aktiviteta može se prikazati i ovako :

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i}{RT} / (\delta_{d,i} - \delta_{d,j})^2 - (\delta_{o,i} - \delta_{o,j})^2 + 2(\delta_{a,i} - \delta_{a,j})(\delta_{b,i} - \delta_{b,j}) / \quad (77)$$

a kapacitetni faktor :

$$\ln k_i = \frac{v_i}{RT} / (\delta_m^2 - \delta_s^2) + 2 \delta_{d,i} (\delta_{d,s} - \delta_{d,m}) + 2 \delta_{o,i} (\delta_{o,s} - \delta_{o,m}) + 2 \delta_{a,i} (\delta_{b,s} - \delta_{b,m}) + 2 \delta_{b,i} (\delta_{a,s} - \delta_{a,m}) / + v_i \left(\frac{1}{v_s} + \frac{1}{v_m} \right) \quad (78)$$

Dok je broj nepokretnih faza, koje se koriste u tečnoj hromatografiji, ograničen, dotle postoji čitav niz pokretnih faza koje se koriste, jer se polarnost pokretne faze može menjati mešanjem dva ili više rastvarača različite polarnosti.

Parametar rastvorljivosti smeše rastvarača može se izračunati iz parametara rastvorljivosti čistih komponenata smeše rastvarača, prema izrazu³³ :

$$\delta_m = \sum_j \varphi_j \delta_j \quad (79)$$

Za binarnu smešu, sastavljenu od komponenata različite polarnosti, u kojoj je komponenta 1 manje polarnosti, a φ zapreminski udeo te komponente, izraz (79) izgleda ovako :

$$\delta_m = \varphi \cdot \delta_1 + (1 - \varphi) \cdot \delta_2 \quad (80)$$

Zamenom jednačine (79) u jednačinu (76) dobija se funkcionalna zavisnost kapacitetnog faktora od sastava pokretne faze :

$$\ln k = A \cdot \varphi^2 + B \cdot \varphi + C \quad (81)$$

gde su A , B i C konstante, zavisne od parametara rastvorljivosti komponenata pokretne faze i rastvorka:

$$A = \frac{v_i}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$B = -\frac{2v_i}{RT} (\delta_i - \delta_2)(\delta_1 - \delta_2)$$

$$C = \frac{v_i}{RT} / (\delta_2 - \delta_i)^2 - (\delta_d - \delta_i)^2 / + \ln \Phi$$

gde je $\Phi = n_s/n_m$ tzv. odnos faza, nezavisan od sastava pokretne faze. Kompletni izrazi, izvedeni na osnovu modela parametra rastvorljivosti, pokazuju da je konstanta B jako negativna, a konstanta A malo, ali značajno pozitivna. Kao rezultat ovoga kapacitetni faktor opada naglo, nelinearno, približno prema kvadratnoj jednačini, sa povećanjem sadržaja manje polarne komponente smeše rastvarača.

U hromatografiji na obrnutim fazama, veoma je pogodno da se sa φ predstavlja zapreminski udeo organske komponente, dodate u vodu.

Za ternernu smešu rastvarača, u kojoj je parametar rastvorljivosti smeše dat izrazom :

$$\delta_m = \varphi_1 \delta_1 + \varphi_2 \delta_2 + (1 - \varphi_1 - \varphi_2) \cdot \delta_3 \quad (82)$$

zavisnost kapacitetnog faktora od sastava pokretne faze se može prikazati sledećom jednačinom :

$$\ln k = A_1 \cdot \varphi_1 + A_2 \cdot \varphi_2 + B_1 \cdot \varphi_1 + B_2 \cdot \varphi_2 + C + D \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \quad (83)$$

Jandera i saradnici³⁶⁻³⁹ su teorijski razmotrili uticaj sastava pokretne faze na kapacitetni faktor u adsorpcionoj, podeonoj i jonoizmenjivačkoj hromatografiji, pri izokratskoj (konstantan sastav pokretne faze) i gradijentnoj eluciji. Oni su uprostiti matematičke izraze, koji ovu zavisnost opisuju i dobili jednostavne relacije koje mogu da se primene u svim pomenutim vidovima hromatografskog razdvajanja uz grešku koja ne prelazi 10%.

U adsorpcionoj hromatografiji, uprošćavanjem jednačine (25) dobijen je, za binarnu smešu rastvarača a+b, sledeći izraz :

$$k = k_o \cdot c^{-n} \quad (84)$$

gde k predstavlja kapacitetni faktor k'_{ab} , a $k_o = k'_b$, $n = A_i/n_b$ i $c = x_b$. Ova jednačina u potpunosti zadovoljava za praktične sisteme u kojima je $x_b > 0.1$.

U podeonoj hromatografiji, kapacitetni faktor se izražava preko jednačine (76), koja u uprošćenom obliku izgleda :

$$k = k_o \cdot 10^{-n \cdot c} \quad (85)$$

gde je:

$$k_o = \frac{n_s}{n_m} \cdot 10^{\frac{v_i}{RT} / ((\delta_i - \delta_a)^2 - (\delta_s - \delta_i)^2)}$$

$$a_n = \frac{2v_i}{RT} (\delta_i - \delta_a)(\delta_b - \delta_a).$$

Brojni, eksperimentalno dobijeni izrazi, koji definišu zavisnost kapacitetnog faktora i sastava pokretne faze, veoma se dobro slažu sa napred pomenutim uprošćenim izrazima (84) i (85)^{40,41}.

Selektivnost u tečnoj hromatografiji na normalnim fazama

Na razdvajanje dve bliske hromatografske zone značajno utiče selektivnost separacionog sistema, izražena preko faktora selektivnosti, α , što se može prikazati sledećim izrazom :

$$R_s = \frac{1}{4} N^{1/2} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k'_2}{1 + k'_2} \quad (86)$$

I
II
III

gde je N - broj teorijskih podova, k'_2 - kapacitetni faktor i α - faktor selektivnosti. Član I odgovara efikasnosti hromatografske kolone, član II - selektivnosti hromatografskog sistema, a član III - kapacitetu hromatografskog sistema. Očigledno je da je selektivnost jedan od nezamenljivih faktora za procenu hromatografskog razdvajanja u tečnoj hromatografiji. Prvi zahtev, pri promeni sistema razdvajanja je povećanje selektivnosti. Promenljive veličine, od kojih zavisi selektivnost u tečno-čvrstoj hromatografiji su: tip adsorbensa i sastav eluenta. Kako u tečno-čvrstoj hromatografiji postoje samo dva tipa adsorbensa koji su u širokoj upotrebi, silikagel i aluminijum-oksidi, zadovoljavajuće razdvajanje, kao osnov selektivnosti, se postiže podešavanjem sastava eluenta. Faktor selektivnosti, α , u tečnoj hromatografiji, za određen nosač i sastav eluenta definisan je kao odnos kapacitetnih faktora dvaju rastvoraka. U tečno-čvrstoj hromatografiji se selektivnost može izraziti na sledeći način :

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\gamma_2^m \gamma_1^s}{\gamma_1^m \gamma_2^s} = \frac{\alpha^m}{\alpha^s} \quad (87)$$

Faktor selektivnosti, α , zavisi od sastava eluenta. U tečno-čvrstoj hromatografiji postoji nekoliko izraza, koji karakterišu promenu selektivnosti u zavisnosti od promene sastava pokretne faze. Snyder¹ je definisao faktor selektivnosti kao odnos kapacitetnih faktora, izraženih jednačinom (22):

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \log \alpha = a \cdot (\Delta S_0 - \Delta A_i \epsilon) \quad (88)$$

gde je a - parametar aktivnosti adsorbensa, S^0 - bezdimenziionalna slobodna energija adsorpcije rastvorka na adsorbensu standardne aktivnosti ($a = 1$), A_i - molekulska zapremina rastvorka, koju on zauzima na površini adsorbensa, a ϵ - parametar jačine rastvarača.

Za binarni sistem rastvarača različitih koncentracija komponenata A i B, razlika selektivnosti je data izrazom:

$$\log \frac{\alpha_B}{\alpha_A} = a \cdot \Delta A_i (\epsilon_B - \epsilon_A) = a \cdot \Delta A_i \cdot \Delta \epsilon \quad (89)$$

U skladu s tim, Soczewinski^{2,8,12} je izveo relaciju, koja se može predstaviti modifikovanom jednačinom (36):

$$\log k = \log k^0 - n \cdot \log \varphi \quad (90)$$

gde je φ - zapreminski udeo polarnije komponente u binarnom eluentu, k^0 - kapacitetni faktor rastvorka, kada je $\varphi = 1$, a

n - konstanta. Odavde proizilazi faktor selektivnosti, koji se može predstaviti sledećom jednačinom :

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \log \alpha = \log \frac{K_2^0}{K_1^0} - (n_2 - n_1) \cdot \log \varphi = \log \alpha^0 - \Delta n \cdot \log \varphi \quad (91)$$

Kombinujući ove dve jednačine, Perry⁴² je izveo jednačinu, koja upoređuje odnos α_B / α_A sa obe veličine, Δn i $\Delta \epsilon$.

Jednačina (87) daje mogućnost da se ispituje selektivnost u nepokretnoj fazi, kada je selektivnost u pokretnoj fazi određena eksperimentalno ili izračunata.

UNIFAC - metoda

Vrednosti koeficijenata aktiviteta u pokretnoj fazi mogu se eksperimentalno odrediti gasno-hromatografskom "head-space" analizom¹⁴, pri čemu se koriste parametri, koji ne zavise od hromatografskog procesa, kao što su naponi para, pa se greška pri određivanju tih parametara prenosi i na koeficijente aktiviteta, koji su na taj način određeni.

UNIFAC metoda pruža dobre mogućnosti za "a priori" računanje koeficijenata aktiviteta pri beskonačnom razblaženju u tečnim smešama neelektrolita. Ovaj model, kao i model parametara rastvorljivosti Hildebrand-a, koristi prihvatljive i jednostavne fizičke parametre. Raniji modeli su uglavnom ograničeni na kvalitativni opis hromatografskog ponašanja.

UNIFAC metoda se zasniva na dobro znanom konceptu doprinosa grupa, kojim se veoma uspešno određuju razne karakteristične veličine za čiste komponente, kao što su na primer: gustina tečnosti, toplotni kapacitet, kritične konstante i dr. Postoji izuzetno veliki broj raznih jedinjenja koja su interesantna za razna područja hemije i hemijske tehnologije, ali je broj grupa, koje ta jedinjenja karakterišu, daleko manji. Ako se uzme da je fizička osobina nekog fluida zbir doprinosa koji daju grupe koje ulaze u sastav nekog molekula, dolazi se do mogućnosti za korelaciju ovih osobina brojnih fluida preko mnogo manjeg broja parametara koji karakterišu doprinose pojedinih grupa u molekulu. Naravno, svaki metod doprinosa grupa je aproksimativan, jer doprinos date grupe

u jednom molekulu ne mora biti potpuno isti kao doprinos iste takve grupe u nekom drugom molekulu. Osnovna pretpostavka ove metode je aditivnost, tj. pretpostavka da je doprinos jedne grupe nezavisan od doprinosa druge, što važi samo onda, kada uticaj bilo koje grupe nije uslovljen prirodom drugih grupa unutar molekula.

Ideja o doprinosu grupa proširena je na smeše fluida, čiji je broj, u odnosu na čiste fluide, nekoliko puta veći, a one su sačinjene od najviše stotinak različitih grupa. Langmuir⁴³ je prvi ukazao na mogućnost određivanja termodinamičkih osobina tečnih smeša putem doprinosa grupa. Ovu ideju su primenili Derr i saradnici^{44,45} upotrebivši doprinos grupa da bi korelirali toplote mešanja. Wilson i Deal⁴⁶ su postavili metod doprinosa grupa radi izračunavanja koeficijenta aktiviteta. Derr i Deal⁴⁷ su dalje proširili ovu metodu, postavljajući nove ASOG metode (analitički metod rastvora grupa), koju su dopunili Ronc i Ratcliff⁴⁸.

UNIFAC metoda⁴⁹ po svojoj koncepciji sledi ASOG model Derr-a i Deal-a⁴⁷, u kome su koeficijenti aktiviteta u smešama povezani sa interakcijama između strukturnih grupa. Oni su razdvojili koeficijent aktiviteta u dva dela: prvi, koji definiše doprinos na osnovu razlika u veličini molekula i drugi, koji definiše doprinos grupa na osnovu molekularnih interakcija. Prvi deo koeficijenta aktiviteta se arbitražno određivao na osnovu Flory-Huggins-ove jednačine, a drugi na osnovu Wilson-ove jednačine, primenjene na strukturne grupe.

Veći deo ovakvog arbitražnog ocenjivanja je uklonjen kombinacijom koncepta doprinosa grupa sa tzv. univerzalnom kvazi-hemijskom jednačinom, UNIQUAC⁵⁰, koja predstavlja zapravo proširenu Guggenheim-ovu kvazi-hemijsku teoriju tečnih smeša. UNIQUAC model sadrži **kombinatorni deo**, koji definiše doprinos usled razlika u veličini i obliku molekula u smeši i **rezidualni deo**, koji definiše udeo energetskih interakcija. Veličina strukturnih grupa i specifičnih prostora za interakciju uključeni su u UNIQUAC jednačinu uvođenjem nezavisno dobijenih podataka o strukturi molekula za čiste komponente :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (92)$$

gde je kombinatorni član :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (93)$$

i rezidualni član :

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \frac{\sum_j (\theta_j \tau_{ij})}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (94)$$

u kojima je: $z = 10$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right)$$

U ovoj jednačini je x_i - molski udeo komponente i , θ_i - prostorni udeo i Φ_i - udeo blizak zapreminskom udelu. Parametri čistih komponenata r_i i q_i su mere molekulskih van der Waals-ovih zapremina, odnosno molekulske specifične površine. Parametri τ_{ij} i τ_{ji} se moraju eksperimentalno odrediti iz podataka fazne ravnoteže.

U UNIFAC metodi zadržan je kombinatorni član iz UNIQUAC jednačine (92), tako da se jednačina (93), koja ga bliže opisuje, koristi direktno uz unošenje podataka za čiste komponente. Parametri r_i i q_i se izračunavaju kao zbrovi parametara zapremine grupe, R_k , i specifične površine grupe, Q_k , koji su sistematizovani u tablicama^{49,51-55}:

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad (95)$$

i

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad (96)$$

Rezidualni deo koeficijenta aktiviteta, jednačina (94), zamenjen je izrazom koji proističe iz koncepta rastvora grupa:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (97)$$

gde je Γ_k - rezidualni koeficijent aktiviteta grupe, a Γ_k^i rezidualni koeficijent aktiviteta grupa k u referentnom rastvoru, koji sadrži samo molekule tipa i , u kome se nalazi grupa k . Koeficijent aktiviteta grupe, Γ_k , može se izračunati iz izraza sličnog jednačini (94):

$$\ln \Gamma_k = Q_k (1 - \ln(\sum_m \theta_m \psi_{mk}) - \sum_m (\theta_m \psi_{km} / \sum_n \theta_n \psi_{nm})) \quad (98)$$

koji važi i za izračunavanje veličine Γ_k^i .

U ovoj jednačini θ_m je prostorni udeo grupe m , koji se izračunava na način, sličan izračunavanju veličine θ_i :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (99)$$

gde je X_m - molski udeo grupe m u smeši.

ψ_{mn} je parametar interakcije grupa, koji se izračunava preko sledećeg izraza :

$$\psi_{mn} = \exp \left(- \frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (100)$$

gde je: U_{mn} - merilo energije interakcije između grupa m i n . Parametri interakcije grupe a_{mn} (za binarnu smešu grupa postoje dva parametra: a_{mn} i a_{nm}) određuju se iz eksperimentalnih podataka fazne ravnoteže i tablično su sredeni^{49,51-55}.

EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni deo rada podeljen je na dve vrste ispitivanja: a) tečnom hromatografijom na normalnim fazama i b) tečnom hromatografijom na hemijski vezanim obrnutim fazama.

Uredaji

a) Za hromatografska ispitivanja na normalnim fazama, korišćen je tečni hromatograf model 5000 (Varian Assoc., Palo Alto, Ca, U.S.A.), opremljen UV detektorom 254/280 nm, CRT displejom i pisačem model 9176.

b) Za hromatografska ispitivanja na obrnutim hemijski vezanim fazama korišćen je tečni hromatograf model ALC/GPC 244 (Waters Assoc., Milford, Ma, U.S.A.) opremljen UV detektorom, model 440 i diferencijalnim refraktometrom, model R 401, kao i modulom M 730.

Hromatografske kolone

a) Korišćene su kolone od nerđajućeg čelika unutrašnjih dimenzija 300 x 3.9 mm, koja je punjena suspenzijom silikagela Silasorb 300, 10 μ m (Lachema, Brno, Čehoslovačka) u tetrahlormetanu, pod visokim pritiskom. Kolona je zatim ispirana od tetrahlormetana heptanom, koji je korišćen kao jedna od komponenata svih ispitivanih sistema rastvarača. Pre svake kromatografske analize, kolone su kondicionirane oko 2 h u sistemu rastvarača, koji je propuštan kroz kolonu.

b) Korišćene su komercijalne hromatografske kolone, unutrašnjih dimenzija 300 x 3,9 mm, punjene μ Bondapak C₁₈, 10 μ m (Waters Assoc.).

Sistemi rastvarača

a) Korišćeni su sistemi rastvarača : **heptan - etilacetat, heptan - tetrahidrofuran i heptan - 2-propanol** u raznim odnosima, u kojima je heptan bio nepolarna komponenta. Svi rastvarači su bili p.a. čistoće, proizvođača Merck, Darmstadt, SR Nemačka. Rastvarači su pre korišćenja sušeni iznad molekulskih sita, dimenzija 40 μm .

b) korišćen je sistem rastvarača : **metanol - voda** u raznim odnosima. Metanol je bio p.a. čistoće, proizvođača Merck, Darmstadt, SR Nemačka, a korišćena je redestilovana voda. Metanol je sušen iznad CaCl_2 .

Pre propuštanja kroz kolonu, rastvarači su u oba slučaja filtrirani kroz Millipore 0.5 μm filter (Millipore, Bedford, Ma, U.S.A.).

Rastvorci

Za hromatografska ispitivanja tečnom hromatografijom na normalnim fazama korišćeni su sledeći rastvorci:

- benzilacetat, sintetisan na Odeljenju za organsku sintezu Instituta za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu,

- acetofenon, proizvođača Aldrich, Milwaukee, U.S.A.

- benzilalkohol i

- 1 - feniletanol, proizvođača Fluka, Buchs, Švajcarska.

Za ispitivanja tečnom hromatografijom na hemijski vezanim obrnutim fazama korišćena su alkilbenzeni i alkani, proizvođača Fluka, Buchs, Švajcarska.

Uslovi rada

a) protok: 1 ml/min , temperatura: $25 \pm 0.25^\circ\text{C}$

b) protok: 1 ml/min , temperatura: 22°C (sobna temperatura).

Izračunavanje podataka

Kapacitetni faktori su računati preko izraza :

$$k_i = \frac{t_R}{t_o} - 1$$

gde je t_R - retenciono vreme, a t_o - mrtvo korekciono vreme. Mrtvo korekciono vreme određivano je:

a) Kolona je posle punjenja sušena u struji azota i na osnovu razlike u masi prazne i napunjene kolone određena masa silikagela u koloni, koja je iznosila **1.7468 g**. Ova masa je bila neophodna za dalja izračunavanja u toku rada. Kolona je zatim napunjena tetrahlormetanom i izmerena. Iz mase tetrahlormetana i njegove specifične težine izračunata je zapremina pokretne faze u koloni, **2.099 ml**, koja je prihvaćena kao mrtva zapremina kolone.

b) U ovom slučaju mrtvo korekciono vreme je mereno propuštanjem vodenog rastvora NaNO_3 kroz kolonu.

Koeficijenti aktiviteta rastvoraka u pokretnoj fazi računati su pomoću kompjuterskog programa, sačinjenog na osnovu UNIFAC modela i parametara grupa i interakcija, datih u tablicama u referencama ^{49,51-55}. Kompjuterski program je sačinjen u BASIC programskom jeziku.

REZULTATI I DISKUSIJA

Tečna hromatografija na normalnim fazama

Koeficijenti aktiviteta u pokretnoj fazi

Neki autori^{14,56,57} su pokazali da koeficijenti aktiviteta rastvoraka u pokretnoj fazi mogu da se primene u tečnoj hromatografiji za karakterizaciju retencionog mehanizma u nepokretnoj fazi. Za tu svrhu, jednačina (53) dobija sledeći oblik :

$$k_i = \Phi \frac{\gamma_i^m}{\gamma_i^s} \quad (101)$$

gde je Φ - odnos faza u hromatografskom sistemu, a γ_i^m i γ_i^s koeficijenti aktiviteta u pokretnoj, odnosno nepokretnoj fazi. Koeficijenti aktiviteta rastvoraka u pokretnoj fazi tečno-hromatografskog sistema mogu se odrediti iz eksperimentalnih podataka gasno-hromatografske analize^{14,56,58}, a takode i računskim putem⁵⁷.

Koeficijenti aktiviteta računati u ovom radu, upoređeni su sa retencionim podacima, eksperimentalno određenim pomoću tečne hromatografije pod visokim pritiskom (HPLC), sa ciljem da se ispita retenciono ponašanje rastvoraka u nepokretnoj fazi.

U tablicama 1-3., Prikazani su izračunati koeficijenti aktiviteta u pokretnoj fazi, γ_i^m , a u tablicama 4-6., kapacitetni faktori rastvoraka, k_i , za različite koncentracije polarne komponente binarne smeše rastvarača. Koeficijenti akti-

viteta u pokretnoj fazi su izračunati za ternerne sisteme, koji se sastoje od rastvorka i binarne smeše rastvarača, sastavljene od heptana, kao nepolarne i neke polarne komponente, uzimajući pritom da je koncentracija rastvorka jednaka nuli. Osnovno pitanje koje se postavlja pri ovakvom "a priori" računanju je : koliko izračunati podaci odgovaraju realnom stanju u hromatografskom sistemu ? Postoje eksperimentalni podaci za koeficijente aktiviteta u beskonačno razblaženim rastvorima¹⁴, kakvim se može smatrati i hromatografski sistem, sa kojima se mogu upoređivati izračunati koeficijenti aktiviteta. Eksperimentalno određeni, kao i izračunati podaci zadovoljavaju jednačinu :

$$\frac{1}{\gamma_i^m} = A + B \cdot \varphi \quad (102)$$

gde je φ - zapreminski udeo polarne komponente u binarnom eluentu. Na slikama 1 i 2., prikazani su uporedno ovi podaci u različitim binarnim eluentima. U većini slučajeva, koeficijenti aktiviteta pokazuju dobru linearnu zavisnost od φ . Jedino podaci, izračunati za benzilacetat i acetofenon, u sistemu u kome je kao polarna komponenta korišćen 2-propanol, značajno odstupaju od linearnosti. Međutim, primetna je dobra linearnost za niske koncentracije 2-propanola u eluentu. Ovi rezultati i njihova upoređenja pokazuju da je UNIFAC jednačina, kao i njoj slične⁵⁶, nedovoljna da predvidi specifične interakcije molekula rastvorka i rastvarača, do kojih dolazi u

pokretnoj fazi, ali se pravac i oblik promena izračunatih koeficijenata aktiviteta, γ_i^m , sa promenom sastava eluenta mogu dobro predvideti, te se izračunate γ_i^m vrednosti mogu korisno upotrebiti za opštu diskusiju o retenciji rastvorka u nepokretnoj fazi.

Retencija rastvorka u nepokretnoj fazi

Adsorpcija molekula rastvorka i iz pokretne faze na aktivne položaje na površini adsorbensa (silikagela), pokrivenoj molekulima rastvarača, je ekvivalentna reakciji predstavljenoj jednačinom (8), u kojoj je $n = 1$. Termodinamička konstanta ravnoteže te reakcije prikazana je izrazom (9):

$$K_t = \frac{a_{iA} \cdot a_M}{a_i \cdot a_{MA}} \quad (9)$$

Beskonačno razblaženje rastvorka je izabrano kao standardno stanje, pa se molski udeo adsorbovanog rastvorka, x_i^S , može predstaviti kao recipročna vrednost koeficijenta aktiviteta u nepokretnoj fazi $x_i^S = 1/\gamma_i^S$, što u jednačini (9) odgovara veličini a_{iA} . Aktivitet, a_M je proporcionalan zapremisnom udelu φ , a molski udeo rastvorka i u pokretnoj fazi $x_i^m = 1/\gamma_i^m$, što odgovara veličini a_i . Aktivitet kompleksa adsorbens-rastvarač, a_{MA} , će biti odvojeno diskutovan.

Za vrlo niske vrednosti φ (do 2%), dok aktivni položaji na površini adsorbensa još nisu potpuno pokriveni molekulima rastvarača, a_{MA} se može smatrati konstantnom vrednošću

zbog energetskih osobina molekula (molekula rastvorka koji lakše stupaju u interakciju sa slobodnim, nego sa zauzetim položajima na površini adsorbensa. Ovo stanje će u daljem tekstu biti obeleženo kao **stanje I.**

Za više vrednosti φ (iznad 2%), kada je površina adsorbensa u potpunosti zaposednuta molekulima rastvarača M, aktivitet a_{MA} nije konstantna vrednost i može se definisati sa: $a_{MA} = 1 - x_i^S = 1 - (\gamma_i^S)^{-1}$. Ovo stanje će u daljem tekstu biti obeleženo kao **stanje II.**

Stanje I. Predpostavka je da je : $a_{MA} = \text{konstanta}$.

Kombinovanjem jednačina (102) i (9), dobija se izraz :

$$K_t \cdot a_{MA} = K_a \cdot \frac{\gamma_i^m}{\gamma_i^S} c \cdot \varphi \quad (103)$$

a iz njega za γ_i^S :

$$\gamma_i^S = \frac{\varphi}{K_a (A + B \cdot \varphi)} = \frac{\varphi}{A' + B' \cdot \varphi} \quad (104)$$

gde je c konstanta proporcionalnosti. Jednačina (104) je ispitana uz pomoć odnosa γ_i^S / φ , koji će u daljem tekstu biti obeležen sa $\gamma_{i\varphi}^S$. Ove vrednosti su izračunate za različite koncentracije polarne komponente u pokretnoj fazi, prema jednačini (101), i prikazane u tablicama 7-9. Veličina Φ u jednačini (101) se ne može smatrati konstantnom, naročito ne za neke vrednosti φ . Izgled funkcije $\gamma_{i\varphi}^S$ od φ , slike 3 i 4., zavisao je od vrednosti izračunatih koeficijenata aktiviteta u pokretnoj fazi, kao i eksperimentalno dobijenih k_i vrednosti. Kako se vidi sa grafika, slike 3 i 4., vrednosti $\gamma_{i\varphi}^S$

ispitivanih rastvoraka veoma dobro zadovoljavaju jednačinu (102) za vrednosti φ do 2%. Samo za ispitivane alkohole, $\gamma_{i\varphi}^S$ vrednosti zadovoljavaju jednačinu (104) u celom opsegu vrednosti φ . Podaci za benzilacetat i acetofenon pokazuju postojanje dve krive, slika 4., gde je druga kriva dobijena za vrednosti $\varphi > 2\%$, tj. u opsegu koncentracija, u kom je površina adsorbensa potpuno pokrivena molekulima polarne komponente eluenta. Podaci svake krive ponaosob zadovoljavaju sasvim dobro jednačinu (104), ali krive dobijene za koncentracije polarne komponente iznad 2%, imaju drugačije konstante, u poredenju sa krivama za vrednosti koncentracija do 2%, što se može objasniti stanjem II.

Stanje II. Predpostavka je da je : $a_{MA} = 1 - \gamma_i^S = 1 - (\gamma_i^S)^{-1}$. Kombinovanjem jednačina (102) i (9), dobija se :

$$K_t = \frac{\gamma_i^m \cdot c \cdot \varphi}{\gamma_i^S \cdot 1 - (\gamma_i^S)^{-1}} = \frac{\gamma_i^m \cdot c \cdot \varphi}{\gamma_i^S - 1} \quad (105)$$

odnosno :

$$\gamma_i^S = \frac{c \cdot \varphi}{K_t (A + B \cdot \varphi)} + 1 = \frac{\varphi}{a + b \cdot \varphi} + 1 \quad (106)$$

Jednačina (106) se može linearizovati samo za ograničeno područje φ vrednosti iznad 4%.

Za beskonačno razblaženje rastvorka, vrednost a_{MA} će približno biti jednaka jedinici, pa jednačina (106) dobija sledeći izgled:

$$\gamma_i^S = \frac{\varphi}{A'' + B'' \cdot \varphi} \quad (107)$$

Pod ovakvim okolnostima se jednačine (104) i (107) razlikuju samo u konstantama. Konstante iz jednačina (102), (104) i (107) za različite polarne komponente u binarnom eluentu, prikazane su u **tablici 10**. Vrednosti $\gamma_{i\Phi}^S$ za ispitivane alkohole veoma dobro zadovoljavaju obe jednačine (104) i (107) u celom opsegu Φ vrednosti, sa tendencijom da postanu paralelne sa apscisom. Drugačije rečeno, sa završetkom obrazovanja adsorbovanog sloja rastvarača, interakcije rastvorak - nepokretna faza teže da postanu konstantne za rastvorak tipa "proton-donor-akceptor", a za rastvorke tipa "proton-akceptor" se smanjuju sa porastom vrednosti Φ , bez obzira kakva je polarnost polarnije komponente eluenta. Kod benzilacetata i acetofenona, od vrednosti $\Phi > 40\%$, kriva postaje paralelna apscisi, što se eksperimentalno ne može proveriti.

Jednačine (104) i (107) su ispitane i putem izračunavanja γ_i^S vrednosti. Za izračunavanje veličine Φ , koja nije konstantna u celom opsegu vrednosti Φ , potrebno je znati vrednosti V_S , ako se pretpostavi da je odnos \bar{v}_m/\bar{v}_S neznatno promenljiv i približno jednak jedinici. Neki podaci za adsorpcijsku izotermu etilacetata na silikagelu, kao i jednačina za njihovo izračunavanje je data u radu Scott-a i Kučere (tablica 1.)⁵⁸. Pomoću ove jednačine izračunate su V_S vrednosti, a iz njih Φ i γ_i^S vrednosti, koje takode veoma dobro zadovoljavaju jednačine (104) i (107). Grafici, koji prikazuju zavisnost γ_i^S od Φ prikazani su na slici 5.

Prema tome jednačine (104) i (107) važe i za $\gamma_{i\Phi}^S$ i za γ_i^S vrednosti, koje opisuju promene koeficijenata aktiviteta u

nepokretnoj fazi sa promenom koncentracije polarne komponente u eluentu. Izračunate vrednosti $\gamma_{i\Phi}^S$ i γ_i^S treba uzeti približno, jer pouzdanost ovih podataka zavisi od pouzdanosti koeficijenata aktiviteta u pokretnoj fazi i vrednosti odnosa faza u hromatografskoj koloni. Budući da podatke iz tablica 7-9., treba, iz ovih razloga, uopšteno i vrlo pažljivo interpretirati, jednačina (107) se može napisati u sledećem obliku :

$$\frac{1}{\gamma_{i\Phi}^S} = \frac{A' + B'' \cdot \varphi}{\varphi} = \frac{A'}{\varphi} (1 + C'' \cdot \varphi) \quad (108)$$

gde je : $A' \cdot C'' = B''$. Ako se prihvati da je ponašanje molekula rastvorka, koji se nalaze u nepokretnoj fazi, korektno opisano jednačinom (108), onda je ona proporcionalna broju molekula rastvorka, koji se nalaze u nepokretnoj fazi. Drugi član desne strane jednačine (108), svojom sličnošću sa jednačinom (102), ukazuje na interakcije između molekula rastvorka i polarne komponente eluenta, koje se javljaju u nepokretnoj fazi. Ako se pretpostavi da u tečno-čvrstom hromatografskom sistemu, kada je površina adsorbensa zasićena molekulima polarne komponente eluenta, retencija odgovara mešovitom mehanizmu efekta zamene i efekta analognog onom koji se javlja u tečno-tečnim hromatografskim sistemima, onda se takvo stanje može predstaviti jednačinom⁶⁰ :

$$k_i = K_A \cdot K_L = K_A \cdot \frac{\gamma_i^m}{\Gamma_i^S} \cdot \Phi \quad (109)$$

gde je K_A konstanta ravnoteže, koja opisuje efekat zamene molekula rastvorka i molekula adsorbovanog rastvarača, a K_L konstanta ravnoteže jednaka odnosu koeficijenata aktiviteta rastvorka u pokretnoj fazi, γ_i^m , i površinskoj fazi, Γ_i^s . U-poređenjem jednačina (101), (108) i (109), dobijaju se sledeće jednakosti :

$$\gamma_{i\Phi}^s = \frac{\Gamma_i^s}{K_A \cdot \Phi} ; \quad K_A = \frac{A}{\Phi} \quad \text{i} \quad \frac{\Phi}{\Gamma_i^s} = 1 + C'' \cdot \Phi$$

iz kojih se može videti da je broj molova rastvorka, koji postoje u nepokretnoj fazi zavisao od dva efekta: **kompeticionog**, koji je proporcionalan $1/\Phi$, i efekta **interakcije rastvorak-rastvarač**, proporcionalnog Φ . Na slici 6., može se videti grafički prikaz oba ova efekta, gde za koncentracije polarne komponente u pokretnoj fazi iznad 2%, konstanta ravnoteže, $K_A = A''/\Phi$, blago opada, dok vrednost člana $(1 + C'' \Phi)$ raste linearno sa povećanjem vrednosti Φ . U eluentima koji sadrže etilacetat kao polarnu komponentu, kompeticioni efekat je daleko izraženiji nego u eluentima sa 2-propanolom, usled suviše jake adsorpcije molekula 2-propanola na površini silikage-la. Nasuprot tome, efekat interakcije rastvorak - rastvarač je izraženiji u eluentima koji sadrže 2-propanol.

Zaključak da jednačina (108) ukazuje na interakcije rastvorak - rastvarač u nepokretnoj fazi može izgledati spekulativan, pogotovo kada se uzme u obzir da je jednačina (107) izvedena samo pomoću efekta zamene. Ovakav utisak je posledica činjenice da se molekuli rastvarača sa površine adsorbensa

mogu zameniti molekulima rastvorka uglavnom kada je retencija rastvorka veća nego retencija polarne komponente eluenta, tj. $k_i > k_M$. Prema Snyder-u i Poppe-u⁶¹ :

$$k_M = \frac{c_M}{V_m \cdot \varphi} \quad (110)$$

gde je c_M ravnotežna koncentracija rastvarača M u nepokretnoj fazi (ml/g), a V_m zapremina pokretne faze u koloni po gramu silikagela. U našim eksperimentalnim uslovima je utvrđeno da je $V_m = 1.2$ ml/g, a c_M je izračunata kao 0.00035 ml/m² x specifična površina silikagela (248.1 m²/g)^{1,61}. Na osnovu ovih podataka izračunata je vrednost $k_M = 0.072/\varphi$.

Na osnovu ovih činjenica može se upoređivati podobnost jednačine (108) u odnosu na podatke iz tablica 4-6. Za eluente: heptan - etilacetat i heptan - tetrahidrofuran, pri vrednostima $\varphi > 0.01$, utvrđeno je da su izračunate k_M vrednosti niže od eksperimentalno dobijenih k_i vrednosti ispitivanih rastvoraka, što navodi na zaključak da dolazi do efekta zamene u ovim sistemima. Međutim, u eluentu: heptan - 2-propanol, vrednosti k_M su znatno veće nego vrednosti k_i za benzilacetat i acetofenon, a veoma su bliske vrednostima k_i za benzilalkohol i 1-feniletanol, što ukazuje na to da u ovom eluentu zamena nije osnovni mehanizam retencije. S druge strane, diskutujući model zamene i "sorpcioni" model Scott-a i Kučere^{59,62}, koji barata s adsorpcijom molekula rastvorka u prvi monosloj, bez zamene molekula rastvarača M sa površine adsorbensa, Snyder i Poppe⁶¹ ističu da "sorp-

cija", ako do nje uopšte dolazi, u najboljem slučaju je ograničena na mali opseg koncentracija polarne komponente eluenta, i to komponente koja pripada klasi P⁹. Rastvarači iz klase AB, a njoj pripadaju donori protona, nisu u studijama Snyder-a, Soczewinskog i Scott-a razmatrani u ovom svetlu, iako se u praksi vrlo mnogo koriste. Zato se postavlja pitanje: kakav je retencioni mehanizam u nepokretnoj fazi u tečno-čvrstoj hromatografiji za elucione sisteme koji sadrže polarnu komponentu iz te klase? Jedno od mogućih objašnjenja ovog problema daju jednačine (108) i (109). Slaats¹⁴ je takode, na osnovu svojih rezultata, istakao da se pri većim koncentracijama polarne komponente kompeticioni efekat gubi, budući da su pod tim uslovima molekuli rastvorka u stanju da dospeju u površinski sloj bez zamene molekula rastvarača.

Upoređenje kompeticionog i interakcionog modela

Ova dva retenciona modela u tečno-čvrstoj hromatografiji su veoma često uporedivana^{12,14,39,61}. Ovde su upoređena ova dva modela preko jednačina (101) i (9). Jednačina (103), izražena logaritamski, dobija oblik :

$$\ln K_a - \ln (c \cdot \varphi) = \ln \gamma_i^m - \ln \gamma_i^s \quad (111)$$

koji se modifikuje uvođenjem logaritamskog oblika jednačine (101):

$$\ln k_i = \ln K_a - \ln c + \ln \Phi - \ln \varphi = \text{konstanta} - \ln \varphi \quad (112)$$

Ista jednačina se dobija za stanje II., kada se pretpostavi da je $a_{MA} = 1$, pri čemu je razlika samo u konstanti. Jednačina (112) je identična sa jednačinom (35) Soczewinskog², izvedenoj za kompeticioni model i monofunkcionalne rastvorke.

Uvođenjem jednačina (102) i (104) u jednačinu (101), dobija se relacija :

$$\frac{1}{k_i} = \frac{A + B \cdot \varphi}{A' + B' \cdot \varphi} \quad (113)$$

Ovaj izraz podseća na jednačinu (47) Soczewinskog¹², koja predstavlja prostiji oblik jednačine (42) Scott-a i Kučere¹¹, izvedene za interakcioni model. Razlika je u tome što odnos iz jednačine (113), $(A + B \cdot \varphi)/(A' + B' \cdot \varphi)$ nije konstantan, međutim, dobro je poznato na osnovu mnoštva podataka^{14, 39, 59, 63}, da interakcioni model Scott-a i Kučere nema opšte značenje i da se može dobro primeniti samo pri višim koncentracijama polarne komponente u eluentu. Naši eksperimentalni rezultati, prikazani na slici 7., isprekidanom linijom, koja odgovara podacima jednačine (113), pokazuju da pri niskim koncentracijama polarne komponente zavisnost k_i^{-1} od φ nije konstantna, kako to predviđaju jednačina (42) Scott-a i Kučere, i iz nje izvedene jednačina (47) Soczewinskog, tanka linija na slici 7.

Slično izvođenje se može načiniti, ako se jednačine (102) i (106) uvedu u jednačinu (101) čime se dobija sledeći izraz:

$$k_i = \frac{a + b\varphi}{c\varphi^2 + d\varphi + e} \quad (114)$$

gde je: $c = B + B \cdot b$, $d = A + A \cdot b + B \cdot a$ i $e = A \cdot a$.

Podaci za kapacitetne faktore, dati u tablicama 4-6., zadovoljavaju jednačinu (114) za linearizovano područje jednačine (106), slika 7. Konstante a i e u jednačini (114) su male i mogu se smatrati jednakim jedinici, čime se jednačina (114) pojednostavljuje i postaje :

$$\frac{1}{k_i} = \frac{d}{b} + \frac{c}{b} \varphi = D + C \cdot \varphi \quad (115)$$

Jednačina (115) je identična jednačini (42).

Retencija polarne komponente eluenta, M , u tečno-čvrstom hromatografskom sistemu, definisana je jednačinom (110). Koncentracija polarne komponente M u nepokretnoj fazi definisana je, za rastvarač klase P , sledećom jednačinom^{59,61} :

$$c_M = \frac{(a' \cdot b' \cdot \frac{\varphi}{2}) + d' \cdot \varphi^2}{1 + b' \cdot \varphi + d' \cdot \varphi^2} \quad (116)$$

Uvođenjem jednačine (116) u jednačinu (110) dobija se jednačina, formalno identična jednačini (114) :

$$k_M = \frac{\alpha + \beta \varphi}{\eta \varphi^2 + \zeta \varphi + \epsilon} \quad (117)$$

gde je : $\alpha = a' \cdot b' / 2$, $\beta = d'$, $\eta = d' / V_m$, $\zeta = b' / V_m$, $\epsilon = 1 / V_m$.

Slično, ako se pretpostavi adsorpcija rastvarača u monosloju, $c_M = \varphi / (c' + e' \cdot \varphi)$, jednačina (110) dobija oblik :

$$\frac{1}{k_M} = C' + D' \cdot \varphi \quad (118)$$

koji u potpunosti odgovara jednačini (115).

Uzimajući u obzir jednačine (111) do (118), evidentno je da se oba modela, **kompeticioni**, Snyder-a i Soczewinskog i **interakcioni**, Scott-a i Kučere, koriste istim retencionim mehanizmom u tečno-čvrstom hromatografskom sistemu, što navodi na zaključak da su oni ekvivalentni, bez obzira da li efekat zamene u nepokretnoj fazi postoji ili ne i da li je retencija u pokretnoj fazi korektno opisana jednačinom (102). Ovo se stanovište lako može potvrditi. Jednačina (111), napisana u obliku :

$$\frac{1}{k_i} = \frac{\varphi}{\text{konstanta}} \quad (119)$$

je slična jednačini (115). Nijedna od tih jednačina nije linearna u celom opsegu vrednosti koncentracija polarne komponente u eluentu, **slika 7.**, dok su u logaritamskom obliku linearne, **slika 8.**

Naši rezultati nedvosmisleno potvrđuju, ono što je u ranijim poredenjima samo nagoveštavano, a to je da su **kompeticioni** model i **interakcioni** model međusobno ekvivalentni.

Dokazano je već⁶¹, a to potvrđuju i rezultati u **tablicama 1-3.**, da jednačina (102), koja odgovara interakcionom modelu, ne tumači korektno zavisnost između eksperimentalnih γ_i^m vrednosti¹⁴ i koncentracije polarne komponente φ . Bolja veza između ove dve promenljive veličine dobija se kada se njihov odnos prikaže jednačinom (81) :

$$\ln \gamma_i^m = m\varphi^2 + p\varphi + q \quad (120)$$

čiji su rezultati prikazani na slikama 9 i 10.

Ova jednačina je izvedena iz definicije koeficijenta aktiviteta za beskonačno razblaženje komponente regularnog rastvora¹⁸, izraženoj preko :

$$\ln \gamma_i^m = \frac{v_i}{RT} (\delta_i - \delta_m)^2 \quad (121)$$

Jednačina (120) odgovara retencionom mehanizmu u tečnoj hromatografiji na obrnutim fazama, gde se koeficijent aktiviteta u nepokretnoj fazi smatra nezavisnim od φ i obično koristi u jednostavnijem obliku :

$$\ln \gamma_i^m = p \cdot \varphi + q \quad (122)$$

Za pokretne faze koje se koriste u tečno-čvrstoj hromatografiji, tačnost jednačine (122) je približno istog reda, kao i tačnost jednačine (102), slike 9 i 10. Prema tome, jednačina (120), na najbolji način opisuje interakcije rastvorak rastvarač, koje postoje u pokretnoj fazi. Međutim, $\gamma_{i\phi}^s$ vrednosti iz tablica 7-9., izračunate na osnovu jednačine (101) zadovoljavaju jednačine (104) i (107) daleko bolje nego jednačina, koja se može izvesti iz jednačina (120) i (122). To znači, da se osobine rastvora verovatno menjaju kada je on u direktnom kontaktu sa adsorbensom. Prema tome, retencija rastvorka u nepokretnoj fazi se teško može tačno objasniti samo na osnovu odvojenog posmatranja ponašanja rastvorka u masi pokretne faze. Kasnije će se videti da jednačine (120) i (122) izvanredno zadovoljavaju sisteme u kojima se kao pokretna faza koristi voda.

Tečna hromatografija na hemijski vezanim obrnutim fazama

Jedan od ciljeva ovog rada je bio da se ispita mogućnost primene UNIFAC modela za određivanje koeficijenata aktiviteta u tečnoj hromatografiji na hemijski vezanim obrnutim fazama, radi kvantitativnog opisa retencionog ponašanja, odnosno objašnjenja ponašanja rastvorka u nepokretnoj fazi u ovakvim sistemima.

Pri beskonačnom razblaženju, odnos između kapacitetnog faktora rastvorka i koeficijenata aktiviteta u pokretnoj i nepokretnoj fazi, definisan je jednačinom (7), koja u logaritamskom obliku izgleda :

$$\ln k_i = \ln K + \ln \Phi = \ln \gamma_i^m - \ln \gamma_i^s + \ln \Phi \quad (123)$$

Ako se za γ_i^s i Φ pretpostavi da su konstantne veličine, jednačina (123) predstavlja linearnu funkciju $\ln k_i$ u odnosu na $\ln \gamma_i^m$, koja pruža mogućnost predviđanja retencionih podataka pomoću koeficijenata aktiviteta rastvorka u pokretnoj fazi datog hromatografskog sistema.

Odnosi između retencionih podataka i koeficijenata aktiviteta ispitivani su u raznim hromatografskim sistemima: tečno-čvrstom¹⁴, tečno-tečnom⁵⁸, kao i sistemima sa obrnutim fazama⁵⁶. U svim ovim slučajevima, koeficijenti aktiviteta su računati na osnovu gasno-hromatografskih podataka.

U tablici 11. prikazane su izračunate vrednosti koeficijenata aktiviteta u pokretnoj fazi, γ_i^m , za ternerne sisteme: rastvorak - metanol - voda, pri beskonačnom razblaženju rast-

vorka (koncentracija rastvorka jednaka nuli). Za ceo opseg vrednosti zapreminskog udela metanola u eluentu, φ , se linearna zavisnost računatih γ_i^m vrednosti od φ , u većini slučajeva može predstaviti funkcijom :

$$\ln \gamma_i^m = m \cdot \varphi + \ln \gamma_i^w \quad (124)$$

gde je γ_i^w koeficijent aktiviteta rastvorka u čistoj vodi, a m konstanta.

Izračunate $\ln \gamma_i^m$ vrednosti su upoređene sa $\ln k_i$ vrednostima, koje smo eksperimentalno odredili i prikazali u **tablici 12.**, kao i onim nadenim u literaturi^{35,64-67}.

Dosadašnja ispitivanja pokazuju da kapacitetni faktori, posebno oni veći od jedinice, pokazuju linearnu zavisnost u odnosu na φ , prikazanu sledećom jednačinom⁶⁷⁻⁷⁶:

$$\ln k_i = m_i \varphi + \ln k_i^w \quad (125)$$

gde k_i^w predstavlja k_i vrednost za čistu vodu, kao pokretnu fazu, koja je obično ekstrapolirana vrednost. Koeficijenti nagiba i odsečci linearne jednačine (123) su računati linearnom regresijom eksperimentalno dobijenih podataka za $\ln k_i$, **tablica 14.**, i odgovarajućih γ_i^m vrednosti, **tablica 11.**, za ispitivane rastvorke, za različite vrednosti φ , prikazani su u **tablici 13.** Ovi podaci su u **tablici 13.** podeljeni u dve grupe.

Grupa I obuhvata rastvorke, čiji su koeficijenti nagiba jednačine (123) bliski jedinici, kao i one čiji su koefici-

jenti nagiba identični ili slični koeficijentima nagiba u jednačinama (124) i (125), ukazujući na to da su UNIFAC parametri grupa, korišćeni za izračunavanje koeficijenata aktiviteta u pokretnoj fazi, korektni. Koeficijenti nagiba jednačine (124) mogu direktno da se koriste za izračunavanje promene retencije rastvorka, kada se menja sastav pokretne faze, tj. za računanje relativne retencije. Da bi jednačina (123) mogla da se koristi za predviđanje apsolutne retencije rastvorka, neophodno je poznavanje vrednosti γ_i^S , jer sastojci nepokretne faze stupaju u interakciju sa rastvorkom u pokretnoj fazi, kao i odnosa faza Φ . Za bolje upoznavanje problema koji se javljaju u nepokretnoj fazi, značajne su ravnotežne izoterme, izmerene za adsorpciju organske komponente rastvarača⁷⁶⁻⁷⁸ i vode⁷⁸ iz vodenih smeša na hemijski vezanom silikagelu, ali su još uvek nedovoljne za stvaranje odgovarajućeg modela za predviđanje koeficijenata aktiviteta u nepokretnoj fazi. S druge strane, Locke⁷⁹ je istakao da su interakcije u nepokretnoj fazi sa niskom površinskom energijom, kao što su n-alkil lanci na površini silikagela, slabe i neselektivne. Stoga je za kvantitativno predviđanje retencije rastvorka, putem računanja koeficijenata aktiviteta u pokretnoj fazi, neophodno da se zna do kog nivoa nepokretna faza utiče na retenciono ponašanje. Na primer, odsečak jednačine (123), $\ln(\Phi/\gamma_i^S)$, jednak je retenciji rastvorka, kada je $\ln \gamma_i^m = 0$, tj. njegova srednja vrednost je : za **alkilbenzene** - 3.05 ± 0.14 , za **alkane** - 4.95 ± 0.26 i za **monokarbonske**

kiseline - 2.37 ± 0.14 . Razlika među ovim vrednostima je znatna i ukazuje na to da koeficijenti aktiviteta u nepokretnoj fazi zavise od karaktera funkcionalnih grupa homologe serije, a smanjenje vrednosti odsečka sa povećanjem broja C atoma u n-alkilnom lancu homologog jedinjenja, ukazuje na njihovu međusobnu zavisnost. Iz pomenutih razloga izračunate su γ_i^S vrednosti za različite rastvorke, pomoću jednačine (123), prosečnih eksperimentalno određenih vrednosti k_i iz **tablice 14.** i $\ln \gamma_i^m$ iz **tablice 11.** Za ovo izračunavanje neophodna je vrednost $\ln \Phi$. **Colin i saradnici**⁸⁰ su ustanovili da je tipična vrednost $\ln \Phi$ za nepokretnu fazu LiChrosorb RP-18 i smešu rastvarača metanol - voda približno - **2.80**. U ovim izračunavanjima prihvaćena je ova vrednost, uz pretpostavku da je odnos faza konstantan za definisanu kolonu i nezavisan od koncentracije komponenata pokretne faze. Izračunate vrednosti γ_i^S prikazane su u **tablici 15.** Sve ove vrednosti treba shvatiti približno, jer njihova pouzdanost zavisi od pouzdanosti, kako vrednosti odnosa faza u koloni, tako i od tačnosti koeficijenata aktiviteta u pokretnoj fazi, što uslovljava opreznu i samo uopštenu interpretaciju ovih podataka. Izračunate vrednosti γ_i^S , rastvoraka grupe I, su nezavisne od sastava pokretne faze, ukazujući na to da je sastav nepokretne faze konstantan u celom opsegu vrednosti Φ , kako pretpostavlja jednačina (123). Međutim, vrednosti $\ln \gamma_i^S$, rastvoraka homologe serije, su linearno zavisne od broja C atoma u n-alkil lancu homologa, pokazujući isto ponašanje kao i izračuna-

te vrednosti $\ln \gamma_i^m$ i eksperimentalno određene vrednosti $\ln k_i$ (pogledati i reference^{64,81,82}). Naime, kada se vrednosti $\ln k_i$ homologa koreliraju sa odgovarajućim vrednostima $\ln \gamma_i^m$, pri određenoj vrednosti φ , dobijeni odsečak te zavisnosti pokazuje da pri $\gamma_i^m = 1$, vrednost γ_i^s takode teži jedinici, tj. srednji odsečak takve zavisnosti, postavljene za različite serije homologa, pri različitim vrednostima φ , jednak je -2.72 ± 0.16 , što je u skladu sa prihvaćenom vrednošću za $\ln \Phi$ ⁸⁰. Prema tome, korelirane vrednosti $\ln k_i$ i $\ln \gamma_i^m$ za jedan homolog pri različitim vrednostima φ ili za različite homologe pri jednoj vrednosti φ , se ne skupljaju u istoj presečnoj tački pri $\ln \gamma_i^m = 0$, slika 11., jer je vrednost γ_i^s nepromenljiva sa promenom vrednosti φ . Očigledno je da se na ovaj način mogu odrediti, kako odnos faza Φ , tako i vrednosti γ_i^s , čime se otvara put za objašnjenje retencije u nepokretnoj fazi hromatografskih sistema sa hemijski vezanim obrnutim fazama.

Iz tablice 15. vidi se da su polarni rastvorci rastvorljiviji od nepolarnih rastvoraka u nepokretnoj fazi, pa se rastvorljivost povećava sa polarnošću rastvorka. Na primer, alkani pokazuju nižu rastvorljivost u nepokretnoj fazi od kiseline i alkilbenzena, dok rastvorljivost svake grupe rastvoraka opada sa produženjem alkil lanca u rastvorku. Na primer, monokarbonske kiseline pokazuju bolju rastvorljivost i u pokretnoj i u nepokretnoj fazi, nego n-alkani. Teško je poverovati da je solvatacioni sloj, koji se stvara na površini he-

mijski vezanog silikagela, tokom hromatografskog procesa, odgovoran za takvo ponašanje rastvoraka u nepokretnoj fazi. Verovatnije je da slobodne silanolne grupe na površini hemijski vezanog silikagela, a ne samo alkil lanci, igraju aktivnu ulogu u procesu retencije⁷¹.

Direktno poređenje podataka iz tablice 14., prosečnih eksperimentalnih vrednosti k_i i izračunatih vrednosti k_i na osnovu podataka γ_i^s iz tablice 15. (vrednosti označene sa Pred_1 u tablici 14.) ili podataka pri $\gamma_i^s = 0$ (oznaka Pred_2 u tablici 14.) i $\ln \Phi = -2.80$, pokazuje da se adsorpcija ili prinudna absorpcija rastvorka u nepokretnoj fazi, ne mogu "a priori" zanemariti. Shodno tome, UNIFAC metoda može se primeniti za približnu procenu apsolutnih retencionih pokazatelja nekih jedinjenja u hromatografskim sistemima sa hemijski vezanim obrnutim fazama.

Grupa II. Za rastvorke grupe II u tablici 15., tj. rastvorke koji sadrže alifatične ili aromatične hidroksilne i aromatične amino grupe, računate vrednosti γ_i^m daju koeficijente nagiba jednačine (124), koji se značajno razlikuju od onih, dobijenih na osnovu eksperimentalno određenih vrednosti k_i . Prema tome, izračunate vrednosti γ_i^s ovih rastvoraka, date u tablici 15., su nepouzidane. Razlog ovome treba tražiti u neodgovarajućim UNIFAC parametrima interakcija grupa, a_{mn} , između hidroksilnih i amino grupa i vode.

UNIFAC model je uopšten model, koji ne izdvaja nikakav opseg koncentracija pri selekciji osnovnih podataka za model,

što uslovljava veća odstupanja između eksperimentalno određivanih i računatih koeficijenata aktiviteta date komponente u sistemima sa beskonačnim razblaženjem te komponente⁵³.

Nesavršenost UNIFAC parametara interakcije između nekih funkcionalnih grupa i vode umanjuje pouzdanost izračunavanja koeficijenata aktiviteta u pokretnoj fazi za neke klase jedinjenja pomoću UNIFAC metode.

Kako je voda nezamenljiva komponenta pokretne faze u tečnoj hromatografiji na obrnutim fazama, rastvorljivost rastvoraka u vodi je značajan pokazatelj doprinosa retenciji, odnosno relativnoj retenciji, pa uvažavanje fenomena rastvorljivosti u vodi je od velikog značaja za razumevanje procesa hromatografije na obrnutim fazama. Stoga je proverena primenljivost UNIFAC parametara interakcije funkcionalnih grupa rastvoraka i vode i rezultati prikazani u **tablici 16.**, zajedno sa eksperimentalno određenim rastvorljivostima u vodi^{66,67}. Kako se i očekivalo, dobro se predviđaju rastvorljivosti u vodi ugljovodonika i njihovih hlornih derivata, a takode se dobro slažu izračunati i eksperimentalno dobijeni podaci za rastvorke koji sadrže keto-, karboksilne, etarske i estarske grupe. Međutim, vrednosti za alifatična i aromatična jedinjenja, koja sadrže hidroksilne i amino grupe, su precenjene, što potvrđuje mišljenje da su UNIFAC parametri interakcija ovih grupa i vode nezadovoljavajući.

Postoji mogućnost da se UNIFAC model dopuni time, što bi se putem tačne hromatografije proširila baza podataka za iz-

računavanje koeficijenta aktiviteta u beskonačno razblaženim rastvorima. Na primer, na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka rastvorljivosti jedinjenja u vodi i koeficijenta nagiba i odsečaka jednačine (125), moguće je izračunati sasvim pouzdane koeficijente aktiviteta u pokretnoj i nepokretnoj fazi, na osnovu sledećih jednačina, izvedenih iz jednačina (123) i (124) :

$$\ln \gamma_i^S = \ln \gamma_{i,\text{exp}}^W - \ln k_i^W + \ln \Phi \quad (126)$$

$$\ln \gamma_i^m = m_i \Phi + \ln \gamma_{i,\text{exp}}^W \quad (127)$$

Izračunate vrednosti γ_i^S za neke rastvorke, pomoću jednačine (126), date su u **tablici 15.** (podaci u zagradama). Na osnovu ovih podataka i vrednosti $\ln \gamma_i^m$, dobijenih iz jednačine (127), preračunati su kapacitetni faktori ovih rastvoraka i rezultati prikazani u **tablici 14.** (podaci označeni sa **Pred₃**). Dobijena su na ovaj način veoma dobra slaganja sa eksperimentalnim podacima.

Selektivnost u tečnoj hromatografiji na normalnim fazama

Jednačina (87) pruža mogućnost za ispitivanje selektivnosti u nepokretnoj fazi, ako se odredi ili izračuna selektivnost u pokretnoj fazi. U **tablicama 1-3.**, su prikazani podaci za koeficijente aktiviteta u pokretnoj fazi za neke monofunkcionalne benzenove derivate (benzilacetat, acetofenon, benzilalkohol i 1-feniletanol, pri različitom sastavu pokretne faze, izračunati na osnovu UNIFAC metode. Takođe su, u **tablicama 4-6.**, dati kapacitetni faktori, eksperimentalno određeni pomoću tečne hromatografije (HPLC) na silikagelu, sa sistemima rastvarača sastavljenim od heptana i etilacetata, tetrahidrofurana odnosno 2-propanola u različitim koncentracijama. Na osnovu ovih podataka moguće je uporediti faktor selektivnosti α za neki par rastvoraka sa faktorom selektivnosti u pokretnoj fazi α_m , da bi se ispitala selektivnost razdvajanja u nepokretnoj fazi. Faktori selektivnosti, izračunati na osnovu jednačine (87) za različite sastave pokretne faze, prikazani su u **tablicama 17-19.** Selektivnost u nepokretnoj fazi računata je prema odnosu $\alpha_s = \alpha/\alpha_m$.

Kada su ostali uslovi definisani, na selektivnost u tečno-čvrstoj hromatografiji se može uticati ili menjanjem koncentracije komponenata eluenta ili njihovom zamenom nekim drugim komponentama. U oba slučaja se menjaju faktori selektivnosti α i α_m . Kako se vidi iz **tablica 17-19.**, faktori selektivnosti α i α_m za sve ispitivane elucione sisteme opadaju s povećanjem koncentracije polarne komponente u elu-

entu. Takođe, zamena etilacetata ili tetrahidrofurana, polar-nijim rastvaračem 2-propanolom, izaziva smanjenje oba ova faktora selektivnosti. Do ovakvih zaključaka o ponašanju selektivnosti došlo je više autora ^{1,42,83}.

Za parove rastvoraka koji sadrže iste funkcionalne grupe ili pak različite funkcionalne grupe slične polarnosti, na primer benzilalkohol/1-feniletanol (BAL/1-PE) i acetofenon/benzilacetat (AF/BAC), α i α_m se ne menjaju ili se neznatno menjaju sa promenom φ , tako da se mogu smatrati konstantnim, pa su shodno tome i vrednosti α_s konstantne. Međutim, vrednost α_s je konstantna i za druge parove rastvoraka, sa promenom φ . Prema jednačini (87), α_m bi trebala da bude linearna u odnosu na α , sa koeficijentom nagiba α_s . Na slici 12., se to i vidi, jer su dobijene linearne zavisnosti α_m i α . U tablicama 20-22., dati su koeficijenti nagiba, kao i prosečne vrednosti α_s iz tablica 17-19., za svaki par rastvoraka i eluente koji su korišćeni.

Ispitivane su dve klase polarnih rastvarača; etilacetat i tetrahidrofuran iz klase P i 2-propanol iz klase AB ⁹. Uticaj polarne komponente na α_m , a time i na α je vidljiv iz tabela 17-19. Naime, za eluente koji sadrže etilacetat ili tetrahidrofuran i parove rastvoraka alkohol/estar ili keton, α_m na $\varphi = 0.01$ je veći, za oko 1.5 puta, nego pri $\varphi = 0.14$. Za eluent koji sadrži 2-propanol i isti ovaj par rastvoraka, faktor povećanja je oko 3.5 puta. Promena selektivnosti u pokretnoj fazi je izraženija sa rastvaračima klase AB nego

sa rastvaračima klase P. S druge strane, izgleda da priroda polarne komponente ne utiče na selektivnost u nepokretnoj fazi. Vrednosti α_s , odgovarajućih parova rastvoraka u eluentima koji sadrže komponente klase P i AB, su vrlo male, tablice 20-22. Prema tome, koncentracija polarne komponente ili promena polarne komponente ili klase polarnosti će uticati samo na selektivnost u pokretnoj fazi, pa se može zaključiti da je promena selektivnosti u tečno-čvrstom hromatografskom sistemu rezultat isključivo promena selektivnosti u pokretnoj fazi.

Ako se posmatra zavisnost između α_m i sastava pokretne faze, jednačina (91), može se videti da vrednosti α sasvim dobro zadovoljavaju tu jednačinu, dok zavisnost $\log \alpha$ nije linearno zavisna od $\log \varphi$. Ranije je već rečeno (strane 61 i 62) da jednačina (120) najbolje definiše zavisnost koeficijenta aktiviteta rastvorka od sastava pokretne faze :

$$\ln \gamma_i^m = m\varphi^2 + p\varphi + q \quad (120)$$

gde su m , p i q - konstante.

Primenom jednačine (120) za izražavanje selektivnosti u pokretnoj fazi dobija se relacija :

$$\begin{aligned} \ln \alpha_m &= \ln \frac{\gamma_2^m}{\gamma_1^m} = (m_2 - m_1)\varphi^2 + (p_2 - p_1)\varphi + q_2 - q_1 = \\ &= M\varphi^2 + P\varphi + Q \end{aligned} \quad (128)$$

Vrednosti α_m date u **tablicama 17-19.** veoma dobro zadovoljavaju jednačinu (128), **slika 13.** Aproksimacijom jednačine (128) dobija se jednostavniji oblik :

$$\ln \alpha_m = P\varphi + Q \quad (129)$$

Kombinovanjem jednačina (128) i (87), faktor selektivnosti u tečno-čvrstoj hromatografiji se može izraziti kao :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_m - \ln \alpha_s = M\varphi^2 + P\varphi + Q - \ln \alpha_s = M\varphi^2 + P\varphi + Q' \quad (130)$$

i u jednostavnijem obliku :

$$\ln \alpha = P\varphi + Q' \quad (131)$$

Koeficijenti jednačina (128) do (131) su prikazani u **tablicama 23-25.**, a grafici koji predstavljaju jednačinu (130) su prikazani na **slici 14.** Jednačina (130), izvedena na osnovu teorije parametara rastvorljivosti ¹⁸, dobro opisuje zavisnost između α i φ . Istovremeno je tačnost jednačine (131) približno istog reda veličine, kao i tačnost jednačine (91), izvedene iz kompeticione teorije ^{1,2,8,12,61}.

Jednačine (128) i (130) predviđaju iste koeficijente u obema relacijama. Samo nekoliko vrednosti iz **tabela 23-25.** može se smatrati sličnim, međutim, predviđanje α na osnovu koeficijenata M i P iz jednačine (128) nije loše za polarne rastvarače, klase P (videti **sliku 14.**, isprekidane linije).

S druge strane, predviđene vrednosti α za eluente, koji sadrže 2-propanol odstupaju značajno od eksperimentalnih po-

dataka, naročito za više vrednosti φ , što je posledica značajnog rasipanja α_s vrednosti oko srednje vrednosti (12 - 25%) u poređenju sa rasipanjem dobijenim za sisteme koji sadrže rastvarače klase P (2.6 - 7.6%). Prema tome **razlike** $Q - Q'$ i jednačina (128) i (130) i jednačina (129) i (131), koje su takode prikazane u **tablicama 20-22**, tačnije predviđaju srednje α_s vrednosti nego koeficijent nagiba jednačine (87).

Prema tome na osnovu podataka iz **tablica 20-22.**, se može zaključiti da selektivnost u nepokretnoj fazi u tečno-čvrstom hromatografskom sistemu zavisi pretežno od prirode uporedivanih rastvoraka. Na primer, ispitivani alkoholi poseduju iste funkcionalne grupe u različitim položajima, usled čega je razlika u polarnosti između njih mala, pa je α_s približno jednak jedinici. Kod para acetofenon/benzilacetat, razlika polarnosti nije velika, pa je α_s približno jednak 0.8. Za druge ispitivane parove rastvoraka se razlika polarnosti povećava, usled čega se vrednost faktora selektivnosti u nepokretnoj fazi smanjuje: za par benzilalkohol/benzilacetat je 0.3, a za par benzilalkohol/acetofenon oko 0.4. Može se zaključiti da vrednost α_s , za par manje polaran rastvorak/više polaran rastvorak, se kreće između 0 i 1, tj. kako se razlika polarnosti između dva rastvorka povećava, α_s se približava nuli. Ovakva pretpostavka je proverena i pomoću podataka drugih autora⁸⁴ (adsorbens: silikagel, pokretna faza: 2,2,4-trimetilpentan-1-butanol). Upoređujući eksperimentalne

vrednosti α i izračunate vrednosti α_m za parove rastvoraka fenol/benzilalkohol, benzilalkohol/acetofenon, acetofenon/antracen, fenol/acetofenon, benzilalkohol/antracen i fenol/antracen su dobijene srednje vrednosti α_s : 0.63 , 0.38 , 0.35 , 0.21 , 0.15 i 0.08. Ovi podaci potvrđuju pretpostavku da se α_s smanjuje kako razlika polarnosti između rastvoraka raste. Dakle, vrednost α_s za par benzilalkohol/acetofenon se nalazi između graničnih vrednosti za ovaj par, **tablice 20 do 22.**, koje potvrđuju zaključak da sastav pokretne faze ne utiče na selektivnost u nepokretnoj fazi.

Prema tome, jedanput određena vrednost α_s za neki par rastvoraka se može upotrebiti za približno predviđanje faktora selektivnosti, α , u drugim elucionim sistemima, kombinujući ih sa "a priori" izračunatim vrednostima α_m . Predviđena selektivnost će biti tačnija pri nižim koncentracijama polarne komponente u eluentu, odnosno kada su njihove vrednosti najveće.

Z A K L J U Č A K

- Primenom Zakona o dejstvu masa i jednačine (102), utvrđeno je da se retencija rastvorka u nepokretnoj fazi u tečnoj hromatografiji na normalnim fazama, izražena preko koeficijenata aktiviteta u nepokretnoj fazi, veoma dobro slaže sa Langmuir-ovom adsorpcionom izotermom. Interpretacija takve funkcije opisuje mogući retencioni mehanizam u nepokretnoj fazi, kada se u elucionom sistemu koriste rastvarači visoke polarnosti.

- Potvrđeno je još jednom da se kompeticioni model i interakcioni model u tečnoj hromatografiji na normalnim fazama zasnivaju na istom mehanizmu retencije, tj. da su ekvivalentni.

- Na osnovu upoređenja računatih retencionih podataka UNIFAC metodom i eksperimentalnih retencionih podataka, dobijenih tečnom hromatografijom na obrnutim fazama, može se zaključiti da se UNIFAC metoda može koristiti za izračunavanje koeficijenata aktiviteta u pokretnoj fazi onih rastvoraka, za koje postoje tačni UNIFAC parametri interakcija grupa. Shodno tome, ova metoda se može koristiti i za izračunavanje promena u retenciji rastvorka koje su posledica promene sastava pokretne faze.

- Parametri UNIFAC modela su nedovoljni za tačno predviđanje apsolutnih vrednosti koeficijenata aktiviteta pri

beskonačnom razblaženju rastvoraka, ali se pravac i oblik promena računatih koeficijenata aktiviteta sa promenom sastav eluenta mogu dobro predvideti, što daje mogućnost da se koeficijenti aktiviteta u pokretnoj fazi, izračunati na osnovu UNIFAC modela, korisno upotrebe u opštoj diskusiji o retenciji rastvorka u nepokretnoj fazi.

- Ako se prihvati, između ostalog, da retencija rastvorka u pokretnoj fazi u tečnoj hromatografiji na normalnim fazama može da se objasni pomoću eksperimentalno određenih ili računatih koeficijenata aktiviteta u rastvoru, onda jednačina (102), koja odgovara interakcionom modelu, nije najbolji oblik za takav opis. Međutim, pomenuta jednačina je korektna za opisivanje retencije rastvorka u nepokretnoj fazi.

- Upoređivanjem računatih koeficijenata aktiviteta u pokretnoj fazi i eksperimentalno određenih kapacitetnih faktora rastvoraka neke homologe seije u hromatografiji na obrnutim fazama, moguće je odrediti odnos faza Φ hromatografskog sistema i koeficijente aktiviteta u nepokretnoj fazi γ_i^s .

- UNIFAC parametri interakcija za razblažene rastvove bi se mogli korigovati pomoću podataka tečne hromatografije na obrnutim fazama i eksperimentalno određenih rastvorljivosti rastvoraka u vodi.

- Promene u sastavu eluenta utiču samo na selektivnost u pokretnoj fazi.

- Selektivnost u nepokretnoj fazi je određena samo molekularnom strukturom određenog rastvorka.

1. S.P. Srinivasan and J.L. Kicek, *J. Chromatogr.*, **112**, 225 (1965).
2. L.H. Snyder and J.L. Kicek, "Introduction to Modern Liquid Chromatography", Wiley-Interscience, New York, 1974.
3. L.H. Snyder and P.L. Snyder, *J. Chromatogr.*, **7**, 105 (1969).
4. L.H. Snyder, *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 492 (1970).
5. L.H. Snyder, *J. Chromatogr.*, **61**, 15 (1971).
6. E. Szejtli and J. Gál, *J. Chromatogr.*, **4**, 101 (1971).
7. W.C. Pittman and J.L. Kicek, "The Hydrogen Bond", Prentice-Hall, New York, 1960.
8. E. Szejtli and J. Gál, *J. Chromatogr.*, **8**, 109 (1971).
9. R.P.M. Scott and P. Marini, *Anal. Chem.*, **35**, 159 (1963).
10. E. Szejtli, *J. Chromatogr.*, **131**, 23 (1967).
11. E. Szejtli and J. Gál, *J. Chromatogr.*, **5**, 331 (1971).
12. G.H. Stiles, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 223 (1973).
13. D.J. Worsfold, *Nature (London)*, **159**, 797 (1947).
14. D.J. Worsfold and J.J.P. Morison, *Nature (London)*, **16**, 521 (1950).
15. J.H. Duerksen and P.L. Snyder, "The Reliability of Ion-Exchange", Dow, New York, 1975.
16. J.H. Duerksen, J.H. Duerksen and P.L. Snyder, "Ion-Exchange and Related Solutions", Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
17. J.H. Duerksen, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 26 (1959).
18. G. Szejtli, *Chem. Rev.*, **8**, 221 (1971).
19. J.H. Duerksen and P.L. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **11**, 277 (1943).
20. R.A. Keller, S.L. Green, J.F. Snyder and "Gas Chromatography 1974", H. Stock (ed.), Institute of Chemistry, London 1974.

L I T E R A T U R A

1. L.R. Snyder, "Principles of Adsorption Chromatography", Marcel Dekker, New York, 1968.
2. E. Soczewinski, *Anal.Chem.*, 41, 179 (1969).
3. R.P.W. Scott and P. Kučera, *J.Chromatogr.*, 112, 425 (1975).
4. L.R. Snyder and J.J.Kirkland, "Introduction to Modern Liquid Chromatography, Wiley-Interscience, New York, 1974.
5. L.R. Snyder and D.L. Saunders, *J.Chromatogr.Sci.*, 7, 195 (1969).
6. L.R. Snyder, *J.Chromatogr.Sci.*, 8, 692 (1970).
7. L.R. Snyder, *J.Chromatogr.*, 63, 15 (1971).
8. E. Soczewinski and W. Golkiewicz, *Chromatographia*, 4, 501 (1971).
9. G.C. Pimentel and A.L. McClellan, "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco, 1960.
10. E. Soczewinski and W. Golkiewicz, *Chromatographia*, 6, 269 (1973).
11. R.P.W. Scott and P. Kučera, *Anal.Chem.*, 45, 749 (1973).
12. E. Soczewinski, *J.Chromatogr.*, 130, 23 (1977).
13. E. Soczewinski and W. Golkiewicz, *Chromatographia*, 5, 431 (1972).
14. E.H. Slaats, J.C. Kraak, W.J.T. Brugman and H. Poppe, *J.Chromatogr.*, 149, 225 (1978).
15. R.J. Boscott, *Nature (London)*, 159, 342 (1947).
16. G.A. Howard and A.J.P. Martin, *Biochem.J.*, 46,532 (1950).
17. J.H. Hildebrand and R.L. Scott, "The Solubility of Non-Electrolytes", Dover, New York, 1964.
18. J.H. Hildebrand, J.M. Prausnitz, R.L. Scott, "Regular and Related Solutions, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
19. J.H. Hildebrand, *J.Am.Chem.Soc.*, 51, 66 (1929).
20. G. Scatchard, *Chem.Rev.*, 8, 321 (1931).
21. J.H. Hildebrand and S.E. Wood, *J.Chem.Phys.*, 1, 817 (1933).
22. R.A. Keller, B.L. Karger, L.R. Snyder in: "Gas Chromatography 1970", R. Stock (Ed.), Institute of Petroleum, London 1971.

23. B.L. Karger, C. Eon, L.R. Snyder, *J.Chromatogr.*, 125, 71 (1976).
24. B.L. Karger, L.R. Snyder, C. Eon, *Anal.Chem*, 50, 2126 (1978).
25. R. Tijssen, H.A.H. Billiet, P.J. Schoenmakers, *J.Chromatogr.*, 122, 185 (1976).
26. B.L. Karger, L.R. Snyder and Cs. Horváth, "An Introduction to Separation Science", Wiley, New York, 1973.
27. D.L. Meen, F. Morris, J.H. Purnell and O.R. Srivastava, *J.Chem. Soc.Faraday Trans.I*, 69, 2080 (1973).
28. H.G. Harris and J.M. Prausnitz, *J.Chromatogr.Sci.*, 7, 685 (1969).
29. D. Martire in: "Gas Chromatography 1966", A.B. Littlewood (Ed.), Institute of Petroleum, London, 1967.
30. P. Alessi, J. Kikić and G. Torriano, *J.Chromatogr.*, 105, 257 (1975).
31. P. Alessi, J. Kikić and G. Torriano, *J.Chromatogr.*, 106, 17 (1975).
32. P.J. Schoenmakers, H.A.H. Billiet, R. Tijssen and L. de Galan, *J.Chromatogr.*, 149, 519 (1978).
33. A.F.M. Barton, *Chem.Rev.*, 75, 731 (1975).
34. E.B. Bagley, T.P. Nelson, J.M. Scigliano, *J.Phys.Chem.*, 77, 2794 (1973).
35. P.J. Schoenmakers, H.A.H. Billiet and L. de Galan, *J.Chromatogr.*, 218, 261 (1981).
36. P. Jandera and J. Churaček, *J.Chromatogr.*, 91, 207 (1974).
37. P. Jandera and J. Churaček, *J.Chromatogr.*, 91, 223 (1974).
38. P. Jandera and J. Churaček, *J.Chromatogr.*, 93, 17 (1974).
39. P. Jandera, M. Janderová and J. Churaček, *J.Chromatogr.*, 148, 79 (1978).
40. J. Carles and G. Abrayanel, *J.Chromatogr.*, 56, 231 (1971).
41. J.A. Schmit, R.A. Henry, R.C. Williams and J.F. Dieckman, *J.Chromatogr.Sci.*, 9, 645 (1971).
42. J.A. Perry, *J.Chromatogr.*, 165, 117 (1979).
43. I. Langmuir, "The Distribution and Orientation of Molecules", Third Colloid Symposium Monograph, The Chemical Catalog Company, Inc., New York, 1925.

44. O. Redlich, E.L. Derr and G. Pierotti, *J.Am.Chem.Soc.*, 81, 2283 (1959).
45. E.L. Derr and M. Papadopoulos, *J.Am.Chem.Soc.*, 81, 2285 (1959).
46. G.M. Wilson and C.H. Deal, *Ind.Eng.Chem.Fundamentals*, 1, 20 (1962).
47. E.L. Derr and C.H. Deal, "Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters", *I. Chem.E.Symp.Ser.No.32 (Instn.Chem.Engrs.,London)*, 3, 40 (1969).
48. M. Ronc and G.A. Ratcliff, *Can.J.Chem.Eng.*, 49, 875 (1971).
49. A.A. Fredenslund, R.L. Jones and J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21, 1086 (1975).
50. D.S. Abrams and J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21, 116 (1975).
51. A.A. Fredenslund, J. Gmehling and P. Rasmussen, "Vapour-Liquid Equilibria Using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam, 1977.
52. A.A. Fredenslund, J. Gmehling, M.L. Michelsen, P. Rasmussen and J.M. Prausnitz, *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*, 16, 450 (1977).
53. J. Gmehling, P. Rasmussen and A.A. Fredenslund, *Chem.Eng.Tech.*, 52, 724 (1980).
54. T. Magnussen, P. Rasmussen and A.A. Fredenslund, *Ind.Eng.Chem. Process Des.Dev.*, 20, 331 (1981).
55. J. Gmehling, P. Rasmussen and A.A. Fredenslund, *Ind.Eng.Chem. Process Des.Dev.*, 21, 118 (1982).
56. E.H. Slaats, *Thesis, Amsterdam*, 1980.
57. A. Rizzi, *J.Chromatogr.*, 343, 1 (1985).
58. S. Fudano, S. Terai, K. Konishi, *J.Chromatogr.*, 128, 199 (1976).
59. R.P.W. Scott and P. Kučera, *J.Chromatogr.*, 149, 93 (1978).
60. M. Jaroniec, D.E. Martire, *J.Chromatogr.*, 351, 1 (1986).
61. L.R. Snyder, H. Poppe, *J.Chromatogr.*, 184, 363 (1980).
62. R.P.W. Scott and P. Kučera, *J.Chromatogr.*, 171, 37 (1979).
63. R.P.W. Scott, *J.Chromatogr.*, 122, 35 (1976).
64. N. Tanaka and E.R. Thornton, *J.Am.Chem.Soc.*, 99, 7300 (1977).
65. W.R. Melander, C.A. Mannan and Cs. Horvath, *Chromatographia*, 15, 611 (1982).

66. J.D. Wang, J.Z. Li, M.S. Bao and P.C. Lu, *Chromatographia*, 17, 244 (1983).
67. T.L. Hafkenscheid and E. Tomlinson, *J.Chromatogr.*, 218, 409 (1981).
68. T.L. Hafkenscheid and E. Tomlinson, *J.Chromatogr.*, 264, 47 (1983).
69. L.R. Snyder, J.W. Dolan and J.R. Gant, *J.Chromatogr.*, 165, 3 (1979).
70. J.W. Dolan, J.R. Gant and L.R. Snyder, *J.Chromatogr.*, 165, 31 (1979).
71. R. Shaw, M. Rivetna and W.H. Elliot, *J.Chromatogr.*, 202, 347 (1980).
72. A. Nahum, Cs. Horvath, *J.Chromatogr.*, 203, 53 (1981).
73. K.E. Bij, Cs. Horvath, W.R. Melander and A. Nahum, *J.Chromatogr.*, 203, 65 (1981).
74. W.E. Hammers, G.J. Meurs and C.L. de Ligny, *J.Chromatogr.*, 241, 1 (1982).
75. B. Pekić, S.M. Petrović and B. Slavica, *J.Chromatogr.*, 268, 237 (1983)
76. R.P.W. Scott and P. Kučera, *J.Chromatogr.*, 142, 213 (1977).
77. R.P.W. Scott and P. Kučera, *J.Chromatogr.*, 175, 51 (1979).
78. R.M. McCormick and B.L. Karger, *Anal.Chem.*, 52, 2249 (1980).
79. D.C. Locke, *J.Chromatogr.Sci.*, 12, 425 (1975).
80. H. Colin, A.M. Krstulović, M.-F. Gonnord, G. Guiochon, Z. Yun and P. Jandera, *Chromatographia*, 17, 9 (1983).
81. P. Jandera, *J.Chromatogr.*, 314, 13 (1984).
82. S.M. Petrović, E. Traljić and J. Novák, *Separ.Sci.Technol.*, 17, 1165 (1982).
83. E. Soczewinski, W. Golkiewicz, W. Markowski, *Chromatographia*, 8, 13 (1975).
84. J.E. Paanakker, J.C. Kraak, H. Poppe, *J.Chromatogr.*, 149, 111 (1978).

Tablica 1. Računati koeficijenti aktiviteta različitih rastvoraka u pokretnoj fazi, γ_i^m , u eluentu : heptan - etilacetat, za različite koncentracije etilacetata, $\varphi\%$.

Rastvorak	Koncentracija etilacetata ($\varphi\%$)												
	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0		
Benzilacetat	7.808	7.736	7.665	7.492	7.161	6.560	6.029	5.558	5.139	4.766	4.432		
Acetofenon	12.355	12.226	12.099	11.789	11.201	10.140	9.215	8.404	7.692	7.063	6.506		
Benzilalkohol			30.453	27.696	23.218	19.764	17.040	14.854	13.073	11.602			
1-Feniletanol			23.928	22.779	20.724	17.388	14.817	12.792	11.167	9.845	8.754		

Tablica 2. Računati koeficijenti aktiviteta različitih rastvoraka u pokretnoj fazi, γ_i^m , u eluentu : heptan - tetrahidrofuran, za različite koncentracije tetrahidrofurana, $\varphi\%$.

Rastvorak	Koncentracija tetrahidrofurana ($\varphi\%$)												
	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0		
Benzilacetat	7.810	7.743	7.676	7.513	7.202	6.634	6.130	5.681	5.280	4.921	4.599		
Acetofenon	12.368	12.265	12.162	11.911	11.432	10.555	9.773	9.075	8.449	7.887	7.380		
Benzilalkohol			31.063	28.766	24.897	21.779	19.228	17.113	15.339	13.837			
1-Feniletanol			24.162	23.217	21.490	18.583	16.243	14.331	12.748	11.422	10.300		

Tablica 3. Računati koeficijenti aktiviteta različitih rastvoraka u pokretnoj fazi, γ_i^m , u eluentu : heptan - 2-propanol, za različite koncentracije 2-propanola, $\varphi\%$.

Rastvorak	Koncentracija 2-propanola ($\varphi\%$)													
	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0			
Benzilacetat	7.738	7.539	7.355	6.956	6.349	5.589	5.148	4.874	4.696	4.581	4.507			
Acetofenon	12.221	11.846	11.502	10.751	9.599	8.125	7.228	6.628	6.200	5.883	5.639			
Benzilalkohol	32.465	30.278	28.324	24.259	18.559	12.245	8.968	7.025	5.764	4.891	4.257			
1-Feniletanol	24.281	22.653	21.198	18.171	13.928	9.229	6.791	5.346	4.409	3.760	3.290			

Tablica 4. Eksperimentalno određeni kapacitetni faktori, k_i , različitih rastvoraka u eluentu: heptan-
etilacetat, za različite koncentracije etilacetata, $\varphi\%$.

Rastvorak	Koncentracija etilacetata ($\varphi\%$)										
	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0
Benzilacetat	37.00	13.94	9.35	6.00	4.08	2.22	1.62	1.31	1.10	0.95	0.84
Acetofenon	78.69	29.32	19.68	12.10	7.69	4.24	3.10	2.39	2.08	1.72	1.52
Benzilalkohol				87.00	54.43	26.20	18.97	13.40	10.96	9.30	7.86
1-Feniletanol			94.15	58.86	36.88	18.98	13.27	9.13	7.47	6.33	5.35

Tablica 5. Eksperimentalno određeni kapacitetni faktori, k_i , različitih rastvoraka u eluentu: heptan-
tetrahidrofuran, za različite koncentracije tetrahidrofurana, $\varphi\%$.

Rastvorak	Koncentracija tetrahidrofurana ($\varphi\%$)										
	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0
Benzilacetat	32.32	12.65	8.44	5.17	3.55	2.02	1.48	1.18	0.99	0.85	0.74
Acetofenon	71.75	24.38	17.03	10.26	6.79	3.88	2.82	2.25	1.88	1.63	1.43
Benzilalkohol				72.41	42.93	23.01	16.98	12.85	10.60	8.90	7.73
1-Feniletanol			86.60	47.00	26.66	16.67	11.89	9.00	7.12	6.09	5.20

Tablica 6. Eksperimentalno određeni kapacitetni faktori, k_i , različitih rastvoraka u eluentu: heptan-2-propanol, za različite koncentracije 2-propanola, $\varphi\%$.

Rastvorak	Koncentracija 2-propanola ($\varphi\%$)										
	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0
Benzilacetat	4.18	1.88	1.28	1.00	0.66	0.44	0.38	0.33	0.28	0.24	0.22
Acetofenon	8.01	3.67	2.64	1.79	1.11	0.68	0.50	0.43	0.35	0.30	0.29
Benzilalkohol	56.60	24.38	15.90	9.97	5.50	3.11	2.13	1.72	1.38	1.10	0.95
1-Feniletanol	46.88	20.14	13.17	7.94	4.37	2.59	1.79	1.38	1.12	1.00	0.86

Tablica 7. Vrednosti $\gamma_{i\Phi}^S = \gamma_i^S / \Phi$, izračunate za različite koncentracije etilacetata, $\varphi\%$, u eluentu: heptan - etilacetat.

Rastvorak	Koncentracija etilacetata ($\varphi\%$)										
	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0
Benzilacetat	0.211	0.555	0.820	1.250	1.755	2.955	3.722	4.243	4.672	5.017	5.276
Acetofenon	0.157	0.417	0.615	0.974	1.457	2.392	2.973	3.516	3.698	4.106	4.280
Benzilalkohol			0.350	0.509	0.886	1.042	1.272	1.355	1.406	1.476	
1-Feniletanol			0.254	0.387	0.562	0.916	1.117	1.401	1.495	1.557	1.636

Tablica 8. Vrednosti $\gamma_{i\Phi}^S = \gamma_i^S / \Phi$, izračunate za različite koncentracije tetrahidrofurana, $\varphi\%$, u eluentu: heptan - tetrahidrofur.

Rastvorak	Koncentracija tetrahidrofurana ($\varphi\%$)										
	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0
Benzilacetat	0.242	0.612	0.909	1.452	2.030	3.278	4.140	4.825	5.382	5.811	6.200
Acetofenon	0.172	0.503	0.714	1.161	1.683	2.720	3.462	4.040	4.499	4.851	5.159
Benzilalkohol				0.429	0.670	1.082	1.283	1.496	1.614	1.723	1.790
1-Feniletanol			0.279	0.494	0.806	1.115	1.366	1.592	1.790	1.876	1.981

Tablica 9. Vrednosti $\gamma_{i\phi}^S = \gamma_i^S / \Phi$, izračunate za različite koncentracije 2-propanola, $\phi\%$, u eluentu: heptan - 2-propanol.

Rastvorak	Koncentracija 2-propanola ($\phi\%$)										
	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0
Benzilacetat	1.850	4.010	5.746	6.956	9.620	12.702	13.547	14.770	16.771	19.029	20.486
Acetofenon	1.526	3.228	4.357	6.006	8.648	11.949	14.456	15.414	17.714	19.610	19.445
Benzilalkohol	0.574	1.242	1.781	2.433	3.374	3.937	4.210	4.084	4.177	4.446	4.481
1-Feniletanol	0.518	1.125	1.610	2.289	3.187	3.563	3.794	3.874	3.937	3.760	3.826

Tablica 10. Konstante jednačina (102), (104) i (107) .

Polarna komponenta	Jednačina (102)				Jednačina (104)				Jednačina (107)			
	A	B	r*	r*	A'	B'	r*	r*	A''	B''	r*	r*
etilacetat	Benzilacetat	0.126	0.70	0.9992	0.0044	0.349	1.0000	1.0000	0.0084	0.130	0.9987	0.9987
	Acetofenon	0.079	0.52	0.9988	0.0060	0.420	1.0000	1.0000	0.0107	0.155	0.9961	0.9961
	Benzilalkohol	0.027	0.41	0.9980	0.0242	0.534	0.9929	0.9929				
	1-Feniletanol	0.037	0.53	0.9983	0.0176	0.595	0.9895	0.9895				
tetrahidro- furan	Benzilacetat	0.126	0.64	0.9994	0.0038	0.323	1.0000	1.0000	0.0080	0.106	0.9996	0.9996
	Acetofenon	0.080	0.39	0.9994	0.0055	0.279	0.9995	0.9995	0.0097	0.125	0.9999	0.9999
	Benzilalkohol	0.028	0.31	0.9988	0.0193	0.443	0.9979	0.9979				
	1-Feniletanol	0.038	0.41	0.9988	0.0158	0.433	0.9993	0.9993				
2-propanol	Benzilacetat	0.139	0.70	0.9648	0.0005	0.086	0.9986	0.9986	0.0017	0.042	0.9252	0.9252
	Acetofenon	0.087	0.71	0.9861	0.0006	0.110	0.9978	0.9978	0.0019	0.038	0.9874	0.9874
	Benzilalkohol	0.026	1.47	0.9995	0.0015	0.230	0.9981	0.9981				
	1-Feniletanol	0.036	1.90	0.9997	0.0017	0.251	0.9984	0.9984				

* r = koeficijent korelacije linearne regresije.

Tablica 11. Računate γ_i^m vrednosti rastvoraka, za različite zapreminske udele, ϕ , metanola, u sistemu: metanol - voda.

T(K)	Rastvorak	ϕ										
		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
295	Benzen	7.824	7.240	6.655	6.068	5.474	4.878	4.277	3.668	3.053	2.437	1.825
	Toluen	9.442	8.718	7.995	7.270	6.538	5.806	5.068	4.323	3.572	2.822	2.081
	Etilbenzen	11.287	10.356	9.445	8.549	7.654	6.767	5.882	4.992	4.102	3.219	2.351
	n-Propilbenzen	12.950	11.842	10.767	9.717	8.673	7.644	6.621	5.596	4.574	3.563	2.574
	n-Butilbenzen	14.604	13.318	12.080	10.875	9.683	8.512	7.350	6.190	5.036	3.897	2.787
	n-Pentilbenzen	16.136	14.718	13.329	11.980	10.648	9.342	8.047	6.756	5.474	4.211	2.982
	n-Heksilbenzene	17.791	16.171	14.620	13.118	11.639	10.191	8.758	7.333	5.920	4.529	3.179
	Benzilalkohol	6.556	5.720	4.903	4.109	3.332	2.590	1.885	1.232	0.665	0.256	0.227
	2-Feniletanol	8.028	7.015	6.034	5.086	4.161	3.277	2.434	1.645	0.946	0.410	0.259
	3-Fenilpropanol	9.520	8.329	7.185	6.082	5.009	3.982	3.001	2.077	1.246	0.582	0.310
	Naftalen	11.889	10.998	10.103	9.201	8.284	7.363	6.428	5.477	4.512	3.541	2.570
	Antracen	15.880	14.683	13.476	12.260	11.021	9.773	8.505	7.212	5.898	4.571	3.241
	Bifenil	13.931	12.854	11.773	10.686	9.583	8.475	7.355	6.217	5.065	3.909	2.760
	Fenol	2.323	1.923	1.547	1.193	0.856	0.539	0.241	-0.040	-0.300	-0.533	-0.733
	o-Krezol	3.695	3.156	2.641	2.149	1.674	1.221	0.786	0.369	-0.027	-0.394	-0.723
	2,4-Dimetilfenol	5.081	4.402	3.748	3.119	2.506	1.916	1.344	0.791	0.259	-0.242	-0.700
	Anilin	4.503	4.187	3.861	3.550	3.243	2.946	2.658	2.380	2.121	1.892	1.708
N-Metilamin	3.680	2.752	1.871	1.037	0.244	-0.499	-1.194	-1.842	-2.433	-2.954	-3.385	
N,N-Dimetilamin	5.190	4.422	3.708	3.040	2.409	1.818	1.262	0.740	0.256	-0.183	-0.563	
Hlorbenzen	9.912	9.050	8.233	7.444	6.665	5.900	5.138	4.375	3.611	2.851	2.102	
o-Dihlorbenzen	12.129	10.987	9.939	8.948	7.985	7.049	6.127	5.209	4.296	3.393	2.506	
p-Hlortoluen	11.518	10.515	9.560	8.633	7.716	6.814	5.916	5.016	4.116	3.222	2.344	
Trihlortoluen	15.626	14.065	12.646	11.315	10.030	8.787	7.568	6.359	5.162	3.981	2.828	
Metilbenzoat	6.105	5.447	4.801	4.170	3.554	2.968	2.421	1.931	1.543	1.346*	1.601*	
Dimetilftalat	4.459	3.727	3.020	2.345	1.707	1.131	0.637	0.267	0.106	0.328*	1.449*	
Dietilftalat	9.259	8.023	6.849	5.732	4.662	3.662	2.742	1.933	1.304*	1.004*	1.462*	
Acetofenon	6.953	6.262	5.580	4.910	4.249	3.609	2.994	2.413	1.892	1.473*	1.253*	

* Podaci, koji nisu korišćeni za linearnu regresiju jednačine (124).

nastavak tablice 11. je na sledećoj strani.

Tablica 11. - nastavak

T(K)	φ										
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
	11.090	10.066	9.113	8.213	7.344	6.510	5.698	4.903	4.126	3.373	2.654
	12.777	11.582	10.470	9.419	8.405	7.430	6.482	5.553	4.645	3.765	2.925
303	14.444	13.078	11.807	10.605	9.445	8.330	7.245	6.182	5.143	4.137	3.176
	16.094	14.558	13.127	11.775	10.469	9.214	7.992	6.795	5.625	4.492	3.411
	17.732	16.025	14.435	12.932	11.480	10.085	8.727	7.395	6.095	4.835	3.633
	19.360	17.482	15.733	14.079	12.482	10.946	9.451	7.986	6.554	5.168	3.845
	11.675	10.625	9.641	8.706	7.796	6.916	6.054	5.202	4.361	3.537	2.738
	2.770	2.303	1.891	1.524	1.189	0.887	0.612	0.363	0.141	-0.047	-0.194
Propanska kiselina	4.261	3.623	3.052	2.534	2.053	1.611	1.200	0.816	0.464	0.149	-0.119
Butanska kiselina	5.774	4.965	4.234	3.565	2.939	2.357	1.809	1.291	0.808	0.366	-0.023
Pentanska kiselina	7.299	6.319	5.430	4.610	3.838	3.115	2.430	1.779	1.165	0.596	0.087
Heksanska kiselina	8.832	7.681	6.633	5.662	4.745	3.882	3.060	2.275	1.530	0.834	0.204
Heptanska kiselina	10.371	9.049	7.841	6.720	5.657	4.653	3.695	2.776	1.900	1.078	0.327
Oktanska kiselina	11.913	10.420	9.054	7.781	6.572	5.429	4.334	3.281	2.274	1.325	0.453
Nonanska kiselina	13.457	11.794	10.268	8.845	7.940	6.206	4.975	3.788	2.650	1.574	0.582
Dodekanska kiselina	16.552	14.547	12.703	10.978	9.332	7.767	6.262	4.807	3.408	2.079	0.844

Tablica 12. Eksperimentalno određene vrednosti kapacitetnih faktora, k_i , u sistemu rastvarača metanol - voda.

Rastvorak	φ									
	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0		
Benzen	17.05	9.23	5.00	2.71	1.47	0.80	0.35	0.23		
Toluen		25.03	11.88	5.64	2.68	1.27	0.60	0.29		
Etilbenzen		80.48	32.62	13.22	5.36	2.17	0.88	0.36		
n-Propilbenzen			76.32	26.79	9.40	3.30	1.16	0.41		
n-Butilbenzen				48.90	15.41	4.85	1.50	0.48		
n-Pentilbenzen					28.22	7.85	2.18	0.61		
n-Heksilbenzen					46.76	11.36	2.76	0.67		
Pentan		31.94	13.46	5.62	2.39	1.03	0.42	0.18		
Heksan			27.52	10.23	3.84	1.41	0.54	0.20		
Heptan			51.68	17.78	5.88	1.85	0.70	0.23		
Oktan				29.67	8.85	2.64	0.79	0.24		
Nonan				54.27	14.27	3.75	0.99	0.26		
Dekan					23.01	5.28	1.21	0.28		

Tablica 13. Koeficijenti nagiba i odsećci jednačina (123), (124) i (125), za rastvorke iz Tablice 12.

Grupa	Rastvorak	Jednačina (123)			Jednačina (124)			Jednačina (125) *		
		Koef. nagiba	Odsećak	r**	Koef. nagiba	Odsećak	r**	Koef. nagiba	Odsećak	r**
I	Benzen	0.98	- 2.92	0.9988	6.00	7.85	0.9999	5.95	4.82	0.9989
	Toluen	0.95	- 2.89	0.9986	7.37	9.47	1.0000	7.07	6.16	0.9986
	Etilbenzen	0.98	- 3.05	0.9995	8.92	11.24	1.0000	8.68	7.92	0.9995
	n-Propilbenzen	0.99	- 3.16	0.9997	10.35	12.86	0.9999	10.01	9.37	0.9997
	n-Butilbenzen	0.94	-3.01	0.9996	11.78	14.47	0.9999	10.78	10.38	0.9996
	n-Pentilbenzen	0.96	- 3.01	1.0000	13.14	15.99	0.9999	12.10	11.95	0.9999
	n-Heksilbenzen	1.00	- 3.31	1.0000	14.56	17.58	0.9999	13.87	13.73	0.9999
	Naftalen	0.98	- 3.90	0.9987	9.36	12.00	0.9999	9.35	8.02	0.9990
	Antracen	0.92	- 4.42	1.0000	12.71	16.07	0.9998	11.97	10.55	0.9992
	Bifenil	0.84	- 2.90	0.9976	11.22	14.05	0.9999	9.64	9.05	0.9978
	Hlorbenzen	1.00	- 3.28	0.9985	7.76	9.82	0.9999	7.65	6.48	0.9985
	o-Dihlorbenzen	0.96	- 3.53	0.9978	9.52	11.90	0.9999	8.65	7.50	0.9976
	p-Hlorotoluen	0.96	- 3.14	0.9919	9.13	11.42	0.9999	8.66	7.75	0.9917
	Trihlorotoluen	0.98	- 4.02	0.9976	12.65	15.27	0.9999	12.60	10.76	0.9978
	Acetofenon	1.10	- 2.70	0.9994	6.31	6.81	0.9992	6.35	4.55	0.9969
	Pentan	1.11	- 4.63	0.9997	8.38	10.83	0.9988	8.68	6.93	0.9999
	Heksan	1.09	- 4.79	0.9999	9.79	12.48	0.9988	9.88	8.24	0.9999
	Heptan	1.06	- 4.82	0.9998	11.19	14.11	0.9988	10.94	9.42	0.9998
	Oktan	1.06	- 5.01	0.9999	12.60	15.71	0.9988	12.10	10.64	0.9999
	Nonan	1.05	- 5.10	0.9998	14.01	17.31	0.9988	13.36	12.01	0.9998
	Dekan	1.07	- 5.35	0.9999	15.42	18.90	0.9989	14.72	13.44	0.9998
	Cikloheksan	1.00	- 4.36	0.9999	8.58	11.20	1.0000	8.60	6.87	0.9999
	Propanska kiselina	0.94	- 2.11		2.94	2.51	0.9987	3.14	0.27	
	Butanska kiselina	0.76	-1.69		4.35	3.96	0.9993	4.80	3.97	
	Pentanska kiselina	1.00	- 2.26	0.9986	5.76	5.43	0.9995	5.75	2.98	0.9994
	Heksanska kiselina	1.04	- 2.44	0.9999	7.16	6.92	0.9996	7.10	4.36	0.9997
	Heptanska kiselina	1.03	- 2.50	0.9999	8.57	8.41	0.9997	8.55	5.80	0.9997
	Oktanska kiselina	1.02	- 2.55	0.9999	9.98	9.90	0.9998	9.28	6.79	0.9998
	Nonanska kiselina	1.01	- 2.59	0.9999	11.39	11.41	0.9998	10.54	8.12	0.9999
	Dekanska kiselina	1.00	- 2.61	0.9999	12.79	12.91	0.9997	11.27	9.06	0.9998
	Dodekanska kiselina	0.96	- 2.58	0.9999	15.61	15.92	0.9999	13.05	11.15	0.9999

Tablica 13. - nastavak.

Grupa	Rastvorak	Jednačina (123)			Jednačina (124)			Jednačina (125) *		
		Koef. nagiba	Odsečak	r **	Koef. nagiba	Odsečak	r **	Koef. nagiba	Odsečak	r **
II	Benzilalkohol	0.78	- 1.60	0.9981	- 6.67	6.20	0.9899	- 5.69	3.34	0.9984
	2-Feniletanol	0.74	- 1.54	0.9990	- 8.10	7.62	0.9922	- 6.36	4.14	0.9997
	3-Fenilpropanol	0.75	- 1.41	0.9992	- 9.53	9.07	0.9936	- 7.64	5.43	0.9995
	Fenol	1.81	- 0.76	0.9979	- 3.07	2.17	0.9957	- 5.39	3.05	0.9986
	o-Krezol	1.48	- 0.78	0.9994	- 4.43	3.54	0.9978	- 6.27	4.25	0.9987
	2,4-Dimetilfenol	1.22	- 0.46	0.9888	- 5.80	4.92	0.9986	- 7.02	5.39	0.9981
	Anilin	1.81	- 5.03	0.9980	- 2.84	4.42	0.9979	- 4.97	2.86	0.9991
	N-Metilanilin	1.03	2.18	0.9979	- 7.11	3.31	0.9949	- 5.98	4.55	0.9964
	N,N-Dimetilanilin	1.56	0.13	0.9975	- 5.75	4.89	0.9954	- 7.13	6.31	0.9973
	Metilbenzoat	1.28	- 1.86	0.9990	- 5.69	5.90	0.9974	- 7.63	5.78	0.9985
	Dimetilftalat	1.70	- 0.77	0.9919	- 5.41	4.02	0.9872	- 6.95	4.88	0.9910
	Dietilftalat	1.09	- 1.53	0.9992	- 10.20	8.88	0.9982	- 9.93	7.46	1.0000

* Srednje eksperimentalne k_i vrednosti iz tablice 14. ili eksperimentalni podaci za k_i iz literature 35, 64, 67 korišćene za izračunavanje koeficijenata linearne regresije

** Kofeicijent korelacije linearne regresije

Tablica 14. Eksperimentalno određene i predviđene vrednosti kapacitetnih faktora, k_i .

- predviđene k_i vrednosti su izračunate pomoću $\ln \gamma_i^S$ vrednosti iz tablice 15. (Pred_1) i $\ln \gamma_i^S = 0$ (Pred_2).

- vrednosti označene sa Pred_3 su izračunate pomoću jednačina (126), (127) i (123) -

- eksperimentalni podaci označeni sa **Exp.** su prosečne vrednosti literaturnih podataka -

Grupa	Rastvorak	Parametar	φ										Referenca				
			0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0					
I	Benzen	Exp.														35, 64, 65, 66**, 67, Tabl.12.	
		S.d.	11.39	6.94	3.34	1.75	1.05	0.60	0.33								
		Pred_1	4.73	2.10	1.42	0.79	0.39	0.42	0.14								
		Pred_2	12.05	6.64	3.64	1.98	1.07	0.58	0.31								
	Toluen	Exp.														35, 64, 65, 67, Tabl.12.	
		S.d.	26.17	15.89	6.59	3.07	1.67	0.87	0.39								
		Pred_1	16.00	4.98	3.03	1.47	0.58	0.30	0.14								
		Pred_2	31.56	15.18	7.26	3.45	1.63	0.77	0.37								
	Etilbenzen	Exp.														35, 65, Tabl.12.	
		S.d.	88.10	36.96	14.42	5.95	2.51	1.22	0.47								
		Pred_1	92.02	37.90	2.43	1.09	0.63	0.26	0.12								
		Pred_2	124.46	51.26	15.64	6.42	2.64	1.09	0.46								
	n-Propilbenzen	Exp.														35, 65, Tabl.12.	
		S.d.		83.44	28.48	9.97	3.70	1.49	0.54								
		Pred_1		83.85	5.46	3.00	1.21	0.40	0.17								
		Pred_2		123.22	30.14	10.82	3.89	1.42	0.53								
	n-Butilbenzen	Exp.														35, 65, Tabl.12.	
		S.d.		52.21	16.30	5.54	2.07	0.67	0.25								
		Pred_1		8.71	5.13	1.88	0.59	0.25	0.12								
		Pred_2		58.85	18.45	5.82	1.86	0.61	0.25								

Tablica 14. - nastavak I.

I	Grupa Rastvorak	Parametar	φ										Referenca				
			0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0					
	n-Pentilbenzen	Exp.															
		Pred ₁	32.34	9.60	2.86	0.86	65,										
		Pred ₂	35.81	9.95	2.82	0.82	Tabl.12.										
	n-Heksilbenzen	Exp.	50.70	14.07	3.98	1.16											
		Pred ₁	55.74	13.90	3.47	0.87	65,										
		Pred ₂	57.51	14.00	3.48	0.90	Tabl.12.										
	Pentan	Exp.	90.29	21.98	5.47	1.42											
		Pred ₁	2.39	0.98	0.40	0.18	64,										
		Pred ₂	2.25	1.04	0.49	0.24	Tabl.12.										
	Heksan	Exp.	7.95	3.65	1.72	0.84											
		Pred ₁	27.52	9.97	3.84	1.35	64,										
		Pred ₂	22.87	8.86	3.50	1.41	Tabl.12.										
	Heptan	Exp.	99.48	38.55	15.23	6.14											
		Pred ₁	51.68	17.75	5.88	1.81	64,										
		Pred ₂	46.53	15.72	5.43	1.92	Tabl.12.										
	Oktan	Exp.	244.69	82.68	28.56	10.10											
		Pred ₁	29.67	8.85	8.85	2.56	64,										
		Pred ₂	26.90	8.13	8.13	2.52	Tabl.12.										
	Nonan	Exp.	174.51	52.72	16.36	5.27											
		Pred ₁	54.27	14.27	3.75	0.99	Tabl.12										
		Pred ₂	49.75	13.13	3.58	1.02	0.31										
	Dekan	Exp.	363.94	96.06	26.18	7.43											
		Pred ₁	23.00	5.28	1.21	0.28	Tabl.12.										
		Pred ₂	20.61	4.92	1.23	0.33											
			173.47	41.43	10.36	2.76											

Tablica 14. - nastavak II.

Grupa	Rastvorak	Parametar	φ										Referenca	
			0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0		
I	Heksanska kiselina	Exp.				4.74		1.10	0.55					64
		Pred ₁				4.47		1.09	0.57					
		Pred ₂				2.74		0.67	0.35					
	Heptanska kiselina	Exp.				11.26		1.93	0.84					64
		Pred ₁				10.54		1.95	0.89					
		Pred ₂				6.79		1.26	0.57					
	Oktanska kiselina	Exp.						3.36	1.30	0.54				64
		Pred ₁						3.27	1.30	0.54				
		Pred ₂						2.38	0.95	0.39				
	Nonanska kiselina	Exp.						5.91	2.05	0.74	0.28			64
		Pred ₁						5.78	2.02	0.74	0.29			
		Pred ₂						4.50	1.57	0.57	0.22			
	Dekanska kiselina	Exp.						10.23	3.17	1.02	0.35			64
		Pred ₁						10.43	3.18	1.02	0.35			
		Pred ₂						8.54	2.61	0.84	0.28			
	Dodekanska kiselina	Exp.							7.55	2.01	0.56			64
		Pred ₁							8.06	1.99	0.53			
		Pred ₂							7.22	1.78	0.47			
	Naftalen	Exp.					29.23	10.95	4.11	1.80	0.83	0.35	35, 66**	
		S.d.						3.02	1.00	0.58	0.35	0.15	67	
		Pred ₁					32.88	12.91	4.99	1.90	0.72	0.27		
		Pred ₂				93.04	36.53	14.11	5.38	2.04	0.77			

Tablica 14. - nastavak III.

Grupa	Rastvorak	Parametar	φ										Referenca
			0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	
I	Hlorbenzen	Exp.					14.89	6.75	2.87	1.28	0.74	0.31	35, 67
		S.d.					5.10	2.15	0.93	0.39	0.31	0.11	
		Pred ₁					14.30	6.67	3.11	1.45	0.68	0.32	
		Pred ₂					21.54	10.05	4.69	2.18	1.02	0.48	
	Acetofenon	Exp.	32.54	14.00	6.80	3.84	1.84	0.94	0.53	0.38	0.18	35	
		Pred ₁	26.15	13.38	6.90	3.64	1.97	1.10	0.65	0.43	0.35		
		Pred ₂	15.64	8.00	4.13	2.18	1.18	0.66	0.39	0.26	0.21		
II	Benzilalkohol	Exp.	16.99	9.47	4.51	2.66	1.83	0.90	0.51	0.31	0.20	0.15	35
		Pred ₁	33.11	14.63	6.61	3.04	1.44	0.72	0.37	0.21	0.14	0.14	
		Pred ₂	17.99	7.95	3.59	1.65	0.79	0.39	0.20	0.11	0.08	0.07	
		Pred ₃	15.97	9.04	5.12	2.90	1.64	0.93	0.53	0.30	0.17	0.10	
	Fenol	Exp.	12.94	7.42	4.20	2.43	1.38	0.83	0.44	0.24	0.18	0.11	35, 67
		S.d.	0.40	0.46	0.44	0.38	0.27	0.21	0.11	0.07	0.08	0.06	
		Pred ₁	4.75	3.26	2.29	1.64	1.19	0.88	0.67	0.51	0.41	0.33	
		Pred ₂	0.40	0.28	0.19	0.14	0.10	0.08	0.06	0.04	0.03	0.03	
		Pred ₃	12.27	7.16	4.17	2.44	1.42	0.83	0.48	0.28	0.16	0.10	
	o-Krezol	Exp.	21.30	11.16	5.61	3.09	1.52	0.77	0.41	0.27	0.15	35, 67	
		S.d.		1.54	0.82	0.81	0.31	0.18	0.11	0.11	0.07		0.07
		Pred ₁	9.71	5.94	3.69	2.35	1.52	1.00	0.67	0.47	0.34		0.34
		Pred ₂	0.83	0.51	0.31	0.20	0.13	0.09	0.06	0.04	0.04		0.03
	Pred ₃	20.00	10.69	5.71	3.05	1.63	0.87	0.46	0.25	0.13	0.13		

Tablica 14. - nastavak IV.

Grupa	Rastvorak	Parametar	φ										Referenca
			0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	
II	Anilin	Exp.	6.27	3.90	2.62	1.50	0.87	0.49	0.31	0.20	0.13	35, 66**	
		Pred ₁	2.89	2.12	1.56	1.16	0.87	0.66	0.51	0.40	0.34		
		Pred ₂	2.80	2.05	1.51	1.12	0.84	0.64	0.49	0.39	0.33		
		Pred ₃	6.46	3.93	2.39	1.45	0.89	0.54	0.33	0.20	0.12		
	Metilbenzoat	Exp.			15.35	6.83	3.58	1.50	0.82	0.64	0.28	35	
		Pred ₁			9.96	5.55	3.21	1.97	1.33				
		Pred ₂			2.06	1.15	0.66	0.41	0.28				
		Pred ₃			15.30	7.13	3.33	1.55	0.72	0.34	0.16		

* Standardne devijacije su izračunate samo za slučajeve kada postoje tri ili više eksperimentalnih podataka.

** Retencioni podaci dobijeni na koloni sa heksadecildimetilsilan-silikagel punjenjem.

Tablica 15. Prosečne $\ln \gamma_i^S$ vrednosti, izračunate na osnovu jednačine (123) i eksperimentalnih podataka iz Tablice 14.

- Podaci u zagradama su izračunati na osnovu jednačine (126).
- S.d. = standardna devijacija.
- R.s.d. = relativna standardna devijacija.

Grupa	Rastvorak	$\ln \gamma_i^S$	S.d.	R.s.d.	
I	Benzen	0.185	0.07	37	
	Toluen	0.286	0.11	38	
	Etilbenzen	0.332	0.07	21	
	n-Propilbenzen	0.415	0.05	12	
	n-Butilbenzen	0.475	0.11	23	
	n-Pentilbenzen	0.376	0.06	16	
	n-Heksilbenzen	0.481	0.02	4	
	Pentan	1.291	0.19	15	
	Heksan	1.502	0.16	11	
	Heptan	1.690	0.12	7	
	Oktan	1.900	0.10	5	
	Nonan	2.015	0.10	5	
	Dekan	2.161	0.12	6	
	Heksanska kiselina	- 0.523	0.06	11	
	Heptanska kiselina	- 0.470	0.07	15	
	Oktanska kiselina	- 0.353	0.03	8	
	Nonanska kiselina	- 0.283	0.03	11	
	Dekanska kiselina	- 0.225	0.01	4	
	Dodekanska kiselina	- 0.137	0.06	44	
	Naftalen	1.073	0.18	17	
	Hlorbenzen	0.436	0.08	19	
	Acetofenon	- 0.544	0.14	26	
		o-Krezol	- 2.492 (- 1.462)	0.56	22
		Anilin	- 0.057 (- 0.693)	0.60	1053
		Metilbenzoat	- 1.545 (- 0.600)	0.37	24
		Benzilalkohol	- 0.640 (- 1.127)	0.38	59
		Fenol	- 2.496 (- 1.800)	0.74	30

Tablica 16. Eksperimentalne 67, 68 i izračunate rastvorljivosti u vodi, S, za neka organska jedinjenja.

Rastvorak	S (mol/l x 10 ⁻²)		Rastvorak	S (mol/l x 10 ⁻²)	
	Exp.	Rač.		Exp.	Rač.
Acetofenon	4.95	5.32	Etilbenzoat	0.50	3.82
Anilin	37.52	61.65	Etilpropionat	19.33	10.80
Benzen	2.31	2.22	Heksanska kiselina	8.60	3.50
Benzilalkohol	35.83	7.86	1-Heksanol	5.68	0.45
1-Butanol	98.65	9.69	Izobutanol	113.32	5.54
Cikloheksan	0.08	0.05	Izopropilbenzen	0.06	0.01
Hlorbenzen	0.45	0.28	Metilbenzoat	1.84	9.50
Hloretan	9.22	13.35	2-Metil-1-butanol	33.44	2.06
1-Hlorbutan	0.76	0.42	3-Metil-2-butanol	62.27	2.06
1-Hlorpropan	3.50	2.37	2-Metilpropanska kis.	201.51	76.83
2-Hlorpropan	4.02	1.72	Naftalen	0.02	0.04
o-Krezol	20.15	138.00	1-Oktanol	0.41	0.02
Dibutilamin	3.68	0.07	1-Pentanol	24.79	2.12
o-Dihlorbenzen	0.05	0.03	3-Pentanol	59.47	2.12
1,1-Dihloretan	5.43	3.07	Fenol	94.25	544.00
1,2-Dihloretan	9.04	8.02	Propilbenzen	0.05	0.01
Dihlormetan	23.61	21.58	Tetrahlormetan	0.53	0.51
Dietiletar	80.22	5.59	Toluen	0.58	0.44
2,2-Dimetilbutan	0.02	0.01	1,1,1-Trihloretan	0.77	4.96
2,3-Dimetilbutan	0.02	0.01	Trihlormetan	5.81	6.24
Dipropilamin	29.10	1.81	Trietilamin	14.90	0.02
Etilacetat	92.00	159.00	Viniletiletar	12.70	18.38
Etilbenzen	0.16	0.07			

Tablica 17. Faktori selektivnosti, α , α^m i α^s , različitih parova rastvoraka pri različitim koncentracijama, $\varphi\%$, etilacetata, u binarnom sistemu rastvarača: heptan - etilacetat.

par rastvoraka *																			
$\varphi\%$	AP/BA			BAL/BA			1-PE/BA			BAL/PA			1-PE/AP			BAL/1-PE			
	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	
0.1	2.13	1.58	0.74																
0.3	2.10	1.58	0.75																
0.5	2.10	1.58	0.75																
1.0	2.02	1.57	0.78	14.50	4.06	0.28	10.07	3.12	0.31										
2.0	1.89	1.56	0.83	13.34	3.87	0.29	9.81	3.04	0.31	7.19	2.58	0.36	4.86	1.93	0.40	1.48	1.34	0.91	
4.0	1.91	1.55	0.81	11.80	3.54	0.30	9.02	2.89	0.32	7.08	2.47	0.35	4.80	1.85	0.39	1.48	1.34	0.91	
6.0	1.91	1.53	0.80	11.71	3.28	0.28	8.55	2.65	0.31	6.18	2.29	0.37	4.48	1.71	0.38	1.38	1.34	0.97	
8.0	1.82	1.51	0.83	10.23	3.07	0.30	8.19	2.46	0.30	6.12	2.14	0.35	4.28	1.61	0.38	1.43	1.33	0.93	
10.0	1.89	1.50	0.79	9.96	2.89	0.29	6.97	2.30	0.33	5.61	2.03	0.36	3.82	1.52	0.40	1.47	1.33	0.91	
12.0	1.81	1.48	0.82	9.79	2.74	0.28	6.79	2.17	0.32	5.27	1.93	0.37	3.59	1.45	0.40	1.47	1.33	0.91	
14.0	1.81	1.47	0.81	9.36	2.62	0.28	6.66	2.07	0.31	5.41	1.85	0.34	3.68	1.39	0.38	1.47	1.33	0.91	
							6.37	1.98	0.31	5.17	1.78	0.34	3.52	1.35	0.38	1.47	1.33	0.91	

* Skraćenice za rastvorke: AP - acetofenon, BA - benzilacetat, BAL - benzilalkohol, 1-PE - 1-feniletanol.

Tablica 18. Faktori selektivnosti, α , α^m i α^s , različitih parova rastvoraka pri različitim koncentracijama, $\varphi\%$, tetrahidrofurana, u binarnom sistemu rastvarača: heptan - tetrahidrofuran.

par rastvoraka *

$\varphi\%$	AP/BA			BAL/BA			1-PE/BA			BAL/PA			1-PE/AP			BAL/1-PE			
	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	
0.1	2.22	1.58	0.71																
0.3	1.93	1.58	0.82																
0.5	2.02	1.58	0.79	10.26	3.15	0.31													
1.0	1.98	1.59	0.80	14.00	4.13	0.30	9.09	3.09	0.34	7.06	2.61	0.37	4.58	1.95	0.43	1.54	1.34	0.87	
2.0	1.91	1.59	0.83	12.09	3.99	0.33	7.51	2.98	0.40	6.32	2.51	0.40	3.93	1.88	0.48	1.61	1.34	0.83	
4.0	1.92	1.59	0.83	11.39	3.75	0.33	8.25	2.80	0.34	5.93	2.36	0.40	4.30	1.77	0.41	1.38	1.34	0.97	
6.0	1.91	1.59	0.83	11.47	3.55	0.31	8.03	2.65	0.33	6.02	2.23	0.37	4.22	1.67	0.39	1.43	1.34	0.94	
8.0	1.91	1.60	0.84	10.89	3.38	0.31	7.63	2.52	0.33	5.71	2.12	0.37	4.00	1.58	0.39	1.43	1.34	0.94	
10.0	1.90	1.60	0.84	10.71	3.24	0.30	7.19	2.41	0.33	5.64	2.03	0.36	3.79	1.51	0.40	1.49	1.34	0.90	
12.0	1.92	1.60	0.83	10.47	3.12	0.30	7.16	2.32	0.32	5.46	1.93	0.36	3.74	1.45	0.39	1.46	1.34	0.92	
14.0	1.93	1.60	0.83	10.45	3.01	0.29	7.03	2.24	0.32	5.41	1.88	0.35	3.64	1.39	0.38	1.49	1.34	0.90	

* Skraćenice za rastvorke: AP - acetofenon, BA - benzilacetat, BAL - benzilalkohol, 1-PE - 1-feniletanol.

Tablica 19. Faktori selektivnosti, α , α^m i α^s , različitih parova rastvoraka pri različitim koncentracijama, $\varphi\%$, 2-propanola, u binarnom sistemu rastvarača: heptan - 2-propanol.

par rastvoraka *

$\varphi\%$	AP/BA			BAL/BA			1-PE/BA			BAL/PA			1-PE/AP			BAL/1-PE		
	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s	α	α^m	α^s
0.1	1.92	1.58	0.82	13.54	4.20	0.31	11.22	3.14	0.28	7.07	2.66	0.38	5.85	1.99	0.34	1.21	1.34	1.11
0.3	1.95	1.57	0.81	12.97	4.02	0.31	10.71	3.00	0.28	6.64	2.56	0.39	5.49	1.91	0.35	1.21	1.34	1.11
0.5	2.06	1.56	0.76	12.42	3.85	0.31	10.29	2.88	0.28	6.02	2.46	0.41	4.99	1.84	0.37	1.21	1.34	1.11
1.0	1.79	1.55	0.86	9.97	3.49	0.35	7.94	2.61	0.33	5.57	2.26	0.41	4.44	1.69	0.38	1.26	1.34	1.06
2.0	1.68	1.51	0.90	8.33	2.92	0.35	6.62	2.19	0.33	4.95	1.93	0.39	3.94	1.45	0.37	1.26	1.33	1.06
4.0	1.55	1.45	0.94	7.07	2.19	0.31	5.89	1.65	0.28	4.57	1.51	0.33	3.80	1.14	0.30	1.20	1.33	1.11
6.0	1.30	1.40	1.07	5.61	1.74	0.31	4.71	1.32	0.28	4.26	1.24	0.29	3.58	0.93	0.26	1.19	1.32	1.11
8.0	1.30	1.36	1.04	5.21	1.44	0.28	4.18	1.10	0.26	4.00	1.06	0.27	3.21	0.81	0.25	1.25	1.31	1.05
10.0	1.25	1.32	1.05	4.93	1.23	0.25	4.00	0.94	0.24	3.94	0.93	0.24	3.20	0.71	0.22	1.23	1.31	1.07
12.0	1.25	1.28	1.03	4.58	1.07	0.23	4.17	0.82	0.20	3.67	0.83	0.23	3.33	0.74	0.19	1.10	1.30	1.18
14.0	1.32	1.25	0.95	4.32	0.94	0.22	3.91	0.73	0.19	3.28	0.75	0.23	2.96	0.58	0.20	1.10	1.29	1.17

* Skraćenice za rastvorke: AP - acetofenon, BA - benzilacetat, BAL - benzilalkohol, 1-PE - 1-feniletanol.

Tablica 20. Računate α^S vrednosti različitih parova rastvoraka iz tablice 17.
Sistem rastvarača : heptan - etilacetat.

	α^S						
	AP/BA	BAL/BA	1-PE/BA	BAL/AP	1-PE/AP	BAL/1-PE	
Srednja vrednost *	0.79 ± 0.033	0.29 ± 0.009	0.31 ± 0.009	0.36 ± 0.012	0.39 ± 0.012	0.92 ± 0.021	
Koef. nagiba **		0.28	0.30	0.36	0.41		
(Q - Q') _q ***	0.76	0.28	0.31	0.35	0.40	0.91	
(Q - Q') _l ****	0.77	0.29	0.31	0.36	0.40	0.92	

* Srednja vrednost ± standardna devijacija podataka α^S iz tablice 17.

** Vrednosti izračunate za koeficijent nagiba jednačine (87).

*** Podaci izračunati kao razlike Q - Q' jednačina (128) i (130); q = kvadratna

**** Podaci izračunati kao razlike Q - Q' jednačina (129) i (131); l - linearna

Tablica 21. Računate α^S vrednosti različitih parova rastvoraka iz tablice 18.
Sistem rastvarača: heptan - tetrahidrofuran.

	α^S					
	AP/BA	BAL/BA	1-PE/BA	BAL/AP	1-PE/AP	BAL/1-PE
Srednja vrednost *	0.81 ± 0.038	0.31 ± 0.015	0.34 ± 0.026	0.37 ± 0.018	0.41 ± 0.031	0.91 ± 0.044
Koef. nagiba **		0.31	0.27	0.46	0.40	
$(Q - Q')_q$ ***	0.78	0.31	0.34	0.39	0.43	0.84
$(Q - Q')_l$ ****	0.80	0.32	0.34	0.39	0.43	0.89

* Srednja vrednost ± standardna devijacija podataka α^S iz tablice 18.

** Vrednosti izračunate za koeficijent nagiba jednačine (87).

*** Podaci izračunati kao razlike Q - Q' jednačina (128) i (130); q = kvadratna

**** Podaci izračunati kao razlike Q - Q' jednačina (129) i (131); l - linearna

Tablica 22. Računate α^S vrednosti različitih parova rastvoraka iz tablice 19.
Sistem rastvarača : heptan - 2-propanol.

	α^S					
	AP/BA	BAL/BA	1-PE/BA	BAL/AP	1-PE/AP	BAL/1-PE
Srednja vrednost *	0.93 ± 0.110	0.29 ± 0.044	0.27 ± 0.045	0.32 ± 0.074	0.29 ± 0.072	1.10 ± 0.043
Koef. nagiba **		0.35	0.32	0.58	0.53	
$(Q - Q')_q$ ***	0.79	0.32	0.29	0.41	0.37	1.11
$(Q - Q')_l$ ****	0.95	0.34	0.31	0.40	0.37	1.11

* Srednja vrednost \pm standardna devijacija podataka α^S iz tablice 19.

** Vrednosti izračunate za koeficijent nagiba jednačine (87).

*** Podaci izračunati kao razlike $Q - Q'$ jednačina (128) i (130) ; q = kvadratna

**** Podaci izračunati kao razlike $Q - Q'$ jednačina (129) i (131) ; l - linearna

Tablica 23. Koeficijenti jednačina (128)-(131) za parove rastvoraka iz tablice 17.
 Sistem rastvarača: heptan - etilacetat.

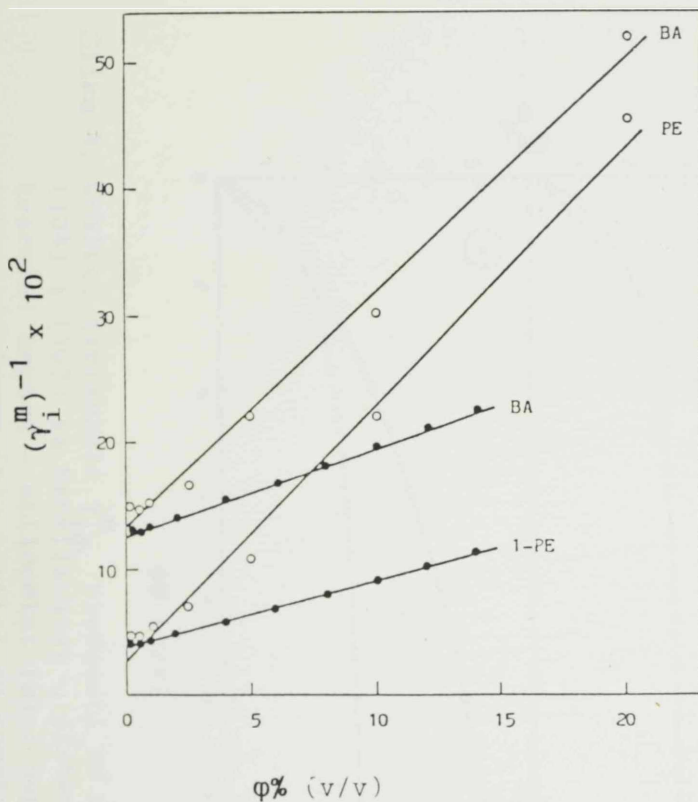
Par rastvoraka	Jednačina (128)			Jednačina (130)			Jednačina (129)			Jednačina (131)		
	M	P	Q	M	P	Q'	P	Q	P	Q	P	Q'
AP/BA	0.75	- 0.62	0.46	9.77	- 2.33	0.74	- 0.52	0.46	- 1.07	0.72	- 1.07	0.72
BAL/BA	10.33	- 4.89	1.45	20.05	- 6.14	2.71	- 3.37	1.14	- 3.19	2.65	- 3.19	2.65
1-PE/BA	12.31	- 5.12	1.16	14.85	- 5.51	2.33	- 3.42	1.13	- 3.45	2.29	- 3.45	2.29
BAL/AP	10.23	- 4.31	0.99	18.24	- 5.29	2.03	- 2.82	0.67	- 2.61	1.97	- 2.61	1.97
1-PE/AP	10.95	- 4.41	0.70	7.67	- 3.68	1.61	- 2.89	0.67	- 2.62	1.59	- 2.62	1.59
BAL/1-PE	0	0	0.29	3.69	- 0.39	0.38	0	0.29	0.15	0.37	0.15	0.37

Tablica 24. Koeficijenti jednačina (128)-(131) za parove rastvoraka iz tablice 18.
Sistem rastvarača: heptan - tetrahidrofuran.

Par rastvoraka	Jednačina (128)			Jednačina (130)			Jednačina (129)			Jednačina (131)		
	M	P	Q	M	P	Q'	P	Q	P	Q	P	Q'
AP/BA	0.10	0.08	0.46	11.17	- 1.89	0.71	0.01	0.46	- 0.04	0.68	- 0.04	0.68
BA1/BA	6.30	- 3.34	1.45	20.14	- 4.74	2.63	- 2.42	1.43	- 1.78	2.56	- 1.78	2.56
1-PE/BA	8.92	- 3.79	1.17	17.05	- 4.46	2.25	- 2.50	1.14	- 2.10	2.21	- 2.10	2.21
BA1/AP	7.26	- 3.61	0.99	13.34	- 3.61	1.94	- 2.54	0.97	- 1.65	1.90	- 1.65	1.90
1-PE/AP	7.06	- 3.66	0.71	7.98	- 2.95	1.56	- 2.68	0.69	- 1.85	1.53	- 1.85	1.53
BA1/1-PE	0	0	0.29	16.90	- 2.76	0.47	0	0.29	- 0.28	0.41	- 0.28	0.41

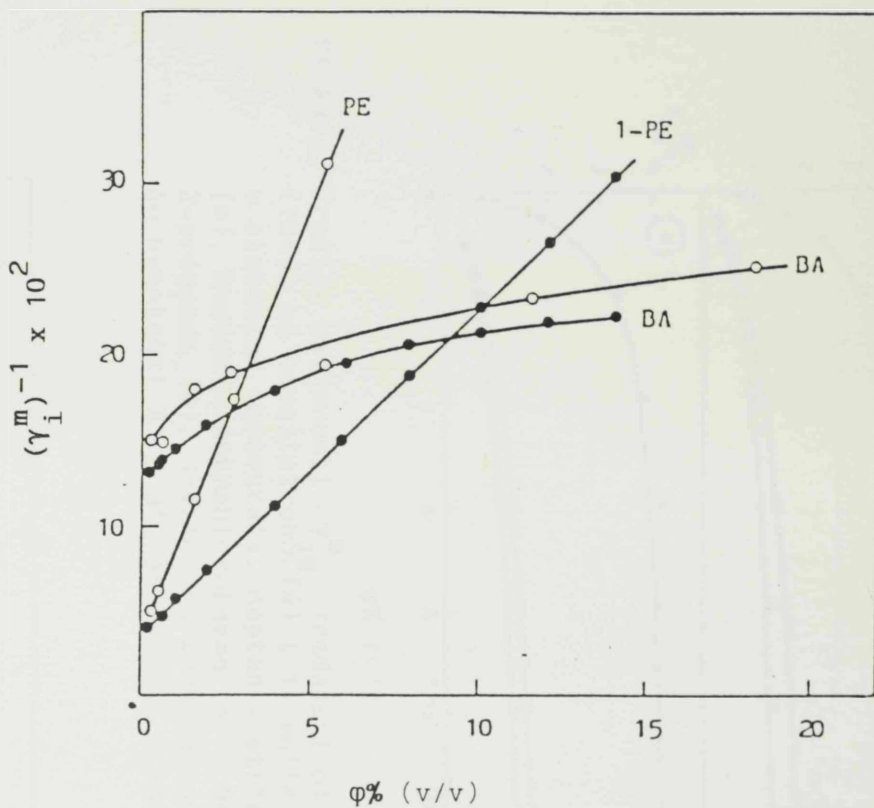
Tablica 25. Koeficijenti jednačina (128)-(131) za parove rastvoraka iz tablice 19.
Sistem rastvarača: heptan - 2-propanol.

Par rastvoraka	Jednačina (128)			Jednačina (130)			Jednačina (129)			Jednačina (131)		
	M	P	Q	M	P	Q'	P	Q	P	Q'	P	Q'
AP/BA	3.71	- 2.12	0.46	42.98	- 9.05	0.70	- 1.45	0.43	- 0.27	0.48	- 0.27	0.48
BAL/BA	51.37	-17.65	1.43	73.45	-17.71	2.56	-11.00	1.34	- 8.20	2.43	- 8.20	2.43
1-PE/BA	50.27	-17.23	1.14	85.47	-18.63	2.36	-10.50	1.05	- 7.58	2.22	- 7.58	2.22
BAL/AP	45.23	-15.20	0.97	31.17	- 8.72	1.86	- 9.35	0.90	- 4.69	1.81	- 4.69	1.81
1-PE/AP	46.84	-15.13	0.68	42.34	- 9.58	1.67	- 9.07	0.60	- 4.10	1.60	- 4.10	1.60
BAL/1-PE	- 1.58	- 0.07	0.29	-11.17	0.85	0.19	- 0.28	0.29	- 0.59	0.21	- 0.59	0.21



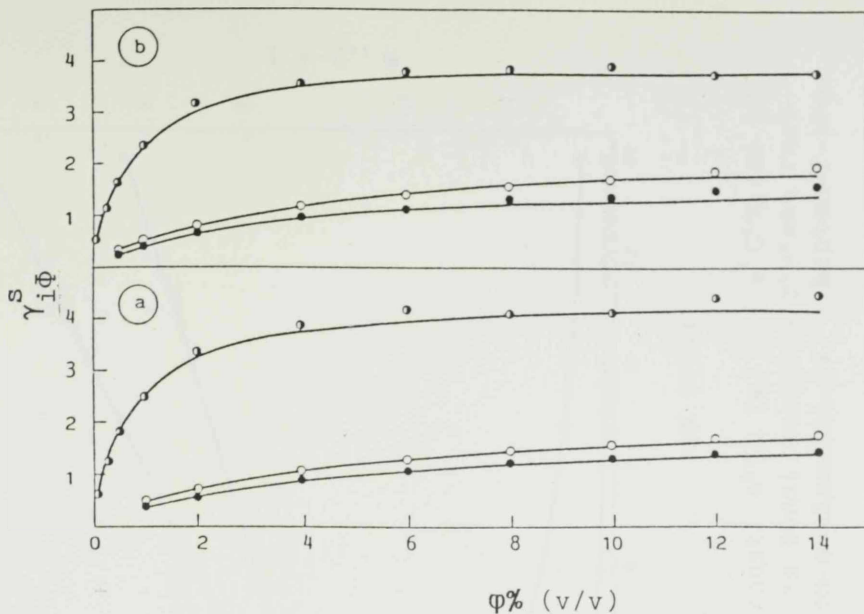
Slika 1. Grafici zavisnosti $(\gamma_i^m)^{-1}$ od ϕ (jed. (102)) za benzilacetat (BA), feniletanol (PE) i 1-feniletanol (1-PE) u sistemu rastvarača: heptan - etilacetat.

o - eksperimentalni podaci¹⁴
 ● - podaci računati u ovom radu

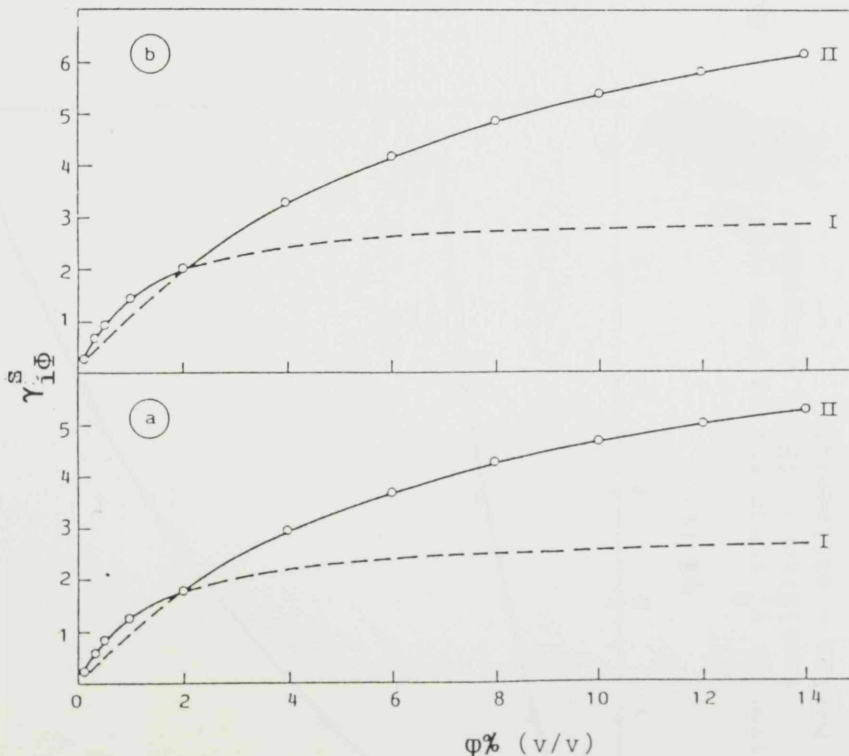


Slika 2. Grafici zavisnosti $(\gamma_i^m)^{-1}$ od ϕ (jed.(102)) za benzilacetat (BA), feniletanol (PA) i 1-feniletanol (1-PE) u sistemu rastvarača: heptan - 2-propanol.

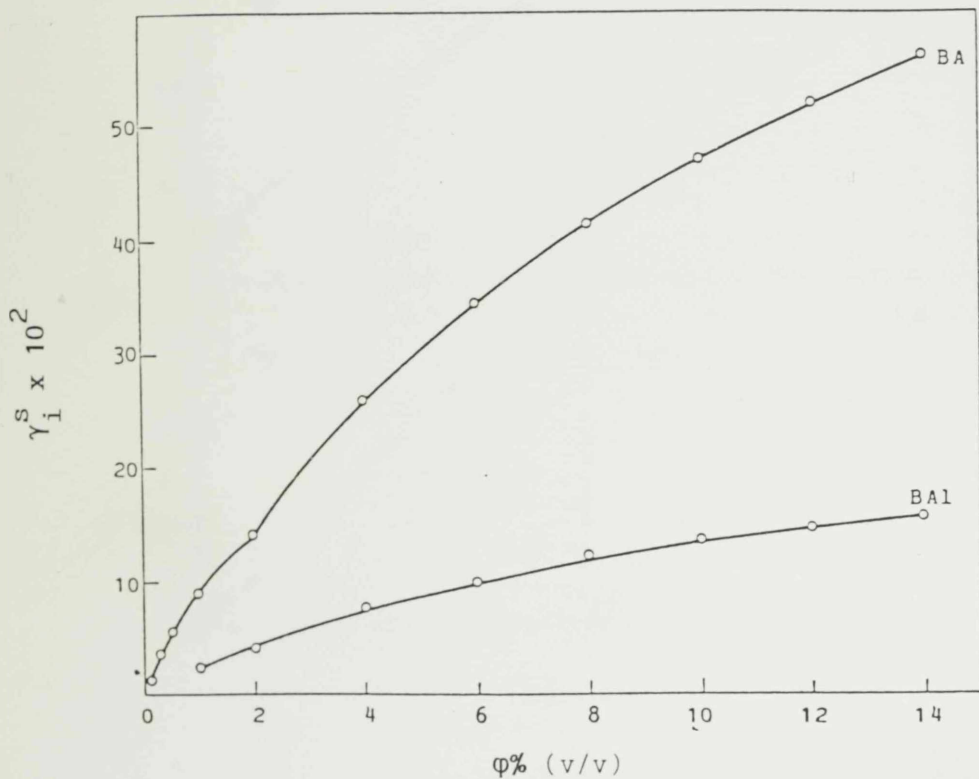
o. - eksperimentalni podaci¹⁴
 ● - podaci računati u ovom radu



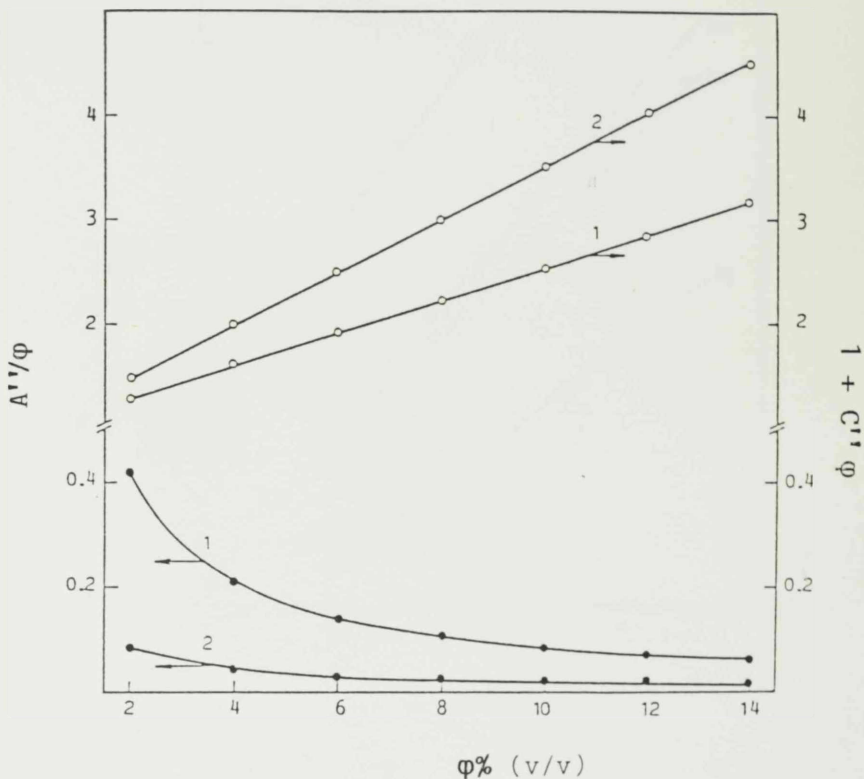
Slika 3. Grafici zavisnosti $\gamma_{i\Phi}^S$ vrednosti od ϕ (jed. (104)) za benzilalkohol (a) i 1-feniletanol (b) u sistemima rastvarača: heptan - etilacetat (●), heptan - tetrahidrofuran (○) i heptan - 2-propanol (◐). Grafici su konstruisani pomoću konstanti A' i B', prikazanih u tablici 10.



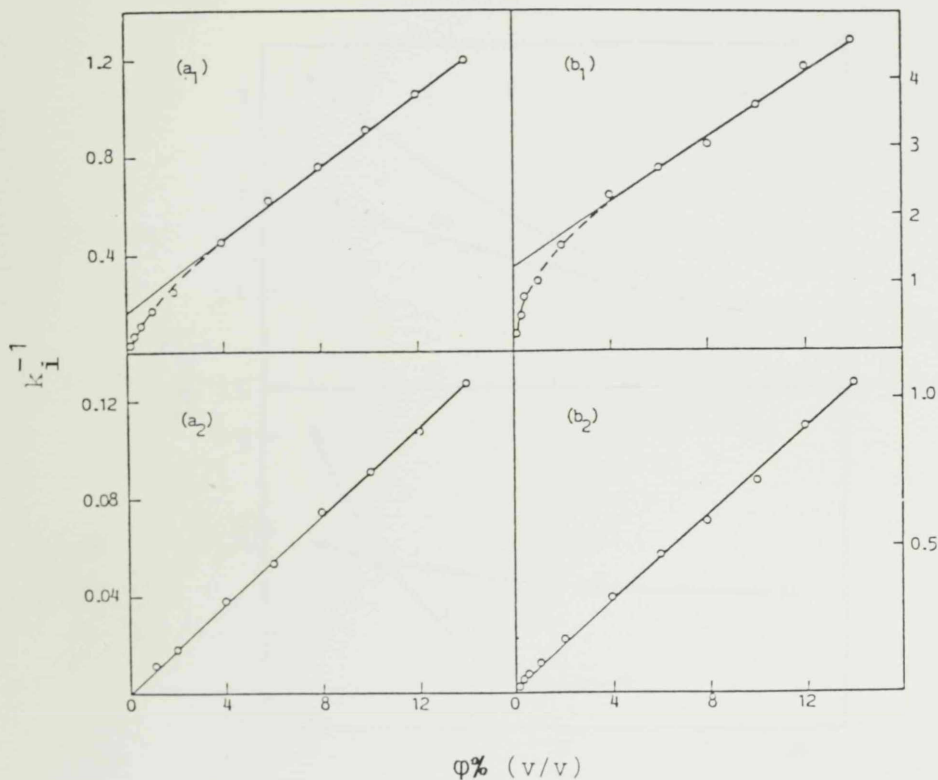
Slika 4. Grafici zavisnosti $\gamma_{i\Phi}^S$ vrednosti od ϕ (jed. (104) i (107)) za benzilacetat u sistemima rastvarača: heptan - etilacetat (a) i heptan - tetrahidrofuran (b). Grafici su konstruisani pomoću konstanti A' i B' (I) i A'' i B'' (II), prikazanih u tablici 10.



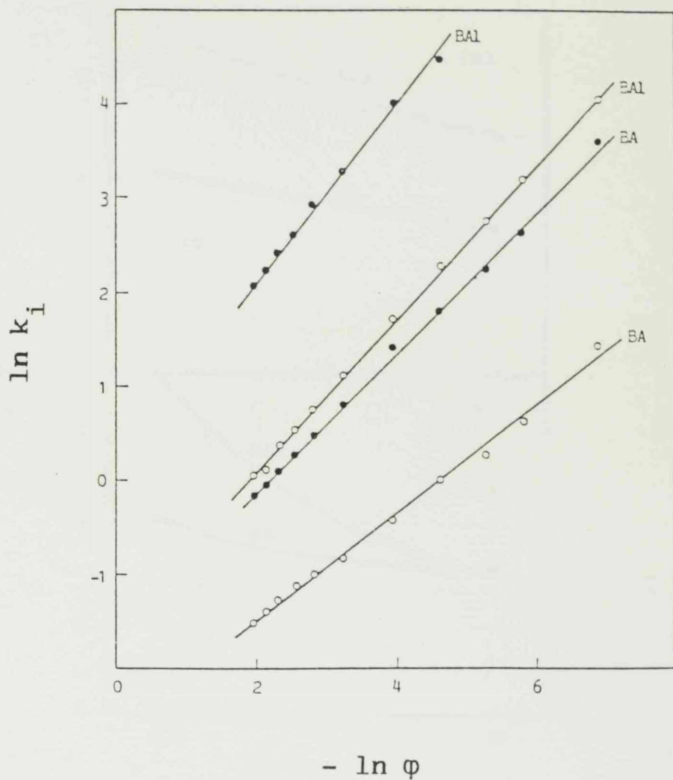
Slika 5. Grafici zavisnosti γ_i^s vrednosti od ϕ za benzilacetat (BA) i benzilalkohol (BAL) u sistemu rastvarača: heptan - etilacetat



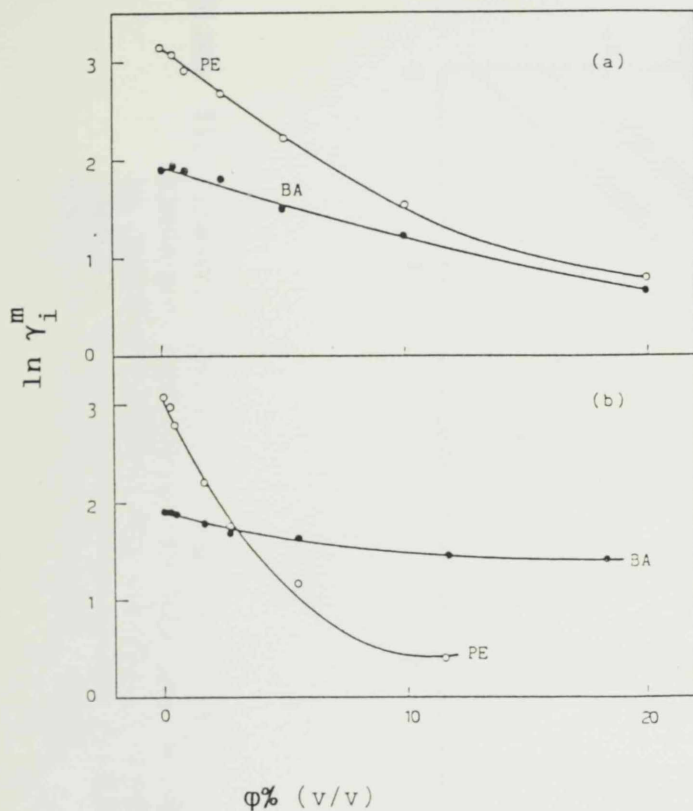
Slika 6. Grafici zavisnosti A''/ϕ (●) i $1 + C''\phi$ (o) od ϕ (jed. (108) za benzilacetat u sistemu rastvarača: heptan-etilacetat (1) i heptan-2-propanol (2)



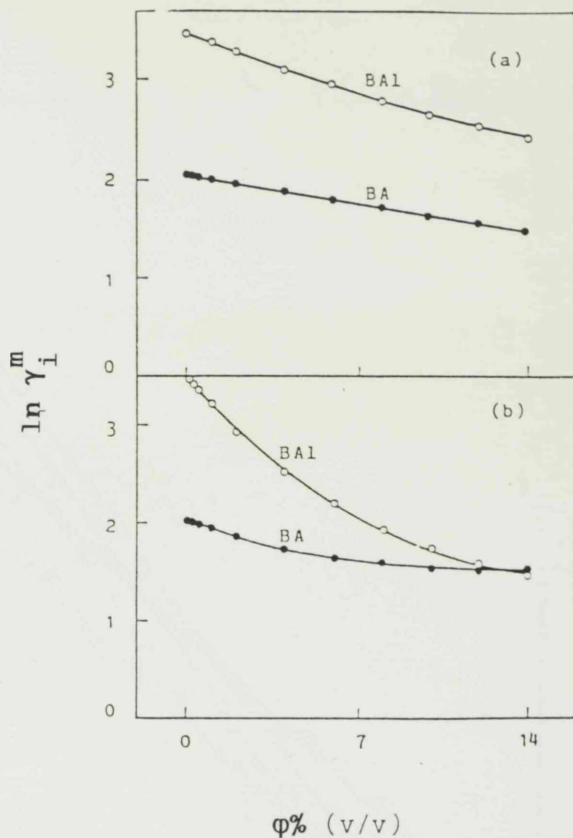
Slika 7. Grafici zavisnosti k_i^{-1} vrednosti od ϕ za benzilacetat (1) i benzilalkohol (2) u sistemu rastvarača: heptan - etilacetat (a) i heptan - 2-propanol (b). Isprekidana linija odgovara jed.(113), debela jed.(114), a tanka jed.(115). Brojne vrednosti konstanti u jed.(114) su: za grafik a_1 ($a=0.015, b=0.117$) b_1 ($a=0.0019, b=0.043$), a_2 ($a=0.29, b=0.0097$) i b_2 ($a=0.0025, b=0.28$)



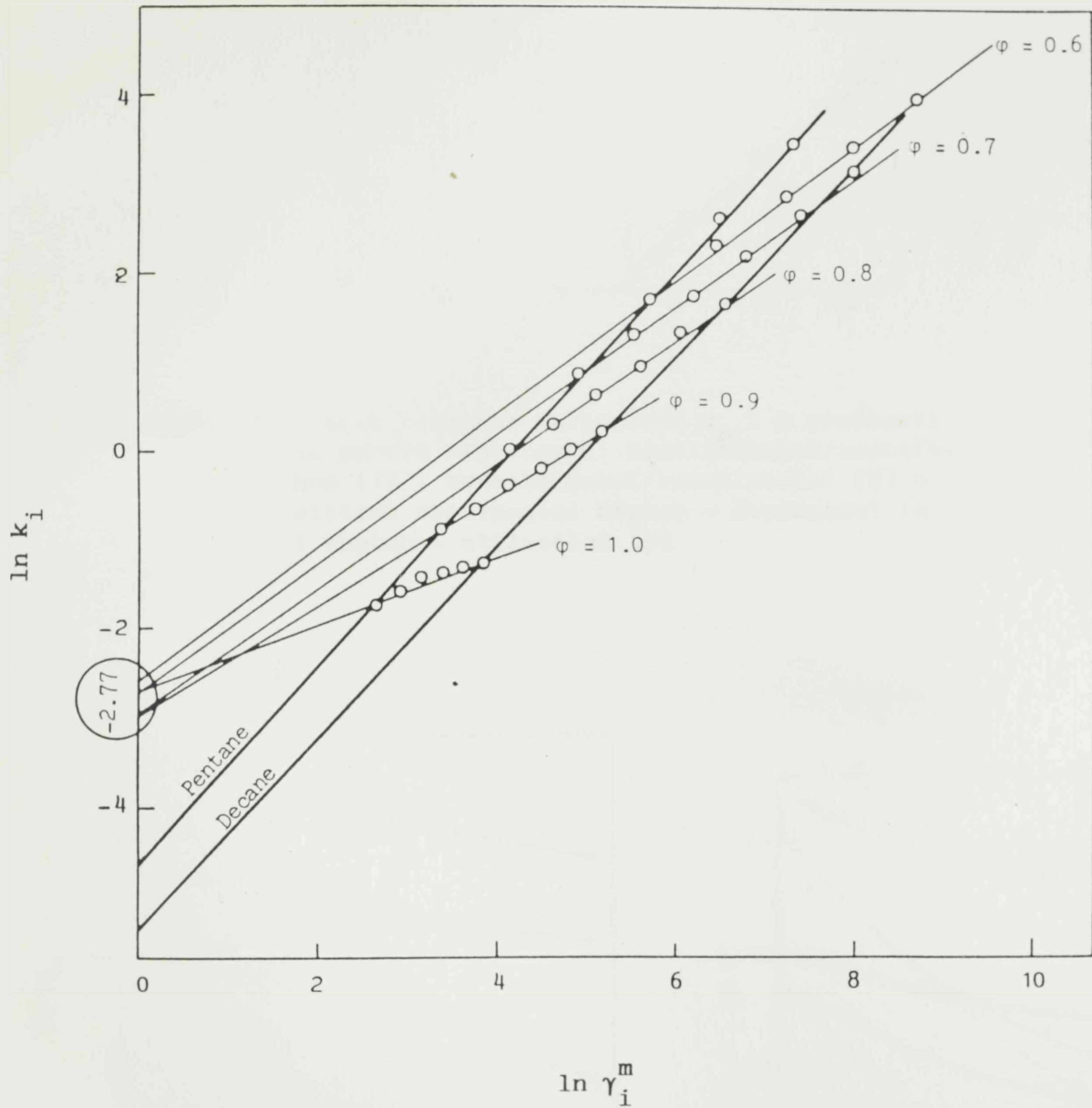
Slika 8. Grafik zavisnosti $\ln k_i$ i $\ln \phi$ vrednosti za benzilacetat (BA) i benzilalkohol (BAL) u sistemima rastvarača: heptan - etilacetat (●) i heptan - 2-propanol (○).



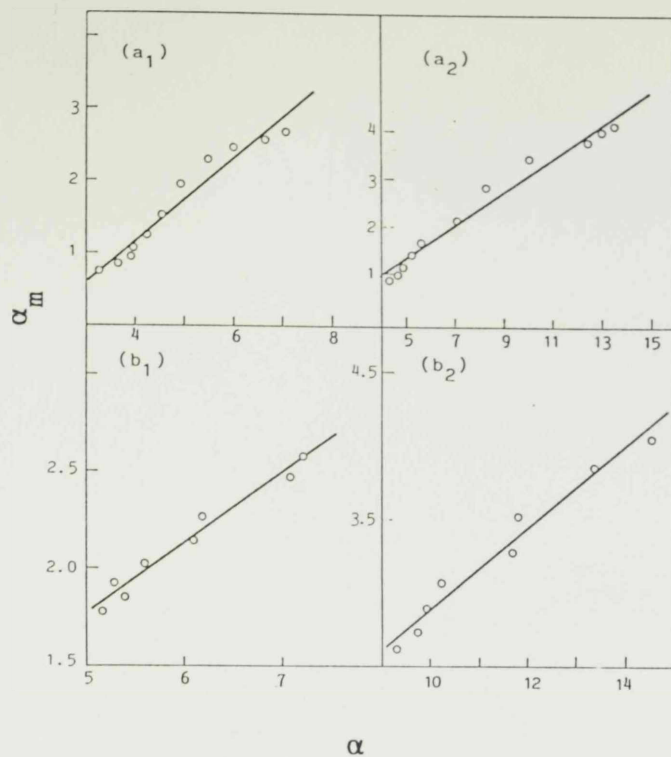
Slika 9. Grafik zavisnosti $\ln \gamma_i^m$ i ϕ vrednosti (jed. (120)) za eksperimentalno određene koeficijente aktiviteta¹⁴.
Sistemi rastvarača: (a) - heptan - etilacetat i (b) - heptan - 2-propanol.
PE - feniletanol, BA - benzilacetat.



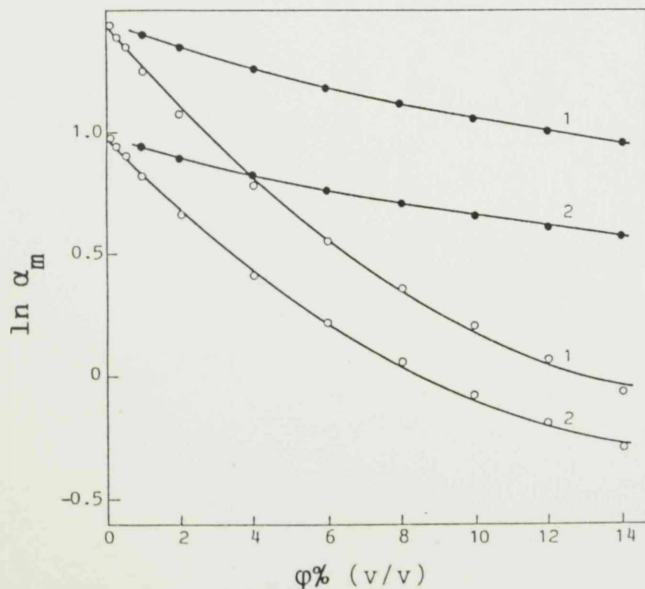
Slika 10. Grafik zavisnosti $\ln \gamma_i^m$ i φ vrednosti (jed.(120)) za računate koeficijente aktiviteta. Sistemi rastvarača: (a) - heptan - etilacetat i (b) - heptan - 2-propanol
BA1 - benzilalkohol ; BA - benzilacetat.



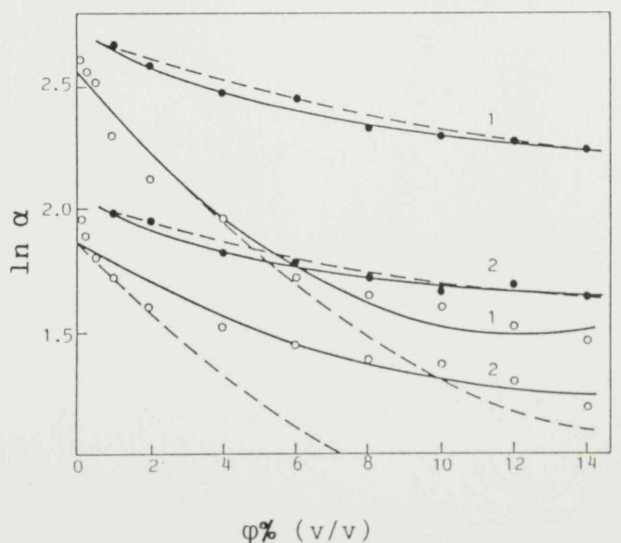
Slika 11. Linearna zavisnost vrednosti $\ln \gamma_i^m$ i $\ln k_i$ za određeni alkan pri različitim vrednostima ϕ (debele linije) i za različite alkane pri određenoj vrednosti ϕ (tanke linije). Prosečni odsečak tankih linija (zaokružena vrednost) odgovara vrednosti $\ln \Phi$.



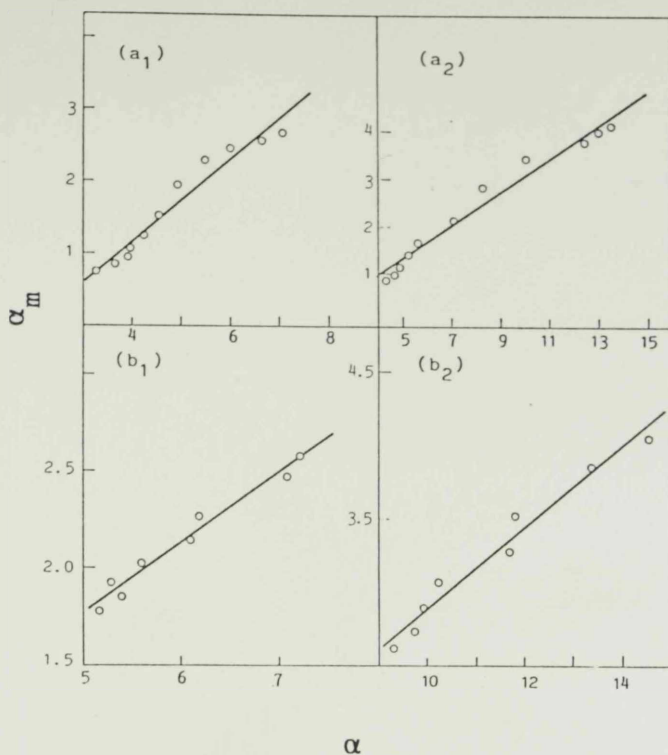
Slika 12. Grafik linearne zavisnosti α_m i α vrednosti za parove rastvoraka: benzilalkohol/acetofenon (1) i benzilalkohol/benzilacetat (2) u sistemu rastvarača: heptan - 2-propanol (a) i heptan - etilacetat (b)



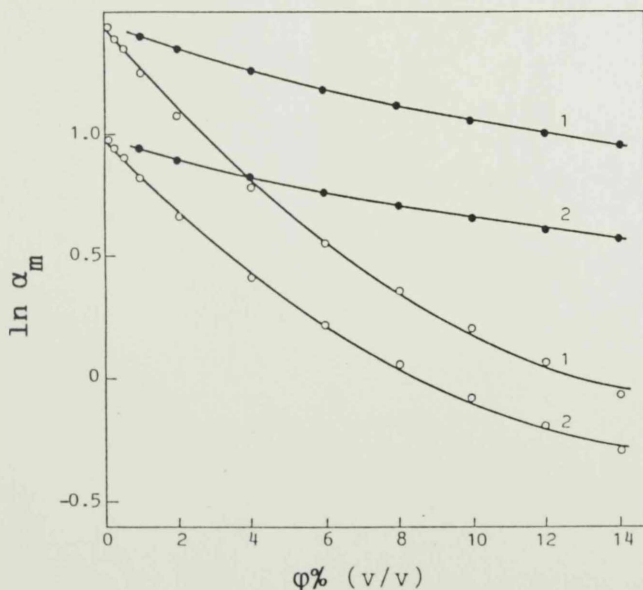
Slika 13. Grafik kvadratne zavisnosti $\ln \alpha_m$ i ϕ (jed. (128)) za parove rastvoraka: benzilalkohol/benzilacetat (1) i benzilalkohol/acetofenon (2) i sisteme rastvarača: heptan - etilacetat (●) i heptan - 2-propanol (○).



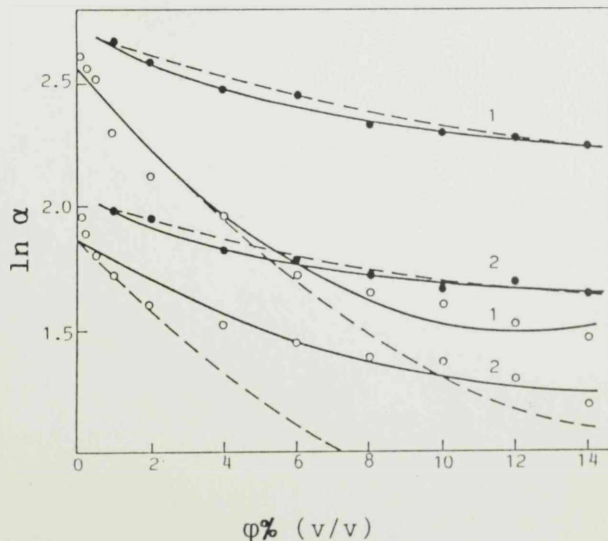
Slika 14. Grafik kvadratne zavisnosti $\ln \alpha$ i ϕ (jed. (130)) za parove rastvoraka i sisteme rastvarača označene na sl. 13. Isprekidane linije su konstruisane pomoću koeficijenata iz jed. (128), prikazanih u tablicama 23-25.



Slika 12. Grafik linearne zavisnosti α_m i α vrednosti za parove rastvoraka: benzilalkohol/acetofenon (1) i benzilalkohol/benzilacetat (2) u sistemu rastvarača: heptan - 2-propanol (a) i heptan - etilacetat (b)



Slika 13. Grafik kvadratne zavisnosti $\ln \alpha_m$ i ϕ (jed. (128)) za parove rastvoraka: benzilalkohol/benzilacetat (1) i benzilalkohol/acetofenon (2) i sisteme rastvarača: heptan - etilacetat (●) i heptan - 2-propanol (○).



Slika 14. Grafik kvadratne zavisnosti $\ln \alpha$ i ϕ (jed. (130)) za parove rastvoraka i sisteme rastvarača označene na sl. 13. Isprekidane linije su konstruisane pomoću koeficijenta iz jed. (128), prikazanih u tablicama 23-25.

