

3. РАСТВОРИТЕЛИ

3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Подвижная фаза в жидкостных хроматографических системах выполняет двоякую функцию. С одной стороны, она (подобно подвижной фазе в газовой хроматографии) служит для транспорта десорбированных молекул по колонке. С этой точки зрения химические свойства подвижной фазы не играют существенной роли, более важны их физические параметры: вязкость, летучесть и др. С другой стороны, в отличие от газохроматографических систем, подвижная фаза в жидкостной хроматографии играет активную, химическую по существу роль. Молекулы подвижной фазы взаимодействуют с другими компонентами системы: молекулами разделяемых веществ и молекулами неподвижной фазы. Фактически константы сорбционного равновесия в системе определяются характером подвижной фазы ничуть не менее, чем характером сорбента. Более того, во многих случаях компоненты подвижной фазы способны к прочной сорбции, что приводит к образованию на поверхности слоя, существенно изменяющего свойства неподвижной фазы. Поэтому вторая, и более важная, функция подвижной фазы сводится к регулированию констант равновесия, величин удерживания. Возможности регулирования удерживания с помощью подвижной фазы необычайно широки. Нередко заменой одного растворителя другим можно изменить коэффициент емкости в 1000—10000 раз! Однако для практической хроматографии пригоден лишь довольно узкий диапазон величин k' — примерно между 1 и 20. Слишком малые значения k' непригодны, так как в этой области резко возрастает вероятность взаимного перекрытия пиков. Наоборот, при слишком больших константах сорбции и k' разделение требует значительного времени, к тому же увеличивается риск не обнаружить более прочно сорбирующиеся компоненты смеси.

Таким образом, для решения каждой конкретной задачи состав неподвижной фазы должен быть тщательно подобран с точки зрения физических и химических свойств ее компонентов.

3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Современный хроматограф представляет собой весьма чувствительный комплекс механических, оптических, электрических и химических узлов, и его надежная работа во многом зависит от свойств и качества используемых растворителей.

Наличие в подвижной фазе механических примесей в первую очередь отрицательно сказывается на работе насоса, вызывая нечеткую работу клапанов, способствуя износу плунжеров и уплотнений. Кроме того, твердые частицы, накапливаясь на фильтре у входа в колонку, приводят к постепенному увеличению ее сопротивления, невоспроизводимости рабочего давления либо времени удерживания при использовании насосов постоянного расхода и постоянного давления соответственно. Поэтому перед использованием подвижная фаза должна быть профильтрована через материал с размером пор около 0,5 мкм. Как правило, повторная фильтрация осуществляется уже в хроматографе, при отборе растворителя из резервуара.

Надежная работа насоса также сильно зависит от летучести используемых растворителей. При резком всасывании в камере насоса даже предварительно дегазированные растворители иногда образуют паровые пузыри, препятствующие работе клапанов. Этот эффект наиболее выражен у таких легколетучих растворителей, как пентан, ацетон, метилхлорид и диэтиловый эфир. Кроме того, подвижные фазы, содержащие эти вещества, могут изменить свой состав в ходе использования, из-за испарения, что приводит к невоспроизводимости величин удерживания. В связи с этим в практической работе следует избегать растворителей, кипящих при температуре ниже 60°C. С другой стороны, для менее летучих растворителей характерна более высокая вязкость, что отрицательно отражается на эффективности разделения и вынуждает использовать большие давления для достижения желаемой скорости разделения. Предельно допустимая вязкость подвижной фазы зависит от размера частиц сорбента и качества упаковки колонки. В качестве ориентира можно указать величину 1,5 сП. При такой вязкости и линейной скорости подвижной фазы около 0,4 см/с давление на входе качественной колонки не должно превышать 200 атм. Если все же обстоятельства вынуждают пользоваться более вязкими подвижными

фазами, колонку следует термоста-тировать при повышенной температуре (например, 60°C).

Определенные требования к растворителям предъявляет используемый метод детектирования. При применении детекторов, основанных на поглощении света, подвижная фаза должна быть прозрачной в избранной спектральной области. Набор растворителей, прозрачных для УФ-света вплоть до 190—220 нм, довольно велик. Однако в каждом конкретном случае этот показатель определяется не столько физическими свойствами основного вещества, сколько содержанием УФ-поглощающих примесей. Поскольку содержание таких примесей часто не нормируется даже для растворителей квалификации «химически чистый», рекомендуется применять растворители специальных квалификаций — «для жидкостной хроматографии» или «для спектроскопии». При отсутствии готовых растворителей необходимого качества их можно очистить в лаборатории с помощью методов, изложенных, например, в [3, с. 437; 20, с. 115]. Чувствительность рефрактометрического детектора зависит от разности коэффициентов преломления подвижной фазы и анализируемых соединений. На этом основании для большинства случаев применения можно рекомендовать подвижные фазы с минимальными величинами коэффициентов преломления. Характеристики растворителей, наиболее важные с хроматографической точки зрения, приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Свойства растворителей для ВЭЖХ (* Значения параметров взяты из работы [256].)

Растворитель	Температура кипения, °С	Плотность d_{20}	Вязкость, сП, 25 °С	Коэффициент преломления n_D^{20}	Предел прозрачности для УФ-света, нм	Элюирующая сила, ϵ°		Параметр Р'	Параметр растворимости [405]				Группа селективности
						на окиси алюминия	на силикагеле		δ_T	δ_T	δ_T	δ_T	
Ацетон	56	0,79	0,30	1,356	330	0,56		5,1	10,51	6,41	0,90	16,6	VI
Ацетонитрил	82	0,78	0,34	1,341	190	0,65	0,50	5,8	13,15	10,17	0,39	17,6	VI
Бензол	80	0,88	0,60	1,498	280	0,32		2,	9,71	0,16	0,18	10,4	VII
Вода	100	1,00	0,89	1,333				10,2	25,52	15,35	16,55	10,9	VIII
Гексан	69	0,66	0,30	1,372	190	0,01	0,01	0,1	7,74	0,02	0	0	—
Гептан	98	0,68	0,40	1,385	195	0,01	0,01	0,2	7,91	0,03	0	0	—
Дибутиловый эфир	142	0,77	0,64	,397	220				8,26	0,86	0,30	11,9	I
Диметилформамид	153	0,94	0,80	,428	268			6,4	11,8*	6,2*	0*	4,6*	III
Диоксан	101	1,03	1,2	,420	215	0,56		4,8	10,65	0,43	1,47	17,1	VI
Дихлорэтан	83	1,25	0,78	,442	228	0,44		3,5	10,64	3,71	1,68	3,3	V
Диэтиловый эфир	35	0,71	0,24	,350	218	0,38		2,8	7,92	1,68	0,19	14,0	I
Изооктан	99	0,69	0,47	,389	197	0,01	0,01	0,1	7,33	0,04	0	0	
Изопропиловый эфир	68	0,73	0,38	,365	220	0,25	0,34	2,4	7,1*	1,0*	0*	3,0*	I
Метанол	65	0,79	0,54	,326	205	0,95	0,7	5,1	15,85	6,72	7,18	12,9	II
Метиленхлорид	40	1,33	0,41	,421	233	0,42	0,32	3,1	10,68	3,67	1,92	4,3	V
Метилэтилкетон	80	0,86	0,38	,376	329	0,51		4,7	9,96	5,12	0,58	15,0	VI
Метилцеллозольз	125	0,97	1,60	,400	210			5,5					III
Пентан	36	0,63	0,22	,355	205			0,0	7,65	0,03	0	0	—
Пропанол-1	97	0,80	1,9	,385	205	0,82		4,0	12,27	3,54	4,12	10,0	II
Пропанол-2	82	0,79	1,9	,384	205	0,82		3,9	12,37	3,12	4,21	10,2	II
Тетрагидрофуран	66	0,89	0,46	,405	212	0,57	0,44	4,0	9,88	2,97	0,78	16,3	III
Толуол	ПО	0,87	0,55	,494	285	0,29		2,4	9,53	0,32	0,29	10,2	VII
Триэтиламин	89	0,73	0,36	,398		0,54		1,9	7,5*	0*	0*	4,5*	I
Уксусная кислота	118	1,05	1,1	,370	230			6,0					IV
Хлороформ	61	1,49	0,53	,443	245	0,40	0,26	4,1	9,87	1,95	1,54	3,1	VIII
Циклогексан	81	0,78	0,90	,423	200	0,04		-0,2	8,2*	0*	0*	0*	—
Четыреххлористый углерод	77	1,60	0,90	,457	265	0,18		1,6	8,6*	0*	0*	0,5*	—
Этанол	78	0,79	1,08	,359	210	0,88		4,3	13,65	4,29	5,17	11,3	II
Этилацетат	77	0,90	0,43	,370	256	0,58	0,38	4,4	9,57	2,32	0,26	13,5	VI
Этиленгликоль	182	1,1	16,5	1,431	210	1,11		6,9	17,0*	6,8*	6,1*	6,1*	IV

3.3. ЭЛЮИРУЮЩАЯ СИЛА И СЕЛЕКТИВНОСТЬ

Как и сорбаты, растворители, применяемые в ВЭЖХ, различаются по прочности сорбции и силе взаимодействия с разделяемыми веществами. Одни из них способны смыть с колонки лишь слабосвязанные сорбаты, другие — вызывают десорбцию почти любых молекул. Ясно, что состояние равновесия в системе в конечном итоге определяется балансом межмолекулярных взаимодействий. В частности, молекулы подвижной фазы могут взаимодействовать с молекулами разделяемых веществ. Образующиеся ассоциаты, даже и очень нестойкие, почти неизбежно имеют сродство к сорбенту, отличающееся от сродства неассоциированных молекул. В результате ассоциации сорбция может стать менее или более прочной. С другой стороны, молекулы подвижной фазы могут конкурировать на поверхности сорбента с молекулами разделяемых соединений, вытесняя последние с активных центров и способствуя смещению равновесия в сторону десорбции.

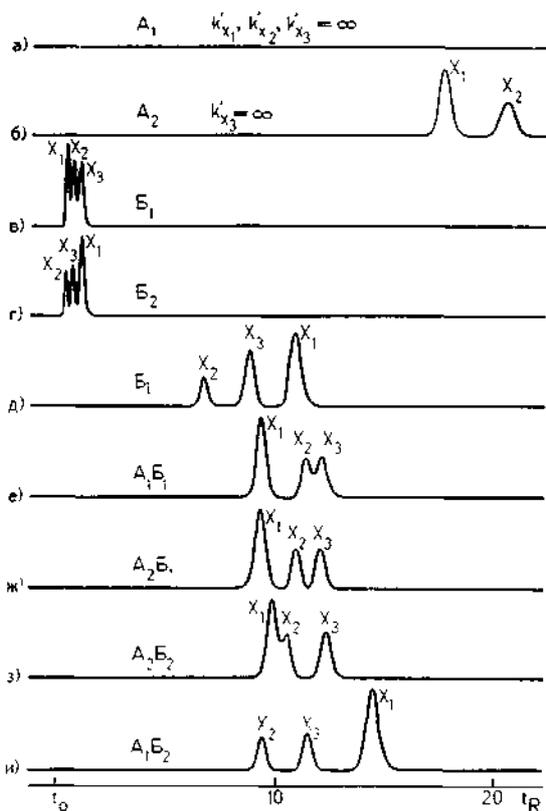


Рис. 3.1. К определению элюирующей силы и селективности растворителей.

В жидкостной хроматографии наиболее важны дисперсионное, диполь-дипольное межмолекулярные взаимодействия, образование водородной связи, электростатическое взаимодействие между разноименно заряженными ионами. Для определения общего характера влияния того или иного растворителя на удерживание используется понятие элюирующей силы, суть которого иллюстрируют нижеприведенные примеры.

Пусть требуется разделить трехкомпонентную смесь веществ X_1 , X_2 , X_3 . Исходя из априорных соображений (например, схемы на рис. 2.3) мы выбрали неподвижную фазу, но необходимо также выбрать состав подвижной фазы. Испытав растворитель A_1 получили хроматограмму без признаков элюирования компонентов (рис. 3.1,а). Можно применить какой-либо другой растворитель A_2 и получить хроматограмму, при веденную на рис. 3.1,б. При этом обнаруживаем, хотя и слишком медленное, элюирование компонентов X_1 и X_2 , в то время как X_3 сорбируется по-прежнему необратимо. Относительно обоих испытанных растворителей можно заключить, что они обладают явно недостаточной элюирующей силой. При использовании третьего растворителя B_1 обнаруживаем, что компоненты смеси почти не удерживаются (рис. 3.1,в) Аналогичный результат получаем с растворителем B_2 (рис. 3.1,г). В обоих последних случаях разделение X_1 , X_2 ,

X_3 неудовлетворительно, растворителям присуща слишком большая элюирующая сила. Возможно, что при дальнейшем переборе растворителей найдем, наконец, растворитель Б, в котором удерживание и разделение приемлемы (рис. 3.1,д), т. е. сила растворителя Б, близка к оптимальной. Естественно, причина разного действия растворителей A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , B_i при разделении смеси кроется в сложном комплексе межмолекулярных взаимодействий в системах разного состава.

Таким образом, элюирующая сила подвижной фазы — это ее свойство вступать в такие межмолекулярные взаимодействия с компонентами системы, которые способствуют десорбции разделяемых соединений, более быстрому перемещению хроматографических зон. Конкретные физико-химические механизмы влияния растворителя на сорбционное равновесие различны в различных режимах ВЭЖХ и рассмотрены в следующих разделах.

Для выполнения транспортной функции в подвижной фазе пригодны любые жидкости, достаточно хорошо растворяющие компоненты пробы, и выбор таких жидкостей довольно широк. Однако из приведенного примера ясно, что выбор растворителей подходящей элюирующей силы уже значительно меньше. К тому же поиск их может осуществляться только методом проб и ошибок, что весьма трудоемко. Многократного увеличения гибкости метода ВЭЖХ, обогащения его возможностей достигают за счет применения в качестве подвижных фаз смесей растворителей. Принцип составления таких смесей прост. Необходимо взять два индивидуальных растворителя: один с заведомо недостаточной элюирующей силой, другой — с заведомо избыточной. Из этих двух основных растворителей можно приготовить множество различных подвижных фаз; часть их обязательно будет обладать подходящей элюирующей силой. Например, из растворителей A_1 , A_2 , B_1 , B_2 можно приготовить четыре бинарные смеси с указанной силой: A_1B_2 ; A_2B_1 ; A_2B_2 ; A_1B_2 . Соответствующие хроматограммы представлены на рис. 3.1,е—и. Из рисунка видно, что в среднем коэффициенты емкости компонентов X_1 , X_2 , X_3 вполне приемлемы.

Сила растворителя является экспериментально определяемым интегральным параметром. Она отражает некоторую усредненную способность данного вещества к межмолекулярным взаимодействиям различной природы. Выражение «подходящая сила растворителя» означает, что на данном сорбенте данному сорбату соответствует приемлемое значение k' . В то же время ясно, что для разделения двух соединений подойдет не любая из подвижных фаз, обладающих необходимой силой.

Вернемся к примерам на рис. 3.1. На хроматограммах д—и у всех веществ наблюдается хорошее удерживание, однако удовлетворительными можно считать только хроматограммы д, ж, и. На хроматограммах е и з отдельные пары пиков имеют недостаточное разделение. В таких случаях говорим, что селективность системы недостаточна. Селективность системы, в которой используется данная неподвижная фаза, в первую очередь определяется селективностью используемой подвижной фазы. Селективность последней связана с ее способностью к специфическим взаимодействиям с сорбатами, обладающими определенными признаками. Она проявляется в том, что точное значение элюирующей силы данного растворителя или смеси по отношению к сорбатам различного строения может быть различным. Селективность, как и элюирующая сила бинарной подвижной фазы, определяется прежде всего природой более сильного ее компонента.

Описанный подход к подбору состава подвижных фаз для ВЭЖХ в настоящее время общепринят. В состав почти любой подвижной фазы входит компонент, сорбционно менее активный, выполняющий преимущественно транспортную функцию, и компонент, сорбционно активный, служащий для регулирования равновесия. В соответствии со сложившейся практикой далее в этой книге растворители первого рода обозначены буквой А, растворители второго рода — Б. Естественно, роль одного и того же компонента в различных подвижных фазах и в зависимости от характера неподвижной фазы различна. Например, в подвижной фазе гексан—хлороформ последнее соединение выступает в качестве растворителя Б, а в системе хлороформ—метанол — как растворитель А.

С целью повышения селективности разделения часто используют подвижные фазы более сложного состава, чем бинарные смеси А + Б: например, А + B_1 + B_2 или даже А + B_1 + B_2 + B_3 . Во многих случаях это приводит к улучшению разделения, хотя, судя по опубликованным в литературе методикам разделения, применение трех- или четырехкомпонентных подвижных фаз

не всегда оправдано, особенно если разделяемая смесь не слишком сложна. При оценке перспектив применения сложных элюентов полезно соблюдать следующее правило. Разделение смеси из n компонентов, сорбирующихся по сходному механизму (если оно вообще возможно), осуществляется наилучшим образом с помощью n -компонентного элюента, состоящего из растворителя А и $n-1$ различных растворителей типа Б. Увеличение числа растворителей Б свыше $n-1$ положительного влияния на разделение не оказывает. Необходимость использования, например, трехкомпонентного элюента может возникнуть лишь при анализе трехкомпонентных и более сложных смесей.

Приведенная общая тактика выбора состава подвижной фазы непосредственно применима лишь в простейших случаях, в отсутствие затруднений, связанных с особым химическим характером разделяемых веществ. При изучении высокополярных и ионогенных соединений зачастую не удается найти удовлетворительного решения этим простейшим способом, так как для них характерна тенденция образовывать асимметрические аномально уширенные хроматографические зоны. Иногда либо вообще не удается добиться элюирования, либо наоборот — времена удерживания слишком малы. Можно назвать некоторые типичные причины таких осложнений:

- в системе одновременно осуществляется сорбция по нескольким разным механизмам;
- изотерма сорбции нелинейна;
- молекулы сорбата или сорбента находятся в форме, препятствующей реализации требуемого механизма сорбции.

Кроме того, иногда даже при удовлетворительных симметрии пиков и удерживании возникает необходимость радикального изменения механизма разделения на данном сорбенте с тем, чтобы достичь требуемой селективности разделения определенных компонентов.

Устранить ряд нежелательных явлений, а также изменить в нужном направлении свойства сорбента редко удается с помощью обычных, химически нейтральных растворителей. Этой цели достигают с помощью специфических модификаторов — добавок, вводимых в подвижную фазу в небольших количествах (0,01—2%) с целью изменения термодинамических характеристик процесса. Действие модификаторов может быть связано с различными физико-химическими процессами. Например, они могут блокировать сорбционно наиболее активные центры неподвижной фазы, повышая тем самым ее химическую однородность. В других случаях модификатор может использоваться для подавления ионизации сорбата, что обычно приводит к улучшению формы пика.

Почти всегда введение специфического модификатора направляет сорбцию по наиболее выгодному в данном случае механизму. Наиболее распространенные модификаторы водных и водно-органических подвижных фаз — соли, кислоты, основания, придающие элюенту желаемую ионную силу и рН. Подвижные фазы на основе органических растворителей модифицируют чаще всего органическими кислотами и основаниями

3.4. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Цель классификации растворителей с точки зрения их хроматографических свойств заключается в создании стройной системы, позволяющей производить оценку их силы и селективности, осуществлять целенаправленный выбор состава подвижных фаз.

Элюотропные ряды — простейшая форма оценки силы индивидуальных растворителей. Они дают количественную оценку адсорбционной способности растворителей в тех или иных режимах хроматографического разделения.

Параметр адсорбционной силы растворителя ϵ° [367] с физической точки зрения представляет собой относительную энергию взаимодействия молекул подвижной фазы с поверхностью адсорбента. Он предложен для адсорбционной хроматографии, и его численные значения для разных неподвижных фаз различны. В табл. 3.1 приведены значения ϵ° для различных растворителей, силикагеля и окиси алюминия в качестве неподвижных фаз. Обычно на всех полярных неподвижных фазах сила растворителя увеличивается по мере роста его полярности, а для неполярных неподвижных фаз характерна обратная последовательность. Это подтверждает табл. 3.2, в которой сопоставлены значения ϵ° ряда растворителей на силикагеле,

окси алюминия и модифицированной саже.

Таблица 3.2. Элюирующая сила растворителей

Растворитель	Сорбент		
	силикагель	окись алюминия	сажа
Гексан	0,01	0,01	0,10
Бензол		0,32	0,20
Хлористый бутил	0,20	0,26	0,13
Хлороформ	0,26	0,40	0,18
Метиленхлорид	0,32	0,42	0,13
Изопропиловый эфир	0,34	0,28	
Этилацетат	0,38	0,58	0,13
Тетрагидрофуран	0,44	0,57	0,14
Ацетонитрил	0,50	0,65	0,04
Метанол	0,70	0,95	0,00

* [375, с 366]

Некоторые растворители отличаются специфическим характером. Так, изопропиловый эфир проявляет сравнительно слабую элюирующую силу на окиси алюминия, а хлороформ на этом сорбенте относительно сильный элюент. Гексан, который менее полярен, чем хлороформ, вопреки простейшей логике является более слабым растворителем по отношению к модифицированной саже. Параметр ε° — первая отправная точка при выборе состава подвижной фазы для адсорбционной хроматографии. Однако фактическое поведение сложных полифункциональных сорбатов может отличаться от ожидаемого на основании величин ε° . Параметр ε° зависит от выбора соединений, по которым он экспериментально определен, и поэтому всегда несет на себе печать селективности. В частности, по данным [94], сила растворителя зависит от класса сорбатов, по которым она найдена. Уже столь небольшой разницы в химической природе, как между метилбензолами и конденсированными ароматическими соединениями, оказывается достаточно, чтобы нарушить элюотропную последовательность.

На основании данных Роршнайдера [331] о растворимости паров Снайдер [368, 369] предложил параметр R' , который может служить мерой элюирующей силы в распределительной хроматографии. Указанный параметр рассчитывается как сумма логарифмов коэффициентов распределения ряда стандартных веществ (этанол, диоксан, нитрометан) между паровой фазой и испытуемым растворителем.

Параметр растворимости Хильдебранда δ_T [199, 200] также может быть использован для оценки полярности и элюирующей силы растворителя. Его числовые значения отчетливо коррелированы с величинами R' (рис. 3.2). В то же время видим, что разброс точек велик, следовательно, между двумя шкалами есть существенные различия. Видимо, в каждой из систем имеются растворители, с положением которых не позволяет согласиться весь опыт жидкостной хроматографии. Так, например, с точки зрения параметра δ_T одинаковой силой должны обладать гептан и эфир, а с точки зрения параметра R' — ацетон, диоксан и метанол.

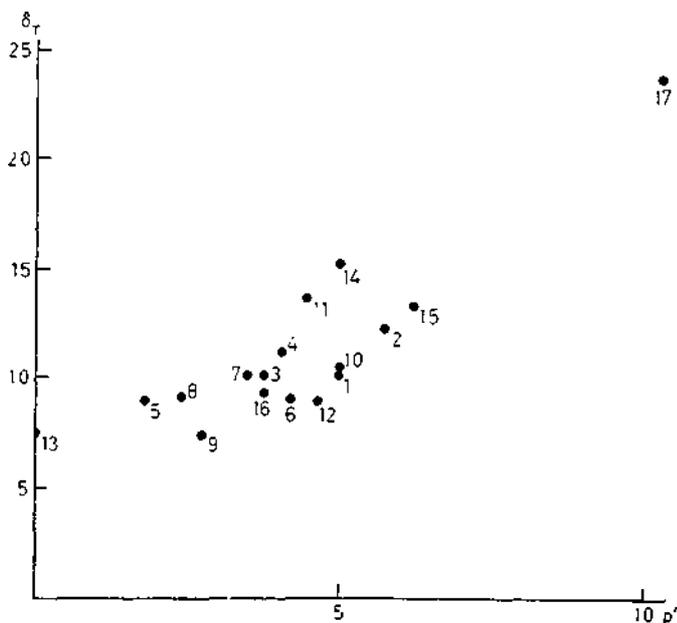


Рис. 3.2. Зависимость между параметром полярности P' и параметром растворимости δ_r : 1 — ацетон; 2 — ацетонитрил; 3 — бензол; 4 — бутанол-1; 5 — четыреххлористый углерод; 6 — хлороформ; 7 — дихлорэтан; 8 — метиленхлорид; 9 — диэтиловый эфир; 10 — диоксан; 11 — этанол; 12 — этилацетат; 13 — пентан; 14 — метанол; 15 — нитрометан; 16 — тетрагидрофуран; 17 — вода.

Несколько иная шкала элюирующей силы для обращенно-фазовой хроматографии предложена в работе [371]. Основываясь на том, что для этого режима характерна зависимость

$$\lg k' = \lg k'_w - S\Phi_B, \quad (3.1)$$

где k'_w — коэффициент емкости при использовании воды в качестве подвижной фазы; Φ_B — объемная доля органического растворителя в подвижной фазе, в качестве критерия элюирующей силы выдвинули значение коэффициента S .

Лучший, по мнению авторов [371], набор значений S для растворителей, применяемых в обращенно-фазовой хроматографии, приведен в табл. 3.3.

Эти данные в целом отражают сравнительное влияние растворителей на скорость перемещения зон в обращенно-фазовой хроматографии. Следует, однако, с осторожностью относиться к абсолютным величинам S , так как, вопреки первоначальному мнению, они неодинаковы для различных сорбатов и, кроме того, могут зависеть от концентрации органического растворителя.

Другой мерой элюирующей силы для обращенно-фазового режима может служить параметр P' . В этом случае самому слабому растворителю — воде соответствует максимальное значение параметра. Сравнение величин S и P' , приведенное в табл. 3.3, показывает, что они аналогично демонстрируют лишь общую картину, в отношении же конкретных растворителей нетрудно заметить противоречия. В частности, в шкале P' ацетонитрил оказывается более слабым растворителем, чем метанол, что совершенно не согласуется со всем опытом обращенно-фазовой хроматографии. Завершая обсуждение различных элюотропных рядов, можем констатировать, что все они приближенные последовательности, отражающие реальную силу растворителей лишь в самых общих чертах.

Элюирующая сила (параметры S и P') растворителей, используемых в обращенно-фазовой хроматографии

Растворитель	S	P'
Вода	0,0	10,2
Метанол	3,0	5,1
Ацетонитрил	3,1	5,8
Этанол	3,6	4,3
Ацетон	3,4	5,1
Диоксан	3,5	4,8
Пропанол-2	4,2	3,9
Тетрагидрофуран	4,4	4,0

Как показано в разделе 3.3, правильный выбор элюирующей силы подвижной фазы — необходимое, но не всегда достаточное условие успешного разделения. Для целенаправленного выбора или изменения состава подвижной фазы следует ввести рациональную классификацию растворителей по их селективности, как это сделано в отношении элюирующей силы. Основой такой классификации является различная способность растворителей вступать в межмолекулярные взаимодействия различных типов. Например, хлороформ, эфир и октиловый спирт имеют значения ϵ° 0,40; 0,38 и 0,50 соответственно. Следовательно, используя эти растворители в качестве компонентов Б₁, Б₂, Б₃ в бинарных смесях АБ₁, АБ₂, АБ₃, можно получить в среднем удовлетворительные величины удерживания для некоторой группы сорбатов сходной химической природы. Однако при рассмотрении протонодонорных и протоноакцепторных свойств взятых трех растворителей ясно, что хлороформ, октанол и эфир должны по-разному взаимодействовать с различными сорбатами. Так, хлороформ, будучи донором протонов, особенно сильно должен способствовать элюированию акцепторов, например аминов. Наоборот, эфир, являющийся акцептором, будет сильнее ассоциироваться с донорами и ускорять именно их элюирование.

Параметр P' [368, 369], характеризующий общую полярность растворителя, может быть представлен как сумма составляющих, соответствующих способности данного растворителя выступать в качестве акцептора протонов, донора протонов, вступать в диполь-дипольные взаимодействия. В соответствии с относительной величиной этих парциальных характеристик полярные растворители подразделяются по селективности на восемь групп (табл. 3.4, см. также с. 115 и следующие).

Пользуясь приведенной классификацией подвижных фаз, можно выбрать кратчайший путь к достижению желаемого разделения. Так, если при использовании в качестве растворителя Б₁ метанола необходимое разделение не достигнуто, нет смысла испытывать другие растворители этой же группы. Значительно более вероятно, что к успеху приведет переход к растворителю, взятому из другой группы селективности (например, к эфиру).

Другая система классификации растворителей для жидкостной хроматографии предложена в работах Хары [180, 181]. Разбавители, т. е. слабые компоненты подвижных фаз, по этой системе относятся к следующим группам:

— класс O - растворители, не способные образовывать водородные связи ни с сорбатом, ни с сорбентом. В этот класс включены алканы;

— класс P - растворители, в молекулах которых имеются π -электроны (ароматические углеводороды);

— класс N - растворители, молекулы которых содержат неподеленные электронные пары (галоидалканы).

Полярные растворители подразделяются на:

— класс B - электронодонорные (простые и сложные эфиры, кетоны);

— класс AB - обладающие одновременно электронодонорными и электроноакцепторными свойствами.

Характеристика различных групп селективности по [369]

Группа	Класс веществ
I	Алифатические простые эфиры, амины
II	Алифатические спирты
III	Пиридин, тетрагидрофуран, амиды (кроме формамида), эфиры гликолей, сульфоксиды
IV	Гликоли, уксусная кислота, формамид
V	Метиленхлорид, этиленхлорид
VIa	Алифатические кетоны и сложные эфиры, диоксан
VI	Сульфоны, нитрилы
VII	Ароматические углеводороды, нитросоединения
VIII	Фторированные спирты, вода, хлороформ

Концепция параметра растворимости с целью оценки селективности подвижных фаз развита далее в вышедших почти одновременно работах Тийссена с соавт. [405] и Картера с соавт. [256]. Согласно [405], параметр растворимости δ_r складывается из парциальных индексов полярности:

$$\delta_r^2 = \delta_d^2 + \delta_o^2 + 2\delta_a\delta_b. \quad (4.2)$$

Здесь δ_d — парциальная полярность, соответствующая способности растворителя к дисперсионным взаимодействиям;

δ_o — ориентационная составляющая;

δ_a — составляющая, описывающая кислотные свойства;

δ_b — составляющая, описывающая основные свойства.

Согласно [256], следует учитывать также способность к индукционным взаимодействиям

δ_{in} :

$$\delta_r^2 = \delta_d^2 + 2\delta_{in}^2\delta_d^2 + \delta_o^2 + 2\delta_a\delta_b. \quad (4.3)$$

Анализ величин парциальной полярности (см. табл. 3.1), взятых из работы [405], вскрывает причины противоречий, отмеченных выше. Значения δ_r ряда растворителей близки, что совершенно не согласуется с их экспериментально наблюдаемой элюирующей силой. Так, в диапазоне 9,7—10,0 находятся δ_r тетрагидрофурана, метилэтилкетона, хлороформа, бензола. Столь близкие значения δ_r объясняются фактически лишь тем, что основной вклад в этот параметр вносит дисперсионная составляющая δ_d , которая вообще лишь незначительно меняется при переходе от одного соединения к другому. Однако при сопоставлении значений параметра δ_o данные четыре растворителя можно выстроить в «ориентационный» элюотропный ряд: бензол < хлороформ < тетрагидрофуран < метилэтилкетон, что уже вполне согласуется с обычно наблюдаемым на практике поведением этих веществ в отношении полярных сорбатов.