

Wojciech ZAPAŁA, Justyna KAMIŃSKA

e-mail: ichwz@prz.edu.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów

Porównanie modeli stosowanych do opisu wpływu stężenia modyfikatora na równowagę adsorpcji w chromatografii ciekowej

Wstęp

Chromatografia ciekowa w wielu odmianach jest obecnie wykorzystywana do analizy ilościowej i jakościowej mieszanin wieloskładnikowych. Znajduje też zastosowanie do preparatywnego rozdzielania mieszanin związków o złożonej budowie chemicznej i zbliżonych właściwościach fizykochemicznych na skalę laboratoryjną oraz przemysłową, szczególnie w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, a także w biotechnologii.

Skład fazy ruchomej jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na selektywność chromatograficznego rozdzielania mieszanin zarówno w skali analitycznej, jak i preparatywnej. W celu poprawy rozdzielczości i selektywności chromatograficznego rozdzielania mieszanin, bardzo często stosuje się eluenty dwuskładnikowe. Przykładowo, w chromatografii ciekowej w odwróconym układzie faz głównym składnikiem fazy ruchomej jest rozpuszczalnik bardzo silnie polarny np. woda. Mniej polarny rozpuszczalnik (np. acetonitryl, metanol) dodawany do głównego składnika eluentu, traktowany jest jako modyfikator fazy ruchomej umożliwiając kontrolę przebiegu procesu retencji danej substancji. Właściwy dobór rodzaju i składu fazy ruchomej jest często zadaniem bardzo trudnym i wymagającym wykonania wielu kosztownych eksperymentów. Pomocne w tym jest zastosowanie różnorodnych modeli matematycznych opisujących analizowany problem.

Wpływ modyfikatora eluentu na proces retencji w chromatografii preparatywnej prowadzonej w warunkach przeładowania stężeniowego można analizować w dwojaki sposób.

Pierwsze podejście opiera się na przyjęciu konkurencyjnego mechanizmu retencji wobec wszystkich składników układu chromatograficznego, w tym także modyfikatora eluentu [Fornstedt i Guiochon, 1994]. W tym przypadku równowagę adsorpcyjną opisuje się modelem konkurencyjnej izotermi wieloskładnikowej. Wymaga to wyznaczenia wartości stałych równowagi i pojemności chłonnych adsorbentu dla wszystkich składników układu chromatograficznego [Guiochon i in., 2006]. Jest to zadanie bardziej kosztowne i trudniejsze do wykonania w porównaniu do wyznaczania izotermi jednoskładnikowych [Guiochon i in., 2006].

Z kolei w drugim podejściu do tego zagadnienia, jeśli kolumna jest w pełni nasycona modyfikatorem, zaniedbuje się efekty związane z jego adsorpcją. Jednocześnie przyjmuje się, że modyfikator uczestniczy w procesie retencji poprzez swój wpływ na wartości stałej równowagi adsorpcji, K oraz pojemności chłonnej złoża, q_s , chromatografowanej substancji [Jandera i in., 1997a]. W tym przypadku, w układach chromatograficznych o różnych stężeniach modyfikatora, różnymi metodami wyznacza się doświadczalne przebiegi izotermi adsorpcji dla pojedynczych składników. Po przyjęciu odpowiedniego modelu izotermi (równania opisującego doświadczalnie wyznaczoną izotermę adsorpcji [Guiochon i in., 2006]) dla każdego analizowanego układu wyznacza się jego współczynniki (tj. K oraz q_s), które następnie koreluje odpowiednimi zależnościami ze stężeniem modyfikatora.

Takie postępowanie jest nie tylko dużo tańsze (np. ze względu na mniejsze zużycie czystych rozpuszczalników) i mniej czasochłonne, ale pozwala również przez rozwiązanie odpowiedniego modelu kolumny chromatograficznej, na numeryczne odtworzenie wpływu stężenia modyfikatora na retencję i kształty pików chromatografowanych substancji. Ułatwia też ono dobór i optymalizację składu eluentu w celu osiągnięcia maksymalnej wydajności i produktywności preparatywnego rozdzielania mieszanin zarówno w warunkach elucji izokratycznej [Jandera i in.,

1997a], jak i gradientowej [Jandera i in., 1997b; Åsberg i in., 2013a,b]. Metoda ta wymaga jednak użycia bardzo dokładnej korelacji matematycznej opisującej zmianę wartości poszczególnych współczynników izotermi wraz ze zmianą stężenia modyfikatora eluentu.

Celem niniejszej pracy było porównanie dokładności najważniejszych literaturowych zależności matematycznych umożliwiających modelowanie wpływu stężenia modyfikatora na wartości współczynników różnych modeli izoterm adsorpcji w chromatografii ciekowej w odwróconym (RP) i normalnym (NP) układzie faz.

Modelowanie wpływu stężenia modyfikatora na wartości współczynników modeli izoterm

Jak pokazano w dalszej części pracy, modelowe ujęcie wartości współczynników izotermi w funkcji stężenia modyfikatora eluentu umożliwia symulację kształtów pików i czasów elucji badanych związków przy różnych składach fazy ruchomej. Warunkiem jest tu jednak znalezienie odpowiednio dokładnego modelu albo korelacji. W tym względzie dominuje podejście w pełni empiryczne.

Warto zauważyć, że stała Henry'ego ($H = Kq_s$), a tym samym K i q_s , są proporcjonalne do współczynnika retencji $k = t_r - t_0/t_0$, gdzie t_r – czas retencji substancji chromatografowanej, t_0 – czas retencji substancji niezatrzymywanej [Guiochon i in., 2006]. W sposób ilościowy, wpływ stężenia modyfikatora na wartości H , K i q_s , można zatem przewidywać stosując modele bazujące na tzw. klasycznych modelach retencji [Antos, 2003; Guiochon i in., 2006], opisujących wpływ stężenia modyfikatora fazy ruchomej, φ , na wartości współczynnika retencji substancji chromatografowanej, k .

Odrębną kwestię stanowi wybór modelu najbardziej skutecznego i jednocześnie uniwersalnego. Dla odwróconego układu faz wielu autorów [Snyder i Kirkland, 1979; Felinger i Guiochon, 1998; Antos, 2003] zaleca stosowanie następującego modelu:

$$\Psi = p_1 \exp(-p_2 \varphi) \quad (1)$$

Natomiast dla normalnego układu faz najczęściej stosowane są: – trójparametrowa zależność zaproponowana przez Jandere i in. [1978]:

$$\Psi = (p_1 + p_2 \varphi)^{-p_3} \quad (2)$$

– dwuparametrowa zależność oparta na modelu Snydera [1974] – Sozczevińskiego [1969]:

$$\Psi = (p_1 \varphi)^{-p_2} \quad (3)$$

gdzie:

Ψ – rozpatrywany współczynnik izotermi ($\Psi = H, K, q_s$),

p_i – estymowane parametry modelu,

φ – stężenie modyfikatora.

Ponieważ dokładność ww. modeli w ilościowym opisie wpływu składu fazy ruchomej na wartości współczynników wybranych modeli izoterm ($\Psi = f(\varphi)$) jest w wielu przypadkach dyskusyjna [Zapała, 2004; 2006], w niniejszej pracy przeanalizowano także możliwość stosowania zależności [Zapała i in., 2002; Zapała, 2003], opracowanych na podstawie bardzo dokładnych modeli retencji (opartych między innymi na konkurencyjnym mechanizmie retencji oraz heterogeniczności energetycznej powierzchni adsorbentu):

– dla odwróconego układu faz:

$$\ln \Psi = p_1 + p_2 \varphi^{p_3} \quad (4)$$

$$\Psi = \frac{p_1 \left(1 + p_2 \varphi + \frac{p_3}{\varphi} \right)}{1 + p_4 \varphi} \quad (5)$$

– dla normalnego układu faz [Zapała i in., 2002; Zapała, 2003; 2004; 2006]:

$$\Psi = \frac{1 + p_1 \varphi}{p_2 + p_3 \varphi + p_4 \varphi^2} \quad (6)$$

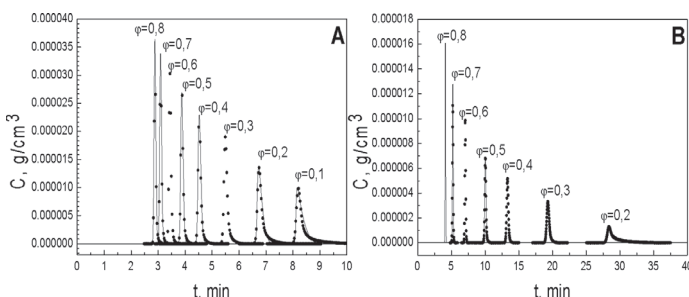
Parametry, p_i , poszczególnych modeli (1) – (6) wyznaczano na podstawie odpowiednich danych zależności $\Psi = f(\varphi)$ metodą regresji nieliniowej przez minimalizację sum kwadratów różnic pomiędzy danymi doświadczalnymi i teoretycznymi. W obliczeniach zastosowano metodę *Marquardta-Levenberga* w wersji zmodyfikowanej przez *Fletcher*a [1971].

Do statystycznej oceny poszczególnych modeli zastosowano trzy kryteria: test *Fishera* (F), sumę kwadratów różnic między danymi doświadczalnymi i teoretycznymi (SUM) oraz odchylenie standardowe (SD).

Wyniki badań

Zmiana składu eluentu wpływa nie tylko na czasy retencji chromatografowanych substancji, ale również na kształty odpowiadających im pików. Wpływ ten odzwierciedlają przedstawione na rys. 1 przykładowe wyniki doświadczeń wykonanych metodą chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz dla następujących układów:

- Układ I: kwercetyna, eluent: woda – metanol (zakres stężeń modyfikatora, φ_{MeOH} : 0,1–0,8 V/V), kolumna *Hypersil[®] BDS C18*, (250×4,6 mm, $d_p = 5 \mu\text{m}$),
- Układ II: chryzyna, eluent: woda – metanol (zakres stężeń modyfikatora, φ_{MeOH} : 0,2–0,8 V/V), kolumna *Hypersil[®] BDS C18* (250×4,6 mm, $d_p = 5 \mu\text{m}$).



Rys. 1. Wpływ stężenia, φ , modyfikatora (metanol) na czasy retencji i kształty pików kwercetyny i chryzyny. A – układ I, stężenia wlotowe kwercetyny $C_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$; B – układ II, stężenia wlotowe chryzyny $C_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. Punkty – dane doświadczalne, linie ciągłe – model RD

Badania prowadzono w stałej temperaturze 20°C , przy prędkości przepływu eluentu $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$. Objętość wprowadzonej próbki wynosiła $50 \mu\text{l}$. Wyznaczony metodą piknometryczną czas retencji substancji niezatrzymywanej t_0 wynosił w stosowanej kolumnie $2,67 \text{ min}$, a porowatość całkowita złoża $\epsilon_t = 0,643$.

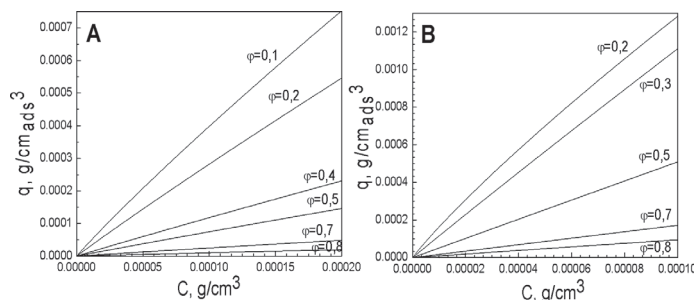
Na rys. 1 liniami ciągłymi przedstawiono również wyniki symulacji procesów wykonane za pomocą modelu równowagowo-dyfuzyjnego (RD) kolumny chromatograficznej [Guiochon i in., 2006], w którym do opisu równowagi adsorpcji zastosowano model izoterm *Totha*:

$$q = \frac{Kq_s C}{[1 + (KC)^v]^{1/v}} \quad (7)$$

gdzie:

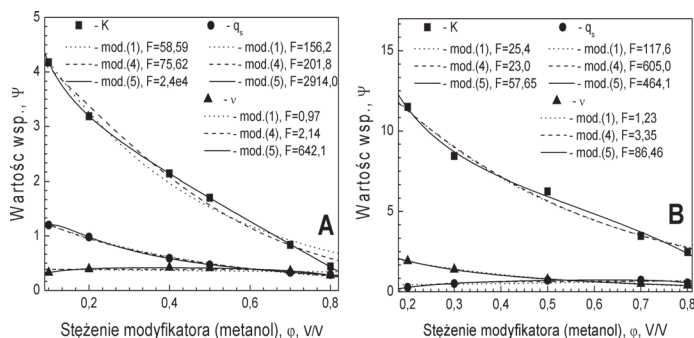
- q – stężenie zaadsorbowanej substancji na powierzchni adsorbentu,
- K – stała równowagi,
- q_s – pojemność chłonna złoża,
- C – stężenie substancji w fazie ciekłej,
- v – współczynnik heterogeniczności adsorbentu.

Na rys. 2 przedstawiono przebiegi izoterm adsorpcji kwercetyny i chryzyny uzyskane dla różnych składów eluentu.



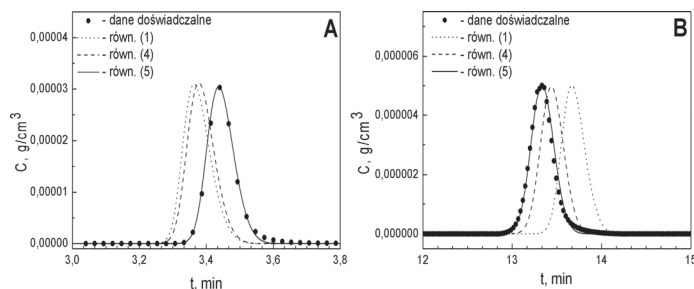
Rys. 2. Izoterm adsorpcji (model *Totha*) wyznaczone dla analizowanych układów chromatograficznych i różnych składów eluentu. A – układ I, B – układ II

Na rys. 3 przedstawiono wartości współczynników izoterm *Totha* wyznaczone metodą inwersji [Guiochon i in., 2006]. Współczynniki te wyznaczono dla większości składów eluentu – celowo nie estymowano ich dla wybranych, przykładowych układów, w których stężenia modyfikatora, φ , wynosiły odpowiednio: 0,3 i 0,6 V/V (układ I) oraz 0,4 i 0,6 V/V (układ II). Przedstawione na rys. 1 wyniki modelowania, otrzymane na podstawie wyznaczonych wartości współczynników izoterm, bardzo dokładnie opisują rzeczywiste profile stężeń badanych związków.



Rys. 3. Wpływ stężenia modyfikatora na wartości współczynników izoterm *Totha*. A – układ I, B – układ II. Liniami zaznaczono wyniki modelowania tych wartości, otrzymane na podstawie modeli (1), (4) i (5)

Na rys. 3 przedstawiono porównanie dokładności dedykowanych dla chromatografii RP modeli (1), (4) i (5) w ilościowej analizie wpływu stężenia modyfikatora na wartości współczynników izoterm *Totha*. Wyestymowane wartości parametrów tych modeli zestawiono w tab. 1. Zamieszczone na rys. 3 i w tab. 1 wartości testu *Fishera* oraz SUM i SD wskazują, że modele (4) i (5) są w większości przypadków dokładniejsze od zależności (1). W celu zobrazowania otrzymanych wyników, na przykładowym rys. 4 wykonanym w zawężonej skali czasowej, przedstawiono zasymulowane modelem RD profile stężeń kwercetyny i chryzyny dla układów chromatograficznych, w których nie wyznaczono wcześniej wartości współczynników izoterm.



Rys. 4. Porównanie danych doświadczalnych i wyników symulacji modelem RD prowadzonych w oparciu o wartości współczynników izoterm *Totha* wyznaczonych z zależności (1), (4) i (5). A – układ I: $\varphi_{MeOH} = 0,6 \text{ V/V}$; B – układ II: $\varphi_{MeOH} = 0,4 \text{ V/V}$

Symulacje wykonano po uwzględnieniu w modelu izoterm *Totha* wartości odpowiednich współczynników obliczonych na podstawie równań (1), (4) i (5) (Rys. 3 i Tab. 1). Wyniki symulacji wskazują, że

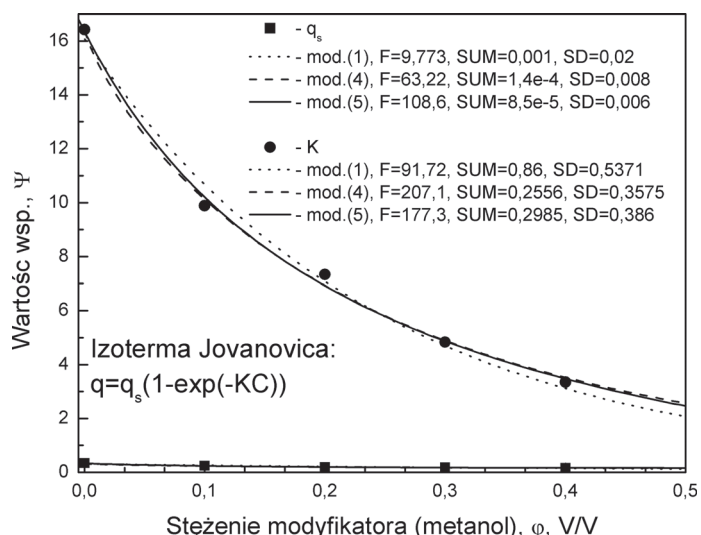
model (5) umożliwia bardzo dokładne wyznaczenie wartości współczynników izotermy. Świadczy o tym zdecydowanie lepsza zgodność pików doświadczalnych i teoretycznych. Nieco gorsze wyniki symulacji profili stężeń otrzymano stosując współczynniki izotermy wyznaczone z zależności (1) i (4). Jak to pokazano na rys. 4 zgodność teoretycznych i doświadczalnych profili stężeń jest tutaj mniejsza – piki teoretyczne są przesunięte w czasie w stosunku do doświadczalnych.

Tab. 1. Wartości parametrów modeli opisujących dane przedstawione na rys. 3

	Model	Równanie	SUM	SD
Układ I	1	$K = 5,405 \exp(-2,529\varphi)$	0,160400	0,163
		$q_s = 1,497 \exp(-2,21\varphi)$	0,004107	0,026
		$v = 0,3955 \exp(-0,1833\varphi)$	0,015510	0,050
	4	$K = \exp(1,522 - 2,791\varphi^{1,377})$	0,103600	0,143
		$q_s = \exp(0,4896 - 2,185\varphi^{0,8667})$	0,002649	0,023
		$v = \exp(-0,9467 - 3,829\varphi^{10,9})$	0,005884	0,034
	5	$K = \frac{3,306(1 - 1,153\varphi + \frac{0,03698}{\varphi})}{1 - 0,05946\varphi}$	0,000263	0,008
		$q_s = \frac{6,565(1 - 0,289\varphi - \frac{0,04371}{\varphi})}{1 + 19,21\varphi}$	0,000147	0,006
		$v = \frac{0,5008(1 - 1,075\varphi - \frac{0,03062}{\varphi})}{1 - 1,021\varphi}$	1,6·10 ⁻⁵	0,001
Układ II	1	$K = 18,04 \exp(-2,335\varphi)$	1,87800	0,612
		$q_s = 3,297 \exp(-2,808\varphi)$	0,01268	0,050
		$v = 0,3715 \exp(-0,7604\varphi)$	0,12160	0,155
	4	$K = \exp(2,823 - 2,316\varphi^{1,088})$	1,66100	0,644
		$q_s = \exp(1,806 - 3,162\varphi^{0,6252})$	0,00197	0,022
		$v = \exp(-0,4122 - 3,043 \cdot 10^{-3} \varphi^{-3,545})$	0,03587	0,094
	5	$K = \frac{3,694(1 - 1,526\varphi + \frac{0,3869}{\varphi})}{1 - 0,7401\varphi}$	0,234600	0,484
		$q_s = \frac{5,556(1 - 0,6293\varphi)}{1 + 7,664\varphi}$	0,002570	0,025
		$v = \frac{1,222(1 - 1,01\varphi - \frac{0,126}{\varphi})}{1 - 1,153\varphi}$	0,000380	0,019

Powyższe wnioski potwierdzają także wyniki badań porównawczych przeprowadzonych dla wielu innych układów chromatograficznych w odwróconym układzie faz. Na przykładowym rys. 5 pokazano porównanie dokładności modeli (1), (4) i (5) w opisie przedstawionych w pracy [Jandera i Komers, 1997] danych zależności $K = f(\varphi)$ oraz $q_s = f(\varphi)$ (odpowiednie punkty na wykresie) wyznaczonych na podstawie modelu izotermy Jovanovica. Układ chromatograficzny przedstawiono w podpisie rys. 5. Uzyskane wyniki wskazują, że modele (4) i (5) są dokładniejsze od modelu (1) (patrz: wartości trzech kryteriów statystycznych na rys. 5). Model (5) najdokładniej opisuje zależność $q_s = f(\varphi)$, a model (4) najdokładniej opisuje zależność $K = f(\varphi)$. Model (1) jest w analizowanym przypadku najmniej dokładny.

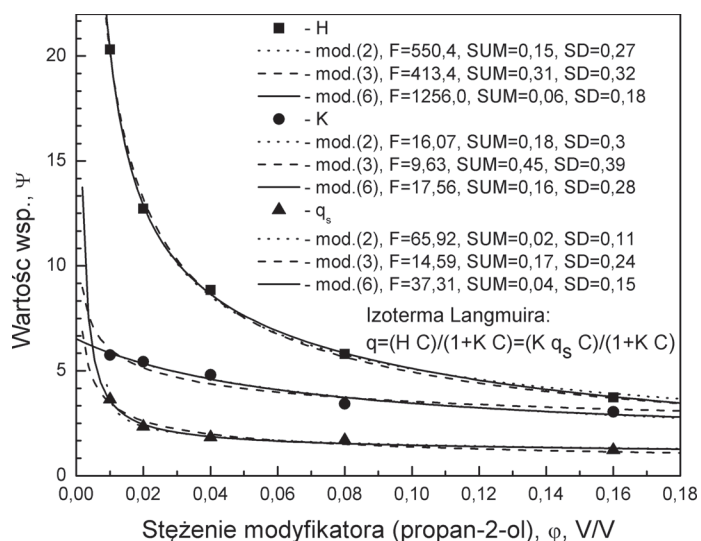
Reasumując można stwierdzić, że modele (4) i (5) w większości analizowanych układów (w niniejszej pracy przedstawiono tylko niewielką, ale reprezentatywną część wyników) dokładniej opisują wpływ



Rys. 5. Porównanie dokładności modeli (1), (4) i (5) w RP-HPLC. Izoterma Jovanovica. Układ chromatograficzny: substancja chromatografowana: rezorcyna – kolumna Separon SGX C18 (Tessek – Republika Czeska), 150×3,3 mm, $d_p = 7 \mu\text{m}$ – eluent: woda – metanol [Jandera i Komers, 1997]

stężenia modyfikatora na równowagę adsorpcji w chromatografii RP, w porównaniu do zalecanego przez literaturę modelu (1). Świadczą o tym większe wartości testów Fishera, mniejsze wartości sum kwadratów różnic między danymi doświadczalnymi i teoretycznymi oraz mniejsze wartości odchylenia standardowego (Rys. 3, 5 i Tab. 1). Jednocześnie, w większości przeanalizowanych układów model (5) jest bardziej dokładny od modelu (4).

W niniejszej pracy przeanalizowano także dokładność modeli (2), (3) i (6) wykorzystywanych do opisu wpływu stężenia modyfikatora na równowagę adsorpcji w chromatografii cieczowej w normalnym układzie faz. Na rys. 6 przedstawiono przykładowe wyniki badań dla takiego układu. Dane zależności $H = f(\varphi)$, $K = f(\varphi)$ oraz $q_s = f(\varphi)$ wyznaczone na podstawie langmuirowskiego modelu izotermy (odpowiednie punkty na wykresie) były opublikowane w pracy Jandera i in. [1999]. Układ chromatograficzny przedstawiono w podpisie rys. 6. Pokazane na tym rysunku wyniki symulacji wskazują, że model (6) dużo dokładniej niż modele (2) i (3) opisuje silnie nieliniową zależność $H = f(\varphi)$ (większe wartości F , mniejsze wartości SUM i SD). Jest on także nieco dokładniejszy od modeli (2) i (3) w opisie zależności $K = f(\varphi)$. W opisie



Rys. 6. Porównanie dokładności modeli (2), (3) i (6) w NP-HPLC. Izoterma Langmuira. Układ chromatograficzny: substancja chromatografowana: kumaryna – kolumna Separon SGX silica gel (Tessek – Republika Czeska), 150×3,3 mm, $d_p = 7 \mu\text{m}$ – eluent: *n*-heksan – propan-2-ol [Jandera i in., 1999]

zależności $q_s = f(\varphi)$ najdokładniejszy jest model (2), a najmniej dokładny model (3).

Wyniki badań porównawczych, przeprowadzonych dla różnych (nieprezentowanych w niniejszej pracy) układów chromatograficznych w normalnym układzie faz, w tym pokazane na przykładowym rys. 6 wskazują, że wszystkie trzy analizowane modele z dość podobną dokładnością opisują analizowany problem i trudno jest wskazać model ewidentnie najdokładniejszy. Generalnie stwierdzono, że model (6) dużo dokładniej niż pozostałe opisuje układy, w których obserwuje się bardzo silnie nieliniowe zależności H , K i q_s w funkcji stężenia modyfikatora. Jego stosowanie można więc szczególnie zalecić do opisu takich układów.

Wnioski

W niniejszej pracy przeanalizowano dokładność najważniejszych modeli stosowanych w ilościowym opisie wpływu składu eluentu na równowagę adsorpcyjną w chromatografii cieczowej w odwróconym i normalnym układzie faz.

Wyniki badań wskazują, że stosowanie do tego celu zaproponowanych przez Zapalę modeli (4), (5) dla chromatografii w odwróconym układzie faz oraz modelu (6) dla normalnego układu faz, pozwala w wielu przypadkach na dużo dokładniejsze, w porównaniu z zależnościami zalecanymi przez literaturę, przewidywanie zmienności wartości współczynników różnych modeli izoterm w funkcji stężenia modyfikatora eluentu.

Modele te mogą znaleźć zastosowanie praktyczne do doboru i optymalizacji składu fazy ruchomej w chromatografii preparatywnej prowadzonej zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej.

LITERATURA

- Antos D., 2003. *Gradient techniques in preparative chromatography. Modelling and experimental realization*. DSc Thesis, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg-Germany (ISBN-13: 9783838310763)
- Åsberg D., Leško M., Enmark M., Samuelsson J., Kaczmarek K., Fornstedt T., 2013a. Fast estimation of adsorption isotherm parameters in gradient elution-preparative liquid chromatography. I: The single component case. *J. Chromatogr. A* **1299**, 64-70. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.05.041
- Åsberg D., Leško M., Enmark M., Samuelsson J., Kaczmarek K., Fornstedt T., 2013b. Fast estimation of adsorption isotherm parameters in gradient elution-preparative liquid chromatography II: The competitive case. *J. Chromatogr. A* **1314**, 70-76. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.09.003
- Felinger A., Guiochon G., 1998. Comparing the optimum performance of the different modes of preparative liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* **796**, 59-74. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)01075-3
- Fletcher R., 1971. *A modified Marquardt sub-routine for nonlinear least-squares*. AERE-R6799-Harwell – England
- Fornstedt T., Guiochon G., 1994. Theoretical-study of high-concentration elution profiles and large system peaks in nonlinear chromatography. *Anal. Chem.* **66**, 2116-2128. DOI: 10.1021/ac00085a030
- Guiochon G., Felinger A., Shirazi D.G., Katti A.M., 2006. *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*. Elsevier, New York
- Jandera P., Janderova M., Churacek J., 1978. Gradient elution in liquid-chromatography. 8. Selection of optimal composition of mobile phase in liquid-chromatography under isocratic conditions. *J. Chromatogr.* **148**, 79-97. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)99325-7
- Jandera P., Komers D., 1997. Fitting competitive adsorption isotherms to the experimental distribution data in reversed-phase systems. *J. Chromatogr. A* **762**, 3-13. DOI: 10.1016/S0021-9673(96)00853-9
- Jandera P., Komers D., Guiochon G., 1997a. Effects of the composition of the mobile phase on the production rate in reversed-phase overloaded chromatography. *J. Chromatogr. A* **787**, 13-25. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00668-7
- Jandera P., Komers D., Guiochon G., 1997b. Effects of the gradient profile on the production rate in reversed-phase gradient elution overloaded chromatography. *J. Chromatogr. A* **760**, 25-39. DOI: 10.1016/S0021-9673(96)00811-4
- Jandera P., Komers D., Andel L., Prokes L., 1999. Fitting competitive adsorption isotherms to the distribution data in normal phase systems with binary mobile phases. *J. Chromatogr. A* **831**, 131-148. DOI: 10.1016/S0021-9673(98)00874-7
- Snyder L.R., 1974. Role of solvent in liquid-solid chromatography – review. *Anal. Chem.* **46**, 1384-1393. DOI: 10.1021/ac60347a052
- Snyder L.R., Kirkland J.J., 1979. *Introduction to Modern Liquid Chromatography, 2nd Ed.* Wiley Interscience, New York
- Soczewiński E., 1969. Solvent composition effects in thin-layer chromatography systems of type silica gel-electron donor solvent. *Anal. Chem.* **41**, 179-191. DOI: 10.1021/ac60270a035
- Zapała W., 2003. Influence of mobile phase composition on retention factors in different HPLC systems with chemically bonded stationary phases. *J. Chromatogr. Sci.* **41(6)**, 289-294
- Zapała W., 2004. Wpływ składu fazy ruchomej na równowagę procesu sorpcji w nieliniowej chromatografii cieczowej. *Inż. Chem. Proc.* **25**, nr 3/3, 1837-1842
- Zapała W., 2006. Influence of mobile phase composition on sorption equilibrium in different HPLC systems. *Pol. J. Chem. Technol.* **8**, nr 3, 144-146
- Zapała W., Kaczmarek K., Kowalska T., 2002. Comparison of different retention models in normal- and reversed-phase liquid chromatography with binary mobile phases. *J. Chromatogr. Sci.* **40**, nr 10, 575-580

The scientific and technological journal

INŻYNIERIA I APARATURA CHEMICZNA

Chemical Engineering and Equipment

published since 1961

Journal is devoted to process calculations, construction and designing problems dealing with equipment and devices for process industries, especially chemical, petrochemical, power and food industry, both municipal engineering and environmental protection.

Readership consists of research workers, constructors and designers, managers and engineers.

Papers are dealing with unit operations of chemical engineering, processes and operations in such areas as bio- and nanotechnology, biomedical engineering, recycling, process safety. Scientific research, improved design methods, proper operating and maintenance of various apparatuses and devices are presented considering better capacity, better use of raw materials, energy saving and environmental protection. Papers are revised by professional referees.

Journal homepage: <http://chemical-engineering-equipment.eu>