

BOX 15.1

A Indice di Kovats e costanti di Rohrschneider e Mc Reynolds

Il grado di polarità di una fase stazionaria liquida (e quindi la sua selettività) può essere espresso numericamente facendo riferimento a un parametro empirico, detto **indice di ritenzione** (I), che trova particolare applicazione nell'analisi qualitativa gascromatografica.

Nella versione più semplice, elaborata da Kovats, l'indice di ritenzione è un numero puro, che esprime la ritenzione di una data sostanza in relazione a quella di due alcani lineari che vengono eluiti rispettivamente prima e dopo di essa, su una determinata fase stazionaria (►fig. 15.9).

L'indice di Kovats, per una generica sostanza A, è dato da:

$$I_A = 100x + 100 \frac{\log \frac{t'_{RA}}{t'_{Rx}}}{\log \frac{t'_{Ry}}{t'_{Rx}}} \quad (15.10)$$

dove x è il numero di atomi di carbonio dell'alcano che ha un tempo di ritenzione corretto (t'_{Rx}) di poco inferiore a quello di A • y il numero di atomi di carbonio dell'alcano con tempo di ritenzione corretto di poco superiore a quello di A.

Questa definizione ha il vantaggio di usare come riferimento composti (gli idrocarburi lineari) largamente disponibili e con adeguata purezza, con un'ampia gamma di punti di ebollizione.

L'indice I varia secondo la fase stazionaria, ma è indipendente dalla geometria della colonna e quindi può essere usato per l'analisi qualitativa. Infatti, se due sostanze, una nota e una incognita, presentano gli stessi indici di ritenzione su due colonne diverse, è molto probabile che si tratti della stessa sostanza.

Il sistema di Kovats può essere perfezionato ricordando che, qualunque sia la fase stazionaria, la tensione di vapore delle sostanze da separare dipende dalla temperatura. Inoltre, se la fase stazionaria è apolare, essa stabilisce legami deboli (di Van der Waals) con queste sostanze, che perciò vengono trattenute secondo il punto di ebollizione. In una fase stazionaria polare, invece, si stabiliscono anche dei legami più intensi (legami idrogeno o dipolo-dipolo) con i gruppi funzionali delle sostanze eluite e quindi l'ordine di eluizione dipende da tali interazioni. Di conseguenza, se si eluisce una data sostanza, a una data temperatura, con una fase apolare presa come riferimento (per esempio lo squalano) e con una fase polare, si può determinare la differenza (ΔI) fra i due indici di ritenzione:

$$\Delta I = I_{\text{polare}} - I_{\text{apolare}} \quad (15.11)$$

Il parametro così ottenuto è caratteristico del tipo di interazione fra la fase stazionaria polare e i gruppi funzionali

della sostanza. Quanto più grande è ΔI , tanto più polare è la fase stazionaria cui esso si riferisce, nei confronti di quella specifica sostanza (o gruppo funzionale).

Ciò significa che la polarità delle fasi stazionarie può essere stabilita studiando il loro comportamento rispetto ad alcune sostanze di riferimento e assegnando a ciascuna di queste ultime un valore numerico secondo un ben preciso criterio. Rohrschneider, per classificare i liquidi di ripartizione secondo la polarità, ha indicato cinque sostanze di riferimento:

benzene • etanolo • metiletilchetone • nitropropano • piridina

Dopo avere determinato gli indici di ritenzione di queste sostanze su una serie di fasi stazionarie a 100-120 °C e adottando come riferimento lo squalano, si calcolano le relative **costanti di Rohrschneider misurando** i ΔI fra la fase di riferimento (lo squalano), che è completamente apolare, e le altre. Per esempio, per una generica fase stazionaria A, nel caso del benzene, la costante di Rohrschneider (x_A) è:

$$x_A = \frac{\Delta I_{\text{benzene}}}{100} = \frac{I_{\text{benzene}}^A - I_{\text{benzene}}^{\text{squalano}}}{100} \quad (15.12)$$

Le costanti relative alle altre sostanze di riferimento sono indicate con: y (etanolo), z (metiletilchetone), u (nitrometano) e s (piridina).

Mc Reynolds elaborò successivamente un sistema analogo (oggi molto diffuso), scegliendo sostanze di riferimento più altobollenti (►tab. 15.7) rispetto a quelle di Rohrschneider, in modo da poter valutare meglio i tempi di ritenzione; inoltre, questo sistema non prevede la divisione per 100 dei valori ottenuti. La tabella 15.8 riporta le prime cinque costanti di Mc Reynolds per alcune importanti fasi stazionarie usate in GC; il valore medio (ΔI) e la sommatoria ($\Sigma \Delta I$) dei valori delle costanti sono parametri utili per esprimere la polarità globale della fase.

Per illustrare l'uso pratico della tabella 15.8, supponiamo di voler separare gli esteri metilici degli acidi grassi saturi dai corrispondenti esteri insaturi. Per valutare la capacità delle fasi di effettuare con successo tale separazione, prendiamo in considerazione la costante z' (esteri) e la costante x' (esteri insaturi). In letteratura si trova che NPGS (neopentilglicolsuccinato) e DEGS (dietilenglicolsuccinato) sono due fasi molto usate per separazioni di questo tipo; fra le due, DEGS è la più adatta perché entrambe le costanti di Mc Reynolds ad essa relative (z' e x') sono più alte. In altri termini, l'indice di ritenzione relativamente più alto autorizza a pensare che gli esteri metilici degli acidi grassi insaturi siano trattenuti di più e quindi selezionati meglio.

Le costanti di McReynolds consentono dunque di prevedere l'ordine di eluizione di sostanze diverse su una determinata fase. D'altra parte, queste stesse costanti possono essere usate per confrontare fasi di analoga composizione, ma prodotte da ditte diverse, rilevando le eventuali differenze nei confronti di determinate classi di sostanze. In pratica, se due fasi di produttori diversi hanno costanti di Mc Reynolds che differiscono al massimo di ± 4 unità, tali fasi possono essere considerate praticamente identiche e intercambiabili. E se la differenza arriva a ± 10 unità, le due fasi daranno luogo al medesimo tipo di separazione. Infine, le costanti di Mc Reynolds possono essere usate per definire la polarità delle fasi stazionarie in termini numerici. Se ΔI è compreso fra 0 e 100, la fase è essenzialmente non polare; se è compreso fra 100 e 400-500 ha una polarità intermedia; se è maggiore di 500, la polarità è elevata.

ESEMPIO

Su una fase stazionaria costituita da squalano al 20% su Chromosorb W (a 120 °C), si misurano i seguenti tempi di ritenzione corretti: *n*-esano (15 min), *n*-eptano (19 min), *n*-ottano (25 min). Per il benzene, eluito sulla stessa fase, $t'_R = 17$ min.

Poiché il tempo di ritenzione del benzene è compreso fra quello di *n*-esano e di *n*-eptano, l'indice di Kovats vale:

$$I_A = 100 \cdot 6 + 100 \frac{\log \frac{17}{15}}{\log \frac{19}{15}} = 653$$

Poiché l'indice di ritenzione del benzene eluito su nonilftalato vale 733, si può ritenere che quest'ultima fase sia decisamente più polare dello squalano perché trattiene più a lungo un composto polarizzabile come il benzene. E si può anche ritenere che l'SP-2340, su cui I_{benzene} vale 1169, sia ancora più polare.

Per quanto riguarda le costanti di Mc Reynolds per le due fasi considerate:

$$\begin{aligned} \Delta I_{\text{benzene}} = x &= I_{\text{nonilftalato}} - I_{\text{squalano}} = 733 - 653 = 80 \\ \Delta I_{\text{benzene}} = y &= I_{\text{SP-2340}} - I_{\text{squalano}} = 1169 - 653 = 516 \end{aligned}$$

Questi valori confermano il carattere molto polare dell'SP-2340 rispetto al nonilftalato.