

УДК 543.544 : 541

СИСТЕМА ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ
И ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ*Р. В. Головня и Ю. Н. Арсеньев*

Обзор посвящен системе индексов удерживания, широко применяемой в газовой хроматографии. Рассмотрены методы вычисления индексов, их точность и воспроизводимость, влияние на величину индекса параметров газохроматографического эксперимента (температуры, давления, скорости газа-носителя и количества стационарной фазы в колонке); описаны системы, подобные индексам удерживания, обсуждены вопросы полярности, селективности и эффективности разделения, рассмотрено физико-химическое применение индексов для расчета различных термодинамических функций.

Библиография — 252 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2221
II. Методы вычисления индексов удерживания	2222
III. Параметры, подобные индексам удерживания	2224
IV. Точность и воспроизводимость индексов удерживания	2226
V. Температурная зависимость индексов удерживания и ее использование в газовой хроматографии с программированием температуры	2227
VI. Влияние на величину индекса параметров газохроматографического эксперимента	2230
VII. Характеристика стационарных фаз и колонок на основе индексов удерживания (полярность, донорность и акцепторность, селективность, эффективность разделения)	2232
VIII. Применение индексов удерживания для расчета физико-химических величин	2238

I. ВВЕДЕНИЕ

До сих пор выбор наилучшего способа выражения данных по удерживанию является одной из дискутируемых проблем газовой хроматографии¹⁻⁵.

Применение величин удерживания в виде абсолютных единиц, например, в форме удельного удерживаемого объема, не является общепринятым, так как изменение сорбента при длительном его употреблении, недостаточная точность измерения скорости газа-носителя и давления на входе в колонку, а также неудовлетворительная воспроизводимость температуры колонки приводят к некомпенсируемым ошибкам²⁻⁴. Кроме того, это определение очень трудоемко⁶. Проще и с достаточной точностью могут быть определены относительные удерживаемые объемы, которые меньше зависят от условий анализа^{1,7,8}. Однако такой метод требует множества стандартов, что фактически делает невозможной корреляцию между различными публикациями^{2,3}.

Описанные трудности в определении универсальных газохроматографических характеристик побудили Ковача^{9,10} ввести индексы удерживания. По мнению многих исследователей, эта система наиболее логична и удобна для обобщения данных по удерживанию. К настоящему време-

ни опубликовано несколько обзоров^{2, 3, 11-14} и большое количество оригинальных статей, касающихся, в основном, использования индексов удерживания для целей идентификации. Задачей настоящего обзора является всестороннее рассмотрение индексов как параметра удерживания и выяснение основных областей и перспектив применения этой системы в физико-химических расчетах. Это позволит проанализировать как некоторые аналитические проблемы (идентификация веществ, подбор селективных стационарных фаз, выбор условий разделения), так и ряд физико-химических задач (изучение структуры веществ, определение физико-химических свойств по хроматографическим данным, исследование взаимодействий в растворах).

II. МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ

Неподвижными точками системы индексов являются элюиционные максимумы отдельных членов гомологического ряда n -парафинов. В первоначальном определении индексов удерживания⁹ для установления стационарных точек Ковач предлагал использовать только n -алканы с четным числом атомов углерода. Он полагал, что при последовательной идентификации всех членов гомологического ряда будет наблюдаться ощутимое различие в хроматографическом поведении. Однако впоследствии это ограничение было снято¹⁵ и индекс удерживания стали определять из уравнения:

$$I = 100 \frac{\lg V_x - \lg V_n}{\lg V_{n+1} - \lg V_n} + 100n \quad (1)$$

при условии $V_n \leq V_x \leq V_{n+1}$, где V_x , V_n , V_{n+1} — исправленные объемы удерживания исследуемого вещества и стандартных n -алканов с числом углеродных атомов n и $n+1$ соответственно.

Из уравнения (1) следует, что в качестве исходных параметров для расчета индексов удерживания могут быть использованы любые исправленные на мертвый объем абсолютные или относительные (приведенные к одному стандарту) величины удерживания^{2, 3, 8, 15} или соответствующие им расстояния на хроматограмме.

На основании линейной зависимости логарифмов величин удерживания n -алканов от числа углеродных атомов n ^{2, 3, 16-18}:

$$\lg V_n = a + bn \quad (2)$$

где величина b зависит только от температуры и свойств стационарной фазы¹⁹⁻²¹, можно получить более простое уравнение для расчета индексов удерживания²:

$$I = 100 \frac{\lg V_x - \lg V_n}{b} + 100n \quad (3)$$

По уравнению (3) индексы удерживания вычисляют с помощью «теоретического» ряда, который строят по трем-четырем экспериментальным значениям времен удерживания n -углеводородов с $n \geq 6$.

При работе на капиллярных колонках, ввиду газодинамического толчка в момент пуска пробы, наблюдается заметный разброс в величинах

I , вычисленных по уравнению (3)²². Для повышения воспроизводимости предложено сначала рассчитывать относительное удерживание $V_{x, st}$ и затем переводить его в индекс удерживания по уравнению:

$$I = 100 \frac{\lg(V_{x, st} \cdot V_{st, n})}{b} + 100n \quad (4)$$

Значения b и относительного удерживания стандарта по отношению к n -алканам $V_{st, n}$ определяют предварительно.

Для упрощения расчетов индексов удерживания предложены графические методы²³⁻²⁵, номограммы²⁶⁻²⁸, специальная логарифмическая линейка¹⁵. Разработаны также программы для вычисления индексов с помощью ЭВМ²⁹⁻³¹.

Для определения индексов удерживания неизвестных компонентов можно применять не только n -алканы, но и любые другие компоненты, индексы которых в данных условиях известны (I_1 и I_2). В таком случае формула Ковача приобретает вид²⁵:

$$I_x = (I_2 - I_1) \frac{\lg V_x - \lg V_1}{\lg V_2 - \lg V_1} + I_1 \quad (5)$$

Уравнение (5) имеет преимущество при длительных анализах, когда, например, используется капиллярная колонка, так как отпадает необходимость в повторном запуске стандартных n -углеводородов. Кроме того, соотношение (5) может найти применение при вычислении индексов удерживания на полярных стационарных фазах, если зависимость (2) не соблюдается.

Теоретический расчет. В аналитической практике нередки случаи, когда возникает необходимость в теоретическом расчете индексов удерживания. Очень часто для этого применяют линейные уравнения, связывающие индексы удерживания с числом углеродных атомов в молекуле, температурой кипения веществ или расчет производят по разности индексов удерживания на колонках различной полярности³²⁻⁵⁴. Такой подход является основой бесстандартной идентификации веществ. Следует заметить, что в некоторых случаях зависимости подобного типа дают значение индекса только в первом приближении, ввиду наблюдаемых отклонений от линейности.

Определение индексов удерживания может быть осуществлено по аддитивной схеме на основании структурных инкрементов^{11, 14, 32-40, 44, 47, 55-68}. В соответствии с теорией Татевского⁶⁹, в основе аддитивных расчетов лежит зависимость, носящая общий характер⁷⁰:

$$\lg L = \sum_{i,j}^k n_{i,j} \Gamma_{i,j} \quad (6)$$

где L — элюиционная характеристика, $\Gamma_{i,j}$ — структурный элемент, $n_{i,j}$ — число структурных элементов в молекуле соединения. Иногда при расчете индексов удерживания по структурным инкрементам используют температурные коэффициенты индексов⁷¹⁻⁷⁴. Справедливость и практическое применение вычислений, основанных на принципе аддитивности, были показаны многими исследователями^{10, 32-42, 45, 75-84}, но их приближенность несомненна.

Для растворов, близких к идеальным, индексы удерживания можно вычислять из давлений насыщенного пара компонентов при температуре колонки⁸⁵:

$$I_{p^0} = 100 \frac{\lg p_x^0 - \lg p_n^0}{\lg p_{n+1}^0 - \lg p_n^0} + 100n \quad (7)$$

здесь p_x^0 , p_n^0 и p_{n+1}^0 — давления насыщенного пара исследуемого вещества X и стандартных углеводородов с числом углеродных атомов, равным n и $n + 1$ соответственно.

Турр⁸⁶ показал, что для неполярных систем температурные зависимости I_{p^0} и экспериментальной величины I практически одинаковы, так как изменением коэффициентов активности с температурой можно в этом случае пренебречь⁸⁷. Поэтому, зная давление пара при различных температурах (следовательно, зная I_{p^0}) можно предугадать поведение веществ и предсказать степень их разделения.

Как частный случай I_{p^0} следует рассматривать так называемый стандартный индекс удерживания I_{st} ⁸⁸, рассчитываемый из температур кипения:

$$I_{st} = 100 \frac{\lg T_{\text{кип.}(x)} - \lg T_{\text{кип.}(n)}}{\lg T_{\text{кип.}(n+1)} - \lg T_{\text{кип.}(n)}} + 100n \quad (8)$$

Более точное уравнение для расчета индексов удерживания углеводородов на неполярных стационарных фазах с учетом молярных объемов исследуемых веществ предложили Димов и Шопов^{89, 90}:

$$I_{p^0, v^0} = 100 \frac{\ln \left(\frac{p_x^0 v_x^0}{p_n^0 v_n^0} \right) - \left(\frac{v_x^0 - v_n^0}{v_1^0} \right)}{\ln \left(\frac{p_{n+1}^0 v_{n+1}^0}{p_n^0 v_n^0} \right) - \left(\frac{v_{n+1}^0 - v_n^0}{v_1^0} \right)} + 100n \quad (9)$$

где v_x^0 , v_n^0 , v_{n+1}^0 и v_1^0 — молярные объемы вещества X, n -углеводородов с числом углеродных атомов n и $n+1$ и стационарной фазы соответственно. Термодинамическое доказательство уравнения (9) дано в работе Хаммерса и де Линьи⁹¹. Однако получаемые таким образом величины «физико-химических индексов» в большей или меньшей степени отличаются от экспериментальных I . Для перехода от I_{p^0, v^0} к I приходится вводить поправки, равные среднему значению разности между I и I_{p^0, v^0} для углеводородов, относящихся к одному классу⁹².

К сожалению, теоретический расчет индексов удерживания по уравнениям (7) — (9) возможен только для углеводородов и неполярных стационарных фаз, что существенно снижает значимость указанных соотношений.

Таким образом, основой газохроматографического изучения реальных систем по-прежнему остается экспериментальное определение индекса удерживания по уравнениям (1) и (3).

III. ПАРАМЕТРЫ, ПОДОБНЫЕ ИНДЕКСАМ УДЕРЖИВАНИЯ

Описанные в предыдущем параграфе индексы I_{p^0} , I_{st} и I_{p^0, v^0} [см. уравнения (7) — (9)] являются полной аналогией индекса Ковача. При этом вместо величин удерживания используются физико-химические константы.

Вслед за индексами Ковача предложен ряд подобных оценок, нашедших, однако, ограниченное применение в газовой хроматографии. Например, «метиленовая единица»⁹³⁻⁹⁵, идентичная индексу удерживания, деленному на 100, «эффективные молекулярные веса»^{79, 96-98}, где в качестве фиксированных точек шкалы использованы молекулярные веса *n*-алканов, или «углеродные числа»^{99, 100} («эквивалентная длина цепи»¹⁰¹), удобные для анализа жирных кислот и их метиловых эфиров. Все эти системы, являясь частным случаем общей системы Ковача, обладают близкими свойствами. Математическая эквивалентность описанных систем показана Гериным и Бэнксом¹⁰².

В ряде случаев, если, например, проводят высокотемпературный газохроматографический анализ или применяют сильно полярные фазы, использование *n*-алканов в качестве стандартных веществ не всегда удобно¹⁰³. Свобода¹⁰⁴, не изменяя общего построения системы Ковача, предложил использовать в качестве стандартов вещества, близкие по химической природе к изучаемым соединениям. Так «стероидное число»⁹³⁻⁹⁵ оказалось удобным в газохроматографическом анализе стероидов, «фенильное число»¹⁰⁵ при хроматографировании линейных полифенилов, «силоксановый индекс»¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ для идентификации кремнийорганических веществ. Аналогичная система предложена для характеристики высококипящих (до 500° и выше) конденсированных ароматических и гетероароматических соединений, где сравнения строят на основе полиаценовых углеводов: бензола, нафталина, антрацена, тетрацена и т. д.¹⁰⁹

Логическим обобщением этих систем является безразмерный параметр φ ¹¹⁰. При вычислении параметра φ используют стандартные соединения, принадлежащие к тому же гомологическому ряду, что и исследуемое вещество

$$\frac{\lg V_{gX} - \lg V_{g1}}{\lg V_{g2} - \lg V_{g1}} = \varphi = \frac{T_{\text{кип.}(X)} - T_{\text{кип.}(1)}}{T_{\text{кип.}(2)} - T_{\text{кип.}(1)}} \quad (10)$$

где V_{gX} , V_{g1} , V_{g2} , $T_{\text{кип.}(X)}$, $T_{\text{кип.}(1)}$, $T_{\text{кип.}(2)}$ — объемы удерживания и значения температуры кипения родственных веществ: X — неизвестного и 1, 2 — известных. Авторы показали, что параметр φ является постоянным и не зависит от температуры анализа и от состава стационарной фазы. Однако неопределенность в выборе стандартов и отсутствие естественной «нулевой точки» приводит к тому, что параметр φ , по-видимому, нельзя рекомендовать для идентификации сложных смесей, состоящих из веществ, принадлежащих к различным гомологическим рядам. В этом смысле преимущество индексов удерживания несомненно.

Для исключения сравнительно трудоемких стадий определения «мертвого объема» и логарифмирования при вычислении индексов Ковача был предложен «арифметический индекс»¹¹¹⁻¹¹³, который рассчитывают из уравнения:

$$I_A = 100 \frac{t_X - t_n}{t_{n+1} - t_n} + 100n \quad (11)$$

где t_X , t_n и t_{n+1} — неисправленные времена удерживания исследуемого вещества X и стандартных *n*-алканов с числом углеродных атомов *n* и *n*+1 соответственно. Иногда уравнение (11) записывают без коэффициентов 100^{111, 112, 114}. Арифметический индекс использован для оценки коэффициентов распределения и активности¹¹⁴.

Однако полезность арифметического индекса как параметра удерживания дискутируется^{113, 115, 116}, так как пока не найдена его термодинамическая интерпретация.

Принципиальная возможность графического пересчета I_A в I установлена в работе¹¹⁴. Недавно выведено уравнение¹¹⁷, связывающее арифметический индекс с индексом удерживания

$$\frac{I - 100n}{100} = \frac{\lg \left[1 + \frac{I_A - 100n}{100} (D - 1) \right]}{\lg D} \quad (12)$$

здесь $D = \frac{t_{n+1} - t_n}{t_n - t_{n-1}}$; t_{n-1} , t_n , t_{n+1} — неисправленные времена удерживания последовательных n -алканов. Кроме того, $D = \lg^{-1} b$, где b — константа уравнения (2). Применение уравнения (12), возможно, позволит найти термодинамическое обоснование I_A .

IV. ТОЧНОСТЬ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ

Долгое время вопрос о точности определения и воспроизводимости индексов удерживания оставался открытым. В последние годы, в связи с возрастающей ролью газовой хроматографии в качественном анализе и физико-химических исследованиях, повысился интерес к прецизионному измерению величин удерживания^{23, 118–124}.

Точность определения и воспроизводимость индексов удерживания, рассчитанных по уравнению (1), в равной мере можно распространить и на более простое уравнение (3), ввиду того, что точность расчета индексов по уравнениям (1) и (3) сопоставима¹⁷.

Воспроизводимость определения величин индексов на стандартных приборах проверена в различных лабораториях¹²⁵, найдено среднее расхождение ± 1 ед. на сквалане и динонилфталате и ± 3 ед. на ПЭГ-400; установлено, что расхождение в величинах индексов на полярной стационарной фазе зависит от величины пробы n -алканов, вводимой в хроматограф. Позднее было показано¹²⁶, что воспроизводимые величины индексов удерживания можно получить даже на такой полярной фазе как $\beta\beta'$ -оксидипропионитрил, если использовать пробы n -алканов, в растворе, равные 0,002—0,007 мкл. В этом случае достигается линейный участок в изотерме распределения.

Подобную статистическую оценку воспроизводимости индексов удерживания дал Ловенгут¹²⁷. Основными факторами, влияющими на воспроизводимость величины индекса, являются точность измерения времени удерживания и температуры колонки. Вторым фактор особенно существен при анализе соединений с большим температурным коэффициентом индекса dI/dT . К этому же выводу приходит и Кайзер²³.

Первые прецизионные измерения индексов удерживания выполнены на обычном и дейтерированном сквалане, наибольшее отклонение составляло 0,06 ед.^{16, 128}

Шомбург, Хеннеберг и Циглер¹²⁹ при использовании однолинейного компьютера измерили индексы удерживания с воспроизводимостью $\pm (0,03 \div 0,05)$ ед. Такой же воспроизводимости ($\pm 0,03$ ед.) без использования ЭВМ добился Крамер с сотр.¹³⁰

Анализ этих данных показал, что для получения воспроизводимых величин индексов удерживания необходимо особое внимание обращать на измерение и стабилизацию температуры термостата, использовать

инертный материал равномерного зернения в качестве твердого носителя, учитывать длину и диаметр колонки, эффективность разделения исследуемой смеси, скорость потока газа-носителя, давление на входе и на выходе из колонки, точно измерять время удерживания анализируемых веществ и стандартных n -алканов ¹¹⁹.

Если о воспроизводимости индексов удерживания можно судить по тому, насколько хорошо сходятся результаты вычисления I в серии опытов, то точность расчета индексов определить сложнее.

Строгий подход к точности определения индексов удерживания на основании принципов математической статистики впервые осуществлен Такачем и Краликом ^{131, 132}. Независимо от них Ухдеова ¹¹⁸ смогла решить поставленную задачу лишь в общем виде.

Анализ развернутой формулы ошибок, выведенной Такачем и Краликом (т. н. уравнение Эрдея), показал, что точность определения индексов удерживания зависит от абсолютных значений времен удерживания вещества (t_x), n -алканов (t_n и t_{n+1}) и времени удерживания несорбируемого газа (t_m), а также среднеарифметических ошибок их определения. При благоприятно подобранном режиме хроматографирования, когда $t_n, t_x, t_{n+1} \gg t_m$, вкладом ошибки определения «мертвого времени» можно пренебречь. Это позволяет сделать важный вывод о том, что при определении индексов удерживания, прямое измерение t_m можно заменить косвенным расчетом, например, по уравнению Петерсона и Хирша ¹³³. Крамер с сотр. ¹³⁰ показал, что для сквалана определение t_m по CN_4 , N_2 и по методу Петерсона и Хирша ¹³³ дает совпадающие результаты с воспроизводимостью в величине индекса $\pm 0,03$ ед.

Таким образом, можно получать величины индексов с минимальной погрешностью. Следует также отметить, что проблема прецизионного измерения других параметров удерживания не была так тщательно разработана, что является несомненным преимуществом системы индексов Ковача.

V. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ПРОГРАММИРОВАНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

В первых газохроматографических исследованиях Ковач и Веерли ^{9, 10} установили линейную корреляцию величин индекса с температурой анализа. Для выражения температурной зависимости индексов удерживания авторы предложили указывать три значения: а) величину индекса при выбранной температуре; б) температурный коэффициент $\frac{dI}{dT} \cdot 10$ при изменении температуры на 10° ; в) температурные пределы, в которых проводилось измерение индексов. Вслед за ними температурную зависимость индексов удерживания изучали многие исследователи ^{3, 15, 71, 76, 78, 85, 87, 134-141}. Как показано в работах ^{78, 134}, для широкого температурного интервала зависимость носит гиперболический характер.

Учитывая зависимость исправленного объема удерживания от температуры ¹⁴², Такач с сотр. ^{12, 142-144} на основе строгих математических выкладок показали, что температурная зависимость индексов удерживания подчиняется гиперболическому уравнению с тремя константами, подобному уравнению Антуана:

$$I(T) = A + \frac{B}{T + C} \quad (13)$$

где константы A , B и C зависят от свойств исследуемого вещества и стационарной фазы. Экспериментальная проверка уравнения (13) осуществ-

влена с помощью ЭВМ^{145, 146}. Установлено, что в газохроматографическом интервале температур гипербола (13) обычно имеет линейный участок¹⁴³. На рис. 1 приведен общий вид температурной зависимости индекса удерживания пропанола-1 на фазе ПЭГ-400.

Величина температурного коэффициента dl/dT является важной характеристикой вещества и стационарной фазы и может быть использована для целей идентификации^{72, 140, 147}. В ряде исследований^{73, 87} для установления структуры применяли коэффициент $dl/d(1/T)$.

Величина dl/dT была использована^{148, 149} для расчета эквивалентного изотермического индекса в условиях линейного программирования температуры.

Если в системе растворенное вещество — стационарная фаза, по крайней мере, один из компонентов полярен, то знак dl/dT в каждом отдельном случае зависит от свойств системы^{91, 150–153}.

Изучение температурной зависимости индексов удерживания различных углеводородов^{71, 86, 87, 91, 154} показало, что на величину dl/dT влияет количество разветвлений в молекуле углеводорода и их пространственное расположение. Хаммерс и де Линьи⁹¹ дали строгое термодинамическое обоснование коэффициента dl/dT , установив, что его величина определяется свободной энтальпией и энтропией испарения анализируемого вещества.

Проведено термодинамическое исследование температурной зависимости индексов удерживания для случая идеальных растворов¹⁵⁵. На примере трех простейших гипотез: 1) энтальпия испарения n -алканов постоянна; 2) энтальпия линейно уменьшается с ростом температуры и 3) энтальпия изменяется согласно уравнению Тейзена (Ватсона)¹⁵⁶ показана общая связь индекса с температурой и величинами энтальпий и энтропий испарения. Наилучшее совпадение рассчитанной величины с экспериментальным значением индекса дает третий метод.

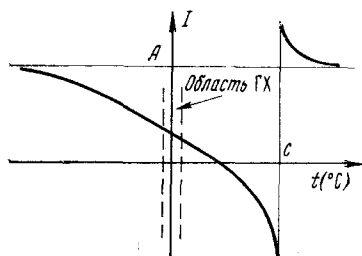


Рис. 1. Общий вид зависимости индекса удерживания пропанола-1 от температуры для фазы ПЭГ-400¹⁴³

Индекс Ковача оказался удобным параметром удерживания не только в изотермической, но и в газовой хроматографии с программированием температуры (ГХПТ). Предложено расчетное уравнение^{105, 135, 136, 157–159}, в основе которого лежит близкая к линейной зависимость температуры элюирования n -алканов от числа углеродных атомов:

$$I_{\text{пр.}} = 100 \frac{T_{rX} - T_{rn}}{T_{rn+1} - T_{rn}} + 100n \quad (14)$$

где $I_{\text{пр.}}$ — индекс удерживания исследуемого вещества при ГХПТ; T_{rX} , T_{rn} , T_{rn+1} — температуры удерживания исследуемого вещества и n -алкана с числом углеродных атомов n и $n + 1$ соответственно.

Теоретический вывод уравнения (14) недавно осуществил Такемура¹⁶⁰ на основании найденного им ранее^{161, 162} линейного соотношения между изотермической величиной относительного удерживания и величиной относительного удерживания в ГХПТ.

Отмечалось, что индекс, вычисленный по формуле (14), как правило, не равен, но достаточно близок к изотермическому индексу при некото-

рой эквивалентной температуре T_e . Так Гиошон^{135, 136} нашел, что программированные индексы лучше согласуются с изотермическим значением при температуре на 20° ниже температуры удерживания. Хэбгуд и Харрис¹⁵⁷ показали, что для циклических углеводов индексы в условиях ГХПТ соответствуют изотермическим индексам при температуре на $30-50^\circ$ ниже T_r . Гиддингс¹⁶³ предложил корреляционное уравнение $T_e = 0,92 T_r$.

Среди исследователей, занимавшихся вопросами ГХПТ, установилось мнение, что при программировании температуры индекс удерживания меняется незначительно при достаточно широком выборе условий анализа, а именно: начальной температуры, скорости программирования и скорости газа-носителя^{135, 136, 157, 158, 163}.

Показано^{148, 149}, что условия опыта заметно влияют на величину индекса в программируемом режиме, особенно при анализе на полярных фазах веществ с большим температурным коэффициентом. Авторы вывели уравнение, которое учитывает параметры эксперимента: скорость линейного программирования (β), температурный коэффициент индекса dI/dT и температуру удерживания вещества T_r ,

$$I_{T_0/\beta} = I_{T_0} + \frac{\beta T_r}{2} \cdot \frac{dI}{dT} \quad (15)$$

Сравнение вычисленных эквивалентных изотермических индексов I_{T_r-20} ; $I_{0,92T_r}$ и $I_{T_0/\beta}$ показало, что наилучшее согласие с экспериментальной величиной $I_{пр}$ дает $I_{T_0/\beta}$ ^{148, 149}. Это связано с тем, что $I_{T_0/\beta}$ учитывает не только T_r , но и условия опыта при программировании (T_0, β, p). Эквивалентный изотермический индекс $I_{T_0/\beta}$ применен в условиях линейного программирования температуры для качественного анализа монокарбонильных соединений в летучих компонентах некоторых пищевых продуктов^{164, 165}.

Распространяя математический подход^{148, 149} на нелинейное программирование температуры (ступенчатое повышение), Робинсон и Оделл⁸⁸ предложили рассчитывать индексы удерживания с учетом средней температуры элюирования и температурного коэффициента индекса.

Эрдей с сотр.^{12, 166, 167}, проинтегрировав уравнение (13) от начальной температуры T_0 до температуры удерживания T_r , получил общее уравнение для выражения эквивалентного изотермического индекса в температурно-программируемой газовой хроматографии

$$I_e = A + \frac{2,3B \cdot \lg \left(\frac{T_r + C}{T_0 + C} \right)}{T_r - T_0} \quad (16)$$

здесь A, B, C — константы уравнения (13), определяемые из величин изотермических индексов, измеренных при трех различных температурах¹⁴³. Если значения констант A, B и C известны, то расчет I_e по уравнению (16) осуществляется без хроматографирования n -алканов. Однако ввиду трудоемкого вычисления констант A, B и C , определение I_e по уравнению (16) весьма сложно.

Следует заметить, что формулы (15) и (16) по сути своей аналогичны, только в первом случае вывод уравнения осуществлен из предположения линейной зависимости индексов удерживания от температуры, а во второй — исходя из того, что такая зависимость гиперболична. По-

скольку в газохроматографическом интервале температур гипербола, как правило, имеет линейный участок¹⁴³, то уравнения (15) и (16), должны давать одну и ту же расчетную величину. Как показали Эрдей и сотр.¹⁶⁷, на примере бензола и стационарной фазы ПЭГ-1500, результаты, расчета эквивалентного изотермического индекса по уравнениям (15) и (16) различаются не более чем на ± 1 ед. Поэтому с практической точки зрения, несмотря на менее общий характер используемой зависимости, предпочтительно применение более простого уравнения (15).

Таким образом, температурная зависимость индексов удерживания подчиняется в общем виде гиперболическому закону, однако в газо-хроматографическом интервале температур гипербола, как правило, имеет линейный участок. Этот факт, с одной стороны, позволяет весьма просто оперировать с индексами удерживания при разных температурах и обосновывает корректность температурного коэффициента dl/dT , а с другой стороны, предоставляет большие возможности для широкого использования уравнения (15) в газовой хроматографии с линейным программированием температуры.

VI. ВЛИЯНИЕ НА ВЕЛИЧИНУ ИНДЕКСА ПАРАМЕТРОВ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Как правило, при вычислении индексов, так же как и других характеристик удерживания, используют положения классической равновесной хроматографии, когда температура анализа (T), скорость газа-носителя (w), давление на входе в колонку (p_i) и фактор перепад давления (j_2^3) постоянны¹³¹. В этих условиях перепад давления в колонке и скорость газа-носителя в числителе и знаменателе уравнений (1) и (3) взаимно исключаются, причем происходит частичная или полная компенсация небольших изменений T , W и p_i . На этом основании и базируется вывод о стабильности системы индексов в отношении экспериментальных условий^{2, 3, 15, 168}. Тем не менее, полезно рассмотреть влияние различных экспериментальных параметров на величину индекса удерживания.

1. Индекс удерживания и скорость газа-носителя

Гюэрин и Бэнкс¹⁰² установили, что при изменении скорости газа-носителя от 40 до 200 мл/мин величина константы b в уравнении (3) не меняется.

В работах^{169, 170} уравнение (1) преобразовано таким образом, что в него вошли скорости течения газа-носителя w (вместо удельных удерживаемых объемов) и константы уравнения зависимости времени удерживания от w . Показано, что величины индексов практически не меняются при изменении скорости газа-носителя от 1 до 500 мл/мин. Этот факт позволяет использовать индексы удерживания для идентификации компонентов в газовой хроматографии с программированием скорости газового потока.

2. Индекс удерживания и давление в системе

Интерпретация индексов удерживания и расчет термодинамических характеристик из хроматографических данных, полученных при повышенном давлении, осложняется двумя основными факторами: значительным отклонением свойств газовой фазы от свойств идеального газа и растворимостью газа-носителя в стационарной фазе⁵⁴.

Вигдергауз и Семкин¹⁷¹⁻¹⁷³ продемонстрировали влияние неидеальности газа при повышенном давлении на индексы удерживания углеводородов. Они показали, что переход от гелия к двуокиси углерода и повышение давления в колонке до 15 атм сопровождаются изменением индексов удерживания, причем в некоторых случаях наблюдается даже изменение порядка элюирования веществ.

В работах^{54, 171-173} индексы удерживания при повышенных давлениях успешно применяли для расчета вторых вириальных коэффициентов.

К сожалению, влияние повышенного давления на характеристики удерживания, в том числе и на индексы Ковача, еще сравнительно мало изучено.

3. Индекс удерживания и количество стационарной фазы в колонке

При содержаниях высокополярных стационарных фаз менее 5% наблюдается сильная зависимость относительных объемов удерживания полярных веществ (по отношению к неполярным) от содержания фазы¹⁷⁴. Это затрудняет идентификацию компонентов смеси как по относительным объемам, так и по индексам удерживания. Ковач¹⁵ рекомендовал для хорошей воспроизводимости индексов удерживания работать при высоких содержаниях стационарной фазы. Однако надо иметь в виду, что в этом случае снижается эффективность колонки, высота теоретической тарелки значительно сильнее зависит от скорости газа-носителя и продолжительность анализа возрастает¹⁷⁵. Поэтому для достижения максимальной разделительной способности хроматографической колонки при прочих равных условиях следует работать с оптимальным количеством неподвижной фазы. Для диатомитов оно колеблется в пределах 5—10% от общего веса сорбента¹⁷⁶.

При анализе непредельных и замещенных метиловых эфиров кислот C₁₆—C₁₈ на неполярных стационарных фазах апиезон-L и SE-30 индексы удерживания практически не зависят от количества фазы на твердом носителе, в то время как на полярном полиэтиленгликольсукцинате эта зависимость оказывается весьма существенной¹⁷⁷. Хроматографирование полярных веществ показывает, что на величину индекса заметно влияет природа адсорбента. Так, индексы удерживания спиртов на колонках со скваланом при замене хромосорба W на хромосорб G¹⁷⁹ уменьшаются.

Бонастр, Гренье и Казенав¹⁷⁸ получили уравнение для расчета индексов удерживания, учитывающее адсорбционные явления в колонке

$$I = 100 \frac{\lg \frac{\left| V_g^\infty + \frac{h}{P} + \tilde{h} \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{10} \right) \right|_x}{\left| V_g^\infty + \frac{h}{P} + \tilde{h} \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{10} \right) \right|_n}}{\lg \frac{\left| V_g^\infty + \frac{h}{P} + \tilde{h} \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{10} \right) \right|_{n+1}}{\left| V_g^\infty + \frac{h}{P} + \tilde{h} \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{10} \right) \right|_n}} + 100n \quad (17)$$

где V_g^∞ — удельный удерживаемый объем при максимально большом проценте пропитки P ; коэффициенты h и \tilde{h} характеризуют адсорбцию на поверхности пленки стационарной фазы и твердого носителя соответственно. Отметим, что для стандартных n -алканов $\tilde{h} \sim 0$. Авторы на примере фаз: ПЭГ-20 000 и $\beta\beta'$ -тиодипропионитрила, твердых носителей:

тефлона и хромосорба R и большого количества веществ различных классов, показали, что с увеличением степени пропитки (Π) индексы удерживания возрастают, следуя уравнению (17) и приближаются к своим предельным значениям I^∞ . Установлено также, что величину константы k можно существенно снизить, применяя инертные носители.

Обобщенное уравнение для объема удерживания в ГЖХ, учитывающее наряду с растворением в стационарной фазе адсорбцию на ее границах с газом-носителем и адсорбентом, дано в работах^{180, 181}.

В целом можно считать установленным, что индексы удерживания весьма стабильны в широком интервале скоростей газа-носителя и при обычных давлениях в колонке, которые используются в аналитическом варианте газовой хроматографии. Однако количество стационарной фазы в колонке (в особенности высокой полярности) оказывает заметное влияние на величину индекса. Поэтому для получения воспроизводимых величин индексов необходимо использовать инертные твердые носители, одно и то же количество стационарной фазы (не менее 5—10 вес. %), а в случае высоко полярных фаз — применять минимальные пробы стандартных n -алканов для достижения линейного участка изотермы распределения.

VII. ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ И КОЛОНОК НА ОСНОВЕ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ

В последние годы успешно решались вопросы прогнозирования хроматографической ценности стационарных фаз (СФ) и колонок на основе теории растворения и физико-химических свойств растворенного вещества и растворителя^{4, 176, 182, 183}.

Для предварительной оценки величин удерживания было предпринято немало попыток связать их с термодинамическими, электрическими и геометрическими свойствами СФ. Многие группы веществ обнаруживают известную зависимость относительных величин удерживания от электрических характеристик СФ или разделяемых компонентов (дипольный момент, диэлектрическая проницаемость, поляризуемость, рефракция)^{184—189}.

Полярность. Термины, «полярная», «слабо полярная», «неполярная» и т. д. не являются достаточно строгими для характеристики стационарных фаз. Как показал Ковач¹⁵, понятие «полярность» удобно, а в некоторых случаях и достаточно для описания множества эффектов, но его нельзя выразить с помощью одного параметра.

Определяемая на основе характеристик удерживания полярность СФ, в конечном счете, является функцией потенциала когезии, т. е. зависит от вклада ориентационных, индукционных и дисперсионных сил. Наряду с этим следует учитывать донорно-акцепторные взаимодействия, особенно важные для газовой хроматографии¹⁹⁰. Энергия вандерваальсова взаимодействия, за исключением дисперсионной составляющей, зависит от температуры, следовательно, полярность также является функцией температуры^{188, 191}.

Первоначально для характеристики полярности Роршнайдер¹⁹² предложил графический способ, расположив стационарные фазы по оси абсцисс так, что сквалану было приписано значение полярности, равное нулю, $\beta\beta'$ -оксидипропионитрилу — значение 100. Это позволило характеризовать СФ соответствующими величинами индекса полярности. В ряде работ^{191, 193—205} использован практически такой же подход к классификации фаз с тем отличием, что в качестве стандартных веществ приме-

нялись не дивинил и бутан, а метанол и бутан, ацетилен и этан, бензол и гексан, два *n*-парафина и т. д. Как показал Сахаров^{185, 206}, все эти методы вытекают из общего соотношения.

$$\lg V = B_1 \lg V_{st} + B_2 \quad (18)$$

где V и V_{st} — удерживаемые объемы вещества и стандарта соответственно, B_1 и B_2 — константы, причем B_1 характеризует полярность анализируемого вещества, а значение $\lg V_{st}$ служит характеристикой полярности СФ. Однако существующая неопределенность в выборе стандартных веществ накладывает значительные ограничения на этот метод.

Система индексов удерживания позволяет выразить различия в характере стационарных фаз в более удобной форме. В основу этой оценки положено различие во взаимодействии вещества с исследуемой фазой и фазой, которая по определению считается неполярной (сквалан, апиезон).

Веерли и Ковач^{10, 15} предложили измерять разность индексов удерживания ΔI для веществ общей структуры RX , где R — углеводородный радикал с шестью или более атомами углерода, а X — функциональная группа. Так как при $X=H \Delta I=0$, то предлагаемая шкала начинается с нулевого значения. Она носит название «дисперсии удерживания» соответствующей СФ.

Развивая эту идею, Роршнайдер^{207–210} высказал предположение, что полярность колонки зависит не только от характера СФ, но и типа анализируемого вещества. Поэтому полярность СФ необходимо оценивать одновременно по целой группе соединений, обладающих различными донорно-акцепторными свойствами. Это более строгий подход к решению данного вопроса. Первоначально Роршнайдером были предложены одно- и трехчленные уравнения, которые, правда, не нашли широкого применения. Позднее он разработал общую пятичленную систему полярности, которая рекомендована для самого широкого использования в газовой хроматографии^{211–213}. Обобщенное уравнение имеет вид:

$$\Delta I = ax + by + cz + du + es \quad (19)$$

Здесь a, b, c, d, e — факторы полярности стационарной фазы; x, y, z, u, s — факторы полярности анализируемых веществ.

Определив факторы полярности 22 стационарных фаз по веществам, принятым за стандартные (бензол, этанол, метилэтилкетон, нитрометан и пиридин) и факторы полярности 30 веществ, Роршнайдер рассчитал значения 660 индексов с ошибкой, не превышающей 4–6 единиц.

Прецизионные измерения показали, что значения констант Роршнайдера зависят от величины вводимой пробы²¹⁴, поэтому при публикации констант следует указывать и величину пробы.

Не изменяя общей концепции Роршнайдера, Мак-Рейнольдс²¹⁵ предложил иной список стандартов, включающий бензол, бутанол, 2-пентанон, нитропропан, пиридин и еще пять веществ для решения частных задач. С точки зрения проведения эксперимента, указанные соединения следует признать более удачными. Мак-Рейнольдсом составлены таблицы разностей индексов удерживания 10 исследованных веществ для различных стационарных фаз. Список СФ включает приблизительно 200 наименований.

Недавно Такач и сотр.^{212, 213}, преобразовав уравнение (19), показали, что взаимодействие между исследуемыми веществами и СФ может быть охарактеризовано не только разностью индексов, но и их отношением.

Авторы получили уравнение

$$I_X^P = I_X^S \sum_{i=1}^5 f_i s_i \quad (20)$$

где I_X — изотермический индекс удерживания вещества X; P — полярная СФ, S — сквалан; f_i — i -тый полярный фактор, определяемый как $f_i = \left(\frac{I^P}{I^S}\right)$; i — порядковый номер стандартных веществ Роршайдера или Мак-Рейнольдса; s_1 — s_5 — специфический фактор вещества, характеризующий молекулярную структуру и потенциал взаимодействия. Причем

$$\frac{a}{100} \cdot \frac{I_1^S}{I_X^S} = s_1; \frac{b}{100} \cdot \frac{I_2^S}{I_X^S} = s_2; \dots \frac{e}{100} \cdot \frac{I_5^S}{I_X^S} = s_5$$

Установлено, что уравнение (20) обеспечивает более строгий учет специфических факторов веществ (s_i) и дает лучшее согласие рассчитанных и экспериментальных значений индекса, чем уравнение (19).

Иной метод определения полярности СФ с помощью уравнения (21) предложен в работах^{85, 178, 216}

$$P = (k^0 - k) \cdot 10^5 = 10^3 \lg(\gamma_{n+1}^\infty / \gamma_n^\infty) \quad (21)$$

Здесь k^0 и k — коэффициенты γ_n^∞ и γ_{n+1}^∞ — коэффициенты активности n -алканов с числом углеродных атомов n и $n + 1$. Величины k^0 и k связаны с индексами удерживания двух веществ I_1 и I_2 , индексами, вычисленными по давлению пара $I_{p(1)}^0$ и $I_{p(2)}^0$ (см. уравнение (7)) и относительным коэффициентом активности $\gamma_{1,2}^\infty$ соотношением

$$\lg \gamma_{1,2}^\infty = k^0 (I_{p(1)}^0 - I_{p(2)}^0) - k (I_1 - I_2) \quad (22)$$

В дальнейшем для учета адсорбционных явлений на поверхности адсорбента и СФ Бонастр с сотр.¹⁷⁸ предложил расчет индексов проводить по уравнению (17) и вместо величины k использовать k^∞ , соответствующую наибольшему количеству СФ. В этом случае полярность, рассчитанная по формуле (21) будет определяться практически только растворением вещества в СФ, что более правильно.

Сравнение методов определения полярности СФ по Шовину и Леббу^{193-195, 201, 202} и по Бонастру и Гренье^{85, 178, 216} показывает, что физический смысл первого из них заключается в измерении константы b (см. уравнение (2)), которая равна инкременту парциальной мольной свободной энергии сорбции на одну CH_2 -группу n -алкана¹⁹ $\Delta G_{s\text{CH}_2}$. Таким образом, в этом методе оценка полярности основана на учете только дисперсионной составляющей общего потенциала взаимодействия, и рост полярности коррелируется с уменьшением величины b . В отличие от этого Бонастр и Гренье для оценки полярности используют не $\Delta G_{s\text{CH}_2}$, а инкремент избыточной энергии сорбции $\Delta G_{\text{CH}_2}^E$, который характеризует отклонение системы от закона Рауля. Чем больше в уравнении (21) величина $\gamma_{n+1}^\infty / \gamma_n^\infty$ отличается от единицы, а следовательно $\Delta G_{\text{CH}_2}^E$ от нуля, тем полярнее стационарная фаза. Однако уравнение (21), строго говоря, определяет не полярность, а селективность СФ относительно n -парафинов, так как логарифм относительного коэффициента активности с точностью до константы ($2,3 RT$) представляет собой «брутто» — величину

селективности — разность парциальных мольных избыточных энергий сорбции^{17, 183}.

Ковач и Вайс²¹⁷ исследовали полярность стационарных фаз также с использованием индексов удерживания, причем, если считать, что суммарная свободная энергия растворения определяется работой раздвижения (энергией дырки), дисперсионной частью, полярной частью и энергией донорно-акцепторного взаимодействия, то сумма двух последних слагаемых оказывается пропорциональной разности индексов удерживания исследуемого вещества на колонке с данным растворителем и стандартной неполярной фазой.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что для оценки полярности стационарных фаз наиболее распространенным в настоящее время является метод Роршнайдера при использовании стандартных соединений, предложенных Мак-Рейнольдсом.

«Донорность» и «акцепторность». Используя триангулярный метод Брауна²¹⁸, Гишон и сотр.^{61, 219} показали применимость индексов удерживания для оценки таких важных свойств фазы, как донорность и акцепторность. Метод основан на построении треугольной диаграммы, на которой откладываются нормированные индексы удерживания электроноакцептора (1,4-диоксана), электронодонора (1,1,2-трихлорэтана) и нейтрального соединения (*n*-декана).

Применение триангулярной диаграммы позволяет просто и наглядно проводить оценку донорности и акцепторности СФ, однако метод не имеет существенных преимуществ перед системой Роршнайдера.

Селективность. Селективность стационарной фазы в ГЖХ представляет собой статическую характеристику и не зависит от кинетических факторов, например от высоты тарелки²²⁰. Селективность СФ количественно характеризуют относительным коэффициентом активности или разностью свободных энергий смещения^{4, 182, 183, 220} $\Delta\Delta G_{i,j}^E$. В связи с этим индексы удерживания являются наиболее логичной системой, так как они представляют собой относительное удерживание в масштабе однотипных стандартов *n*-алканов.

Для оценки селективности СФ из величин индексов удерживания предложены уравнения^{17, 20, 21, 221}:

$$\lg \alpha_{i,j} = \frac{b \delta I_{i,j}}{100} = -\lg (\gamma_{i,j}^\infty p_{i,j}^0) \quad (23)$$

$$\Delta\Delta G_{i,j}^E = -2,3RT \left(\frac{b \delta I_{i,j}}{100} + \lg p_{i,j}^0 \right) \quad (24)$$

$$\Delta\Delta H_{i,j}^E = -2,3RT \left[\frac{\delta I_{i,j}}{100} \cdot \frac{\partial b}{\partial 1/T} + \frac{b}{100} \cdot \frac{\partial (\delta I_{i,j})}{\partial 1/T} + \frac{1}{2,3p_{i,j}^0} \frac{\partial p_{i,j}^0}{\partial 1/T} \right] \quad (25)$$

$$\Delta\Delta S_{i,j}^E = \frac{\Delta\Delta H_{i,j}^E - \Delta\Delta G_{i,j}^E}{T} \quad (26)$$

где $\alpha_{i,j}$ — фактор разделения; $\Delta\Delta G_{i,j}^E$, $\Delta\Delta H_{i,j}^E$, $\Delta\Delta S_{i,j}^E$ — разности свободных энергий, энтальпий и энтропий смещения; b — константа в уравнении (2); $\delta I_{i,j} = I_i - I_j$ — разность индексов удерживания двух веществ; $P_{i,j}^0$ — относительное давление насыщенного пара при температуре колонки T (°K); i, j — исследуемые соединения. Уравнения (23—26) успешно использованы для подбора селективных колонок в анализе карбоновых²²² и серосодержащих соединений^{17, 20, 21, 221, 223}. Во втором случае исследовано 11 СФ, для которых рассчитаны значения $\Delta\Delta G_{i,j}^E$ по урав-

Разности парциальных мольных свободных энергий смешения некоторых сераорганических соединений на различных стационарных фазах^{17,40}, вычисленные по уравнению (24)

Стационарные фазы, тем. 60°	$\Delta G_{2,1}^E$	$\Delta G_{3,1}^E$	Стационарные фазы, тем. 60°	$\Delta G_{2,1}^E$	$\Delta G_{3,1}^E$	Стационарные фазы, тем. 130°	$\Delta G_{2,1}^E$	$\Delta G_{3,1}^E$
SE-30	-60	-100	Трикрезилфосфат	140	220	Апиезон-М	10	20
Апиезон-М	-70	-100	Тритон X-305	200	330	Силикон ДС-550	70	60
Силикон ДС-200	-70	-120	ПЭГ-1000	250	390	Тритон X-305	220	290
Дионилфталат + 5% дифениламина	5	60	$\beta\beta'$ -оксидипропио- нитрил	390	380	ПЭГ-20000	260	370
Дионилфталат	10	60						

Примечание: $\Delta G_{2,1}^E$ — разность свободных энергий смешения *n*-гексилмеркаптана и диэтилдисульфида. $\Delta G_{3,1}^E$ — разность свободных энергий смешения ди-*n*-пропилсульфида и диэтилдисульфида. Величины $\Delta G_{i,j}^E$ даны в кал/моль.

нению (24) на примере *n*-гексилмеркаптана, ди-*n*-пропилсульфида и диэтилдисульфида. Данные приведены в таблице 1. Максимальные значения $\Delta G_{i,j}^E$ получены для колонок с $\beta\beta'$ -оксидипропионитрилом, полиэтиленгликолями (ПЭГ) и тритоном X-305. Оказалось, что фаза $\beta\beta'$ -оксидипропионитрил, ранее считавшаяся наиболее селективной для всех серосодержащих веществ²²⁴, не избирательна при разделении меркаптанов и сульфидов (так как $\Delta G_{2,1}^E \approx \Delta G_{3,1}^E$ см. таблицу), но удобна при разделении меркаптанов и дисульфидов, а также сульфидов и дисульфидов.

Для выяснения характера избирательности фаз вычисляют по уравнениям (25) и (26) значения $\Delta H_{i,j}^E$ и $\Delta S_{i,j}^E$. Найдено, что при разделении, например, пары $(n-C_3H_7)_2S-(C_2H_5S)_2$ на ПЭГ-1000 преобладает энтальпийный фактор, а для пары $n-C_6H_{13}SH-(C_2H_5S)_2$ — энтропийный^{17, 20, 21, 224}.

Таким образом, экспериментально показано, что уравнения (23) — (26) весьма удобны для оценки селективности стационарных фаз.

Эффективность разделения. Практическая ценность хроматографической колонки всегда определяется принципиальной возможностью решения задачи разделения и временем, необходимым для этого разделения. Под эффективностью разделения обычно понимают размывание пика за время анализа²²⁵.

Ковач⁹, используя разность в индексах δI для двух веществ, вывел соотношение

$$\delta I \approx 5\delta T_{\text{кип.}} \quad (27)$$

из которого можно оценить минимальное различие в температурах кипения, необходимое для разделения изомеров на неполярных СФ. Однако уравнение (27), видимо, не имеет общего характера, так как недавно показано⁵¹ на примере нелинейных олефинов C_9 и C_{10} , что константа пропорциональности может значительно отличаться от 5 и принимать значения от 1,8 до 13,9.

В качестве характеристики разделения предложен критерий разделения R^{226} , который определяется расстоянием между максимумами пиков и их полушириной у основания.

Стриклер и Ковач¹⁹ вместо R использовали $N\sigma$ -критерий — расстояние между двумя разделяемыми веществами, выраженное в σ -единицах (σ — полуширина на уровне точки перегиба). Разделение не происходит,

если расстояние между пиками равно или меньше 2σ . 4σ -критерий отвечает достаточному, а 6σ -критерий — практически полному разделению. Авторы сопоставили $N\sigma$ -критерий с разностью индексов удерживания разделяемых веществ δI , со свободной энтальпией испарения веществ из стационарной фазы на одну CH_2 -группу ($\Delta G_{V(\text{CH}_2)} = b$, см. ур-ние (2)) и с числом теоретических тарелок N_t :

$$\delta I = \frac{N\sigma\Phi}{\sqrt{N_t}} \left(1 + \frac{1}{k_i} \right) \quad (28)$$

здесь k_i — приведенное время удерживания, отнесенное к мертвому времени,

$$\Phi = \frac{100RT}{\Delta G_{V(\text{CH}_2)}}$$

Штруппе²²⁷ предложил использовать Z — величину, учитывающую прогрессирующее расширение пика на хроматограмме. Однако в общем случае этот параметр рассчитывается весьма сложно. Анализируя значения Z -величины, автор пришел к выводу, что при использовании высокоэффективных капиллярных колонок идентификация возможна только по индексам удерживания.

Эттре и Биллеб²²⁸ вывели уравнение, связывающее разность индексов удерживания с числом эффективных тарелок N_e и критерием разделения R

$$\delta I = \text{const} \cdot \lg \frac{\sqrt{N_e}}{\sqrt{N_e} - 4R} \quad (29)$$

где $\text{const} = 100/\lg \frac{t_{R(n+1)}}{t_{R(n)}}$

Роршнайдер²²⁹ показал, что критерий разделения R может быть рассчитан из разности индексов удерживания по уравнению

$$R = \frac{\delta I}{1,699\theta_I} \quad (30)$$

где θ_I — ширина пика (в ед. индекса) на половине высоты пика. Используя уравнение, связывающее логарифм относительного удерживания с разностью свободных молярных энергий сорбции, Роршнайдер придал критерию R строгий термодинамический смысл. Он также показал²³⁰, что эффективность разделения зависит от полярности СФ, выражаемой уравнением (19).

В заключение следует заметить, что критерий разделения R гораздо чаще используется в газовой хроматографии, чем величины $N\sigma$ и Z в связи с тем, что R наиболее просто связан с данными, получаемыми непосредственно из хроматограммы. Поэтому для оценки эффективности разделения из индексов удерживания, по-видимому, следует применять уравнение (30).

VIII. ПРИМЕНЕНИЕ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Турр⁸⁶, а также Бонастр и Гренье^{85, 216} установили связь между относительным коэффициентом активности, давлением насыщенного пара и индексом удерживания

$$I = 100 \frac{\lg p_n^0 - \lg p_x^0 + \lg (\gamma_n^\infty / \gamma_x^\infty)}{\lg p_n^0 - \lg p_{n+1}^0 + \lg (\gamma_n^\infty / \gamma_{n+1}^\infty)} + 100n \quad (31)$$

и использовали эту зависимость для предсказания величин индексов удерживания и для оценки полярности стационарных фаз.

Недавно Вигдергауз и Семкин^{54, 171-173} для определения второго смешанного вириального коэффициента B_{12} предложили использовать индексы удерживания при двух повышенных давлениях P_1 и P_2 :

$$\frac{\Delta I}{\Delta P} = \frac{(I_1 - 100n)(\beta_{n+1} - \beta_n) - 100(\beta_x - \beta_n)}{-b_2} \quad (32)$$

где $\Delta P = P_2 - P_1$; $\Delta I = I_2 - I_1$, измеренные при давлении в колонке P_1 и P_2 ; $\beta_i = (2B_{12i} - v_i^\infty) / 2,303 RT$; $i = x, n, n+1$;

v_i^∞ — мольный объем жидкого сорбата; $b_2 = \lg(V_{g(n+1)2} / V_{g(n)2})$ — логарифм относительного удерживаемого объема соседних n -парафинов при давлении P_2 . Авторы полагают, что расчет B_{12} по уравнению (32) дает более точные результаты, чем определение B_{12} из объемов удерживания.

Мартынов и Вигдергауз⁵⁴ предложили метод определения плотности парафиновых углеводородов при температуре 20° из индексов удерживания на сквалане.

Наиболее очевидный, хотя и приближенный, метод определения свойств веществ основывается на широко используемой в аналитической практике зависимости между индексом или логарифмом относительного удерживания и температурой кипения, числом углеродных атомов в молекуле или логарифмом давления насыщенного пара^{32-54, 59, 231-238}.

Как показано Мартином²³⁹, свободная энергия сорбции с некоторым приближением может быть рассчитана путем суммирования структурных инкрементов молекулы. Отсюда, как частный случай, следует аддитивность индекса удерживания^{10, 56, 182, 240, 241}.

Таким образом, появляется возможность хроматографического определения свойств веществ, отличающихся, например, количеством заместителей, числом кратных связей, строением скелета и т. д.

Термодинамическая сущность индекса. Ковач⁹ впервые предпринял попытку термодинамического обоснования индекса удерживания. Используя связь относительного удерживания с разностью мольных свободных энергий испарения вещества ΔG_{vX} и стандартного n -углеводорода ΔG_{v_n} , он установил, что

$$I = 100 \frac{\Delta G_{vX} - \Delta G_{v_n}}{\Delta G_{v(CH_2)}} + 100n \quad (33)$$

Сравнение уравнений (3) и (33) показывает, что константа b имеет вполне определенный термодинамический смысл, а именно, равна инкременту свободной энергии испарения (растворения) по одну CH_2 -группу^{9, 17, 19, 91, 155, 242}. Ковач⁹ нашел, что для апиэона- L $\Delta G_{v(CH_2)} \approx 500$ кал/моль, а для эмульфора-0 — 460 кал/моль. Он указывал, что при термодинамической интерпретации индексов удерживания свобод-

ные энергии обусловлены не только процессом растворения, а содержат также вклад, вносимый адсорбцией на твердом носителе и на поверхности стационарной фазы.

Позднее Ковач и Вайс²¹⁷ показали, что индекс измеряет удерживание компонента в масштабе стандартных химических потенциалов n -парафинов

$$I = 100 \frac{\Delta\mu_x - \Delta\mu_n}{\Delta\mu_{n+1} - \Delta\mu_n} + 100n \quad (34)$$

где $\Delta\mu_x$, $\Delta\mu_n$, $\Delta\mu_{n+1}$ — разность стандартного химического потенциала вещества и n -алканов (с числом углеродных атомов n и $n+1$ соответственно) между идеальным разбавленным раствором и идеальным газовым состоянием. Чаше выражение (34) записывают с помощью изобарно-изотермического^{17, 20, 21, 91, 155, 242} или изохорно-изотермического^{54, 243} потенциалов.

Недавно Бах, Дётш, Фридрихс и Маркс²⁴⁴, используя соотношения, связывающие логарифм относительного времени удерживания с термодинамическими функциями растворения, правило Трутона*, и уравнение Клагеса, устанавливающее аддитивный характер квадрата температуры кипения гомологов, привели оригинальное термодинамическое доказательство системы индексов удерживания.

Термодинамические функции сорбции. В связи с довольно сложной термодинамической интерпретацией индексов удерживания (см. уравнение (34)), они долгое время не применялись при вычислении термодинамических функций, характеризующих основной процесс ГЖХ.

Экспериментально установлено, что индекс линейно связан с изменением мольной свободной энергии сорбции и может служить для ее определения при сравнении различных веществ²⁴².

Впервые систематическое исследование по термодинамическому применению индексов удерживания проведено в работах^{17, 20, 21, 221, 245, 246}. Выведены уравнения (35) — (39), которые позволяют определять коэффициенты распределения K , парциальные мольные энтальпии ΔH_s , энтропии ΔS_s и свободные энергии сорбции ΔG_s . (Расчет избыточных термодинамических функций и оценку селективности хроматографических колонок рекомендовано проводить по уравнениям (23) — (26)).

$$\lg K_x = \frac{(I-100n) \lg \left(\frac{t_{R_{n+1}}}{t_{R_n}} \right)}{100} + \lg \frac{V_n^0 T_p}{273} \quad (35)$$

$$\Delta G_{sX} = -2,3RT \lg K_x \quad (36)$$

$$\Delta \Delta G_{sX, n} = -0,023RT (I - 100n) \lg \frac{t_{R_{n+1}}}{t_{R_n}} \quad (37)$$

$$\Delta H_{sX} = \Delta H_{s_n} - 0,023R \left[\lg \left(\frac{t_{R_{n+1}}}{t_{R_n}} \right) \cdot \frac{\partial I}{\partial 1/T} + (I - 100n) \frac{\partial}{\partial 1/T} \lg \left(\frac{t_{R_{n+1}}}{t_{R_n}} \right) \right] \quad (38)$$

$$\frac{(I - 100n)}{100} \lg \left(\frac{t_{R_{n+1}}}{t_{R_n}} \right) = \frac{-\Delta H_{sX} + \Delta H_{s_n}}{2,3RT} + \frac{\Delta S_{sX} - \Delta S_{s_n}}{2,3R} \quad (39)$$

* Согласно этому правилу мольная теплота испарения неассоциированных жидкостей при температурах их кипения под атмосферным давлением прямо пропорциональна температуре кипения в °К.

Здесь t_{R_n} и $t_{R_{n+1}}$ — исправленные времена удерживания n -алканов с числом углеродных атомов n и $n + 1$, ρ — плотность стационарной фазы. Причем, если $n \geq 6$, то $\lg \left(\frac{t_{R_{n+1}}}{t_{R_n}} \right)$ можно заменить константой b уравнения (2)^{17, 18}.

Позднее уравнение, аналогичное выражению (38), было представлено в работах^{91, 247, 248}.

Учитывая, что зависимость $b \cdot (I - 100n)/100$ от $1/T^\circ \text{ К}$ хорошо подчиняется линейному закону (см. рис. 2), графическая интерпретация уравнения (39) существенно упрощает расчет энтальпий и энтропий сорбции, а также факторов разделения^{17, 20, 221}.

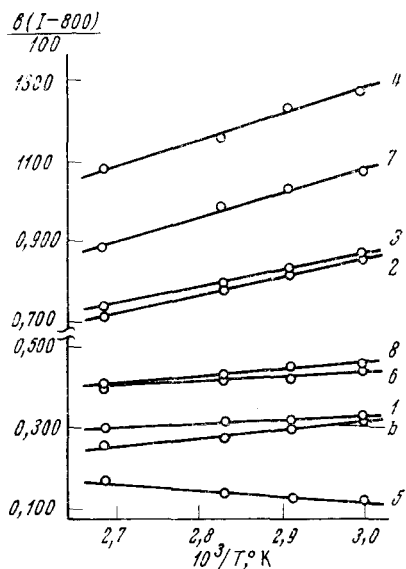


Рис. 2. Зависимость $b(I-800)/100$ от обратной температуры для фазы ПЭГ-1000²⁰.

1 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$; 2 — $n\text{-(C}_3\text{H}_7)_2\text{S}$; 3 — $(\text{CH}_3\text{S})_2$; 4 — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$; 5 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CH}$; 6 — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$; 7 — $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$; 8 — C_6H_6

Предложенный метод расчета термодинамических функций прост и предъявляет несколько меньшие требования к аппаратурному оформлению опыта, чем классический метод, основанный на измерении удельных удерживаемых объемов. Так, отпадает необходимость в измерении количества «активной» фазы в колонке, объемной скорости газаносителя и перепада давления. При условии, что ΔH_{sn} и ΔS_{sn} известны, для вычисления ΔH_{sx} и S_{sx} по уравнениям (38) и (39) не требуется также знать плотность или молекулярную массу стационарной фазы. Более того, для стационарных фаз, которые образуют с парафинами атермальные растворы (углеводороды, эфиры фталевой кислоты и т. д.), вместо стандартной величины ΔH_{sn} может быть использовано табличное значение скрытой теплоты испарения²⁴³.

Как было выше указано, для веществ с индексами удерживания выше 600 величину $\lg \left(\frac{t_{R_{n+1}}}{t_{R_n}} \right)$ можно заменить константой b уравнения (2),

выражающего линейную зависимость логарифма исправленного объема удерживания n -алканов от числа С-атомов в молекуле. Однако правомерность использования линейного уравнения являлась до сих пор одной из дискутируемых проблем в ГЖХ. Рядом авторов предложены нелинейные уравнения, описывающие газохроматографическое поведение n -углеводородов^{203, 249, 250}. Оценка точности известных уравнений осуществлена статистически при использовании регрессионного анализа^{17, 18}. Экспериментальные данные по удерживанию n -алканов взяты из таблиц Мак-Рейнольдса¹⁵² для 13 стационарных фаз различной полярности. Вычисления проведены на ЭВМ. Показано, что лучшее из нелинейных уравнений, предложенное Сахаровым и Восковым²⁵⁰, имеет точность порядка 0,2% в $\lg V_s^0$, в то время как линейное уравнение (2) — 0,8%.

Таким образом, линейное приближение обеспечивает вполне удовлетворительную точность и может с успехом использоваться в ГЖХ для проведения различных расчетов и корреляций, в том числе и при расчете термодинамических величин из индексов удерживания.

В работах^{17, 251} проведена оценка точности вычисления термодинамических характеристик из индексов удерживания. С помощью метода математической статистики выведены формулы, устанавливающие среднеквадратичную ошибку измерения термодинамических функций по уравнениям (23)—(26) и (35)—(39). Показано, что точность расчета сопоставима с точностью вычисления тех же функций из удельных удерживаемых объемов.

Принципиальная возможность определения термодинамических функций из индексов удерживания на основе экстраполяции и интерполяции указана в работах^{243, 252}.

Таким образом, экспериментальный и теоретический материал позволяет утверждать, что из имеющихся в настоящее время газохроматографических параметров удерживания система индексов наиболее универсальна, обладает высокой точностью и воспроизводимостью и обеспечивает достаточно полную информацию относительно стационарных фаз и хроматографических колонок. Система индексов удерживания имеет большое преимущество при анализе в режиме программирования температуры или скорости газа-носителя и при использовании повышенного давления. Она удобна также при расчете физико-химических величин, характеризующих процесс сорбции в газовой хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Анваер, В. Г. Березкин, В. М. Сахаров, Зав. лаб., **6**, 669 (1966).
2. Л. С. Эттре, Усп. химии, **35**, 1883 (1966).
3. L. S. Ettre, Anal. Chem., **36**, 31A (1964).
4. Руководство по газовой хроматографии, «Мир», М., 1969, стр. 232.
5. F. Caeser, Chromatographia, **5**, 173 (1972).
6. D. H. Desty, W. T. Swanton, J. Phys. Chem., **65**, 766 (1961).
7. Б. А. Руденко, М. А. Ряшенцева, Нефтехимия, **11**, 792 (1971).
8. E. Cremer, H. L. Gruber, J. Gas Chromatogr., **3**, 8 (1965).
9. E. Kováts, Helv. chim. acta, **41**, 1915 (1958).
10. A. Wehrli, E. Kováts, Там же, **42**, 2709 (1959).
11. M. Jaworski, Chemia analityczna, **14**, 983 (1969).
12. L. Erdey, J. Takács, Magyar Kemik. Lapja, **26**, 68 (1971).
13. J. C. Loewenguth, Rev. Groupem. Avancem. Methodes Spectrogr., **4**, 41 (1968).
14. J. Takács, C. Szita, G. Tarjan, J. Chromatogr., **56**, 1 (1971).
15. E. Kováts, в книге J. C. Giddings, R. A. Keller (Editors), Adv. in Chromatogr., v. I, Marcel Dekker, New York, 1965, стр. 229.
16. H. Groenendijk, A. W. C. van Kempenade, Chromatographia, **1**, 472 (1968).
17. Ю. Н. Арсеньев, Канд. диссерт., ИХЭОС АН СССР, М., 1972.
18. Ю. Н. Арсеньев, Р. В. Головня, Э. И. Исаев, В сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., 1973.
19. H. Strickler, E. Kováts, J. Chromatogr., **8**, 289 (1962).
20. R. V. Golovnya, Yu. N. Arsenyev, Chromatographia, **4**, 250 (1971).
21. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 1109.
22. Б. В. Артемьев, Н. Е. Архинцев, Ж. аналит. химии, **26**, 1915 (1971).
23. R. Kaiser, Chromatographia, **3**, 383 (1970).
24. G. D. Mitra, N. C. Saha, J. Chromatogr. Sci., **8**, 95 (1970).
25. А. Иванов, О. Эйзен, Орав Анне, Изв. Эст. ССР, химия, геология, **20**, 78 (1971).
26. K. P. Hupe, J. Gas Chromatogr., **3**, 12 (1965).
27. J. B. Pattison, A Programmed Introduction to Gas-Liquid Chromatography, Heyden and Son Ltd., London, 1969, стр. 289.
28. J. C. Loewenguth, Rev. Groupem. Avancem. Methodes Spectrogr., **4**, 102 (1968).
29. C. J. Merritt, J. T. Walsh, R. E. Kramer, D. H. Robertson, Gas Chromatogr. 1968, London, 1969, стр. 338.
30. G. Castello, P. Parodi, Chromatographia, **4**, 147 (1971).
31. L. Schomburg, E. Ziegler, Там же, **5**, 96 (1972).

32. В. М. Беликов, С. В. Рогожин, Г. Л. Слонимский, Р. В. Головня, Б. В. Толстогузов, Усп. химии, **38**, 1569 (1969).
33. Р. В. Головня, В. П. Уралец, ДАН, **177**, 350 (1967).
34. Р. В. Головня, В. П. Уралец, Ж. аналит. химии, **24**, 449 (1969).
35. Р. В. Головня, В. П. Уралец, Там же, **24**, 605 (1969).
36. Р. В. Головня, Г. А. Миронов, И. Л. Журавлева, ДАН, **163**, 369 (1965).
37. Р. В. Головня, Г. А. Миронов, И. Л. Журавлева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 492.
38. Р. В. Головня, Г. А. Миронов, И. Л. Журавлева, Там же, **1967**, 797.
39. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Там же, **1970**, 1399.
40. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Там же, **1972**, 1402.
41. J. N. Dhont, Nature, **198**, 990 (1963).
42. E. Kováts, H. Strickler, J. Gas Chromatogr., **3**, 244 (1965).
43. W. L. Zielinski, L. J. Fishbein, Там же, **3**, 260 (1965).
44. J. Jonas, J. Janák, M. Kratochvil, Там же, **4**, 332 (1966).
45. R. Bondivenne, N. Busch, Там же, **6**, 455 (1968).
46. E. C. J. Talenti, R. U. Luisetti, Rev. Fac. ing. quim. Univ. nac. Litoral., **37**, № 1, 85, 1968 (1969); РЖХим., **1970**, 11Г257.
47. E. Leppin, K. Gollnick, G. Schomburg, Chromatographia, **2**, 535 (1969).
48. J. Vaněk, V. Podroužková, S. Landa, J. Chromatogr., **52**, 77 (1970).
49. A. Matukuma, Gas Chromatography 1968, London, 1969, стр. 55.
50. M. B. Evans, G. M. C. Higgins, Nature, **202**, 83 (1964).
51. L. Soják, J. Krupčík, K. Tesařík, J. Janák, J. Chromatogr., **65**, 93 (1972).
52. В. Д. Скобелева, Н. А. Шевченко, Ж. аналит. химии, **26**, 1227 (1971).
53. А. А. Мартынов, М. С. Вигдергауз, Нефтехимия, **10**, 763 (1970).
54. М. С. Вигдергауз, Р. И. Измайлов, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, «Наука», М., 1970, стр. 77.
55. А. А. Шашкова, А. П. Знаменская, Л. Я. Пасько, В сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., 1969, вып. 9, стр. 40.
56. В. В. Кейко, Б. В. Прокопьев, Л. П. Кузьменко, Н. А. Калинина, А. А. Гусаров, Б. А. Трофимов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 755.
57. В. В. Кейко, Б. В. Прокопьев, Л. П. Кузьменко, Н. А. Калинина, Г. Н. Бокова, Там же, **1972**, 111.
58. М. С. Вигдергауз, В сб. Статей, посвященном памяти Н. М. Туркельтауба, ред. А. А. Жуховицкий (Тр. Всес. н.-и. геологоразвед. нефт. ин-та, вып. 64), «Недра», М., 1970.
59. J. K. Haken, P. Souter, J. Gas Chromatogr., **4**, 295 (1966).
60. R. W. Germaine, J. K. Haken, J. Chromatogr., **43**, 43 (1969).
61. D. Zarazir, P. Chovin, G. Guiochon, Chromatographia, **3**, 180 (1970).
62. G. Casteignau, D. Villessot, Bull. soc. chim. France, **1968**, 3893.
63. J. J. Walraven, A. W. Ladon, A. I. M. Keulemans, Chromatographie et Electrophorèse, Symposium V, Bruxelles 1968, Presses Academiques Européennes, 1969, стр. 138.
64. G. Schomburg, Chromatographia, **4**, 286 (1971).
65. A. W. Ladon, Там же, **4**, 171 (1971).
66. L. E. Cook, F. M. Raushel, J. Chromatogr., **65**, 556 (1972).
67. J. Takács, Js. Tálas, I. Bernáth, Gy Czakó, A. Fisher, Там же, **67**, 203 (1972).
68. P. H. Weiner, J. D. Dack, D. G. Hower, Там же, **69**, 249 (1972).
69. В. М. Татевский, Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах, МГУ, М., 1953.
70. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1505.
71. R. A. Hively, R. E. Hinton, J. Gas Chromatogr., **6**, 203 (1968).
72. N. C. Saha, G. D. Mitra, J. Chromatogr. Sci., **8**, 84 (1970).
73. М. П. Иванова, Р. И. Сидоров, В. И. Петрова, Изв. н.-и. ин-та нефте- и углехим. синтеза при Иркутском ун-те, **9**, 173 (1967); В сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, 1971, вып. 15, М., стр. 18.
74. В. Ф. Камьянов, Изв. АН ТуркмССР, сер. физ.-техн., хим. и геол. н., № 2, **1972**, 28.
75. J. Janák, J. Jonas, M. Kratochvil, Coll. Czech. Chem. Commun., **30**, 265 (1965).
76. J. Hoigne, H. Widmer, T. Gäumann, J. Chromatogr., **11**, 459 (1963).
77. Ta-Chuang, Zo Chang, C. Karr, Anal. chim. acta, **26**, 410 (1962).
78. C. Landault, G. Guiochon, J. Chromatogr., **13**, 327 (1964).
79. M. B. Evans, J. F. Smith, Там же, **5**, 300 (1961).
80. E. Kováts, Ztschr. analyt. Chem., **181**, 351 (1961).
81. P. A. T. Swoboda, Gas Chromatography, ed. M. Van Swaay, Washington D. C., 1962, стр. 273.

82. M. Huguet, *Journées International d'Etude des Methodes de Separation Immediate et de Chromatographie*, ed. J. Tranchant, G. A. M. S., Paris, 1961, стр. 69.
83. J. Zulaica, G. Guiochon, *C. r.*, **255**, 524 (1962).
84. А. В. Иогансен, Г. Н. Семина, В сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., 1966, вып. 4, стр. 17.
85. J. Bonastre, P. Grenier, *Bull. soc. chim. France*, **1968**, 118, 1292.
86. D. A. Tourres, *J. Chromatogr.*, **30**, 357 (1967).
87. J. Brieteux, G. Duyckaerts, Там же, **22**, 221 (1966).
88. P. G. Robinson, A. L. Odell, Там же, **57**, 1 (1971).
89. N. Dimov, D. Shopov, Там же, **44**, 170 (1969).
90. N. Dimov, D. Shopov, *Proc. 3rd Anal. Chem. Conf.*, Budapest, 1970, v. 1, Budapest, 1970, стр. 299.
91. W. E. Hammers, C. L. de Ligny, *Rec. trav. chim.*, **90**, 175 (1971).
92. N. Dimov, D. Shopov, *J. Chromatogr.*, **63**, 223 (1971).
93. W. J. A. Van den Heuvel, E. C. Horning, *Biochim. biophys. acta*, **64**, 416 (1962).
94. W. J. A. Van den Heuvel, W. L. Gardiner, E. C. Horning, *Anal. Chem.*, **36**, 1550 (1964).
95. E. C. Horning, W. J. A. Van den Heuvel, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **41**, 707 (1964).
96. J. F. Smith, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 1024.
97. M. B. Evans, J. F. Smith, *J. Chromatogr.*, **9**, 147 (1962).
98. M. B. Evans, *J. Chromatogr.*, **12**, 2 (1963).
99. F. P. Woodford, C. M. Van Gent, *J. Lipid Res.*, **1**, 188 (1960).
100. C. J. F. Boettcher, F. P. Woodford, E. Boelsma-Van Houte, C. M. Van Gent, *Rec. trav. Chim.*, **78**, 794 (1959).
101. T. K. Miwa, K. L. Mikolajczak, F. R. Earle, I. A. Wolff, *Anal. Chem.*, **32**, 1739 (1960).
102. M. R. Guerin, C. V. Banks, *J. Gas Chromatogr.*, **4**, 428 (1966).
103. A. Gröbler, *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 128 (1972).
104. P. A. T. Swoboda, в книге А. В. Littlewood (Editor), *Gas Chromatography*, 1966, Elsevier, Amsterdam, 1967, стр. 395.
105. В. Харрис, Г. Хэбгуд, Газовая хроматография с программированием температуры, «Мир», М., 1968, стр. 193.
106. L. Preisler, Eresen, *Ztschr. anal. Chem.*, **240**, 389 (1968).
107. M. Wurst, J. Churacek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 3497 (1971).
108. G. Garzó, G. Alexander, *Chromatographia*, **4**, 554 (1971).
109. В. А. Феропонтов, Э. Г. Остапенко, Д. Д. Гвердцители, В. П. Литвинов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 2417.
110. В. М. Сахаров, С. А. Леонтьева, Н. И. Лулова, *Хим. и технология топлив и масел*, № 1, 1967, 59.
111. M. S. Vigdergauz, *Gas-Chromatographie*, 1968. Vortrage des VI. Symposiums über Gas-Chromatographie in Berlin. Mai 1968, hersg. H. G. St ruppe, Berlin, 1968, стр. 625.
112. М. С. Вигдергауз, В. В. Помазанов, *Успехи газовой хроматографии*, Казань, **1**, 61 (1969).
113. A. G. Douglas, *J. Chromatogr. Sci.*, **7**, 581 (1969).
114. M. S. Vigdergauz, A. A. Martynov, *Chromatographia*, **4**, 463 (1971).
115. N. C. Saha, G. D. Mitra, *Technology (India)*, **8**, 3 (1971).
116. N. C. Saha, G. D. Mitra, Там же, **8**, 65 (1971).
117. Р. В. Головня, В. Г. Гарбузов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, (в печати).
118. J. Undeova, *J. Chromatogr.*, **51**, 23 (1970).
119. R. Kaiser, *Chromatographia*, **3**, 127 (1970).
120. R. Kaiser, Там же, **4**, 123 (1971).
121. R. Kaiser, Там же, **4**, 215 (1971).
122. R. Kaiser, Там же, **4**, 361 (1971).
123. R. Kaiser, Там же, **4**, 479 (1971).
124. F. Dondi, A. Betti, C. Bighi, *J. Chromatogr.*, **60**, 1, (1971).
125. Data Subcommittee of GC Discussion Group of the Institute of Petroleum, *J. Gas Chromatogr.*, **4**, 1 (1966).
126. Р. В. Головня, В. П. Уралец, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 185.
127. J. C. Loewenguth, 5th Intern. Symp. separation Methods, Lausanne, 1969, preprint, стр. 56.
128. A. W. C. van Kemenade, H. Groenendijk, *Chromatographia*, **2**, 148 (1969).
129. G. Schomburg, D. Henneberg, E. Ziegler, *Vortrag zur Cleveland Conference on Analytical Chemistry and Spectroscopy*, March, 1970.
130. C. A. Cramers, J. A. Rijks, V. Pacáková, I. Ribeiro de Andrade, *J. Chromatogr.*, **51**, 13 (1970).
131. J. Takács, D. Králik, Там же, **50**, 379 (1970).
132. J. Takács, D. Králik, F. Poy, *Magyar. Kem. folydirat.*, **78**, 43 (1972).

133. M. L. Peterson, J. Hirsch, J. Lipid Res., **1**, 132 (1959).
134. P. Chovin, J. Lebbe, в кн. Separation Immédiate et Chromatographie 1961, G. A. M. S., Paris, 1962, стр. 90.
135. G. Guiochon, Anal. Chem., **36**, 661 (1964).
136. G. Guiochon, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 3420.
137. R. C. Putnam, P. Henry, J. Gas Chromatogr., **3**, 289 (1965).
138. J. Zulaica, G. Guiochon, Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 1246.
139. L. S. Ettre, K. Billeb, J. Chromatogr., **30**, 1 (1967).
140. J. C. Loewenguth, D. A. Tourres, Ztschr. Anal. Chem., **236**, 170 (1968).
141. P. A. Sewell, Crit. Revs. Anal. Chem., **2**, 51 (1971).
142. J. Takács, P. Rajcsányi, L. Káplár, I. Olácsi, J. Chromatogr., **41**, 438 (1969).
143. J. Takács, M. Rockenbauer, I. Olácsi, Там же, **42**, 19 (1969).
144. L. Erdey, J. Takács, Proc. 3rd Anal. Chem. Conf., Budapest, 1970, v. 1, стр. 255.
145. E. B. Molnár, L. Mázor, E. K. Kováts, J. Takács, Там же, стр. 265.
146. E. B. Molnár, P. Moritz, J. Takács, J. Chromatogr., **66**, 205 (1972).
147. G. D. Mitra, N. C. Saha, Technology (India), **7**, 312 (1970).
148. Р. В. Головня, В. П. Уралец, ДАН, **182**, 589 (1968).
149. R. V. Golovnya, V. P. Uraletz, J. Chromatogr., **36**, 276 (1968).
150. Р. В. Головня, И. Л. Журавлева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 673.
151. R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase III, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1962, стр. 88.
152. W. O. McReynolds, Gas chromatographic Retention Data, Preston Technical Abs., Evanston, 1, 1966.
153. Gas Chromatographic Data Compilation, ASTM, N. Y., 1968.
154. K. Altenburg, J. Chromatogr., **44**, 162 (1969).
155. M.-H. Guermouche, J.-M. Vergnaud, J. Chromatogr., **58**, 169 (1971).
156. Р. Рид, Т. Шервуд, Свойства газов и жидкостей, Л., «Химия», 1971, стр. 171.
157. H. W. Nabgood, W. E. Harris, Anal. Chem., **36**, 663 (1964).
158. H. Van den Dool, P. Kratz, J. Chromatogr., **11**, 463 (1963).
159. R. Kaiser, Internal Symposium G. D. Ch., Gesellschaft Deutscher Chemiker, Munich, Sept. 1963. Discussion Contribut.
160. I. Takemura, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1421 (1971).
161. I. Takemura, Bunseki Kagaku, **19**, 39 (1970).
162. I. Takemura, Там же, **19**, 1174 (1970).
163. J. C. Giddings, в кн. N. Brenner, J. E. Callen and M. D. Weiss (Editors), Gas Chromatography, Academic Press, N. Y., 1962, стр. 57.
164. R. V. Golovnya, V. P. Uraletz, J. Chromatogr., **61**, 65 (1971).
165. R. V. Golovnya, V. P. Uraletz, Nahrung (DDR), **16**, 497 (1972).
166. L. Erdey, J. Takács, Magyar Kem. folydirat., **76**, 49 (1970).
167. L. Erdey, J. Takács, E. Szalanczy, J. Chromatogr., **46**, 29 (1970).
168. E. Kováts, W. Simons, E. Heilbronner, Helv. chim. acta, **4**, 275 (1958).
169. L. Mázor, E. B. Mounár, Káplár, J. Takács, J. Gas Chromatogr., **6**, 401 (1968).
170. J. Balla, J. Takács, L. Mázor, L. Káplár, Proc. 3rd Anal. Chem. Conf., Budapest 1970, Budapest, 1970, v. 1, стр. 285.
171. М. С. Вигдергауз, В. И. Семкин, Нефтехимия, **9**, 473 (1969).
172. М. С. Вигдергауз, В. И. Семкин, ЖФХ, **45**, 931 (1971).
173. M. Vigdergauz, V. Semkin, J. Chromatogr., **58**, 95 (1971).
174. A. J. P. Martin, Anal. Chem., **35**, 116 (1963).
175. см. ⁴, стр. 96.
176. А. Н. Король, Неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии, «Наукова думка», Киев, 1969, стр. 176.
177. M. Heintz, A. Druille, J. Gregoire, D. Lefort, Meth. phys. anal., **5**, 370 (1969).
178. J. Bonastre, P. Grenier, P. Cazenave, Bull. soc. chim. France, **1968**, 1266, 3885.
179. M. B. Evans, J. F. Smith, J. Chromatogr., **30**, 325 (1967).
180. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, В. С. Татаринский, В. М. Фатсева, ДАН, **180**, 1135 (1968).
181. В. Г. Березкин, Успехи хроматографии, «Наука», М., 1972, стр. 215.
182. М. С. Вигдергауз, Усп. химии, **36**, 1810 (1967).
183. S. H. Langer, R. J. Sheehan, в кн. Progress in Gas Chromatography, ed. J. H. Purnell, N. Y.—London—Sydney, 1968, стр. 289.
184. Б. И. Анвар, А. А. Жуховицкий, И. И. Литовцева, В. М. Сахаров, Н. М. Туркельтауб, Ж. аналит. химии, **19**, 176 (1964).
185. В. М. Сахаров, Нефтехимия, **5**, 762 (1965).
186. В. А. Гранжан, И. М. Шевчук, Там же, **8**, 908 (1968).
187. И. М. Шевчук, Ю. Н. Богословский, В. М. Сахаров, Ж. аналит. химии, **25**, 2018 (1970).

188. Л. В. Андреев, В. Д. Кувшинников, В. Л. Байбурский, Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., 1969, вып. 10, стр. 45.
189. N. D. Petsev, Докл. Болг. АН, **24**, 633 (1971).
190. E. Kováts, Aspects Gas Chromatography, Berlin, 1971, стр. 67.
191. N. Petsev, J. Chromatogr., **59**, 21 (1971).
192. L. Rohrschneider, Ztschr. anal. Chem., **170**, 256 (1959).
193. P. Chovin, Bull. soc. chim. France, **1964**, 1800.
194. P. Chovin, J. Gas Chromatogr., **2**, 88 (1964).
195. P. Chovin, Rev. groupem. avancem. méthodes spectrogr., **4**, 3 (1968).
196. J. Maier, O. C. Karpathy, J. Chromatogr., **8**, 308 (1962).
197. V. R. Huebner, Anal. Chem., **34**, 488 (1962).
198. Р. И. Сидоров, И. И. Кабаев, Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1965, № 7, вып. 2, 101.
199. Р. И. Сидоров, М. П. Иванова, Ж. аналит. химии, **21**, 479 (1966).
200. Р. И. Сидоров, Изв. Н.-и. ин-та нефте- и углехим. синтеза при Иркутском ун-те, **10**, 56 (1968).
201. P. Chovin, J. Lebbe, J. Gas Chromatogr., **4**, 37 (1966).
202. P. Chovin, M. Ducros, Publ. Groupem. avancem. methodes spectrogr., 1962, juill-sept., 203; РЖФим., **1964**, 12Б820.
203. R. Luit, C. Pin, C. r., **C266**, 537 (1968);
204. F. Lazzar, S. Roumazielles, Bull. soc. chim. France, **1965**, 3371.
205. Б. И. Анвар, О. А. Канчеева, С. С. Темина, Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., 1969, вып. 9, стр. 47.
206. В. М. Сахаров, Газовая хроматография, М., НИИТЭХИМ, 1964, вып. 2, стр. 16; В сб. Газовая хроматография, Тр. III конф. по газовой хроматографии, Дзержинск, 1966, стр. 280.
207. L. Rohrschneider, J. Chromatogr., **17**, 1 (1965).
208. L. Rohrschneider, Там же, **22**, 6 (1966).
209. L. Rohrschneider, Там же, **39**, 383 (1969).
210. L. Rohrschneider, Ztschr. analyt. Chem., **236**, 149 (1968).
211. W. R. Supina, L. P. Rose, J. Chromatogr. Sci., **8**, 214 (1970).
212. L. Káplár, C. Szita, J. Takács, G. Tarján, J. Chromatogr., **65**, 115 (1972).
213. J. Takács, Z. Szentirmai, E. B. Molnár, D. Králik, Там же, **65**, 121 (1972).
214. L. J. Lorenz, L. B. Rogers, Anal. Chem., **43**, 1593 (1971).
215. W. O. McReynolds, J. Chromatogr. Sci., **8**, 685 (1970).
216. J. Bonastre, P. Grenier, Rev. Groupem. avancem. methodes spectrogr., **4**, 304 (1968); РЖХим., **1969**, 15Б1426.
217. E. Kováts, A. B. Weisz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69**, 812 (1965).
218. I. Brown, J. Chromatogr., **10**, 284 (1963).
219. Z. Dominique, P. Chovin, G. Guiochon, C. r., **C266**, 1025 (1968).
220. см. ¹⁷⁶, стр. 23.
221. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 1356.
222. В. П. Уралец, Канд. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1972.
223. R. V. Golovnya, Yu. N. Arsenyev, N. I. Svetlova, J. Chromatogr., **69**, 79 (1972).
224. S. G. Perry, F. W. G. Carter, 8th International Symposium on Gas Chromatography, ed. N. Stock, Institute of Petroleum, Dublin, 1970, paper 22.
225. см. ⁴, стр. 45.
226. D. Ambrose, в книге R. P. W. Scott, Gas Chromatography 1960, Butterworths Sci. Publ., London, 1960, p. 423.
227. см. ⁴, стр. 51.
228. L. S. Ettre, K. Billeb, J. Chromatogr., **30**, 12 (1967).
229. L. Rohrschneider, Chromatographia, **1**, 108 (1968).
230. L. Rohrschneider, Aspects Gas Chromatography, Berlin, 1971, стр. 112.
231. I. Brown, Austral. J. Appl. Sci., **11**, 403 (1960).
232. Р. И. Сидоров, М. П. Иванова, Нефтехимия, **7**, 640 (1967).
233. С. И. Белопольская, А. И. Бадягина, Г. Х. Ходжаев, М. С. Вигдергауз, Д. Е. Дискина, В сб. Каталитическая переработка углеводородного сырья, вып. 2, М., ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1968, стр. 197.
234. М. С. Вигдергауз, В. В. Помазанов, В сб. Успехи газовой хроматографии, вып. 1, Казань, 1969, стр. 61.
235. М. И. Гербер, Е. М. Терентьева, В. С. Орлова, В. П. Кондратьев, Нефтехимия, **5**, 776 (1965).
236. М. С. Вигдергауз, Ш. М. Рахманкулов, см. ²³⁴, стр. 45.
237. R. C. Duty, W. R. Mayberry, J. Gas Chromatogr., **4**, 115 (1966).
238. A. Rose, V. N. Schrodtt, J. Chem. Eng. Data, **8**, 9 (1963).
239. A. J. P. Martin, Ann. Rev. Biochem., **19**, 517 (1950).
240. А. В. Иогансен, Г. Н. Семина, В сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., 1966, вып. 4, стр. 17.
241. Д. А. Вяхирев, Л. Е. Решетникова, Тр. по химии и химич. технологии, Горький, 1969, вып. 2, стр. 78.

242. С. С. Юфит, Б. А. Руденко, Ж. А. Красная, В. Ф. Кучеров, ДАН, 188, 156 (1969).
243. М. С. Вигдергауз, В сб. Проблемы органической и физической химии, АН СССР, Ин-т органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, Казань, 1971, стр. 217.
244. R.-W. Bach, E. Dötsch, H. A. Friedrichs, L. Marx, Chromatographia, 4, 459 (1971).
245. R. V. Golovnya, Yu. N. Arsenyev, Там же, 3, 455 (1970).
246. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, ДАН, 192, 1064 (1970).
247. М. С. Вигдергауз, В сб. Теория и применение неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии, Киев, Об-во «Знание» УССР, 1971, стр. 7.
248. М. С. Вигдергауз, В. В. Помазанов, А. И. Богданчиков, Э. И. Гунченко, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, 646.
249. В. Г. Аракелян, Канд. диссерт., ГИАП, М., 1969.
250. В. М. Сахаров, В. С. Восков, В сб. Газовая хроматография, М., НИИТЭХИМ, вып. 10, 1969, стр. 76.
251. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Т. В. Курганова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1972, 632, 658.
252. М. С. Вигдергауз, В сб. Неподвижные фазы в газовой хроматографии, НТО ПРИБОРПРОМ, М., вып. 2, 1971.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва