

УДК 543.544.45

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ***А. А. Андерсон, М. В. Шиманская***

Рассмотрены методы качественного анализа веществ, разделенных хроматографически. Основное внимание уделено интенсивно развивающимся в последнее время безэталонным методам идентификации веществ на основе их хроматографических характеристик.

Библиография — 265 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1336
II. Методы идентификации с применением эталонных веществ	1337
III. Безэталонные методы идентификации	1341

I. ВВЕДЕНИЕ

Одной из центральных задач, волнующих исследователей на протяжении всех этапов развития газохроматографического метода, является идентификация хроматографически разделенных веществ. Качественному анализу посвящены главы почти во всех монографиях по газовой хроматографии, кроме того этот вопрос нашел отражение в ряде обзорных статей. В большинстве последних внимание концентрировано преимущественно на одной какой-либо стороне вопроса. Монографии и обзоры по рассматриваемой теме не охватывают работ последних лет. В наиболее обстоятельном обзоре, посвященном вкладу газовой хроматографии в идентификацию¹, обобщен литературный материал только до 1969 г. Однако наиболее серьезные успехи в данной области, определившие возможность сделать выводы о строении вещества по его газохроматографическому поведению и предвидеть хроматографическое поведение вещества, исходя из его структуры и физико-химических свойств, достигнуты именно за последние годы.

В настоящем обзоре обобщен литературный материал по вопросу качественного газохроматографического анализа по 1974 г. включительно. Так как идентификация зон, основанная на проведении дополнительных операций с компонентами смесей до или после газохроматографического разделения в обзорах и монографиях, например в² освещена достаточно подробно, мы ограничились рассмотрением методов, предусматривающих применение для идентификации только данных газовой хроматографии. При этом наряду с обсуждением методов идентификации с применением эталонов главное внимание уделено новейшим достижениям в разработке безэталонных корреляционных методов и методов, основанных на прогнозирующих расчетах удерживания.

II. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭТАЛОННЫХ ВЕЩЕСТВ

В этих методах качественный анализ смеси проводят на основе сравнения хроматограммы исследуемого образца а) с хроматограммой стандартных веществ, либо б) с табличными данными. При этом критерием идентичности служит совпадение данных удерживания анализируемого вещества и стандарта, так как при одинаковых и правильно выбранных условиях опыта величины удерживания должны быть физико-химическими постоянными веществ, характеризующими их распределение в системе газ — сорбент³⁻⁵.

В первом варианте, которым на практике пользуются весьма часто, идентификацию осуществляют сравнением измеренных в идентичных условиях величин удерживания компонентов анализируемой смеси и эталонных веществ, наличие которых в исследуемом объекте предполагается. О наличии какого-либо вещества в смеси судят по совпадению времен удерживания (при анализе эталонов непосредственно до или после хроматографирования исследуемого образца) или по увеличению соответствующего пика на хроматограмме (в случае добавления предполагаемого эталонного вещества в исследуемую смесь)³. Вероятность правильности идентификации зависит как от числа близко элюируемых веществ, так и от точности измерения удерживаемого объема, и количественно охарактеризована Клейном и Тайлером⁴ величиной «плотности пиков» (отношением количества всех пиков к общему количеству возможных разделений в данном интервале). Надежность идентификации возрастает, если хроматографирование проводить на двух неподвижных фазах разной полярности³⁻⁵, так как компоненты с одинаковой растворимостью в одной неподвижной фазе в большинстве имеют разную растворимость в другой неподвижной фазе. Согласно Брауну⁶ целесообразно применять комбинацию неполярной, электронодонорной и электроноакцепторной фаз. Эффективно применение для этой цели сверхселективных сорбентов.

Если анализ проводить параллельно на нескольких колонках, работающих в идентичных условиях, то можно получить так называемые хроматографические спектры веществ. Такой метод впервые предложен Клоувеном и Тер Хейдом⁷, которые на примерах соединений алифатического ряда, моноциклических и бициклических терпенов показали, что каждый класс веществ характеризуется строго определенным видом кривых, изображающих удерживание на пяти неподвижных фазах. Хроматографические спектры для качественного анализа органических веществ применены в⁸⁻¹¹. Франц и Михайлова^{8,9} показали, что, если пользоваться одним и тем же испарителем образца и одним и тем же детектором, то полученные хроматографические спектры подобно оптическим спектрам являются специфичными для каждого индивидуально вещества. Возможности идентификации компонентов смесей значительно расширяет попарное переключение в одном аппарате четырех колонок с разными неподвижными фазами; таким образом осуществляются восемь разных вариантов анализа¹¹.

Методом эталонов в лабораториях пользуются очень широко, однако он требует априорных знаний относительно возможного состава анализируемой смеси и наличия веществ-стандартов для сравнения.

Во втором варианте идентификацию компонентов смеси проводят сравнением величин их удерживания с данными, полученными ранее другими исследователями и сведенными в таблицы. При этом не могут быть использованы первичные данные газовой хроматографии — времени t_R или объемы удерживания V_R ввиду их зависимости от условий оп-

редделения. Чтобы исключить это влияние, применяют либо абсолютные, либо относительные величины удерживания.

Абсолютные характеристики удерживания — удельные удерживаемые объемы V_g и коэффициенты распределения K^{12-14} (справочные таблицы ¹⁵⁻¹⁹) являются достаточно надежными критериями идентификации при условии их точного определения ²⁰. Последнее обстоятельство обуславливает их не очень широкое применение, так как точное фиксирование условий анализа, в особенности количества неподвижной фазы в колонке, представляет собой весьма трудоемкую задачу. Для идентификации веществ предпочтительно пользоваться относительными характеристиками удерживания ³. При воспроизведении анализа при соответствующей температуре с применением указанной в литературе колонки и стандартного вещества отнесенные к соответствующим значениям стандарта времена или объемы удерживания свободны от влияния прочих условий эксперимента и могут служить для идентификации компонентов разделяемой смеси. В общем виде относительные характеристики удерживания выражаются формулой ²¹

$$R^{\text{отн}} = p \left(k + \frac{R_x - R_1}{R_2 - R_1} \right), \quad (1)$$

где R_x , R_1 , R_2 — приведенные величины удерживания исследуемого вещества и двух стандартных веществ соответственно; p , k — константы, свойственные выбранной системе координат. В простейшем случае, когда $p=1$, а $k=R_1=0$, имеем относительный удерживаемый объем $V_R^{\text{отн}}$ (или время $t_R^{\text{отн}}$).

Относительные объемы удерживания представителей основных классов органических веществ собраны в таблицах ^{15-18, 22-29}. Особое внимание заслуживают таблицы Шуппа и Льюиса ¹⁶, в которых собраны данные удерживания на 209 неподвижных фазах и 26 носителях при разных температурах. В СССР Комитетом стандартов запланировано издание таблиц величин удерживания.

Неудобство метода заключается в том, что в качестве стандартных веществ применяется большое число разнообразных соединений. Несмотря на рекомендацию IUPAC ³⁰, в которой предложено выбор стандартов ограничить несколькими легко доступными в чистом виде веществами (*n*-бутан, 2,2,4-триметилпентан, бензол, *n*-килол, нафталин, метилэтилкетон, циклогексанол и циклогексанон), различные исследователи продолжают определять V_R относительно любого удобного по их мнению вещества.

Смит в 1960 г. ³¹ предложил в качестве стандарта использовать одно вещество — «теоретический нонан». Значения удерживания «теоретического нонана» получают на основе анализа смеси *n*-углеводородов экстраполяцией линейной зависимости между логарифмами времен удерживания и числом атомов углерода в молекулах. Для определения удерживания относительно «теоретического нонана» $R_{\text{но}}$ в исследуемую смесь добавляют любой алкан и относительно его рассчитывают объем удерживания. Затем по указанной выше линейной зависимости определяют объем удерживания примененного углеводорода относительно *n*-нонана и перемножают обе полученные величины. Если применение *n*-алкана по каким-то причинам затруднено (анализ на колонках с полярными сорбентами), то автор ³¹ предлагает пользоваться величиной удерживания относительно «теоретического *n*-пентанола», определяемой аналогично.

Система «теоретического нонана» получила дальнейшее развитие в работах Смита и Эванса³²⁻³⁶. При высоких температурах колонки вместо графической экстраполяции предложен аналитический метод³⁵. В единицы R_{x9} могут быть пересчитаны и другие величины удерживания, если только известны V_R для четырех n -углеводородов³⁴. Рассмотрена также возможность применения системы вторичных стандартов³⁶ и предвидения величины удерживания соединений на основании молекулярной формулы³⁷⁻³⁹. Однако точность определения величин R_{x9} зависит от того, насколько первичный стандарт удален от n -нонана.

Более общее решение вопроса выбора стандартов предложил Ковач, который рекомендовал определять относительные данные удерживания, используя в качестве стандартов гомологический ряд n -алканов^{40, 41}. Выбор этого ряда наиболее естественен, так как n -алканы представляют собой как бы «нулевую структуру», на основе которой можно воспроизвести структуру всех органических веществ. Новый параметр Ковач назвал «индексом удерживания». Данные выражают в логарифмической шкале; индексы удерживания определяют по формуле (1) при $p=100$, $k=n$, $R_1=\lg R_n$, $R_2=\lg R_{n+1}$, $R_x=\lg R_x$ (n и $n+1$ — число атомов углерода n -алканов, элюирующих непосредственно перед и после определяемого вещества). Учитывая, что $\lg R$ для n -алканов является линейной функцией числа атомов углерода в молекуле, вместо знаменателя в (1) берут b — тангенс угла наклона прямой зависимости $\lg R$ от n (b определяют для n -алканов с $n \geq 6$).

В настоящее время система индексов удерживания Ковача является общепризнанной. Согласно рекомендациям Комитета по вопросам представления данных газовой хроматографии⁴² и обоснованному мнению ряда исследователей^{20, 43-53} она является наиболее удобным и перспективным способом характеристики удерживания в газовой хроматографии. Индексы удерживания при условии точного измерения времен удерживания и поддержания температуры колонки в пределах $0,1^\circ$ ^{54, 55} отличаются высокой воспроизводимостью, достигающей $\pm (0,03-0,05)$ единиц^{52, 56}; при этом часто межлабораторная воспроизводимость индексов находится в пределах ± 1 единицы^{51, 52}. Вопросам применения индексов Ковача в газовой хроматографии посвящен подробный обзор⁵⁷.

Наряду с неоспоримыми достоинствами система индексов Ковача обладает также и некоторыми недостатками. К таковым относятся сравнительно громоздкие расчеты и то обстоятельство, что n -алканы не всегда являются наиболее удобными веществами сравнения. Так, при анализе на полярных неподвижных фазах для характеристики низкокипящих полярных веществ необходимо применять высококипящие n -алканы ввиду слабого удерживания последних на полярных фазах. Одновременный анализ высоко- и низкокипящих веществ при одних и тех же условиях является неточным.

Дальнейшее усовершенствование системы индексов Ковача шло по двум направлениям: 1) упрощение и ускорение расчетов, 2) применение других рядов стандартных веществ вместо n -алканов и развитие систем, подобных системе Ковача. С целью ускорения расчетов предложены графические методы⁵⁸⁻⁶⁰. Однако точность полученных величин невысока. Вместо логарифмического индекса Ковача был введен арифметический (также линейный) индекс ($p=100$, $k=n$, $R_1=R_n$, $R_2=R_{n+1}$)⁶¹⁻⁶⁵. В настоящее время проблема расчетов решается путем применения ЭВМ и специальных программ для вычисления индексов удерживания⁶⁶⁻⁶⁹.

Чтобы обойти трудности при идентификации полярных и высококипящих веществ в системе Ковача, некоторые исследователи предлагают в качестве стандартов взамен *n*-алканов использовать другие гомологические ряды — андростан и холестеран — для характеристики газохроматографического удерживания стероидов («стероидное число» Ван ден Хойвела и Хорнинга)^{70, 71}; линейные полифенилы для полифенильных соединений («фенильное число» Хэбгуда и Харриса)⁷²; полиацены для конденсированных ароматических и гетероциклических систем⁷³; диметилсилоксаны для метилполисилоксанов («диметилсилоксановое число»)^{74–76}; *n*-спирты⁷⁷; *n*-пропиловые эфиры⁷⁸; метил-*n*-алкилкетоны⁷⁹. Для анализа липидов в качестве стандартов рекомендованы метиловые эфиры насыщенных^{80–82} или мононенасыщенных^{83, 84} нормальных кислот («система эквивалентной длины цепи»). Таким образом возникает опасность возрастания числа предлагаемых рядов стандартов, и снова может возникнуть проблема стандартизации данных удерживания.

Перечисленные выше системы стандартов применимы в основном только для характеристики определенных групп веществ и часто плохо согласуются между собой⁸⁵. Для пересчета данных в систему Ковача, если индексы стандартов I_1 и I_2 известны, применяют формулу⁸⁶:

$$I = (I_2 - I_1) \frac{\lg R_x - \lg R_1}{\lg R_2 - \lg R_1} + I_1. \quad (2)$$

Логическим завершением усовершенствований системы индексов удерживания является введение обобщенного индекса удерживания I_a ⁸⁷, который предусматривает использование в качестве фиксированных точек любой гомологический ряд веществ с функциональной группой X_a . Переход из одной шкалы стандартов в другую осуществляется по формуле

$$I_a = I_b - I_b(a) + 100 n(a), \quad (3)$$

где I_a и I_b — индексы удерживания веществ в шкале стандартов a и b соответственно; $I_b(a)$ — индекс удерживания вещества a с числом атомов углерода $n(a)$ в шкале стандартов b .

Такие системы выражения газохроматографических данных с измененной шкалой, как «углеродные числа»^{80, 81} и «метиленовая единица»^{88, 89} и «стандартизированные энергии удерживания»^{90, 91} следует рассматривать лишь как частные случаи системы Ковача; их адекватность доказана в⁹².

До настоящего времени существует несколько систематических справочных таблиц индексов удерживания^{19, 40, 93}. Особенно обширны справочные таблицы Мак Рейнольдса¹⁹, в которых опубликованы индексы удерживания веществ на 26 неподвижных фазах при строго стандартизованных условиях. Кроме рассмотренных величин, Березкин и Вальравен²¹ предложили еще две величины — относительный индекс ($p=1$, $k=100$, $R_1=0$, $R_2=R_n$) и показатель удерживания ($p=100$, $k=1$, $R_1=R_A$, $R_2=R_B$).

Относительные величины удерживания характеризуются примерно одинаковой точностью (эквивалентные квадратичные отклонения 0,50—0,75%). Для систем с двумя стандартами увеличение ошибки вследствие погрешности измерения удерживания второго стандарта компенсируется значимостью коэффициентов корреляции. Только в случае одновременного ввода в колонку анализируемого вещества и обоих *n*-алканов индексы удерживания дают более точные результаты, чем относительные объемы удерживания²¹. Особое внимание следует обратить на воз-

можно более точное измерение времени удерживания *n*-алканов, поскольку, как показано на основе уравнения Эрдея^{94, 95}, именно эти измерения вносят наибольшие ошибки в величину индекса удерживания.

Изложенное выше относится главным образом к точности внутрилабораторных определений. Межлабораторная точность и воспроизводимость относительных величин удерживания значительно хуже. Одной из главных причин плохой межлабораторной воспроизводимости данных удерживания является адсорбция веществ на поверхностях раздела газ — жидкость и жидкость — твердый носитель. Адсорбционные свойства этих поверхностей зависят от условий приготовления сорбента^{96, 97}.

Для получения констант, не зависящих от условий эксперимента и метода приготовления сорбента, необходимо учесть адсорбцию на межфазных поверхностях и относительные величины удерживания определять по формулам, предложенным Березкиным с сотр.⁹⁸:

$$\frac{V_N}{V_{N_{\text{ст}}}} = \frac{K_L}{K_{L_{\text{ст}}}} + \lambda \frac{1}{v_{L_S}}; \quad (4)$$

$$\lambda_1 = \frac{(K_{GL}K_{L_{\text{ст}}} - K_{GL} \cdot K_L) S_{L_S} + (K_S - K_{S_{\text{ст}}}) K_L K_{L_{\text{ст}}} S_{S_S}}{K_{L_{\text{ст}}}^2},$$

где V_N , $V_{N_{\text{ст}}}$ — чистые удерживаемые объемы веществ и стандарта соответственно; K_L , $K_{L_{\text{ст}}}$ — коэффициенты распределения вещества и стандарта между газовой и неподвижной жидкой фазой; K_{GL} , $K_{GL_{\text{ст}}}$ — коэффициенты распределения вещества и стандарта в системе газ — поверхность неподвижной жидкой фазы; K_S , $K_{S_{\text{ст}}}$ — коэффициенты распределения вещества и стандарта в системе неподвижная жидкая фаза — твердый носитель; v_{L_S} — объем неподвижной жидкой фазы, отнесенный к 1 г носителя; S_{L_S} — поверхность раздела газ — неподвижная жидкая фаза, отнесенная к 1 г носителя; S_{S_S} — удельная поверхность твердого носителя. Если в качестве стандарта выбрать вещество, для которого удерживание в колонке определяется главным образом растворением, то $K_{GL_{\text{ст}}} = K_{S_{\text{ст}}} = 0$ и уравнение (4) упрощается.

Для индексов удерживания предложено уравнение⁹⁸:

$$I = 100n + 100 \frac{\lg K_L - \lg K_{L_n}}{\lg K_{L_{n+1}} - \lg K_{L_n}} + \frac{43\lambda_2}{\lg K_{L_{n+1}} - \lg K_{L_n}} \cdot \frac{1}{v_{L_S}}, \quad (5)$$

где $\lambda_2 = \lambda_1 K_{L_n} / K_L$; K_{L_n} , $K_{L_{n+1}}$ — коэффициенты распределения *n*-алканов с *n* и *n*+1 атомами углерода между газовой и жидкой фазой. Аналогичное уравнение предложено для случая применения капиллярных колонок⁹⁹.

Учет адсорбционных факторов необходим для обеспечения достоверных результатов качественного анализа на основании таблиц величин удерживания. Это особенно важно в случаях, когда анализируемые вещества и неподвижные фазы сильно отличаются по полярности.

III. БЕЗЭТАЛОННЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ

Неудобства и недостатки применения эталонных веществ уже с самого начала развития газовой хроматографии направили исследователей на поиск других путей идентификации. Значительный прогресс в

этой области был достигнут путем изучения связи молекулярных характеристик и структуры веществ с их газохроматографическим поведением, с обобщением и перенесением найденных закономерностей на другие ряды соединений. Безэталонными рассматриваемые методы являются в том смысле, что не требуют наличия предполагаемых компонентов неизвестной смеси или соответствующих им табличных величин.

Основными методами нестандартной идентификации являются: 1) применение линейных корреляций между физико-химическими характеристиками веществ и величинами удерживания; 2) прогнозирующий расчет удерживания на основе суммирования вкладов, вносимых в него отдельными структурными элементами молекулы.

1. Линейные корреляции между величинами удерживания веществ и их молекулярными характеристиками

Весьма распространенным методом качественного анализа веществ является способ идентификации гомологов, в котором используются линейные корреляции между удерживанием веществ и величиной их молекул. Этот способ основан на линейной зависимости логарифма коэффициента распределения молекул исследуемого вещества от свободной энергии взаимодействия их с неподвижными фазами. Как показано в⁸⁷, логарифм коэффициента распределения вещества $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_X$ равен

$$\ln K = - \frac{N \Delta G(\text{CH}_2)}{RT} - \left[\frac{\Delta G(\text{CH}_3)}{RT} + \frac{\Delta G(X)}{RT} + \ln \frac{M_L}{RT d_L} \right], \quad (6)$$

где $\Delta G(\text{CH}_2)$, $\Delta G(\text{CH}_3)$, $\Delta G(X)$ — стандартные молярные свободные энергии сорбции Гиббса для переноса чистого сорбата между состояниями единичной фугитивности (газовая фаза) и бесконечного разбавления в сорбенте (неподвижная фаза) для групп CH_2 , CH_3 и X соответственно; M_L — молекулярный вес неподвижной фазы; N — число метиленовых групп в молекуле вещества; T — абсолютная температура опыта; K ; R — универсальная газовая постоянная; d_L — плотность неподвижной фазы. Так как гомологи отличаются друг от друга только значениями N , то существование линейной корреляции между $\ln K$ и N в гомологических рядах очевидно.

В качественном анализе гомологов используют логарифмическую зависимость общего вида:

$$\lg R = a \cdot n + b, \quad (7)$$

где R — исправленное время или объем удерживания, удельный или относительный удерживаемые объемы (уравнение справедливо, если вместо $\lg R$ взять также индекс удерживания); a — константа, характеризующая энергию взаимодействия CH_2 -группы с сорбентом; b — константа, характеризующая энергию взаимодействия функциональных групп с сорбентом*; n — число атомов углерода в молекуле.

Впервые на существование такой корреляции обратили внимание Джеймс и Мартин³ на примере карбоновых кислот. Естественно, что линейная зависимость остается, если в (7) вместо числа атомов углерода n ввести количество CH_2 -групп^{101–103} или молекулярный вес^{104, 105}. Индекс удерживания высших членов гомологических рядов увеличивается на 100 единиц на каждую CH_2 -группу^{40, 93, 106}. В дальнейшем пра-

* В случае выражения удерживания в виде логарифмических индексов Ковача детализированный смысл констант дан в работе Хошикавы, Куриямы, Ямабе¹⁰⁰.

вильность корреляции подтверждалась многими исследователями для гомологических рядов различных веществ (обзор литературы см. в ¹).

Наиболее точно линейность корреляции соблюдается в случае неполярных неподвижных фаз, во взаимодействии с которыми определяющее значение имеют дисперсионные силы, возрастающие с увеличением размеров молекулы. Некоторые отклонения от линейности наблюдаются для первых членов гомологических рядов, особенно на полярных неподвижных фазах. Так, в ¹⁰⁷ показано, что инкремент индексов удерживания, приходящийся на одну группу —CH₂, строго равен 100 для углеводородов только начиная с седьмого члена ряда. На полярных неподвижных фазах этот инкремент понижен вследствие возрастания вклада в общую энергию взаимодействия парциальной избыточной свободной энергии смещения, изменяющейся противоположно молярной свободной энергии конденсации ¹⁰⁸.

Некоторое влияние на искажение линейности зависимости (7) оказывает также четность числа атомов углерода; величину этого влияния можно учесть ¹⁰⁹.

Линейная корреляция между свободной энергией растворения и молекулярными характеристиками универсальна и может быть распространена на зависимость свободной энергии от количества других атомов или повторяющихся структурных элементов в молекулах веществ гомологических рядов — атомы кремния ¹¹⁰, серы ¹¹¹, азота и кислорода ^{112, 113}, бензольных колец ¹¹⁴, групп —CH₂—CH₂—NH ^{112, 113}, двойных связей ^{113, 116} и др. Зависимости между величинами удерживания и числом однородных атомов или групп в молекулах правомерны с точки зрения теории множеств, так как обе переменные принимают счетные множества рациональных значений ¹¹⁷. Математически такие зависимости в наиболее общем виде выражаются дробно-линейными уравнениями (что и проявляется в отклонении от линейности корреляции, наблюдаемой при более точных измерениях в достаточно широком диапазоне значений ^{107, 118}), которые легко преобразуются в линейные. Полученные прямые для отдельных классов веществ образуют пучок.

К рассматриваемой группе примыкают методы, основанные на корреляции между энергией межмолекулярного взаимодействия и молекулярным объемом или поляризуемостью веществ. Показано ¹¹⁹, что энергия дисперсионного взаимодействия атома *i* вещества с неподвижной фазой *U_i* может быть вычислена по формуле:

$$U_i = 0,9\pi h\nu \frac{\alpha\rho}{(r + r_\phi)^3}, \quad (8)$$

где ν — некоторая средняя, характеризующая атом *i* и неподвижную фазу, частота; α — поляризуемость атома *i* анализируемого вещества; ρ — плотность поляризуемости неподвижной фазы; r, r_ϕ — средние ван-дер-ваальсовы радиусы атомов анализируемых веществ и функциональных групп неподвижной фазы соответственно.

Так как объем молекулы пропорционален кубу ее ван-дер-ваальсова радиуса, а отношение поляризуемости к молекулярному объему в свою очередь является функцией коэффициента рефракции, то энергия межмолекулярного взаимодействия, и, следовательно, величина удерживания вещества в неподвижной фазе коррелирует с такими физико-химическими характеристиками молекул как паракор, плотность, коэффициент рефракции и молярная рефракция, дипольный момент и др.

Действительно, в ряде исследований показано и использовано в целях качественного анализа наличие связи между параметрами удержи-

вания с одной стороны и дипольными моментами ^{120, 121}, плотностью ^{122, 123}, коэффициентом рефракции или молекулярной рефракцией ^{124, 125, 126}, паракором ¹²⁷, теплотой образования ¹²⁸ и другими молекулярными характеристиками ¹²², с другой стороны. Следует ожидать наличия корреляций и с другими физико-химическими характеристиками, которые принимают счетные множества рациональных значений.

Например, существует группа методов идентификации, основанных на связи между величинами удерживания и давлением насыщенного пара или температурами кипения веществ. Так как между V_g и давлением насыщенного пара p^0 существует логарифмическая зависимость ^{129, 130}, то следует ожидать наличия корреляции также между температурой кипения $t_{кип}$ и логарифмом величины удерживания веществ. Эта корреляция не может быть строго линейной, так как зависимость температур кипения от числа атомов углерода в гомологическом ряду нелинейна, а зависимость I или $\lg V_g$ близка к линейной. Корреляция тем ближе к линейной, чем ближе по своей природе силы межмолекулярного притяжения, которые обуславливают взаимодействие между молекулами чистого вещества и между молекулами вещества и молекулами неподвижной фазы ¹³¹. Это требование чаще всего соблюдается, когда анализируемые вещества и неподвижная фаза близки по природе. Чаще зависимость

$$\lg R = a(t_{кип} + b) \quad (9)$$

пользуются при анализах на неполярных неподвижных фазах, однако линейность сохраняется и на полярных колонках ^{132, 133}. В общем линейность корреляции улучшается, если в уравнение (9) ввести член, включающий коэффициенты активности разделяемых веществ ¹³⁴.

Наряду с корреляцией (9) предложены и некоторые другие уравнения, включающие температуру кипения. Так, Жуховицкий с сотр. ¹³⁵ и Сен ¹³⁶ предложили пользоваться для идентификации веществ независимым параметром $T_{кип}/T_{кол}$. Прямолинейная зависимость между V_R и $T_{кип}/T_{кол}$ дает возможность определить не только температуру кипения, но и по угловому коэффициенту прямой оценить, к какому ряду данное вещество принадлежит ¹³⁷. Другой безразмерный и независимый от температуры анализа и неподвижной фазы параметр для идентификации родственных соединений введен в работе ¹³⁸:

$$\varphi_T = \frac{\lg V_{R_i}^0 - \lg V_{R_1}^0}{\lg V_{R_2}^0 - \lg V_{R_1}^0} = \frac{T_{кип_i} - T_{кип_1}}{T_{кип_2} - T_{кип_1}}; \quad (10)$$

здесь $V_{R_i}^0$, $V_{R_1}^0$, $V_{R_2}^0$ — исправленные объемы удерживания; $T_{кип_i}$, $T_{кип_1}$, $T_{кип_2}$ — точки кипения неизвестного и двух известных веществ соответственно. Ряд эмпирических уравнений предложен для определения температуры кипения по данным удерживания японскими учеными ¹³⁹⁻¹⁴².

Бах с сотр. ¹⁴³ на основании зависимости t_R от давления пара веществ ввели, в дополнение к системе индексов удерживания Ковача, «точку кипения по удерживанию». При правильно выбранных условиях работы эта точка кипения довольно близка к истинной. Все рассмотренные выше корреляции позволяют по величине удерживания приблизительно оценить температуру кипения вещества и таким образом использовать для идентификации таблицы точек кипения веществ.

Некоторые авторы большое значение придают зависимости величин удерживания от температуры анализа T . Как показано в ¹², связь между

$\lg V$ и обратной абсолютной температурой линейна:

$$\lg V = A + B/T. \quad (11)$$

Аналогичная зависимость имеется также для относительных характеристик удерживания¹⁴⁴. Позже найдено, что более точно корреляция между T и $\lg V$ или I ^{145–148} выражается уравнением, которое аналогично уравнению Антуана, описывающему зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры:

$$\lg V_g \text{ или } \lg I = A' + \frac{B'}{T+C'}. \quad (12)$$

В области температур, характерных для газовой хроматографии, используется близкая к линейной часть гиперболы^{144, 146}. Коэффициент A непосредственно связан с энтропией, а B (в 12) также константы B' и C' — с энтальпией растворения. Поскольку термодинамические функции растворения характерны для каждого вещества и отличны для разных гомологических рядов, корреляции (11) и (12) могут быть широко использованы для идентификации веществ. При этом прямые $\lg R - 1/T$ для членов одного гомологического ряда пересекаются в характерной точке, расположение которой не зависит от природы неподвижной фазы¹⁴⁹.

Предложены также некоторые нелинейные уравнения, характеризующие связь индексов удерживания с температурой^{150, 151}. Плодотворное применение этого метода для качественного анализа соединений разных классов продемонстрировано в^{12, 103, 126, 149, 150, 152–155}.

Характерным параметром для идентификации веществ является температурный коэффициент индексов удерживания dI/dT . Значения этого коэффициента различны для групп веществ с разной степенью насыщенности, разветвления, а также для циклических соединений^{156–158}. Саха и Митра^{159–161} показали, что dI/dT для каждого ряда углеводов постоянно и уменьшается в ряду: ароматические углеводороды > циклопарафины > тетра- и триалкилпарафины > ди- и моноалкилпарафины. Температурные коэффициенты индексов удерживания связаны со средними квадратичными радиусами молекул изомерных парафинов линейной зависимостью¹⁶². Термодинамическая трактовка температурных коэффициентов индексов удерживания дана в¹⁶³.

Таким образом, для газохроматографической идентификации разделенных веществ с использованием одной колонки предложен ряд корреляций. До настоящего времени они применяются широко, однако следует учесть, что ввиду эмпирического характера констант корреляционных уравнений правомочность корреляций для отдельных классов веществ следует доказать экспериментально. Для построения соответствующих кривых необходимо наличие как минимум трех представителей ряда. После построения корреляционных графиков идентификация гомологов не представляет серьезных затруднений.

Кроме корреляций физико-химических характеристик веществ с величинами удерживания на одной неподвижной фазе, в качественном анализе широко пользуются такими корреляциями, определенными на двух или нескольких колонках различной полярности. Значения $\lg R$, полученные на нескольких колонках, коррелируют между собой. При этом графики для веществ, принадлежащих разным гомологическим рядам, находятся в разных районах соответствующих диаграмм. Так, значения $\lg R$, полученные на двух разнополярных колонках для каждого гомологического ряда веществ, располагаются на прямых, парал-

лельных друг другу¹⁶⁴. Если на графике вместо $\lg R$ откладывать непосредственно R , то гомологи располагаются на прямых, имеющих характеристический наклон. Впервые такая корреляция использована для идентификации первичных, вторичных и третичных алкиламинов¹⁶⁵. В дальнейшем этот метод широко рекомендован для идентификации органических веществ разных классов^{4, 29, 111, 164, 166–170}. Так как многие пары колонок дают на графике для рядов веществ весьма близко расположенные прямые, для идентификации необходим тщательный подбор сорбентов^{169, 170}.

Значительным открытием является обнаруженный в¹⁷¹ «черепичный эффект», заключающийся в том, что значения $\lg V_R$ или I изомерных соединений, полученные на двух разнополярных колонках, располагаются на параллельных линиях, образующих «черепичные группы» в соответствии с числом первичных, вторичных, третичных и четвертичных углеродных атомов в молекулах. Этот эффект дает возможность с помощью газохроматографических данных удерживания на двух колонках выявить тонкую структуру органических молекул. Кроме того, разность индексов удерживания на двух колонках с разнополярным сорбентом дает информацию о характере функциональных групп^{40, 45}.

Браун⁶ предложил измерять удерживание веществ на трех колонках, содержащих неподвижные фазы с различными электронными характеристиками — неполярной, электронодонорной и электроноакцепторной. Если данные выразить в долях удерживания («доли сродства») и поместить на треугольную диаграмму, то каждое вещество согласно его донорно-акцепторным свойствам отразится в виде точки. Точки веществ одного гомологического ряда располагаются на прямых, которые направлены к вершине, соответствующей неполярной колонке. Этим методом осуществлена идентификация стероидов¹⁷², эфиров, нитрилов и альдегидов¹⁷³, спиртов и сложных эфиров^{174, 175}, ароматических углеводов и кетонов¹⁷⁵, азотсодержащих оснований^{176, 177}. Метод Брауна применим также и для оценки донорно-акцепторных свойств неподвижных фаз¹⁷² и определения оптимального состава бинарных неподвижных фаз¹⁷⁸.

Ладон и Сэндлер¹⁷⁹ предложили уравнение для определения числа атомов углерода анализируемого вещества на основании времен удерживания его на трех тщательно подобранных фазах, причем коэффициенты уравнения находят методом регрессионного анализа. В зависимости от сложности задачи корреляцию основывают на использовании одной или нескольких колонок. Корреляции с использованием нескольких колонок больше применяют для группового анализа веществ.

2. Прогнозирующий расчет величин удерживания

Дальнейшее развитие метода, использующего корреляцию газохроматографических данных со структурой вещества, выразилось в создании так называемого прогнозирующего расчета, который включает прогнозирование величин удерживания на данной колонке или паре колонок, исходя из предполагаемой структурной формулы, и качественный анализ путем сравнения рассчитанной величины с экспериментальным значением для исследуемого компонента смеси. Прогнозирующим расчетам удерживания посвящено значительное количество оригинальных работ, а также несколько статей обзорного характера^{47, 180–182}.

а) Расчет величин удерживания на основе физико-химических свойств сорбатов и неподвижных фаз

Удерживание вещества в хроматографической колонке определяется свободной энергией межмолекулярного взаимодействия в системе сорбент — сорбат; поэтому прогнозирование величин удерживания возможно на основе эмпирических связей этой энергии с физико-химическими характеристиками анализируемых веществ и неподвижных фаз.

Коэффициент распределения и удельный удерживаемый объем обратно пропорциональны произведению давления насыщенного пара анализируемого вещества при температуре колонки на коэффициент активности¹⁸³; знание этих величин позволяет прогнозировать удерживание. Эмпирический расчет коэффициентов активности на основании общей теории растворов дан в¹⁸⁴. Однако этот расчет громоздок и позволяет оценить величину коэффициента активности лишь приблизительно. Несколько удобнее пользоваться относительными величинами на основании уравнения, предложенного в¹⁸⁵:

$$\frac{\lg V_{R_2}}{\lg V_{R_1}} = \lg \left(\frac{p_1^0}{p_2^0} \right) + \lg \left(\frac{\gamma_1^0}{\gamma_2^0} \right), \quad (13)$$

где γ_1^0 , γ_2^0 — коэффициенты активности веществ 1 и 2 при растворении в неподвижной фазе. Если вещества принадлежат к одному ряду, то $\gamma_1^0 = \gamma_2^0$ и уравнение (13) упрощается¹⁸⁶.

Индекс удерживания углеводородов на углеводородных неподвижных фазах равен¹⁸⁷:

$$I = 100 \frac{\lg (p_n^0 \cdot V_{\text{мол}n} / p_x^0 V_{\text{мол}x})}{\lg (p_n^0 \cdot V_{\text{мол}n} / p_{n+1}^0 V_{\text{мол}n+1})}, \quad (14)$$

где p_x^0 , p_n^0 , p_{n+1}^0 — давление насыщенного пара исследуемого вещества и n -алканов с n и $n+1$ атомами углерода; $V_{\text{мол}x}$, $V_{\text{мол}n}$, $V_{\text{мол}n+1}$ — молярные объемы вещества и n -алканов с n и $n+1$ атомами углерода.

Для теоретического расчета теплот (или свободных энергий) растворения предложено несколько формул. Сахаров¹¹⁹ показал, что теплота образования ΔH_s предельно разбавленного раствора суммируется из энергии взаимодействия сорбата с сорбентом (равной разности энергий дисперсионного взаимодействия атомов вещества с неподвижной фазой — U_i и дисперсионного взаимодействия атомов вещества с теми молекулами неподвижной фазы, которые могли бы занять часть пространства, блокированного другими атомами молекулы вещества — E_i) и энергии образования в неподвижной фазе полостей, по размерам и форме соответствующих молекуле сорбата (эта энергия пропорциональна величине поверхности молекулы вещества S и поверхностному натяжению растворителя σ):

$$\Delta H_s = -\sigma S + \sum U_i - \sum E_i. \quad (15)$$

Значение U_i для сферических молекул определяется по (8), а $\sum E_i$, если плотности поляризуемости неподвижной фазы и сорбата близки, можно заменить удвоенной энергией дисперсионного взаимодействия между атомами самой молекулы сорбата $2E_s$ (т. е. величиной пространственного эффекта)¹¹⁹. Метод успешно применен для расчета удерживания ациклических предельных¹¹⁹, непредельных¹²⁴ и ароматических¹⁸⁸ угле-

водородов, а также аминзамещенных пиридинов, хинолинов и тиофенов¹⁸⁸ на неполярных или слабополярных неподвижных фазах.

Предложены некоторые модификации общей формулы (15) с более точным учетом энергии образования дырки в случае плоских молекул неподвижной фазы¹⁸⁹ или с выражением энергии дисперсионного взаимодействия по Лондону¹⁹⁰⁻¹⁹². По уравнениям, приведенным в¹⁹⁰⁻¹⁹², наряду с взаимодействием неполярных веществ оценивается также взаимодействие полярных сорбатов с неполярными неподвижными фазами. Идентификация веществ сводится к теоретическому расчету теплот растворения и сопоставлению последних с экспериментальными величинами, найденными из температурной зависимости $\lg V_R$.

Долю полярных взаимодействий в колонке характеризует также диэлектрическая проницаемость неподвижной фазы ϵ . Предложен метод прогнозирования удерживания вещества на любой неподвижной фазе, основываясь на линейной зависимости $\lg V_s$ от $1/\epsilon$ ¹⁹³. Если анализируемые вещества и неподвижные фазы полярны, то в общем случае объемы удерживания можно представить в виде суммы¹⁹⁴:

$$\lg V_R = \lg V_R^A + pP, \quad (16)$$

где V_R^A — удерживаемый объем вещества на неполярной неподвижной фазе, p — полярность анализируемого вещества, P — полярность неподвижной фазы.

Значение V_R^A можно рассчитать по приведенным выше формулам, либо определить экспериментально; полярность p и P также можно оценить либо по данным дипольных моментов, диэлектрических постоянных или других физических величин, либо найти экспериментально из данных газовой хроматографии.

Методика прогнозирования удерживания на основе газохроматографических характеристик сорбатов и неподвижных фаз развита в работах Роршнейдера¹⁹⁵⁻¹⁹⁹, который применил так называемую линейную комбинацию видов взаимодействия, основанную на аддитивности свободной энергии растворения¹⁹⁷:

$$\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_B + \dots + \Delta G_Z, \quad (17)$$

где ΔG — общая свободная энергия растворения; $\Delta G_A \dots \Delta G_Z$ — доли свободной энергии растворения, соответствующие отдельным видам межмолекулярных взаимодействий от А до Z. При этом доли свободной энергии растворения представляют собой произведение фактора, характеризующего способность неподвижной фазы вступать во взаимодействие определенного вида, на фактор, характеризующий способность вещества к этому же виду взаимодействий.

В первых работах Роршнейдера учитывались только дисперсионное взаимодействие с π -электронами ароматического кольца, донорно-акцепторное взаимодействие с образованием водородной связи и ориентация диполей^{195, 196}. В дальнейшем расчет был им усовершенствован с учетом электроноакцепторного и протонодонорного взаимодействия¹⁹⁷⁻¹⁹⁹. Удерживание вещества в виде относительных объемов или времен удерживания представляется при учете шести видов взаимодействий, а в виде I или ΔI — при учете пяти видов взаимодействий^{195, 198}. Для любого вещества на произвольной неподвижной фазе

$$\Delta I = ax + by + cz + du + es, \quad (18)$$

где ΔI — разность индексов удерживания на полярной и неполярной неподвижной фазе; a, b, c, d, e — константы, характеризующие разделя-

емое вещество; x, y, z, u, s — константы, характеризующие неподвижные фазы. Константы x, y, z, u, s определяют по разности индексов удерживания на исследуемой колонке и сквалане веществ, характеризующих перечисленные выше виды взаимодействий (бензол, этанол, метилэтилкетон, нитрометан, пиридин)^{198, 199}, а константы a, b, c, d, e — по разности индексов удерживания исследуемого вещества на неполярном сорбенте и на неподвижных фазах, характеризующих основные виды межмолекулярных взаимодействий¹⁹⁹.

Дальнейшее развитие метода Роршнейдера шло как по пути увеличения количества стандартных веществ для характеристики неподвижных фаз и сорбатов с целью более детального учета взаимодействий²⁰⁰, так и по пути снижения количества их путем объединения стандартов, характеризующих близкие виды взаимодействий^{201–203}. Для каждого из этих двух путей разрабатывалось соответствующее математическое обоснование. Вейнер и Хауэри^{204, 205} методом факторного анализа показали, что для адекватного описания системы сорбат — сорбент достаточно восьми членов уравнения типа (18) — к пяти видам взаимодействий необходимо добавить кислотность Льюиса, основность Льюиса и энтропию²⁰⁶. Лоури с сотр.²⁰⁷ при помощи метода «ближайшего соседа» показали, что удовлетворительные результаты в предсказании удерживания дает применение четырех функциональных проб, характеризующих основные виды взаимодействия.

Рассмотренные выше методы являются полуэмпирическими и требуют довольно больших затрат времени для определения соответствующих констант. Кроме того, найденные значения не являются вполне однозначными.

б) Расчет величин удерживания по вкладам инкрементов структурных элементов

Весьма плодотворным направлением в области качественного анализа методом прогнозирующих расчетов является развитие методов, основанных на аддитивности энтальпий и свободных энергий растворения вещества в неподвижных фазах. Взаимодействие какого-либо вещества с сорбентом, определяющее его удерживание, является суммой взаимодействий отдельных частей молекулы. Определив инкременты величин удерживания для всех составляющих молекулу структурных элементов, можно предвидеть хроматографическое поведение молекулы в целом. Поскольку энтальпия растворения линейно связана с $\lg V_R$ ¹², аддитивности инкрементов можно ожидать, только, если данные удерживания выражены также в логарифмической шкале. Основанная на этом принципе идентификация гомологов по линейным корреляциям рассмотрена в предыдущем разделе.

Прежде всего аддитивность инкрементов величин удерживания, свойственных структурным элементам молекул, была показана на основе системы индексов удерживания Ковача^{40, 93, 106, 208}. Кроме постоянства вклада группы — CH_2 — в величину удерживания, которое легло в основу рассмотренных выше методов линейной корреляции, было установлено, что введение одной и той же группы атомов в молекулы аналогично построенных соединений меняет значение индексов удерживания на одну и ту же величину. Принимая, что дисперсионные взаимодействия частей молекул с разными неподвижными фазами равны, Ковач предложил характеризовать специфические взаимодействия молекул с сорбентом инкрементами ΔI , вычисляемыми по разности величин индексов удерживания веществ на полярной и неполярной неподвиж-

ных фазах. В инкременты ΔI входит основная величина, учитывающая влияние «характерной зоны» (функциональная группа, двойная связь, кольцо и т. д.), и коррекции, учитывающие влияние окружения этой зоны. Идентификация неизвестных соединений осуществляется путем сопоставления экспериментально найденной величины со значением ΔI , рассчитанным на основании нескольких предполагаемых структурных формул.

В 1962 г. Свобода²⁰⁹ для более наглядной характеристики хроматографического поведения веществ предложил вычитать из величин индексов их удерживания значения индексов удерживания *n*-алканов, составляющих основу скелета молекулы. Поскольку полученная разность характеризует вклад функциональных групп в удерживание, Свобода назвал ее «функциональным индексом удерживания».

Позднее эти представления нашли развитие в работах Шомбурга^{47, 52, 210–217}. Он предложил назвать разность между индексами удерживания вещества и алкана с аналогичным углеродным скелетом (гомоморфа) фактором гомоморфности H ²¹¹. Факторы гомоморфности весьма чувствительны к изменениям геометрии молекулы — разветвлению, положению двойной связи и конфигурации, в то время как значения ΔI в этом отношении мало характерны^{212, 213}. Разность факторов гомоморфности на полярной и неполярной колонках ΔH характеризует влияние специфических сил межмолекулярного взаимодействия^{47, 213}. Величины H , ΔI и ΔH аддитивны, однако аддитивность нарушается, если два характерных структурных элемента находятся в непосредственной близости. В таких случаях Шомбург предлагает ввести коррекцию в виде инкрементов второго порядка^{215, 216}, которые, как и поправки Ковача и Верли^{40, 93, 208}, учитывают взаимодействие групп, стерические и другие эффекты окружения. Кроме работ^{210–217}, применимость принципа аддитивности инкрементов индексов удерживания для предсказания хроматографического поведения веществ подтверждена рядом исследователей для разных классов соединений^{103, 218–224}.

Ввиду зависимости I и ΔI от температуры, их необходимо сравнивать при одинаковых температурах или же произвести перерасчет согласно¹⁴⁷. В ряде работ предложено величины ΔI относить к 0° К^{147, 225, 226}. При абсолютном нуле, когда термическая энергия вещества равна нулю, факторы взаимодействия между веществами и неподвижными фазами являются более строгими характеристиками, зависящими только от структурных особенностей веществ.

Если индексы удерживания выражены в шкале молекулярных весов (так называемые эффективные молекулярные веса), то для идентификации веществ аналогично ΔI можно в рядах гомологов использовать постоянство и аддитивность инкрементов молекулярных весов ΔM_e (разность между истинным и эффективным молекулярным весом)^{37, 39}. Наконец, вместо ΔI , ΔH и ΔM_e для предсказания величин удерживания можно использовать непосредственно инкременты парциальной молярной стандартной энтальпии $\Delta \bar{H}_s^0$ и энтропии $\Delta \bar{S}_s^0$ растворения, характерные для отдельных структурных элементов молекул²²⁷. Они в меньшей степени зависят от температуры, чем инкременты ΔI , ΔH и ΔM_e , что позволяет осуществить расчет V_g в широком интервале температур, пользуясь значениями $\Delta \bar{H}_s^0$ и $\Delta \bar{S}_s^0$, измеренными при одной температуре.

В большинстве цитированных работ демонстрируется постоянство ΔI , ΔH и ΔM_e в гомологических рядах, однако более точные измерения этих величин в достаточно широком диапазоне обнаруживают некоторую зависимость этих величин от числа атомов углерода в радикале.

Эта зависимость хорошо описывается уравнением дробно-линейной функции

$$\Delta I = \frac{n}{an + b}, \quad (19)$$

которое можно преобразовывать в уравнение прямой¹¹⁷

$$Y = an + b \quad \text{при} \quad Y = n/\Delta I.$$

Принцип аддитивности ΔI , H , ΔH и ΔM_e правомерен также с точки зрения теории множеств, и идентификация веществ на его основе представляется вполне обоснованной.

Идентификация веществ путем прогнозирования удерживания, исходя из структуры молекулы, возможна и при использовании логарифмических интерполяций. Такой метод разработан Эвансом и Смитом³², которые показали, что время удерживания $t_{R1,2}$ несимметричных соединений вида RXR' может быть определено, если известны времена удерживания $t_{R1,1}$ и $t_{R2,2}$ для симметрично построенных веществ RXR и $R'XR'$ соответственно. Предложенная ими формула

$$\lg t_{R1,2} = \frac{1}{2} (\lg t_{R1,1} + \lg t_{R2,2}) \quad (20)$$

применима, если активная группа X не экранирована стерически, не включена в сопряженную систему кратных связей и если остальные части молекулы R и R' не обладают значительной полярностью.

На основе дробно-линейной зависимости $\lg V_R$ от молярной рефракции неподвижной фазы предложен метод прогнозирования удерживания для веществ определенного гомологического ряда на любой неподвижной фазе, если для этого ряда известны значения V_R на двух неподвижных фазах²²⁸.

Обобщенный подход к вопросу прогнозирующего расчета удерживания на основании аддитивности вкладов структурных элементов развита Березкиным²²⁹⁻²³³. Он показал, что все рассмотренные выше закономерности являются частными случаями общей зависимости^{229, 230}:

$$\lg R = \sum_{i,j}^k n_{ij} P_{ij}, \quad (21)$$

где P_{ij} — вклад определенного структурного элемента в $\lg R$; n_{ij} — количество структурных элементов в молекуле вещества. При этом в качестве структурных элементов, на основании которых проводится расчет, можно выбрать либо атомы, либо связи, так как точность расчетов зависит не от принципиальных различий между атомами и связями, а от детальности, с которой проведена их классификация^{234, 235}. Березкин в качестве расчетных структурных элементов выбрал связи с учетом первого порядка окружения. Если учитывать более далекое окружение, то в принципе можно получить более точные результаты, однако погрешность определения экспериментальных данных делает такой расчет нецелесообразным. Наиболее обоснованным и практически удобным является прогнозирующий расчет $t_R^{\text{отн}}$ по формуле, которая содержит дополнительную постоянную P_0 , зависящую от выбора стандартного вещества²³³.

$$\lg t_R^{\text{отн}} = P_0 + \sum_{i,j}^k n_{ij} P_{ij}. \quad (22)$$

Относительные или абсолютные значения R рассчитаны для алканов^{229, 230}, олефинов²³², сложных эфиров²³⁰, аминов²³³, спиртов, кетонов, сульфидов, некоторых кислород- и азотсодержащих гетероциклов²³⁶.

На основе подхода Березкина в работе²³⁷ предложен прогнозирующий расчет индексов удерживания веществ. Влияние окружения авторы²³⁷ предлагают учитывать не как разные варианты связей²³², а в виде отдельной составляющей Π :

$$I = \sum_{i,j} I_{ij}^{(1)} + \Pi, \quad (23)$$

где $I_{ij}^{(1)}$ — вклады отдельных связей и структурных элементов в величины индексов удерживания моnofункциональных соединений, $\Pi = \sum_{ij} \pi_{ij}$ — вклад взаимодействия, который принимает максимальные значения в случае 1,2-замещения.

Показана также необходимость и возможность учета индукционного эффекта, который оценивают в виде коэффициентов уравнения множественной регрессии²³⁸. Изучена зависимость величин вкладов структурных элементов и их чувствительности к индукционному эффекту от природы структурных элементов и от диэлектрической проницаемости стационарной фазы^{239, 240}.

В цикле работ,^{241–249} посвященном прогнозирующему расчету индексов удерживания на основе аддитивности вкладов структурных элементов молекул, последние детализированы еще больше. Индекс удерживания вещества представлен в виде суммы трех составляющих^{241–243}:

$$I = I_a + I_b + I_i = I_M + I_i, \quad (24)$$

где I_a , I_b , I_i — соответственно вклады атомов, связей и взаимодействия между веществом и неподвижной фазой в величину индекса удерживания. Атомную составляющую индекса удерживания I_a находят как сумму индексов всех атомов молекулы, которые в свою очередь примерно равны атомному весу элемента, деленному на 10^{242, 243}. Составляющая I_b равна сумме вкладов всех связей молекулы; вклады связей определяются с учетом первого окружения методом итерации. Эти два слагаемых составляют часть индекса удерживания, свойственную только данному веществу и не зависящую от природы неподвижной фазы и температур. Эту часть индекса удерживания, называемую молекулярной составляющей I_M , можно рассчитать, исходя из структурной формулы вещества.

Взаимодействие вещества с неподвижной фазой и зависимость его от температуры анализа учитывает составляющая I_i . На сквалане для гомологических рядов веществ на основе экспериментальных данных²⁴³ $I_i = 4,97 yI$ (y — коэффициент, свойственный данному классу вещества — например, для алканов $y = 0,15$ ²⁴¹). Для других неподвижных фаз составляющую взаимодействия I_i (или фактор взаимодействия $f_i = I_M/I$) авторы предлагают разделить еще на две части: I_{ia} — вклад среднего взаимодействия и I_{ii} — вклад индивидуального взаимодействия^{242, 244}. При этом I_{ia} характеризует дисперсионные взаимодействия, а I_{ii} — специфические взаимодействия между молекулами анализируемого вещества и неподвижной фазой. Показано²⁴⁴, что $I_{ia} = 0,7455 I$, но I_{ii} необходимо определить по методу Роршнейдера^{197–199, 244} или Мак Рейнольдса^{200, 245, 246} (на неполярном сорбенте $I_{ii} = 0$, $I_i = I_{ia} = 0,7455 \cdot I$ ²⁴⁹). Показана также применимость метода при использовании вместо индекса удерживания исправленных удерживаемых объемов²⁴⁸.

Система прогнозирующего расчета, развитая Такачем, представляет собой теоретический подход к раздельному определению всех факторов, составляющих величину индекса удерживания. Такой подход позволяет глубже понять природу удерживания веществ в процессе хроматографии и выявить элементы, ответственные за газохроматографическое поведение веществ в конкретных случаях анализа. Наряду с несомненно большой ценностью метода следует, однако, отметить полуэмпирический характер определения таких важнейших составляющих индекса удерживания, как I_b и I_{ii} . Кроме того, методика определения I_b не приведена ни в одной из работ, что делает расчет невозпроизводимым²⁵⁰, в частности в случаях циклических соединений. Для практических целей гораздо более удобным является способ расчета, предложенный Березкиным, который, хотя и не содержит детализации содержания P_{ij} , позволяет на основе определенного экспериментального материала найти однозначные величины вкладов структурных элементов для прогнозирующего расчета удерживания других веществ.

Таким образом, методы инкрементного расчета являются теоретически обоснованными и весьма перспективными методами качественного газохроматографического анализа органических веществ. Их применение в значительной степени облегчает решение проблем, возникающих при использовании газовой хроматографии как аналитического метода.

в) Предвидение величин удерживания на основе молекулярно-статистического расчета

Наиболее общее решение вопроса прогнозирующего расчета величин удерживания — это теоретический молекулярно-статистический расчет удельных удерживаемых объемов и коэффициентов Генри. Такой количественный подход в СССР успешно развивается в работах Киселева, Пошкус и Афреймовича^{251–259} для газоадсорбционных хроматографических характеристик, полученных при достаточно высоких температурах при допущении, что внутримолекулярные колебания адсорбента при адсорбции не изменяются²⁵⁷. Коэффициент Генри K_1 (удельный удерживаемый объем при нулевом заполнении поверхности адсорбента V_0) для трехмерных квазижестких молекул описывается следующим уравнением^{256, 259}:

$$(V_0) K_1 = \frac{1}{8\pi^2 S} \int \{ \exp [- \Phi (x, y, z, \vartheta, \varphi, \psi) / kT] - 1 \} \sin \vartheta \, dx \, dy \, dz \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi, \quad (25)$$

где S — поверхность адсорбента; Φ — потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент, зависящая от координат центра масс молекулы x, y, z и от углов ее ориентации относительно поверхности адсорбента ϑ, φ, ψ ; k — константа Больцмана.

Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия определяется как сумма энергий парных взаимодействий по всем взаимодействующим атомам, выраженных через атом-атомные потенциальные функции межмолекулярного взаимодействия $\varphi_{\alpha \dots \lambda}$ (или атом-групповые потенциальные функции в случае исследования сложных молекул). Атом-атомные потенциальные функции вычисляют по общеизвестным полуэмпирическим формулам потенциалов Бакингема — Корнера или Леннарда — Джонса с расчетом констант уравнений по Кирквуду и Мюллеру^{260, 261}. По такой методике были рассчитаны величины коэффициентов Генри для благородных газов и азота в случае адсорбции на

графитированной термической саже^{251-253, 258} и некоторых катионных формах цеолита А^{262, 263}. Молекулярно-статистический расчет коэффициентов Генри для адсорбции на графитированной термической саже проведен на примере *n*-алканов C_1-C_6 ²⁵⁵⁻²⁵⁹; атом-атомные эффективные потенциалы межмолекулярного взаимодействия $\varphi_{c \dots c}$ и $\varphi_{c \dots H}$ вычислены с применением специального постоянного множителя^{258, 259}. Используя такие эффективные потенциальные функции атом-атомного взаимодействия и учитывая различия в адсорбции поворотных изомеров *n*-алканов, авторы нашли величины V_0 , K_1 и $\lg K_1$ и зависимость последних от обратной абсолютной температуры, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. В случаях ненасыщенных и ароматических углеводородов в потенциальные функции $\varphi_{c \dots c}$ необходимо ввести еще дополнительные множители, учитывающие более сильное взаимодействие с графитированной сажей углерода в других валентных состояниях (по сравнению с *n*-алканами и циклопарафинами). В принципе, учитывая различия валентных состояний углерода в молекулах, можно рассчитать коэффициенты Генри или удерживаемые объемы любых углеводородов на графите.

Кроме упомянутых работ, молекулярно-статистический расчет проведен для случаев адсорбции неопентана цеолитом NaX²⁶⁴ и этана цеолитами NaX и NaY²⁶⁵.

Молекулярно-статистический расчет величин удерживания с использованием полуэмпирических потенциальных функций в настоящее время является теоретически наиболее обоснованным подходом для решения проблемы качественного анализа в газовой хроматографии. Основным недостатком метода можно считать большую громоздкость расчетов, а также полуэмпирический характер разных констант примененных уравнений, вычисление которых требует многих допущений. Однако этот недостаток вполне преодолим с помощью применения современной вычислительной техники. К сожалению, на сегодняшний день возможности молекулярно-статистических расчетов ограничены несколькими примерами в рамках газоадсорбционной хроматографии на достаточно однородных поверхностях кристаллических адсорбентов. Поскольку структура жидкостей пока не достаточно полно исследована, молекулярно-статистический расчет в газожидкостной хроматографии представляет задачу будущего.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. G. Arakelyan, K. I. Sakodynskii, *Chromatogr. Rev.*, **15**, 93 (1971).
2. D. A. Leathard, B. C. Shurlock, *Identification Techniques in Gas Chromatography*, Wiley-Intersci., London, 1970.
3. A. T. James, A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, **50**, 679 (1952).
4. P. D. Klein, S. A. Tyler, *Anal. Chem.*, **37**, 1280 (1965).
5. A. T. James, A. J. P. Martin, *Analyst*, **77**, 915 (1952).
6. I. Brown, *Nature*, **188**, 1021 (1960).
7. M. H. Kluwen, R. Ter Heide, *J. Chromatogr.*, **7**, 297 (1962).
8. J. Franc, S. Michajlova, *Vortr. IV Symp. Gas-Chromatographie*, Leuna, 1963, S. 32.
9. J. Franc, S. Mikhailova, *J. Chromatogr.*, **12**, 22 (1963).
10. В. Г. Березкин, А. А. Жуховицкий, В. П. Пахомов, Л. Л. Старобинец, З. П. Маркович, *Газовая хроматография*; Труды III Всесоюзн. конф. по газовой хроматографии, Дзержинск, 1966, стр. 247.
11. Ю. Т. Звонарева, В. П. Образцов, М. С. Вигдергауз, *Газовая хроматография*, **7**, 54 (1967).
12. A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips, D. T. Price, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1480.
13. D. Ambrose, A. I. M. Keulemans, J. H. Purnell, *Anal. Chem.*, **30**, 1582 (1958).
14. J. F. K. Huber, A. I. M. Keulemans, *Z. Anal. Chem.*, **205**, 263 (1964).
15. D. H. Desty, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths, London, 1957.
16. O. E. Schupp, J. S. Lewis, *Compilation of Gas Chromatographic Data*, ASTM, Philadelphia, 1967; C. A., **68**, 45986 (1968).

17. R. Hively, J. Chem. Eng. Data, 3, 237 (1969).
18. P. W. West, B. Sen, B. R. Sant, K. L. Mallik, J. G. Sen Gupta, J. Chromatogr., 6, 220 (1961).
19. W. O. McReynolds, Gas Chromatographic Retention Data, Preston Technical Abstracts Company, N. Y., 1966.
20. R. Kaiser, Chromatographia, 3, 127 (1970).
21. В. С. Гавричев, В. Г. Березкин, Зав. лабор., 40, 14 (1974).
22. R. Kaiser, Gas-Chromatographie, Akad.-Verlag, Leipzig, 1960.
23. Э. Байер, Хроматография газов, ИЛ, М., 1961.
24. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Гостоптехиздат, М., 1962.
25. К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз, Курс газовой хроматографии, «Химия», М., 1967.
26. P. R. Scholly, N. Brenner, Gas Chromatography, v. 4, ed. H. J. Noebels, J. Wall, N. Brenner, Acad. Press, N. Y., 1961, p. 263.
27. S. M. Csicsery, H. Pines, J. Chromatogr., 9, 34 (1962).
28. М. С. Вигдергауз, М. И. Афанасьев, Информационный бюллетень о зарубежной химической промышленности, НИИТЭХИМ, М., 1962, № 21, 50.
29. B. Smith, R. Ohlson, B. Larson, Acta Chem. Scand., 17, 436 (1963).
30. Газовая хроматография, Труды III Междунар. симпозиума в Эдинбурге в 1960 г., «Мир», М., 1964, стр. 539.
31. J. F. Smith, Chem. and Ind., 1960, 1024.
32. M. B. Evans, J. F. Smith, J. Chromatogr., 5, 300 (1961).
33. M. B. Evans, J. F. Smith, Там же, 6, 293 (1961).
34. M. B. Evans, J. F. Smith, Там же, 8, 541 (1962).
35. M. B. Evans, J. F. Smith, Там же, 9, 147 (1962).
36. M. B. Evans, Там же, 12, 2 (1963).
37. M. B. Evans, J. F. Smith, Nature, 190, 905 (1961).
38. M. B. Evans, J. F. Smith, J. Chromatogr., 8, 303 (1962).
39. M. B. Evans, Chromatographia, 2, 397 (1969).
40. E. Kovats, Helv. Chim. Acta, 41, 1915 (1958).
41. E. Kovats, Advances in Chromatography, v. 1, ed. J. C. Giddings, R. A. Keller, N. Y., 1965, p. 229.
42. Recommendation of the Data Subcommittee for the Publication of Retention Data, J. Gas Chromatogr., 3, 298 (1965).
43. N. Dhost, Nature, 198, 990 (1963).
44. L. S. Ettre, Anal. Chem., 36, 31A (1964).
45. G. Guiochon, Там же, 36, 1672 (1964).
46. J. C. Loewenguth, Rev. Groupem. Avancem. Methodes Spectrogr., 4, 41 (1968).
47. G. Schomburg, Advances in Chromatography, v. 6, ed. J. C. Giddings, R. A. Keller, N. Y., 1968, p. 211.
48. M. Jaworski, Chem. Anal., 14, 983 (1969).
49. M. Jaworski, Zesz. nauk Inst. ciezkiej synt. organ. Blachowni Slaskiej, 1, 43 (1969); РЖХим., 1970, 16Г194.
50. L. Erdey, J. Takacs, Magy. kem. lapja, 26, 68 (1971); РЖХим., 1971, 16Г39.
51. L. J. Lorenz, L. B. Rogers, Anal. Chem., 43, 1593 (1971).
52. G. Schomburg, G. Dielmann, J. Chromatogr. Sci., 11, 151 (1973).
53. J. S. Ettre, Chromatographia, 6, 489 (1973).
54. J. C. Loewenguth, Column Chromatography, V Internat. Symposium Separation Methods, Lausanne, 1969; ed. E. Kovats, Sauerlander A-G, Aarau, 1970, p. 182.
55. R. Kaise, Chromatographia, 3, 383 (1970).
56. C. A. Cramers, J. A. Rijks, V. Pacakova, I. Ribeiro de Andrade, J. Chromatogr., 51, 13 (1970).
57. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Успехи химии, 42, 2221 (1973).
58. K. P. Hupe, J. Gas Chromatogr., 3, 12 (1965).
59. J. C. Loewenguth, Rev. Groupem. Avancem. Methodes Spectrogr., 4, 102 (1968).
60. G. D. Mitra, N. C. Saha, J. Chromatogr. Sci., 8, 95 (1970).
61. M. S. Vigdergauz, Gas-Chromatographie, 1968; Vortr. VI Symposiums über Gas-Chromatographie, Berlin, 1968; Berlin, 1968, S. 625.
62. М. С. Вигдергауз, В. В. Помазанов, Успехи газовой хроматографии, Казань, вып. 1, 61 (1969).
63. A. G. Douglas, J. Chromatogr. Sci., 7, 581 (1969).
64. C. L. A. Harbourn, Там же, 7, 583 (1969).
65. Р. В. Головня, В. Г. Гарбузов, в сб. Процессы в хроматографических колонках, вып. 21, НИИТЭХИМ, М., 1974, стр. 22.
66. G. Castello, P. Parodi, Chromatographia, 4, 147 (1971).
67. G. Schomburg, E. Ziegler, Там же, 5, 96 (1972).
68. I. B. Peetre, Там же, 6, 257 (1973).
69. R. Kaiser, Там же, 7, 251 (1974).

70. W. J. A. Vanden Heuvel, E. C. Horning, *Biochim. Biophys. Acta*, **64**, 416 (1962).
71. R. J. Hamilton, W. J. A. Vanden Heuvel, E. C. Horning, Там же, **70**, 679 (1963).
72. В. Харрис, Г. Хэбгуд, Газовая хроматография, с программированием температуры, «Мир», М., 1968, стр. 193.
73. В. А. Ферапонтов, Э. Г. Остапенко, Д. Д. Гвердцители, В. П. Литвинов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2417.
74. L. Preisler, Z. Eresen, *Z. Anal. Chem.*, **240**, 389 (1968).
75. M. Wurst, J. Churacek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 3497 (1971).
76. G. Garzo, G. Alexander, *Chromatographia*, **4**, 554 (1971).
77. A. Gröbler, *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 128 (1972).
78. S. J. Hawkes, Там же, **10**, 536 (1972).
79. R. J. Ackman, Там же, **10**, 535 (1972).
80. C. J. F. Boettcher, F. P. Woodford, E. Boelsma-Van Houte, C. M. Van Gent, *Rec. trav. chim.*, **78**, 794 (1959).
81. F. P. Woodford, C. M. Van Gent, *J. Lipid Res.*, **1**, 188 (1960).
82. T. K. Miwa, K. L. Mikolajczak, F. R. Earle, I. A. Wolff, *Anal. Chem.*, **32**, 1739 (1960).
83. R. J. Ackman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 588 (1963).
84. G. R. Jamieson, E. H. Reid, *J. Chromatogr.*, **39**, 71 (1969).
85. W. J. A. Van den Heuvel, W. L. Gardiner, E. C. Horning, Там же, **26**, 387 (1967).
86. А. Иванов, О. Эйзен, А. Орав, Изв. АН ЭстССР, сер. хим., геол., **20**, 78 (1971).
87. J. Novak, J. Ruzickova, *J. Chromatogr.*, **91**, 79 (1974).
88. W. J. A. Van den Heuvel, W. L. Gardiner, E. C. Horning, *Anal. Chem.*, **36**, 1550 (1964).
89. W. J. A. Van den Heuvel, W. L. Gardiner, E. C. Horning, *J. Chromatogr.*, **19**, 263 (1965).
90. E. Palm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **69**, 821 (1965).
91. E. Palm, *Glass and Instrum. Techn.*, **10**, 691 (1966).
92. M. R. Guerin, C. W. Banks, *J. Gas Chromatogr.*, **4**, 428 (1966).
93. A. Wehrli, E. Kovats, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 2709 (1959).
94. J. Takacs, D. Kralik, *J. Chromatogr.*, **50**, 379 (1970).
95. А. А. Андерсон, С. П. Юрель, М. В. Шиманская, Л. О. Голендер, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1973, 51.
96. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, В. С. Татаринский, В. М. Фатеева, ДАН СССР, **180**, 1135 (1968).
97. V. G. Berezkin, V. M. Fateeva, *J. Chromatogr.*, **58**, 73 (1971).
98. В. Г. Березкин, Н. С. Никитина, В. М. Фатеева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1219.
99. И. А. Райкс, И. А. Лейтен, К. А. Крамерс, В. Г. Березкин, Ж. аналит. химии, **29**, 858 (1974).
100. Y. Hoshikawa, T. Kuriyama, M. Yamabe, *Bunseki kagaku*, **18**, 1081 (1969).
101. N. H. Ray, *J. Appl. Chem.*, **4**, 21 (1954).
102. G. G. Espozito, *Anal. Chem.*, **35**, 1369 (1963).
103. J. Hoigne, H. Widmer, T. Gaumann, *J. Chromatogr.*, **11**, 459 (1963).
104. D. H. Desty, C. L. A. Harbourn, *Anal. Chem.*, **31**, 1965 (1959).
105. B. J. Gudzinowicz, H. F. Martin, Там же, **34**, 648 (1962).
106. E. Kovats, *Z. anal. Chem.*, **181**, 351 (1961).
107. J. Janak, L. Sojak, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**, 205 (1973).
108. J. Novak, *J. Chromatogr.*, **78**, 269 (1973).
109. М. С. Вигдергауз, В. И. Семкин, Ж. физ. химии, **45**, 948 (1972).
110. M. Wurst, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **29**, 1458 (1964).
111. D. M. Oakes, H. Hartmann, K. P. Dimick, *Anal. Chem.*, **36**, 1560 (1964).
112. В. А. Ферапонтов, Е. И. Карнейская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2088.
113. А. А. Баландин, В. А. Ферапонтов, Е. И. Карнейская, Л. С. Горшкова, ДАН СССР, **170**, 589 (1966).
114. Ю. Н. Юрьев, С. Д. Разумовский, *Нефтехимия*, **6**, 338 (1966).
115. Б. А. Руденко, И. И. Назарова, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1545.
116. J. K. Haken, *J. Gas Chromatogr.*, **4**, 85 (1966).
117. В. М. Сахаров, Ю. Н. Богословский, И. М. Шевчук, Ж. физ. химии, **46**, 1878 (1972).
118. В. М. Сахаров, В. С. Восков, Газовая хроматография, **10**, 76 (1969).
119. В. М. Сахаров, Ж. физ. химии, **41**, 1585 (1967).
120. J. Franc, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 1573 (1960).
121. J. Franc, Там же, **26**, 596 (1961).
122. K. Altenburg, *Gas-Chromatographie*, 1968; Vortr., VI Symposiums über Gas-Chromatographie, Akad. Verlag, Berlin, 1968, S. 1.
123. А. А. Мартынов, М. С. Вигдергауз, *Нефтехимия*, **10**, 763 (1970).
124. В. М. Сахаров, С. А. Леонтьева, Н. И. Лулова, Там же, **10**, 126 (1970).
125. M. Wurst, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **29**, 1458 (1964).
126. L. V. Vorobjev, Там же, **27**, 1045 (1962).

127. M. Wurst, *Mikrochim. Acta*, 1966, 379.
128. И. М. Шевчук, Ю. Н. Богословский, В. М. Сахаров, *Нефтехимия*, 6, 913 (1970).
129. M. R. Hoare, J. H. Purnell, *Research*, 8, 541 (1955).
130. M. R. Hoare, J. H. Purnell, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 222 (1956).
131. M. B. Evans, G. M. Higgins, *Nature*, 202, 83 (1964).
132. F. H. Pollard, G. Nickless, P. C. Uden, *J. Chromatogr.*, 11, 312 (1963).
133. Н. Н. Москвитин, *Газовая хроматография*, 2, 81 (1964).
134. L. Sojak, J. Krupcik, J. Rijks, *Chromatographia*, 7, 26 (1974).
135. А. А. Жуховицкий, М. С. Селенкина, Н. М. Туркельтауб, *Химия и технология топлив и масел*, 11, 57 (1960).
136. B. Sen, *Anal. Chim. Acta*, 22, 130 (1960).
137. А. А. Айништейн, А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, *Ж. аналит. химии*, 21, 737 (1966).
138. В. М. Сахаров, С. А. Леонтьева, Н. И. Лулова, *Химия и технология топлив и масел*, 1967, 59.
139. K. Maekawa, M. Kodama, M. Kushii, T. Mitamura, N. Yada, H. Fukino, *Mem. Ehime Univ.*, Sect. VI, 12, 131 (1967); *C. A.*, 68, 92772 (1968).
140. A. Matukuma, *Gas Chromatography*, Intern. Symp. Anal. Instrum. Div. Instrum. Soc. Amer., 1968, ed. C. L. A. Harbourn, R. Stocks, Inst. Petrol., London, 1969, p. 55.
141. T. Uno, K. Miyajima, H. Okuda, *J. Pharm. Soc. Japan*, 88, 33 (1968); *РЖХим*, 1969, 10Н9.
142. K. Otozai, *Z. anal. Chem.*, 268, 257 (1974).
143. R. W. Bach, E. Dötsch, H. A. Friedrichs, L. Marx, *Chromatographia*, 4, 561 (1971).
144. P. Chovin, J. Lebbe, *J. Gas Chromatogr.*, 4, 37 (1966).
145. D. Ambrose, B. A. Ambrose, *Gas Chromatography*, George Newnes Limited, Tower House, London, 1961, p. 85.
146. J. Takacs, M. Rockenbauer, I. Olacsi, *J. Chromatogr.*, 42, 19 (1969).
147. L. Erdely, J. Takacs, *Proc. III Analytical Chemical Conference Budapest*, 1970, p. 259.
148. E. B. Molnar, P. Moritz, J. Takacs, *J. Chromatogr.*, 66, 205 (1972).
149. В. Г. Аракелян, Л. С. Сарычева, В. П. Евдаков, *Ж. аналит. химии*, 23, 109 (1968).
150. L. S. Eltre, K. Billeb, *J. Chromatogr.*, 30, 1 (1967).
151. M. H. Guerotouche, J. M. Vergnaud, *Там же*, 58, 169 (1971).
152. G. D. Mitra, N. C. Saha, *Technology*, 9, 334 (1972).
153. G. D. Mitra, N. C. Saha, *Chromatographia*, 6, 93 (1973).
154. S. Everett, F. H. Pollard, *J. Chromatogr.*, 4, 451 (1960).
155. В. Г. Аракелян, Л. С. Сарычева, Н. Г. Джуриная, З. Н. Расказова, З. Ф. Азарян, Е. А. Родина, В. П. Евдаков, *Газовая хроматография*, 10, 96 (1969).
156. D. A. Tourres, *J. Chromatogr.*, 30, 357 (1967).
157. R. A. Hively, R. E. Hinton, *J. Gas Chromatogr.*, 6, 203 (1968).
158. J. C. Loewenguth, D. A. Tourres, *Z. anal. Chem.*, 236, 170 (1968).
159. N. C. Saha, G. D. Mitra, *Technology*, 5, 212 (1968).
160. G. D. Mitra, N. C. Saha, *Там же*, 7, 312 (1970).
161. N. C. Saha, G. D. Mitra, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 84 (1970).
162. K. Altenburg, *J. Chromatogr.*, 44, 162 (1969).
163. W. E. Hammers, C. L. de Ligny, *Rec. trav. chim.*, 90, 175 (1971).
164. G. J. Pierotti, C. H. Deal, E. L. Derr, P. E. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2989 (1956).
165. A. T. James, A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 52, 242 (1952).
166. J. S. Lewis, H. W. Patton, W. T. Kaye, *Anal. Chem.*, 28, 1370 (1956).
167. D. H. Desty, B. H. F. Whyman, *Там же*, 29, 320 (1957).
168. A. J. Solo, S. W. Pelletier, *Там же*, 35, 1584 (1963).
169. Ch. Merritt, J. T. Walsh, *Там же*, 34, 903 (1962).
170. Ch. Merritt, J. T. Walsh, D. H. Robertson, A. I. McCarthy, *J. Gas Chromatogr.*, 2, 125 (1964).
171. J. J. Walraven, A. W. Lador, A. I. M. Keulemans, *Chromatographia*, 1, 195 (1968).
172. I. Brown, *J. Chromatogr.*, 10, 284 (1963).
173. В. Э. Азен, Б. Н. Гуцин, *Газовая хроматография*, Труды III Всесоюзн. конф. по газовой хроматографии, Дзержинск, 1966, стр. 255.
174. D. Zarazir, P. Chovin, G. Guiochon, *Chromatographia*, 3, 180 (1970).
175. Р. И. Сидоров, А. А. Хвостикова, Г. И. Вахрушева, *Ж. аналит. химии*, 28, 1593 (1973).
176. A. A. Anderson, S. P. Yuerel, M. V. Shymanska, *J. Chromatogr.*, 95, 91 (1974).
177. А. А. Андерсон, С. П. Юрель, М. В. Шиманская, *Изв. АН ЛатвССР, сер. хим.*, 1974, 680.
178. A. Waksmundzki, Z. Suprynowicz, I. Miedziak, *Chem. Anal.*, 9, 913 (1964).
179. A. W. Ladon, S. Sandler, *Anal. Chem.*, 45, 921 (1973).
180. V. Раскакова, E. Smolkova, *Chem. Listy*, 60, 1130 (1966).
181. В. М. Сахаров, *Ж. аналит. химии*, 27, 1002 (1972).

182. J. K. Haken, J. Chromatogr., 11, 144 (1973).
183. P. E. Porter, C. H. Deal, F. H. Stross, J. Am. Chem. Soc., 78, 2999 (1956).
184. D. E. Martire, Anal. Chem., 33, 1143 (1961).
185. Э. Херингтон, В кн. Успехи и достижения газовой хроматографии, Гостоптехиздат, М., 1961, стр. 67.
186. В. Г. Аракелян, Л. С. Сарычева, В. П. Евдаков, Газовая хроматография, 7, 48 (1967).
187. N. Dimov, D. Shopov, J. Chromatogr., 44, 170 (1969).
188. В. М. Сахаров, Ж. физ. химии, 42, 210 (1968).
189. А. Н. Король, В. М. Сахаров, Теор. и экспер. химия, 2, 663 (1966).
190. A. N. Korol, V. M. Sakharov, J. Chromatogr., 25, 252 (1966).
191. A. N. Korol, Chromatographia, 3, 372 (1970).
192. A. N. Korol, J. Chromatogr., 58, 81 (1971).
193. Б. Н. Анваер, А. А. Жуховицкий, И. И. Литовцева, В. М. Сахаров, Н. М. Турнелътауб, Ж. аналит. химии, 19, 178 (1961).
194. В. М. Сахаров, Нефтехимия, 5, 562 (1965).
195. L. Rohrschneider, Z. anal. Chem., 211, 18 (1965).
196. L. Rohrschneider, J. Chromatogr., 17, 1 (1965).
197. L. Rohrschneider, Там же, 22, 6 (1966).
198. L. Rohrschneider, Там же, 39, 383 (1969).
199. L. Rohrschneider, J. Chromatogr. Sci., 11, 160 (1973).
200. W. O. McReynolds, Там же, 8, 685 (1970).
201. A. Waksmundzki, I. Miedziak, Roczn. chem., 47, 147 (1973).
202. A. Hartkopf, J. Chromatogr. Sci., 12, 113 (1974).
203. A. Hartkopf, S. Grunfeld, R. Delumyea, Там же, 12, 119 (1974).
204. P. H. Weiner, D. G. Howery, Canad. J. Chem., 50, 448 (1972).
205. P. H. Weiner, D. G. Howery, Anal. Chem., 44, 1189 (1972).
206. R. A. Keller, J. Chromatogr. Sci., 11, 49 (1973).
207. S. R. Lowry, S. Tsuge, J. J. Leary, T. L. Isenhour, J. Chromatogr. Sci., 12, 124 (1974).
208. A. Wehrli, Diss. Dokt. Techn. Wiss., Eidgenoss. Techn. Hochschule, Zürich, 1961; РЖХим., 1962, 3Б 658.
209. P. A. T. Swoboda, Gas Chromatography 1962; ed. M. Van Swaay, Butterworths, London, 1962, p. 273.
210. G. Schomburg, J. Chromatogr., 14, 157 (1964).
211. G. Schomburg, Там же, 23, 1 (1966).
212. G. Schomburg, Там же, 23, 18 (1966).
213. G. Schomburg, Anal. chim. acta, 38, 45 (1967).
214. G. Schomburg, D. Henneberg, Z. anal. Chem., 236, 279 (1968).
215. G. Schomburg, Chromatographia, 4, 286 (1971).
216. G. Schomburg, G. Dielmann, Anal. Chem., 45, 1647 (1973).
217. G. Dielmann, D. Schwengers, G. Schomburg, Chromatographia, 7, 215 (1974).
218. J. Zulaica, G. Guiochon, Compt. rend., 255, 524 (1962).
219. E. Kovats, H. Strickler, J. Gas Chromatogr., 3, 244 (1965).
220. J. Janak, J. Jonas, M. Kratochvil, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 285 (1965).
221. L. S. Bark, K. F. Clarke, J. Chromatogr., 48, 418 (1970).
222. L. E. Cook, F. M. Raushel, Там же, 65, 556 (1972).
223. J. B. F. Lloyd, Analyst, 97, 708 (1972).
224. B. A. Bierl, M. Beroza, M. H. Aldridge, J. Chromatogr. Sci., 10, 712 (1972).
225. J. Takacs, L. Erdey, Column Chromatography, V Internat. Symposium on Separation Methods, Lausanne, 1969; ed. E. Kovats, Sauerlander A-G, Aarau, 1970, p. 177.
226. L. Ackermann, J. M. Takacs, Там же, p. 150.
227. Л. А. Вяхирев, Л. Е. Решетникова, Тр. по химии и хим. технол., 1969, вып. 2 (23), 78.
228. И. М. Шевчук, Ю. Н. Богословский, В. М. Сахаров, Ж. аналит. химии, 25, 2018 (1970).
229. В. Г. Березкин, Нефтехимия, 1, 169 (1961).
230. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, Там же, 2, 845 (1962).
231. В. Г. Березкин, А. Е. Мысак, Л. С. Полак, М. Ц. Янотовский, Там же, 5, 430 (1965).
232. В. Г. Березкин, Г. Л. Громова, О. Е. Грикина, С. С. Яровой, Там же, 10, 754 (1970).
233. Г. Л. Громова, О. Е. Грикина, В. Г. Березкин, С. С. Яровой, Там же, 13, 767 (1973).
234. В. М. Татевский, Ю. Г. Папулов, Ж. физ. химии, 34, 241, 489, 708 (1960).
235. В. М. Татевский, Н. Ф. Степанов, С. С. Яровой, Вестн. МГУ, химия, 1964, 3.
236. В. З. Шарф, Л. В. Андреев, С. А. Пономарева, А. А. Назарян, Нефтехимия, 7, 314 (1967).
237. В. В. Кейко, Б. В. Прокопьев, Л. П. Кузьменко, Н. А. Калинина, А. В. Гусаров, Б. А. Трофимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 755.

238. В. В. Кейко, Б. В. Прокопьев, Л. П. Кузьменко, Н. А. Калинина, Г. Н. Бокова, Там же, 1972, 111.
239. В. В. Кейко, Б. В. Прокопьев, Л. П. Кузьменко, Н. А. Калинина, В. Б. Модонов, Там же, 1972, 2697.
240. В. В. Кейко, Б. В. Прокопьев, Л. П. Кузьменко, Н. А. Калинина, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1975, 139.
241. J. Takacs, C. Szita, G. Tarjan, J. Chromatogr., 56, 1 (1971).
242. J. Takacs, Zs. Talas, I. Bernath, Gy. Czako, A. Fischer, J. Chromatogr., 67, 203 (1972).
243. J. Takacs, G. Fischer, G. Tarjan, K. Szita, Sz. Nyiredy, Magy. Kem. Foly., 78, 403 (1972); C. A., 77, 134867 (1972).
244. L. Kaplar, C. Szita, J. Takacs, G. Tarjan, J. Chromatogr., 65, 115 (1972).
245. Zs. Szentirmai, G. Tarjan, J. Takacs, Там же, 73, 11 (1972).
246. J. Takacs, E. Kocsi, E. Garamvolgyi, E. Eckhart, T. Lombosi, Sz. Nyiredy, I. Borbely, Gy. Krasznai, Там же, 81, 1 (1973).
247. J. Takacs, G. Tarjan, G. Racz, Zs. Szentirmai, L. Kaplar, F. Orosz, D. Kralik, Magy. Kem. Foly., 79, 432 (1973). C. A., 80, 7374 (1974).
248. J. Takacs, J. Chromatogr. Sci., 11, 210 (1973).
249. J. Takacs, Там же, 12, 421 (1974).
250. P. Souter, Там же, 12, 418 (1974).
251. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Ж. физ. химии, 37, 608, 770, 1504 (1963).
252. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович, Там же, 38, 1514 (1964).
253. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович, Там же, 39, 1190 (1965).
254. Д. П. Пошкус, Там же, 39, 2962 (1965).
255. Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович, Там же, 42, 1201 (1968).
256. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович, Там же, 42, 2546 (1968).
257. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович, Там же, 42, 2553 (1968).
258. A. V. Kiselev, J. Chromatogr., 49, 84 (1970).
259. D. P. Poshkus, A. Y. Afreimowitch, Там же, 58, 55 (1971).
260. J. C. Kirkwood, Phys. Z., 33, 57 (1932).
261. A. Miller, Proc. Roy. Soc., A154, 624, (1936).
262. П. Бройер, А. В. Киселев, Е. А. Лесник, А. А. Лопаткин, Ж. физ. химии, 42, 2556 (1968).
263. П. Бройер, А. В. Киселев, Е. А. Лесник, А. А. Лопаткин, Там же, 43, 1579 (1969).
264. A. V. Kiselev, A. A. Lopatkin, R. G. Ryabukhina, Bull. soc. chim. France, 1972, 1324.
265. A. G. Bezus, A. V. Kiselev, A. A. Lopatkin, Phom Quang Du, J. Coll. Interface Sci., 45, 386 (1973).