

УДК 541.11 : 543.544

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА ПОЛЯРНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ СОРБЕНТОВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Р. В. Головня, Т. А. Мишарина

Рассмотрены существующие способы оценки полярности и селективности сорбентов в газовой хроматографии. Показано, что получившая недавно развитие термодинамическая трактовка полярности и селективности стационарных фаз имеет ряд преимуществ перед системой Роршнайдера — Мак-Рейнольдса. Основное внимание уделено количественной характеристике энергии межмолекулярных взаимодействий сорбат — сорбент, получаемой из величин индексов удерживания. Предложена универсальная система оценки полярности и селективности в газовой хроматографии на основе величины энергии межмолекулярного взаимодействия.

Библиография — 83 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	171
II. Межмолекулярные взаимодействия, обуславливающие удерживание веществ в газовой хроматографии	173
III. Термодинамическая трактовка полярности и селективности стационарных фаз и адсорбентов в газовой хроматографии	176
IV. Универсальная система оценки полярности и селективности стационарных фаз	179
V. О расчете энергетических вкладов фрагментов молекулы анализируемого вещества	188

I. ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким распространением газохроматографических методов анализа в науке и практике возникла необходимость по возможности полнее оценивать свойства стационарных фаз и адсорбентов, что позволило бы выбирать оптимальные условия анализа. Проблема классификации стационарных фаз (СФ) в газовой хроматографии (ГХ), оценки их полярности и селективности является объектом исследования уже более 20 лет. Эмпирические методы оценки полярности и селективности рассмотрены в обзоре¹.

Прежде чем перейти к термодинамическому рассмотрению проблемы полярности и селективности, кратко остановимся на существующих способах их определения. По Литтлвуду, полярность определяется повышенным сродством исследуемого вещества к полярному соединению («стационарная фаза тем полярнее, чем она дольше удерживает полярное вещество по сравнению с удерживанием неполярного вещества»²). Полярность соединения связывают с наличием у него дипольного момента; при оценке полярности СФ определяющей считают величину ориентационного (диполь-дипольного) взаимодействия^{3,4}. Предпринят ряд попыток связать полярность с электростатическими и структурными свойствами СФ и анализируемых веществ. Тщательный анализ этих данных⁵⁻⁷ показал, что только в том случае, когда структуры СФ и анализируемого соединения сравнительно просты, а доля полярных групп в СФ не слишком велика, обнаруживается зависимость относительных

величин удерживания от поляризуемости, дипольных моментов взаимодействующих молекул и диэлектрической проницаемости СФ. Особенно трудно установить какую-либо зависимость в случае таких СФ и соединений, молекулы которых не имеют дипольного момента, но способны к образованию водородных связей (такие СФ обычно считаются полярными^{8,9}). Обнаружено, что вещества, не имеющие дипольного момента, но способные к комплексообразованию, лучше удерживаются полярными фазами, чем неполярными. Накопившиеся данные привели к необходимости трактовать полярность СФ несколько шире, а именно как способность СФ к электронодонорно-акцепторному взаимодействию с анализируемым веществом¹⁰.

Предпринимались многочисленные попытки эмпирически оценить полярность стационарных фаз, адсорбентов и носителей через величины удерживания полярных и неполярных веществ. В^{11,12} Ковач и Верли развили представление об оценке полярности СФ по величинам индексов удерживания (I) ряда веществ общей формулы RX , где R — n -алкильный радикал с числом углеродных атомов не меньше шести, а X — различные функциональные группы. Селективность измеряли величиной разности индексов удерживания (ΔI) для каждого из веществ X на исследуемой СФ и апиезоне L . Шкала значений ΔI получила название «дисперсии удерживания». Несмотря на большую информацию, которую дисперсия удерживания давала о способности СФ к удерживанию веществ с различными функциональными группами, она не получила распространения из-за необходимости выполнения большого по объему эксперимента. Байер¹³ предложил использовать для определения селективности относительное удерживание двух близкокипящих веществ, в качестве одного из которых выбирал n -алкан. Роршнайдер¹⁴ применил для оценки полярности величину относительного удерживания бутан-бутадиена; сквалан и β, β' -оксидипропионитрил он выбрал за крайние точки шкалы полярности, причем полярность сквалана приравнивалась нулю. Позднее для определения полярности СФ предлагали использовать два¹⁵⁻¹⁹, три²⁰⁻²³ и пять соединений²⁴.

Наибольшее распространение получила широко известная система Роршнайдера — Мак-Рейнольдса²⁵⁻²⁷, в которой в качестве основных веществ для тестирования СФ используют бензол, бутанол, 2-пентанон, нитропропан и пиридин и в качестве дополнительных — 2-метилпентанол-2, 1-иодбутан, октин-2, 1,4-диоксан, *цис*-гидриндан. Величины индексов I пяти первых тест-веществ служат для оценки полярности, а величины ΔI — для оценки селективности СФ.

Интересно отметить, что неоднократно предлагалось оценивать полярность СФ по относительному удерживанию соседних гомологов n -алканов²⁸⁻³¹. В²⁸ впервые предложено определять полярность СФ на основе величин $\lg \alpha = \lg V_{g(n+1)} - \lg V_{gn}$, где $V_{g(n+1)}$ и V_{gn} — удельные удерживаемые объемы n -алканов с числом атомов углерода $(n+1)$ и n . Предполагалось, что чем полярнее СФ, тем меньше время удерживания n -алканов. Односторонность оценки полярности СФ по n -алканам подчеркивалась в работах^{32,33}.

Проблема определения полярности СФ в величинах дифференциальной молярной свободной энтальпии, приходящейся на моль CH_2 -групп n -алкана, обсуждалась в работах³⁴⁻³⁶. Развивая эти представления, Новак¹⁰ предложил определять полярность СФ по величинам избыточных энергий смещения моля CH_2 -групп. Эти значения он получал измерением времени удерживания ацетатов, составляющих гомологический ряд, и величин упругости паров гомологов при температуре анализа и давлении 1 атм. Подход к оценке полярности СФ только на основе изменения

параметров удерживания *n*-алканов или их термодинамических характеристик несколько нелогичен, так как в этом случае делается попытка определять полярность путем тестирования веществами, для которых полярные взаимодействия с СФ не характерны. При такой оценке полярности считают, что уменьшение энергии дисперсионного взаимодействия при анализе на полярной фазе прямо пропорционально способности фазы к полярным взаимодействиям. Это предположение требует доказательств, его нельзя принимать априори. В любом случае шкала полярности, построенная на основе способности к дисперсионному взаимодействию СФ, малоинформативна. В работах ^{36, 37} предложено оценивать полярность и селективность СФ на основе величин дифференциальной мольной энтальпии процесса растворения соединений, включающих ряд функциональных групп. Энтальпии определяли из температурной зависимости удельного удерживаемого объема тест-веществ. Однако подход к оценке способности СФ к удерживанию полярных веществ, не учитывающий изменение энтропии, не является строгим. При анализе полярных веществ на полярных СФ не только изменяется теплота растворения, но и уменьшается степень свободы анализируемой молекулы, поэтому удерживание определяется суммарным значением дифференциальной мольной свободной энергии растворения. Пренебрежение энтропийным вкладом может привести к ошибочным выводам. Необходимость учитывать энтропийный вклад при оценке полярности отмечена в работах ^{38, 39}, где предложено оценивать полярность СФ по энергетическому вкладу различных функциональных групп.

В последнее время наметилась тенденция отождествлять понятия «полярность» и «селективность» ^{40, 41}, что вносит еще большую путаницу в понимание физической сущности этих терминов. Таким образом, до сих пор концепция полярности и селективности в газовой хроматографии остается неопределенной. Проведенный анализ имеющихся в литературе данных показывает, что в трактовке понятия полярности и селективности нет однозначности.

В настоящем обзоре основное внимание уделено термодинамической оценке полярности и селективности. Трактовка этих понятий основана на рассмотрении различных видов межмолекулярных взаимодействий, обуславливающих удерживание в газовой хроматографии. Последовательный учет термодинамических характеристик процессов взаимодействия анализируемых веществ с сорбентом позволяет рекомендовать простой метод количественной оценки полярности и селективности на основе термодинамических величин.

II. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ УДЕРЖИВАНИЕ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В хроматографии удерживание определяется главным образом энергией межмолекулярных взаимодействий анализируемых веществ со стационарной жидкой фазой или адсорбентом. Дифференциальная мольная свободная энергия растворения или адсорбции представляет собой сумму энергий межмолекулярных взаимодействий: неспецифических, обусловленных физическими силами, и специфических электронодонорно-акцепторных взаимодействий, имеющих химическую природу.

Физические силы взаимодействия двух молекул (силы Ван-дер-Ваальса) складываются из дисперсионного, индукционного и ориентационного взаимодействий, общая энергия которых для двухатомных молекул составляет 1—3 ккал/моль ⁴². Энергия дисперсионного взаимодействия в лондоновском приближении E_d является основной составляющей фи-

зических сил:

$$E_d = -\frac{3}{2} \frac{\pi h}{R^6} \alpha_1 \alpha_2 \frac{J_1 \cdot J_2}{J_1 + J_2}, \quad (1)$$

где α — статическая поляризуемость молекул, J — их потенциалы ионизации, R — межмолекулярное расстояние.

Если молекулы имеют не равные нулю дипольные моменты μ_1 и μ_2 , то может быть весьма существенным вклад энергии ориентационного взаимодействия E_0 :

$$E_0 = -\frac{2}{3kTR^6} \mu_1^2 \mu_2^2, \quad (2)$$

где k — константа Больцмана, T — температура в $^{\circ}\text{K}$.

В некоторых случаях величина E_0 может достигать 50% от энергии физических сил⁴²⁻⁴⁴.

Энергия индукционного взаимодействия E_i , как правило, вносит небольшую долю в общую энергию; она выражается формулой Дебая⁴³:

$$E_i = -\frac{1}{R^6} (\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1). \quad (3)$$

Таким образом, величина энергии физических сил взаимодействия молекул зависит от их статической поляризуемости α , потенциалов ионизации J и дипольных моментов μ . Поляризуемость можно вычислить по формуле⁴²:

$$\alpha = \frac{3}{4} \frac{MR_{\infty}}{\pi N} \approx \frac{3}{4} \frac{MR_D}{\pi N}.$$

Поскольку $n_{\infty}^2 \approx 1,1 n_D^2$, то

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \tilde{V}_m \quad (4)$$

где MR_D — молекулярная рефракция для D -линии натриевого спектра; MR_{∞} — молекулярная рефракция для света с нулевой частотой⁴², т. е. при бесконечной длине волны; n_D — показатель преломления для D -линии натриевого спектра; N — число Авогадро; \tilde{V}_m — мольный объем.

Рассмотрим случаи, встречающиеся в газовой хроматографии:

1. При анализе неполярной молекулы (индекс «в») на неполярной стационарной фазе (индекс «ф») дифференциальная мольная свободная энергия растворения определяется энергией дисперсионного взаимодействия, т. е. $E = E_d$; поэтому чем выше величина молекулярной рефракции, тем сильнее вещество будет удерживаться сорбентом колонки. Впервые это было экспериментально проверено Литтлвудом².

2. При анализе неполярного вещества на полярной фазе или полярного вещества на неполярной фазе энергия взаимодействия определяется суммой вкладов:

$$E = E_d + E_i; \quad (5)$$

при этом E_i , вычисляемая по уравнению (3), будет иметь одно слагаемое. Если дипольный момент анализируемого вещества $\mu_b = 0$, то

$$E_i = -\frac{1}{R^6} \mu_{\phi}^2 \alpha_b; \quad (6)$$

если же $\mu_{\phi} = 0$, то

$$E_i = -\frac{1}{R^6} \mu_b^2 \alpha_{\phi}. \quad (7)$$

Необходимо иметь в виду, что если вещество способно к донорно-акцепторному (ДА) взаимодействию с СФ, то добавляется энергия спе-

цифического ДА-взаимодействия:

$$E = E_d + E_n + E_{да}. \quad (8)$$

Например, бензол и *n*-динитробензол имеют $\mu=0$, однако с рядом полярных фаз они дают π -комплексы; энергия ДА-взаимодействия ароматических углеводородов с эфирными группами ПЭГ достигает $\sim 1,8$ ккал/моль⁴⁵, и ее необходимо принимать во внимание.

3. При анализе полярного вещества на полярной СФ осуществляются все виды физического взаимодействия, к ним часто добавляются взаимодействия химической природы: комплексообразование, водородная связь и т. д. Общая энергия взаимодействия имеет вид:

$$E = E_d + E_n + E_o + E_{да}. \quad (9)$$

Представления о физических взаимодействиях развивались и экспериментально проверялись для двухатомных молекул. Поэтому в применении к газовой хроматографии они только позволяют понять, от чего зависит энергия физических сил взаимодействия, каков вклад каждой из ее составляющих в общую свободную энергию. Они дают возможность предсказать порядок элюирования веществ близкой структуры из колонки в отсутствие специфических ДА-взаимодействий с сорбентом. В действительности энергия взаимодействия значительно больше, и для точного расчета необходимо учитывать влияние на анализируемую молекулу окружающей среды, молекулярный вес, число контактов со стационарной фазой и т. д.; для такого учета можно пытаться привлечь одну из теорий растворов^{46, 47}.

По экспериментальным данным, энергия взаимодействия неспецифических физических сил в ГЖХ может достигать значений ~ 10 ккал/моль; например, при анализе на SE-30 метилового эфира жирной кислоты, содержащей 24 атома углерода, величина дифференциальной мольной свободной энергии равна 8,34 ккал/моль⁴⁸.

В общем случае дифференциальная мольная свободная энергия сорбции, определяющая удерживание вещества в колонке, представляет собой сумму энергий взаимодействия не только физической, но и химической природы; эту сумму определяют исключительно экспериментальным путем. Кроме того, согласно развиваемым Жуховицким представлениям, в величину ΔG , по-видимому, входит и энергия, затрачиваемая на проникновение вещества в СФ^{3, 5, 49, 50}. При анализе полярных веществ на полярных СФ существенным может быть вклад энергии ДА-взаимодействий, имеющих химическую природу. При таких взаимодействиях происходит хотя бы частичное обобществление электронов и возникают электронодонорно-акцепторные связи. Энергия слабых донорно-акцепторных взаимодействий изменяется обычно в пределах от 1 до 3 ккал/мол. В случае водородных связей она может составлять 3—8 ккал/моль^{51, 52}.

Экспериментальное исследование донорно-акцепторных взаимодействий началось в начале 60-х годов. Свойства многих из ДА-взаимодействий и величины энергий их образования приведены в монографии⁵³. Выполнен ряд работ по определению энергии слабых водородных связей методами ИКС и газовой хроматографии^{54, 55}. Нет сомнения в том, что ДА-взаимодействия широко распространены. По данным, представленным в⁵⁶, можно судить о том, между какими классами веществ возможны донорно-акцепторные взаимодействия и какова теплота образования комплексов. Показано, что бензол, например, активно дает комплексы с ароматическими соединениями — бензолом, фенолом, анилином, а также с диоксаном и HCN. Комплексообразование аналогичного типа ве-

роятно осуществляется при анализе бензола и других ароматических соединений на силиконовых фазах, содержащих фенил- и CN-группы, а также на фазах, содержащих простые эфирные группы (ПЭГ, тритоны, карбоваксы и др.). При анализе на СФ, содержащих CN-группы и сложноэфирные группировки, возможно комплексообразование со спиртами. Результаты исследований^{45, 51-56} свидетельствуют о том, что при ГХ-анализе энергетический вклад ДА-взаимодействий в величину ΔG может быть существенным.

Таким образом, дифференциальная молярная свободная энергия растворения вещества в СФ представляет собой сумму неспецифических энергий межмолекулярных взаимодействий $\sim 1-10$ ккал/моль, обусловленных физическими силами, и энергии специфических донорно-акцепторных взаимодействий химической природы, включая водородную связь ($\sim 1-8$ ккал/моль).

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА ПОЛЯРНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ И АДсорбЕНТОВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Уже отмечалось, что понятия полярности и селективности в ГХ очень неопределенны и различными исследователями трактуются по-разному²⁻¹⁰.

По нашему мнению, газохроматографическую полярность следует трактовать как *способность сорбента к различным видам межмолекулярных взаимодействий*, которая оценивается величиной дифференциальной молярной свободной энергии растворения (ΔG) в случае газожидкостной хроматографии или дифференциальной молярной свободной энергии адсорбции (ΔG_A) для газоадсорбционной хроматографии. Чем выше ΔG , тем полярнее сорбент. Селективность двух сравниваемых СФ или адсорбентов характеризует *различие в способности удерживать анализируемое соединение* и выражается количественно разностью избыточных энергий смещения $\delta(\Delta G^E)$ ⁵⁷. Чем больше значение $\delta(\Delta G^E)_{2,1}$, тем выше селективность сорбента 2 по сравнению с 1.

Полярность сорбента невозможно оценить при анализе только одного вещества, так как нельзя подобрать такое соединение, которое способно осуществлять все виды межмолекулярных взаимодействий при контакте с сорбентом. Следует выбрать ряд тест-веществ, наиболее близко и полно моделирующих возможные межмолекулярные взаимодействия. Среди тест-веществ должны быть такие, которые позволяют выявить способность сорбента к дисперсионному, ориентационному (диполь-дипольному) и индукционному взаимодействиям, определить электронные донорно-акцепторные свойства, а также способность к образованию водородной связи.

При определении полярности СФ или адсорбентов следует пользоваться не одной шкалой по одному тест-веществу, а системой шкал по всем тест-веществам. Это связано с тем, что каждый сорбент имеет различную способность к осуществлению межмолекулярных взаимодействий в процессе анализа, и целесообразно сопоставлять все величины ΔG

по всем тест-веществам. Сумма же значений $\sum_{i=1}^i \Delta G_i$, так же как и сум-

ма величин $\sum_{i=1}^i \Delta I_i$ ^{24, 58}, не отражает индивидуальных особенностей сорбента вследствие возможных компенсационных эффектов. Например,

СФ с большой энергией дисперсионного взаимодействия и соответственно с малой энергией ориентационного может иметь ту же сумму

$\sum_{i=1}^i \Delta G_i$, что и фаза со средними энергиями дисперсионного и электро-

нодонорно-акцепторного взаимодействий; поэтому оценка полярности по сумме дифференциальных мольных свободных энергий растворения всех тест-веществ не дает возможности выбрать оптимальную фазу для разделения конкретной смеси. В каждом случае экспериментатор, имея смесь соединений, должен представить, к каким межмолекулярным взаимодействиям они способны, и затем подобрать СФ или адсорбент таким образом, чтобы реализовать эти возможности. Например, если разделению подлежат соединения с большим дипольным моментом, ненасыщенные или имеющие гидроксильные группы, то следует сопоставить шкалы полярностей по величинам ΔG для веществ, тестирующих способность СФ к ориентационному взаимодействию, π -комплексобразованию и образованию водородных связей.

Выбор тест-веществ и их число более 10 лет было предметом изучения многих исследователей²⁰⁻²⁷. Трудность заключается в том, что невозможно подобрать тест-вещества, которые были бы способны только к одному виду взаимодействия — ориентационному, или индукционному, или к ДА-взаимодействию. Обычно реализуется одновременно несколько видов межмолекулярных взаимодействий. Исследования по подбору необходимого и достаточного числа тест-веществ, проведенные Такачем⁵⁹, Харткопсом⁶⁰ и Де-Клерком⁶¹ с привлечением математической оценки весомости каждого из большой серии предлагаемых веществ, используемых для характеристики СФ, показали, что пяти соединений Роршайндера — Мак-Рейнольдса вполне достаточно для оценки полярности СФ в ГЖХ. Другие вещества дают мало дополнительной информации о свойствах сорбентов.

Оценки полярности, по нашему мнению, целесообразно проводить по шести параметрам⁶²⁻⁶⁴ на основе величин дифференциальных мольных свободных энергий растворения $\Delta G^{\text{сн}}$: метиленового звена n -алкана (или метилового эфира жирных кислот) и пяти известных тест-веществ^{24, 27, 58}: бензола (x), бутанола-1 (y), пентанона-2 (z), 1-нитропропана (u) и пиридина (s). Эти тест-вещества моделируют основные виды межмолекулярных взаимодействий с СФ в процессе анализа (см. табл. 1). Возможно, что для оценки полярности адсорбентов в газоадсорбционной хроматографии потребуются какие-либо изменения в этом списке тест-веществ (табл. 1). В настоящее время это проверить трудно, так как отсутствует достаточное количество литературных данных.

Если рассматривать газохроматографическую полярность как способность сорбентов к различным межмолекулярным взаимодействиям (физической и химической природы) с анализируемыми веществами, то ее можно определять количественно по величинам дифференциальной мольной свободной энергии сорбции тест-веществ. Удерживание соединения в колонке всегда происходит за счет межмолекулярных сил взаимодействия. С этой точки зрения в ГХ нет СФ или адсорбентов, абсолютно неспособных к межмолекулярным взаимодействиям. По старой терминологии, к неполярным сорбентам относятся такие сорбенты, которые способны главным образом к дисперсионному взаимодействию с анализируемым веществом. Например, к таким СФ относят сквалан, апиезоны, углеводород Ковача и др. Для этих фаз характерны большие величины дифференциальной мольной свободной энергии растворения CH_2 -группы. Согласно термодинамической трактовке полярности, эти

Тест-вещества для оценки полярности фаз

ТАБЛИЦА 1

Вещество	Тестируемый тип взаимодействия с сорбентом *
CH ₂ -группа <i>n</i> -алкана или метилового эфира жирной кислоты	Дисперсионное
Бензол	π -Комплексообразование
Бутанол-1	Образование водородной связи с электронодонорными группами
Пентанон-2 (слабый донор электронов)	Донорно-акцепторное комплексообразование
Нитропропан-1	Ориентационное, так как дипольный момент $\mu=3,6$
Пиридин (основание)	Донорно-акцепторное комплексообразование Образование водородной связи с Н-донорами; донорно-акцепторное комплексообразование

* Удерживание только CH₂-групп определяется энергией дисперсионного взаимодействия. Остальные тест-вещества удерживаются, к сожалению, в зависимости от характера сорбента за счет суммарной энергии дисперсионного, ориентационного, индукционного и донорно-акцепторного взаимодействий (см. гл. 1); тип взаимодействия, который они тестируют, является одним из составляющих общей энергии сорбции.

фазы обладают большой «дисперсионной полярностью»⁶². К неполярным сорбентам следует относить такие СФ и адсорбенты, которые обладают минимальной способностью ко всем видам межмолекулярных взаимодействий, т. е. имеют минимальные значения ΔG для всех тест-веществ^{63, 64}.

Таким образом, в термодинамическую трактовку ГХ полярности вкладывается совсем иной смысл, чем это было принято ранее. При таком определении полярности легко избежать неоднозначности в понимании сущности сорбционных сил ГХ процесса и привести в стройную систему литературные данные, избегая той путаницы, которая возникла из-за различной трактовки этого понятия.

Энергия дисперсионного, ориентационного, индукционного и донорно-акцепторных взаимодействий, обуславливающих удерживание вещества в колонке, зависит от температуры анализа. В связи с этим полярность, определяемая энергией межмолекулярного взаимодействия, также зависит от температуры. Поэтому сопоставлять полярность различных СФ и адсорбентов можно только в изотермических условиях при одной температуре анализа путем сравнения величин ΔG или удельных удерживаемых объемов. Некорректно определять полярность различных сорбентов по величинам индексов удерживания, а селективность по ΔI , как это широко практикуется в настоящее время для СФ⁵⁸, так как энергетическая цена единицы индекса меняется от сорбента к сорбенту (см. гл. IV). Вследствие этого одинаковым значениям индекса удерживания или ΔI соответствуют разные энергии сорбции. Недавно появились работы^{38, 39}, в которых предлагается определять полярность СФ по величинам дифференциальных мольных свободных энергий растворения функциональных групп —ОН, —СНО, >C=O , —О—С(О)Н, —ОС(О)—СН₃, —О— для гомологических рядов органических соединений. С этой целью сначала по двум-трем точкам строится зависимость удельного удерживаемого объема от обратной температуры, определяется графически ΔH и ΔS , вычисляется общая энергия растворения ΔG , а затем определяется энергетический вклад отдельных фрагментов молекул, в том числе и функциональных групп³⁹. Однако авторы этих работ не учитывают, что в зависимости от положения функциональной группы в молекуле ее энергетический вклад меняется. Так, например,

энергетический вклад >C=O -группы в гомологическом ряду метилкетон-ов выше, чем у этил- и пропилакилкетон-ов⁶⁵; это же касается группы —O— , аналогичной группе —S— ⁶⁶ по своему ГХ поведению. Отсюда следует, что метод оценки полярности по величине вклада различных функциональных групп³⁹ достаточно сложен и не отражает реальной картины вследствие неточности расчета и упрощенной трактовки полученных данных.

Таким образом, в строгом термодинамическом смысле способность сорбента к различным межмолекулярным взаимодействиям с анализируемым веществом (полярность) определяется величинами дифференциальной мольной свободной энергии сорбции. Селективность отражает различие в способности сравниваемых сорбентов к межмолекулярным взаимодействиям с анализируемым веществом и определяется величиной $\delta(\Delta G^E)$.

IV. УНИВЕРСАЛЬНАЯ СИСТЕМА ОЦЕНКИ ПОЛЯРНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ

1. Система оценки полярности

Прежде чем перейти к рассмотрению универсальной системы оценки полярности сорбентов в газовой хроматографии, целесообразно остановиться подробнее на оценке полярности и селективности СФ по Роршнайдеру — Мак-Рейнольдсу^{24–27, 58}, получившей большое распространение. К настоящему времени более 200 стационарных фаз классифицированы по этой системе^{27, 58}. Исследователи широко пользуются системой Роршнайдера — Мак-Рейнольдса, которая позволяет уменьшить число экспериментов при выборе СФ в газожидкостной хроматографии.

Принцип характеристики СФ подробно изложен в обзоре¹. Полярность и селективность по Роршнайдеру характеризуются пятью значениями ΔI , каждое из которых представляет собой разность величин индексов удерживания стандартного тест-вещества (x, y, z, u, s , обозначения см. стр. 177) на исследуемой СФ и сквалане, взятом в качестве фазы с «нулевой полярностью».

Для теоретического описания связи между величинами ΔI и термодинамическими характеристиками газохроматографического процесса Роршнайдер предложил следующие эмпирические уравнения²⁴:

$$\lg V_g = -\Delta G + \text{const}, \quad (10)$$

$$-\frac{\Delta G^{\text{CH}_2}}{100} = B = b/100, \quad (11)$$

$$\Delta I = I_\Phi - I_{\Phi_1} = 100 \frac{\Delta G_\Phi - \Delta G_{\Phi_1}}{\Delta G_\Phi^{\text{CH}_2}}, \quad (12)$$

где b — коэффициент в уравнении зависимости логарифмов удельных удерживаемых объемов n -алканов от числа атомов углерода:

$$\lg V_{gn} = a + bn, \quad (13)$$

или

$$b = \lg V_{g(n+1)} - \lg V_{gn}; \quad (14)$$

$\Delta G_\Phi^{\text{CH}_2}$ — дифференциальная мольная свободная энергия растворения метиленовой группы n -алканов в полярной фазе Φ ; I_Φ и I_{Φ_1} — индексы удерживания вещества на фазах Φ и Φ_1 , причем Φ_1 — сквалан; ΔG_{Φ_1} — энергия растворения в полярной фазе Φ гипотетического углеводорода с числом углеродных атомов $n = I_{\Phi_1}/100$.

Уравнение (10) показывает зависимость удельного удерживаемого объема V_g от дифференциальной мольной свободной энергии растворения (ΔG). Уравнение (11) описывает зависимость дифференциальной мольной свободной энергии растворения метиленового звена n -алкана ΔG^{CH_2} от величины b . Согласно основному эмпирическому уравнению (12), величина ΔI прямо пропорциональна разности свободных энергий растворения на исследуемой фазе Φ и фазе «нулевой полярности» Φ_0 . В действительности уравнение (10) справедливо только в том случае, когда сравнивают удельные объемы веществ (V_g) на одной СФ и при одной и той же температуре. Согласно данным ⁶⁷,

$$\Delta G = -2,3RT \lg \frac{V_g T \rho}{273}, \quad (15)$$

$$\lg V_g = -\frac{\Delta G}{2,3RT} - \lg \frac{T \rho}{273}, \quad (16)$$

где ρ — плотность СФ при температуре анализа T , К. Отсюда следует, что для классификации различных СФ необходимо применять уравнение (16), а не уравнение (10), как это сделано в работе ²⁴.

Дать строгий вывод уравнений (11) и (12) удалось после установления зависимости между величиной индекса удерживания и ΔG . В 1971 г. Головня и Арсеньев ⁶⁸ показали, что

$$\Delta G = -2,3RT \left[\frac{I - 100n}{100} b + \lg \frac{V_{gn} T \rho}{273} \right], \quad (17)$$

Уравнение (17) позволило выявить неточности в термодинамической трактовке Роршайндером величин ΔI , а также ΔG^{CH_2} . Действительно, применив уравнение (17) для выражения дифференциальной мольной свободной энергии растворения $\Delta G_{(n+1)}$ и ΔG_n двух гомологов n -алканов и взяв их разность, получим ⁶²:

$$\Delta G^{\text{CH}_2} = -2,3RTb. \quad (18)$$

Отсюда следует, что для расчета дифференциальной мольной свободной энергии растворения метиленового звена n -алкана или других веществ-гомологов с гомологической разницей на одно метиленовое звено, равной 100 единицам индекса, нужно пользоваться уравнением (18), а не уравнением (11), в котором не соблюдается даже размерность.

При сравнении ГХ поведения исследуемого вещества на двух фазах Φ и Φ_0 , на основе уравнения (17) получено выражение для разности дифференциальных мольных свободных энергий растворения ⁶³:

$$\begin{aligned} \delta(\Delta G)_{\Phi, \Phi_0} &= \Delta G_{\Phi} - \Delta G_{\Phi_0} = \\ &= \frac{1}{100} (I_{\Phi} \Delta G_{\Phi}^{\text{CH}_2} - I_{\Phi_0} \Delta G_{\Phi_0}^{\text{CH}_2}) - 2,3RT (a_{\Phi} - a_{\Phi_0}) + 2,3RT \lg \rho_{\Phi} / \rho_{\Phi_0}, \end{aligned} \quad (19)$$

где a_{Φ} и a_{Φ_0} определяют для n -алканов по уравнению (13) из данных анализа на Φ и Φ_0 . Как следует из уравнения (19), разность свободных энергий растворения вещества в двух фазах Φ и Φ_0 выражается через индексы I_{Φ} и I_{Φ_0} сложным образом, что не соответствует эмпирическому уравнению (12), применявшемуся ранее для оценки полярности и селективности СФ ^{24-27, 58}. Анализ уравнения (19) показывает, что разность дифференциальных мольных свободных энергий растворения веществ в фазах не может быть прямо пропорциональна ΔI . К этому же выводу можно прийти, если выразить ΔI , используя известную зависимость ⁴⁴,

^{48, 69} $\Delta G = A + BI$. В этом случае получается выражение

$$\Delta I_{\Phi, \Phi_0} = \frac{\Delta G_{\Phi} - A_{\Phi}}{\Delta G_{\Phi}^{\text{CH}_2}} - \frac{\Delta G_{\Phi_0} - A_{\Phi_0}}{\Delta G_{\Phi_0}^{\text{CH}_2}},$$

которое не эквивалентно уравнению (12) Роршнайдера. Оценка полярности по Роршнайдеру — Мак-Рейнольдсу искажает реальную картину тем сильнее, чем больше разница в ГХ поведении *n*-алканов на сравниваемых СФ, а следовательно, и разница в величинах $\Delta G_{\Phi}^{\text{CH}_2}$ и $\Delta G_{\Phi_0}^{\text{CH}_2}$.

Из уравнения (19) следует, что энергетическая цена одной единицы индекса на разных СФ различна. Поэтому одинаковым значениям индексов на разных СФ соответствуют разные величины свободной энергии. Определить энергетическую значимость одной единицы индекса удерживания на данной СФ позволяет уравнение (18), так как величина ΔG^{CH_2} соответствует 100 единицам индекса, и $\Delta G_{\text{е.и.}} = \Delta G^{\text{CH}_2} / 100 = -0,023 RTb$ (кал/моль) является энергетической ценой одной единицы индекса. Полярность стационарных фаз, согласно термодинамической трактовке (см. гл. III), следует определять по величинам ΔG , вычисляемым на основе индексов удерживания по уравнению (17) ⁶³. Для оценки полярности в качестве тест-веществ в настоящее время, по-видимому, целесообразно использовать соединения, перечисленные в табл. 1.

Способность сорбентов к дисперсионному взаимодействию с анализируемым веществом определяется по величине дифференциальной свободной энергии сорбции метиленовой группы ΔG^{CH_2} гомологического ряда *n*-алканов или метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) — в случае очень полярных сорбентов. Недавно установлено, что МЭЖК имеют гомологическую разницу в 100 единиц индекса на —CH₂-группу даже на таких полярных фазах, как силар 5СР и силар 10С ⁷⁰, тогда как предлагавшийся ранее для этой цели ряд алкилацетатов ¹⁰ меняет гомологическую разницу в зависимости от полярности фазы; это следует из сопоставления величин индексов для гомологов, приведенных в таблицах в работе ⁷¹. В связи с этим ацетаты не могут быть рекомендованы в качестве тест-веществ для классификации сорбентов по величинам ΔG^{CH_2} .

В качестве примера оценки дисперсионной полярности в табл. 2 приведены значения ΔG^{CH_2} для ряда СФ, рассчитанные по уравнению (18) ⁶³. Сопоставление способности СФ к дисперсионному взаимодействию, которая оценивается по величинам ΔG^{CH_2} (см. табл. 2), показывает, что неполярная по старой терминологии фаза SE-30 обладает меньшей способностью к дисперсионному взаимодействию, чем среднеполярные OV-17 и халкомид М-18 OL, и близка к более полярной фазе тритон X-305. Отсюда следует, что уменьшение способности к дисперсионному взаимодействию не пропорционально увеличению полярности СФ ^{62, 63}. Наибольшей дисперсионной полярностью, т. е. способностью к дисперсионному взаимодействию с веществом, обладают такие фазы, как сквалан, углеводород Ковача C₈₇H₁₇₆ ⁷² и апиэзоны. Максимальную дисперсионную полярность среди СФ в табл. 2 имеет сквалан, для которого свободная энергия растворения *n*-алканов имеет наибольшее значение.

Способность СФ к другим видам межмолекулярных взаимодействий, включая дисперсионное, определяют по величинам дифференциальных молярных свободных энергий растворения пяти тест-веществ (см. табл. 1), которые рассчитывают из уравнения (17). Необходимые для расчета величины индексов тест-веществ, удельные удерживаемые объемы V_{gn}

ТАБЛИЦА 2

«Дисперсионная полярность» * некоторых стационарных фаз при 120°, оцениваемая по величинам дифференциальной мольной свободной энергии растворения метиленового звена *n*-алкана (ΔG^{CH_2})⁶³

Стационарная фаза	<i>b</i>	$-\Delta G^{\text{CH}_2}$, кал/моль	Стационарная фаза	<i>b</i>	$-\Delta G^{\text{CH}_2}$, кал/моль
Сквалан	0,2891	520	SE-30	0,2495	449
Диоктилсебакат	0,2862	514	SE-31	0,2485	447
Халкомид М-18 OL	0,2844	511	Игепал СО-880	0,2414	434
C ₈₇ H ₁₇₆	0,2841	511	Тритон X-305	0,2404	432
Апиезон М	0,2833	510	Плюроник F-88	0,2362	425
Апиезон Л	0,2821	507	Квадрол	9,2353	423
Диоктилфталат	0,2792	502	ПЭГ-4000	0,2238	403
Флексол 8N8	0,2733	491	Карбовакс-20М	0,2235	402
Касторвакс	0,2684	483	ПЭГ-600	0,2180	392
Трикрезилфосфат	0,2630	473	Карбовакс-1000	0,2174	391
Укон LB1715	0,2603	468	ДЭГА	0,2105	379
Политергент J-300	0,2598	467	ЭГА	0,2091	376
Оронит NIW	0,2576	463	Зонил-E7	0,2083	375
Диглицерол	0,2568	461	XF-1150	0,2053	369
OV-17	0,2551	459	Силар 10С	0,1960	353
SE-52	0,2548	458	Трис-ЦЭП	0,1787	322

* Приведены результаты работы ⁶³, дополненные расчетами ΔG^{CH_2} для ряда СФ, взятых из табл. работ ^{27, 71}.

n-алканов и значения коэффициента *b* могут быть взяты из таблиц Мак-Рейнольдса ^{27, 71}. Как правило, в литературе отсутствуют данные по плотности ρ СФ при температуре анализа, и ее необходимо специально определять. Как показано в работе ⁶³, если неизвестно значение ρ , то величины ΔG можно вычислять с точностью до 10% по уравнению (20):

$$\Delta G + 2,3RT \lg \rho = -2,3RT \left[\frac{I - 100n}{100} b + \lg \frac{V_{gn} T}{273} \right]. \quad (20)$$

Такое допущение при вычислении величин ΔG не изменяет общей картины оценки их полярности.

В табл. 3 в качестве примера приведена оценка полярности некоторых СФ по величинам ΔG пяти тест-веществ ⁶³. Сравнение ΔG^{CH_2} и пяти значений ΔG дает возможность количественно оценить способность СФ к межмолекулярным взаимодействиям — дисперсионному, ориентационному, индукционному и донорно-акцепторному, включая водородную связь. Чем больше величина ΔG для какого-либо из тест-веществ, тем выше способность фазы к тем межмолекулярным взаимодействиям, которые тестируются этим веществом (см. табл. 1). Иными словами, при термодинамической трактовке полярности самой полярной будет та СФ, у которой величина ΔG для каждого из тест-веществ выше, чем у других сравниваемых СФ, а самой неполярной — такая СФ, у которой минимальны все пять значений ΔG по сравнению с другими СФ. Если с этой точки зрения сравнить данные табл. 3, то самой неполярной из перечисленных СФ будет фаза SE-30, а самой полярной — оронит NIW. Из табл. 3 следует также, что каждая из СФ имеет свои индивидуальные особенности. Например, удерживание спиртов на ороните NIW, политергенте J-300 и халкомиде М-18 OL, а органических оснований на ороните NIW будет больше, чем на полиэтиленгликолях. Ароматические соединения сильнее удерживаются такими СФ, как оронит NIW, диоктилсебакат, халкомид М-18 OL, флексол 8N8 и политергент J-300, чем

Полярность * некоторых стационарных фаз (120°) ⁶³

ТАБЛИЦА 3

Стационарные фазы	—($\Delta G + 2,3RT \lg \epsilon$), кал/моль				
	бензол	бутанол-1	пентанон-2	нитропропан-1	пиридин
Апиезон Л	2820	2450	2600	2820	3110
Апиезон М	2820	2460	2610	2810	3100
Диоктилсебакат	3250	3420	3300	3800	3750
Халкомид М-18 OL	3220	3870	3360	3980	3840
Диоктилфталат	3050	3200	2310	3770	3660
Флексол 8N8	3110	3530	3270	3860	3690
Касторвакс	3060	3510	3260	3640	3950
Трикрезилфосфат	2910	3320	3140	3840	3710
Укон LB 1715	2890	3360	2990	3550	3580
Политергент J-300	3080	3710	3240	3930	3950
Оронит NW	3840	4400	3980	4690	4710
Диглицерол	930	2730	1680	2330	3360
SE-52	2580	2470	2610	2870	2950
SE-30	2530	2410	2540	2740	2850
SE-31	2540	2430	2560	2760	2870
Игепал СО-880	2910	3510	3020	3870	3830
Тритон X-305	2650	3260	2760	3620	3570
Плюроник F-88	2950	3530	3020	3880	3810
ПЭГ-4000	2860	3520	2960	3890	3830
Карбовакс 20 М	2870	3470	2950	3870	3810
ПЭГ-600	2810	3670	3020	3910	3990
Карбовакс 1000	2860	3630	3030	3940	3980
ДЭГА	2460	3080	2680	3550	3700
ЭГА	2450	2980	2650	3510	3540
Зонил Е-7	2220	2500	3040	3440	3300
XF-1150	2450	3000	2960	3780	3440
Квадрол	2380	3620	2870	3460	3730

* Данные работы ⁶³ дополнены расчетами для СФ, взятых из 27, 71.

другими СФ (см. табл. 3). Вклад дисперсионного взаимодействия в общую величину ΔG можно определить по методу ⁶².

Предложенная в работах ⁶²⁻⁶⁴ система оценки полярности по величинам ΔG^{CH_2} и пяти значениям ΔG тест-веществ Роршайндера — Мак-Рейнольдса является универсальной. Она не требует фазы «нулевой полярности», необходимой при оценке полярности СФ другими методами ^{24, 27, 58}, и может быть распространена на определение полярности адсорбентов в ГХ, если в нее включить значения дифференциальных мольных свободных энергий адсорбции (ΔG_A) для тест-веществ. Полярность адсорбентов можно рассчитывать по уравнениям, предложенным в ⁶³:

$$\Delta G_A^{\text{CH}_2} = -2,3RTb_A = -2,3RT [\lg V_{g(n+1)} - \lg V_{gn}], \quad (21)$$

$$\Delta G_A = -2,3RT \left[\frac{I-100n}{100} b + \lg V_{gn} - \lg RTS \right], \quad (22)$$

$$\delta(\Delta G)_{A_1 A_2} = \frac{1}{100} (I_{A_1} \Delta G_{A_1}^{\text{CH}_2} - I_{A_2} \Delta G_{A_2}^{\text{CH}_2}) - 2,3RT (a_{A_1} - a_{A_2}) + 2,3RT \lg S_{A_1}/S_{A_2}, \quad (23)$$

где a — константа и b — коэффициент в зависимости $\lg V_{gn} = a + bn$ для n -алканов, анализируемых на адсорбенте А, причем $b_A = \lg V_{g(n+1)} - \lg V_{gn}$; I_{A_1} и I_{A_2} — индексы удерживания вещества на адсорбентах A_1 и A_2 ; $\Delta G_{A_1}^{\text{CH}_2}$ и $\Delta G_{A_2}^{\text{CH}_2}$ — дифференциальные мольные свободные энергии адсорбции метилового звена n -алканов на адсорбентах A_1 и A_2 ; S_{A_1} и S_{A_2} — удельная поверхность адсорбентов (в $\text{см}^2/\text{г}$).

Единая система количественной оценки способности СФ и адсорбентов к межмолекулярным взаимодействиям с анализируемыми веществ-

вами на основе свободных энергий сорбции даст возможность получить индивидуальную характеристику каждого сорбента.

2. Система оценки селективности

Термин «селективность» в ГХ широко распространен, однако его часто употребляют, не учитывая его термодинамического обоснования, что приводит к различному, порой неправильному толкованию. Например, в книге⁷⁴ селективность и эффективность колонки отождествляются. В ряде работ селективность считают синонимом полярности^{38, 40} или рассматривают ее как способность к разделению двух близкикипящих веществ, и выделяют три вида селективности, определяемых различными способами⁷⁵.

В действительности способность колонки к разделению является результатом селективности и эффективности колонки. Селективность связана только с характеристиками равновесия в системе сорбент — газ; она указывает на разницу в удерживании исследуемых веществ и оценивается величиной относительного удерживания. Селективность количественно может быть выражена в термодинамических величинах. Эффективность зависит от кинетических процессов, протекающих в колонке и влияющих на ширину пиков анализируемых веществ; она оценивается высотой теоретической тарелки H . Из теории скорости Ван-Деемтера⁷⁶ следует, что H зависит от скорости газа-носителя, диффузии и сопротивления массообмену. Разделение двух веществ связано одновременно с селективностью и эффективностью колонки и оценивается коэффициентом разделения R ⁴³, в который входит расстояние между временами удерживания веществ d и значения ширины их пиков w :

$$R = 2d/(w_1 + w_2). \quad (24)$$

Из формулы (24) видно, что чем больше d , тем выше селективность, и что чем больше ширина пиков, тем меньше эффективность, а следовательно, и разделение в целом.

Внести полную ясность в понимание селективности помогает термодинамическое рассмотрение сравниваемых ГХ процессов. В качестве характеристики свойств сорбента селективность применяют в двух случаях для сравнения: 1) способности одного изучаемого сорбента к удерживанию двух веществ; 2) двух сорбентов по способности удерживать одно вещество.

Рассмотрение обоих случаев на термодинамической основе и количественное определение селективности по величинам разности дифференциальной мольной свободной энергии смещения $\delta(\Delta G^E)$ дано в работах^{57, 77}. Селективность СФ при разделении двух веществ определяется фактором α_{ij} :

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_j^\infty p_j^0}{\gamma_i^\infty p_i^0} = (e^{\Delta G_j^E/RT} / e^{\Delta G_i^E/RT}) \frac{p_j^0}{p_i^0}, \quad (25)$$

где γ_i^∞ и γ_j^∞ — коэффициенты активности веществ i и j при бесконечном разбавлении, p_i^0 и p_j^0 — давление насыщенного пара при 1 атм и температуре колонки, ΔG_i^E и ΔG_j^E — избыточные энергии смещения веществ i и j на данной СФ.

После преобразования уравнения (25) получим количественную оценку селективности СФ по разности избыточных свободных энергий растворения исследуемых веществ i и j :

$$\delta(\Delta G^E)_{ij} = \ln \alpha_{ij} = \Delta G_i^E - \Delta G_j^E. \quad (26)$$

Известно ^{68, 77, 79}, что

$$\delta(\Delta G^E)_{ij} = 2,3RT \lg \gamma_i/\gamma_j. \quad (27)$$

Таким образом, селективность одной СФ по отношению к двум веществам, т. е. различие в ее способности к удерживанию двух веществ при данной температуре, определяется величиной разности избыточных энергий смешения; ее можно определить из полярности, выраженной в величинах ΔG , по уравнению ^{63, 64}:

$$\delta(\Delta G^E)_{ij} = \delta(\Delta G)_{ij} - 2,3RT \lg p_i^0/p_j^0. \quad (28)$$

Расчет селективности фазы к веществам i и j по уравнению (28) требует знания упругости паров чистых веществ p_i^0 и p_j^0 при температуре анализа и давлении 1 атм. В том случае, когда полярность фазы в величинах ΔG неизвестна, можно рассчитать первое слагаемое уравнения (28) из разности величин индексов удерживания i и j по уравнению ⁴⁴:

$$\delta(\Delta G)_{ij} = -2,3RTb \frac{\delta I_{ij}}{100}. \quad (29)$$

Из уравнений (28) и (29) следует, что селективность одной СФ к веществам i и j можно рассчитать по формуле ^{63, 64}:

$$\delta(\Delta G^E)_{ij} = -2,3RT \left[b \frac{\delta I_{ij}}{100} + \lg p_i^0/p_j^0 \right]. \quad (30)$$

Рассмотрим второй случай селективности — селективность двух стационарных фаз Φ_2 и Φ_1 по отношению к одному веществу. Количественно она выражается формулой ⁷⁷:

$$\delta(\Delta G^E)_{\Phi_2\Phi_1} = 2,3RT \lg \gamma_{\Phi_2}/\gamma_{\Phi_1}, \quad (31)$$

где γ_{Φ_2} и γ_{Φ_1} — величины коэффициентов активности анализируемого вещества i при бесконечном разбавлении в фазах Φ_2 и Φ_1 . Недавно показано ^{63, 64}, что селективность легко определить количественно из значений полярности сравниваемых фаз, выраженных в величинах свободной энергии ΔG . Действительно, при данной температуре анализа избыточная энергия вещества i на фазах Φ_2 и Φ_1 будет описываться классическими уравнениями:

$$\Delta G_{\Phi_2}^E = \Delta G_{\Phi_2} + \Delta G_{\text{исп}}, \quad (32)$$

$$\Delta G_{\Phi_1}^E = \Delta G_{\Phi_1} + \Delta G_{\text{исп}}, \quad (33)$$

где $\Delta G_{\text{исп}}$ — дифференциальная молярная свободная энергия испарения чистого вещества i при температуре анализа и давлении 1 атм, ΔG_{Φ_2} и ΔG_{Φ_1} — дифференциальные молярные свободные энергии растворения вещества i в фазах Φ_2 и Φ_1 .

Из уравнений (33) и (32) получено выражение селективности в термодинамических величинах:

$$\delta(\Delta G^E)_{\Phi_2\Phi_1} = \Delta G_{\Phi_2} - \Delta G_{\Phi_1} = \delta(\Delta G)_{\Phi_2\Phi_1}. \quad (34)$$

Таким образом, селективность двух СФ к веществу, анализируемому при одной и той же температуре, определяется количественно по разности свободных энергий растворения вещества на фазах Φ_2 и Φ_1 и может быть рассчитана из таблицы оценки полярности СФ (см. табл. 3).

Если одну из стационарных фаз выбрать в качестве фазы сравнения, то можно получить единую систему оценки селективности СФ. К фазе сравнения должны предъявляться следующие требования. Согласно термодинамической трактовке полярности и селективности фаз срав-

ТАБЛИЦА 4

Выбор фазы сравнения для оценки селективности стационарных фаз на основе термодинамического критерия $\delta(\Delta G)_{\max}$

Фаза	Индекс удерживания для тест-вещества *					ΔI_{\max}	Энергетическая цена 1 е. и., кал/моль	$-\delta(\Delta G)_{\max}$, кал/моль
	бензол	бутанол-1	пентанол-1	нитропропан	пиридин			
Сквалан	653	<u>590</u>	627	652	<u>699</u>	109	-5,20	567
$C_{87}H_{176}$	674	<u>600</u>	630	664	<u>724</u>	124	-5,11	634
SE-30	<u>668</u>	643	671	716	<u>740</u>	97	-4,49	435
Гидрированный апиэзон-30	671	<u>599</u>	632	667	<u>736</u>	137	—	—

* Подчеркнуты индексы соединений, для которых вычисляли ΔI_{\max} и $\delta(\Delta G)_{\max} = -0,023 RTb\Delta I_{\max}$.

нения должна иметь минимальные значения ΔG для всех тест-веществ и минимальные различия между ними, т. е. иметь минимальную избирательность. Кроме того, она должна быть высокотемпературной, химически однородной. Сквалан (недостатки которого, в том числе невоспроизводимость величин индексов, критиковались Эттре¹ и Супиной⁸⁰), а также углеводород 24,24-диэтил-19-29-диоктадецилгептатетракантан, предложенный Ковачем^{72, 73} для замены сквалана, не удовлетворяют этим требованиям, что видно из данных, представленных в табл. 4.

Недавно в работе⁷³ сравнивали фазы: гидрированный апиэзон М, углеводород $C_{87}H_{176}$ и SE-30 по способности воспроизводить величины индексов удерживания пяти тест-веществ с целью поиска нулевой фазы для определения селективности по методу Роршайндера—Мак-Рейнольдса. При длительной эксплуатации в интервале температур 120—200° установлено, что в отличие от углеводорода Ковача на SE-30 в течение года величины индексов при 120° практически не изменяются. Учитывая, что фаза сравнения должна обладать исключительной воспроизводимостью индексов, а также удовлетворять термодинамическому критерию, т. е. иметь минимальную разницу в свободных энергиях растворения тест-веществ, мы провели оценку величин ΔG . В табл. 4 представлены индексы тест-веществ для четырех фаз, предлагавшихся в качестве фаз сравнения^{27, 72, 73}, энергетическая цена одной единицы индекса на каждой из СФ и значения $\delta(\Delta G)_{\max}$ — разности свободных энергий растворения двух веществ, одно из которых удерживается в колонке дольше всех, а другое элюируется из нее первым. Из четырех сравниваемых стационарных фаз углеводород Ковача имеет максимальную избирательность и поэтому менее пригоден в качестве фазы сравнения для оценки селективности. Минимальной избирательностью характеризуется фаза SE-30, которая рекомендуется для сравнения^{63, 64}.

Количественная оценка селективности СФ к данному тест-веществу является мерой специфики ее взаимодействия с ним по сравнению с SE-30. В качестве примера в табл. 5 приведена селективность некоторых СФ по $\delta(\Delta G^{\circ})_{\text{ф, SE}}$. Для сравнения в табл. 5 справа приведена оценка селективности по величинам ΔI^* согласно Мак-Рейнольдсу²⁷.

* Уже упоминалось о некорректности сравнения величин $\Delta I = I_{\text{ф}} - I_{\text{СКВ}}$ из-за разных энергетических эквивалентов единицы индекса на разных СФ (см. гл. IV).

ТАБЛИЦА 5

Сравнение селективности некоторых стационарных фаз по величинам $\delta(\Delta G^E)_{\Phi, SE-30}$ и по константам Мак-Рейнольдса (120°)⁶³

$-\delta(\Delta G^E)_{\Phi, SE-30}, \text{ кал/моль}$					Стационарные фазы	$\Delta I_{\Phi}, \text{ сквалан}$				
бензол	бута- нон-1	пента- нон-2	нитро- пропан	пири- дин		бензол	бута- нон-1	пента- нон-2	нитро- пропан	пири- дин
290	40	60	80	260	Апиезон М	31	22	15	30	40
290	50	70	70	250	Апиезон Л	32	22	15	32	42
720	1010	760	1060	900	Диоктилсебакат	72	168	108	180	123
690	1460	820	1240	990	Халкомид М-18 OL	89	280	143	239	165
520	790	670	1030	810	Диоктилфталат	92	186	150	236	167
580	1120	730	1120	840	Флексол 8N8	96	254	164	260	179
530	1100	720	900	1100	Касторвакс	108	265	175	229	246
380	910	600	1100	860	Трикрезилфосфат	176	221	250	374	299
360	960	450	810	730	Укон LB 1715	132	297	180	275	235
550	1300	700	1190	1800	Политергент J-300	168	366	227	350	308
1310	1990	1440	1950	1860	Оронит NIW	185	370	242	370	327
50	60	70	130	100	SE-52	32	72	65	98	67
10	20	20	20	20	SE-31	16	54	45	65	43
380	1100	480	1130	980	Игепал СО-880	259	461	311	482	426
120	850	220	880	720	Тритон X-305	262	467	314	488	430
420	1120	480	1140	960	Плюроник F-88	262	461	306	483	419
330	1110	420	1150	980	ПЭГ-4000	325	551	375	582	520
340	1060	410	1130	960	Карбовакс-20М	322	536	368	572	510
280	1260	480	1170	1140	ПЭГ-600	350	631	428	632	605
330	1220	490	1200	1130	Карбовакс-1000	347	607	418	629	589
—70	670	140	810	850	ДЭГА	378	603	460	665	658
—80	570	110	770	690	ЭГА	372	576	453	655	617
—310	90	500	700	450	Зонил Е-7	223	359	468	549	465
—80	590	420	1040	590	XF-1150	308	520	470	669	528
—150	1210	330	720	880	Квадрол	214	571	357	472	489

Нетрудно видеть, что оценка селективности по $\delta(\Delta G^E)_{\Phi, SE}$ гораздо более информативна, чем по ΔI . Например, сравним две фазы, которые с точки зрения Роршайндера — Мак-Рейнольдса идентичны, так как их величины ΔI отличаются на 20 единиц индекса — тритон X-305 и игепал СО-880. В действительности в практике ГХ они имеют различия, что четко прослеживается при оценке селективности по $\delta(\Delta G^E)$. Так, для ароматических соединений тритон X-305 в три раза менее селективен, чем игепал СО-880, но последний в два раза более селективен и к разделению карбонильных веществ. По Роршайндеру — Мак-Рейнольдсу фазы XF-1150 и карбовакс-20М идентичны при разделении ароматических соединений, спиртов и аминов, величины же $\delta(\Delta G)_{\Phi, SE}$ указывают на то, что для разделения всех этих трех классов веществ карбовакс 20М имеет преимущество. Фазы ЭГА и XF-1150 также идентичны по величинам ΔI при анализе карбонильных и нитросоединений, тогда как по величинам $\delta(\Delta G^E)$ фаза XF-1150 в четыре раза более селективна к карбонильным и в 1,5 раза — к нитросоединениям; это подтверждает и эксперимент⁶³. Другая пара — трикрезилфосфат и политергент — одинаковы по селективности при разделении ароматических веществ и аминов согласно величинам ΔI , однако резко отличаются по селективности к этим соединениям согласно $\delta(\Delta G^E)$. Выбор оптимальных условий ГХ анализа смеси веществ по величинам $\delta(\Delta G^E)$ подробно описан в работе⁸¹ на примере анализа смеси насыщенных и ненасыщенных альдегидов и кетонов.

Представленные данные свидетельствуют о том, что предлагаемая термодинамическая оценка селективности СФ^{63, 64} имеет явное преимуще-

щество по сравнению с системой Мак-Рейнольдса и позволяет выявить наиболее полно газохроматографические возможности сорбента.

Система оценки селективности СФ может быть расширена на случай газодсорбционной хроматографии (ГАХ), так как уравнения (30)—(34) для оценки селективности по величинам $\delta(\Delta G^E)$ справедливы и для ГАХ⁶³.

Таким образом, строгая термодинамическая трактовка полярности и селективности в ГХ, наличие уравнений, позволяющих количественно определять по термодинамическим величинам полярность и селективность сорбентов на основе индексов удерживания позволяют создать единую универсальную систему, которая дает возможность находить оптимальный вариант ГХ анализа при решении конкретных задач.

V. О РАСЧЕТЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВКЛАДОВ ФРАГМЕНТОВ МОЛЕКУЛЫ АНАЛИЗИРУЕМОГО ВЕЩЕСТВА

Применение в качестве газохроматографических параметров индексов удерживания дает возможность одновременно с выполнением качественного анализа получать данные для термодинамического расчета вкладов отдельных фрагментов исследуемых веществ в дифференциальную мольную свободную энергию растворения. С этой целью применяется следующая формула⁴⁴:

$$\delta(\Delta G) = -2,3RTb \frac{\delta I_{ij}}{100}, \quad (35)$$

где δI_{ij} — разность индексов удерживания двух сравниваемых соединений, анализируемых в одинаковых условиях. Уравнение (35) было использовано при сравнении метиловых эфиров жирных (*i*) и мононенасыщенных кислот (*j*) для определения изменения свободной энергии растворения при введении двойной связи в молекулу. Показано, что на неполярной фазе SE-30 наличие двойной связи уменьшает свободную энергию растворения на 80—120 кал/моль, а на полярной (силар-5СР) — увеличивает в среднем на 80 кал/моль при 200°⁴⁸.

При исследовании веществ-аналогов, содержащих в качестве гетероатомов серу или кислород, установлено, что замена О на S приводит, независимо от характера стационарной фазы, к увеличению дифференциальной мольной свободной энергии растворения на 1020 ± 30 кал/моль⁴⁴. Такое увеличение свободной энергии растворения наблюдается при переходе от алифатических эфиров, фурана, тетрагидрофурана, диоксана и их замещенных к сульфидам, тиофенам, тетрагидротиофенам и дитианам⁴⁴. Расчет, проведенный по формуле (35), использует разность индексов удерживания серу- и кислородсодержащих веществ аналогичного строения. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что на неполярном апиезоне М и полярном полиэтиленгликоле-1000 удерживание S и O содержащих соединений происходит главным образом за счет дисперсионного взаимодействия⁴⁴.

С помощью уравнения (35) можно определить также вклад функциональной группы в метамерных соединениях, т. е. соединениях одного класса с одинаковым числом углеродных атомов и различным положением функциональной группы. Это позволяет ответить на вопрос, правомерно ли, зная величину вклада функциональной группы в свободную энергию растворения одного гомологического ряда, считать, что этот вклад останется неизменным в другом гомологическом ряду. На основе данных работы⁸² по метамерам триадекана, мы проследили* изменение энергетического вклада функциональной группы —S— при ее

* См. Proc. XIV Int. Symp. «Advances in Chromatography», Lausanne, 1979, p. 11.

ТАБЛИЦА 6

Величины индексов удерживания (I) и свободных энергий растворения (ΔG) метамерных триадеканов на апиезоне М и ПЭГ-1000 при 130°

K^*	Апиезон М, 130°				ПЭГ-1000, 130°			
	I метамера	$-\Delta G$ метамера, кал/моль	$-\delta(\Delta G)_2, K > 2$, кал/моль	энергетический вклад на группу $-\text{S}-$, кал/моль	I метамера	$-\Delta G$ метамера, кал/моль	$-\delta(\Delta G)_2, K > 2$, кал/моль	энергетический вклад на группу $-\text{S}-$, кал/моль
2	1520	6831	0	-1595	1757	5783	0	-2173
3	1493	6696	135	-1460	1710	5600	183	-1990
4	1481	6636	195	-1400	1692	5530	253	-1920
5	1477	6616	215	-1380	1684	5499	284	-1889
6	1475	6606	225	-1370	1681	5487	296	-1877
7	1473	6597	234	-1360	1678	5475	308	-1865

* Положение серы в метамерном триадекане, $2 \leq K \leq 7$.

** $\delta(\Delta G)$ — разность свободных энергий растворения 2-триадекана и метамера с положением атома серы с $K > 2$.

перемещении в глубь n -алифатической цепи. Согласно представлениям об аддитивности вкладов фрагментов молекулы в величину ΔG ¹⁰, метамерные сульфиды должны описываться одним уравнением:

$$\Delta G = 2\Delta G^{\text{CH}_3} + (n - 2)\Delta G^{\text{CH}_2} + \Delta G^{\text{S}-}. \quad (36)$$

Анализ данных⁸² показывает, что энергетический вклад ΔG^{CH_3} и ΔG^{CH_2} метамеров одинаков, а величина $\Delta G^{\text{S}-}$ меняется, уменьшаясь при перемещении атома серы по цепи. Это хорошо видно из данных табл. 6, в которой представлены значения разности свободных энергий растворения метамеров триадекана по отношению к триадекану-2. Из табл. 6 видно, что при перемещении атома серы из положения 2, т. е. при $K=2$, в положение 7 ($K=7$) дифференциальная мольная свободная энергия растворения уменьшается на 234 кал/моль в случае апиезона М и на 308 кал/моль для полиэтиленгликоля-1000. Следовательно, использовать аддитивные уравнения, аналогичные уравнению (36), можно только для конкретных гомологических рядов. В обозначении вклада функциональной группы нужно указывать положение ее в молекуле.

На основе данных, полученных в работах^{65, 82, 83}, можно провести расчет энергетического вклада метиленового звена в различных гомологических рядах, анализируемых в одинаковых условиях. В качестве примера в табл. 7 приведены результаты расчета для некоторых из них. Видно, что не для всех гомологических рядов значение $\Delta I^{\text{CH}_2} = 100$. Это наблюдается только у n -альдегидов и метилкетонов на апиезоне М и ПЭГА, имеющих величину дифференциальной мольной свободной энергии растворения метиленовой группы такую же, как и у n -алканов. Для гомологических рядов, у которых $\Delta I^{\text{CH}_2} = 100$, пользуясь уравнением (35), можно рассчитать энергетический вклад, обусловленный специфической взаимодействием функциональной группы со стационарной фазой, по разности величин индексов удерживания исследуемого вещества и n -алкана с тем же числом атомов углерода.

Для α, β -ненасыщенных альдегидов на XF-1150 и $\beta \beta'$ -оксидипропионитриле $\Delta I^{\text{CH}_2} \neq 100$ и ΔG^{CH_2} отличается существенно от значений, по-

ТАБЛИЦА 7

Вклад на одну CH_2 -группу в величинах Δf^{CH_2} и ΔG^{CH_2} в гомологических рядах различных соединений^{65, 82, 83}

Гомологи	Фаза	T, °C	Δf^{CH_2}	$-\Delta G^{\text{CH}_2}$ кал/моль
Нонан — октан	Апиезон М	130	100	498
Нонан — октан	ПЭГ-1000	130	100	389
Нонан — октан	Апиезон М	125	100	503
Нонан — октан	ПЭГА	125	100	375
Нонан — октан	XF-1150	125	100	359
Нонан — октан	β , β' -Оксидипропионитрил	50	100	449
Нонаналь — октаналь	Апиезон М	125	100	503
Нонаналь — октаналь	ПЭГА	125	100	375
Нонан-2-он — октан-2-он	Апиезон М	125	100	503
1,6-гександиол — 1,5-пента- диол	Апиезон М	130	103	513
1-Октанол — 1-гептанол	ПЭГ-1000	130	97	377
Гепт-2-еналь — гекс-2-еналь	ПЭГ-1000	130	108	420
Гепт-2-еналь — гекс-2-еналь	XF-1150	125	112	402
Гептан-2-он — гексан-2-он	β , β' -оксидипропионитрил	50	84	377
	β , β' -оксидипропионитрил	50	83	373

лучасмых для *n*-алканов (см. табл. 7). Аналогичная картина наблюдается для димеркаптанов и других соединений.

Отсюда следует, что энергетический вклад метиленовой группы, так же как и функциональной, зависит от гомологического ряда и характера СФ. В связи с этим необходимо заметить, что нецелесообразно оперировать энергетическими вкладами свободной энергии растворения функциональных групп для оценки полярности СФ³⁹ в отрыве от всей дифференциальной мольной свободной энергии растворения тест-вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. S. Ettre, Chromatographia, 6, 489 (1973); 7, 261, 397 (1974).
2. A. B. Littlewood, J. Gas Chromatogr., 1, 16 (1963).
3. В. М. Сахаров, Нефтехимия, 5, 762 (1965).
4. И. М. Шевчук и др., Ж. аналит. химии, 25, 2018 (1970).
5. Б. И. Анваер и др., в сб. Газовая хроматография, ГОСИНТИ. М., 1974, с. 44.
6. Б. И. Анваер и др., Ж. аналит. химии, 19, 178 (1964).
7. A. B. Littlewood, F. W. Willmott, Anal. Chem., 38, 1031 (1966).
8. А. В. Иогансен, Г. А. Куркчи, Физико-химическое применение газовой хроматографии, «Химия», М., 1973, гл. 3, с. 122.
9. Г. А. Куркчи, А. В. Иогансен, Ж. физ. химии, 41, 563 (1967).
10. J. Novak, J. Ruzickova, S. Wicar, J. Janak, Anal. Chem., 45, 1365 (1973).
11. A. Wehrly, E. Kovats, Helv. Chim. Acta, 42, 2709 (1959).
12. E. Kovats, in Advances in Chromatography, v. 1, N. Y., 1965, p. 229.
13. E. Bayer, Angew. Chem., 71, 299 (1959).
14. L. Rohrschneider, Z. anal. Chem., 170, 256 (1959).
15. P. Chovin, J. Lebbe, Communication aux Joriness Intern. d Etude de Methodes de Separation Immediate et de Chromatographic, Paris, 1962.
16. J. Maier, O. C. Karpaty, J. Chromatogr., 8, 308 (1962).
17. N. Petsev, Там же, 59, 21 (1971).
18. V. R. Huebner, Anal. Chem., 34, 488 (1962).
19. P. Chovin, Bul. soc. chim. France, 1964, 1800.
20. I. Brown, J. Chromatogr., 10, 284 (1963).
21. I. Brown, I. L. Chapman, G. J. Nicholson, Austral. J. Chem., 21, 1125 (1968).
22. D. Zarazir, P. Chovin, G. Guiochon, Chromatographia, 3, 180 (1970).
23. L. Rohrschneider, J. Chromatogr., 17, 1 (1965).
24. L. Rohrschneider, Там же, 22, 6 (1966).
25. L. Rohrschneider, Там же, 39, 383 (1969).
26. W. R. Supina, L. P. Rose, J. Chromatogr., Sci., 8, 214 (1970).
27. W. O. McReynolds, Там же, 8, 685 (1970).

28. P. Chovin, J. Lebbe, Separation Immediate et Chromatographic 1961, G. A. M. S., Paris, 1961, p. 90.
29. P. Chovin, J. Gas. Chromatogr., 2, 88 (1964).
30. P. Chovin, J. Lebbe, Там же, 4, 37 (1966).
31. Р. И. Сидоров, М. П. Иванова, Ж. аналит. химии, 21, 479 (1966).
32. E. Kovats, P. B. Weisz, Ber. Bundesges. Phys. Chem., 69, 812 (1962).
33. H. Strickler, E. Kovats, J. Chromatogr., 8, 289 (1962).
34. E. Kovats, Chimia, 22, 459 (1968).
35. А. И. Король, Теор. эксперим. химия, 4, 234 (1968).
36. T. H. Risby, P. C. Jurs, B. L. Reinbold, J. Chromatogr., 99, 171 (1974).
37. B. L. Reinbold, T. H. Risby, J. Chromatogr. Sci., 13, 372 (1975).
38. C. E. Figgins, T. H. Risby, Там же, 14, 452 (1976).
39. C. E. Figgins, B. L. Reinbold, P. C. Jurs, Там же, 15, 208 (1977).
40. R. D. Schwartz, R. G. Michews, J. Chromatogr., 126, 113 (1976).
41. J. Bonastre, P. Grenier, Bull. soc. chim. France, 1968, 1292.
42. Е. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, ИЛ, М., 1962, стр. 341, 401.
43. Я. И. Яшин, Физико-химические основы хроматографического разделения, М., 1976.
44. Р. В. Головня, Т. А. Мишарина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1974.
45. Л. Д. Белякова и др., Ж. физ. химии, 42, 177 (1968).
46. Д. Г. Гильдебрандт, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, М., 1938.
47. R. A. Keller, B. L. Karger, L. R. Snyder, Gas Chromatography, 1970, ed. R. Stock, S. G. Perry, Inst. of Petroleum London, 1971, p. 125.
48. R. V. Golovnya, T. E. Kusmenko, Chromatographia, 9, 545 (1977).
49. D. E. Martire, Anal. Chem., 33, 1143 (1961).
50. В. М. Сахаров, Ж. физ. химии, 41, 7, 1585 (1967).
51. Д. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, «Мир», М., 1964.
52. Н. Д. Соколов, Водородная связь, «Наука», М., 1964.
53. Е. Н. Гурьянов, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
54. R. S. Milliken, J. Am. Chem. Soc., 74, 811 (1952).
55. Г. А. Курчки, А. В. Иогансен, в сб. Газовая хроматография, НИИИТЭХИМ, М., 1964, с. 50.
56. М. И. Шахпаронов, Введение в современную теорию растворов, М., 1976.
57. S. E. Langer, R. J. Sheenan, in Progress in Gas Chromatography, ed. J. H. Purnell, N. Y. — London — Sydney, 1968, p. 289.
58. Catalog, Applied Science Laboratories, Inst. State College, Pa (USA), 1976/1977.
59. J. Tacats, Z. Szentirmai, E. B. Molnar, D. Kralik, J. Chromatogr., 65, 121 (1972).
60. A. Hartkops, S. Grunfeld, R. Delumey, J. Chromatogr. Sci., 12, 119 (1974).
61. H. de Glercq и др., J. Chromatogr., 122, 535 (1976).
62. R. V. Golovnya, T. A. Misharina, Chromatographia, 10, 658 (1977).
63. Р. В. Головня, Т. А. Мишарина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 787.
64. R. V. Golovnya, Chromatographia, 12, 533 (1979).
65. В. П. Уралец, Канд. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1972.
66. R. V. Golovnya, V. G. Garbusov, Chromatographia, 8, 267 (1975).
67. D. H. Desty, W. T. Swanton, J. Phys. Chem., 65, 766 (1961).
68. R. V. Golovnya, Yu. N. Arsenyev, Chromatographia, 4, 250 (1971).
69. С. С. Юфит, ДАН СССР, 188, 156 (1969).
70. Р. В. Головня, В. П. Уралец, Т. Е. Кузьменко, Ж. аналит. химии, 32, 340 (1977).
71. W. O. McReynolds, Gas Chromatographic Retention Data, Preston Technical Abstract Co., Evanston, 111., 1966.
72. F. Riedo, D. Fritz, G. Tarjan, E. Kovats, J. Chromatogr., 126, 63 (1976).
73. J. H. Naken, D. K. M. Ho, Там же, 142, 203 (1977).
74. Г. Мак-Нейр, Э. Боннели, Введение в газовую хроматографию, М., 1970.
75. К. А. Гольдберг, М. С. Вигдергауз, Курс газовой хроматографии, М., 1974.
76. С. Д. Ногаре, Р. С. Джувет, Газожидкостная хроматография, «Недра», Л., 1966.
77. M. R. James, J. C. Giddings, R. A. Keller, J. Gas Chromatogr., 33, 57 (1965).
78. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1356.
79. Р. В. Головня, Ю. Н. Арсеньев, Успехи химии, 42, 2221 (1973).
80. В. Сунина, Насадочные колонки в газовой хроматографии, «Мир», М., 1977.
81. В. П. Уралец, Р. В. Головня, Ж. аналит. химии, 33, 782 (1978).
82. Р. В. Головня и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2266.
83. Р. В. Головня, В. Г. Гарбузов, Т. А. Мишарина, Там же, 1976, 103.