

УДК 543.544

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ДАННЫХ УДЕРЖИВАНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

A. H. Король

Рассмотрены элементарные сорбционные процессы, происходящие в хроматографической колонке. Проанализированы причины неудовлетворительной воспроизводимости данных удерживания в ГЖХ. Сформулированы основные требования к хроматографической аппаратуре, необходимые для получения предCISIONНЫХ данных удерживания; даны рекомендации по выбору условий измерения величин удерживания для идентификации.

Библиография — 243 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	903
II. Растворимость в неподвижной фазе	904
III. Поверхность раздела твердый носитель — неподвижная фаза	906
IV. Адсорбция на поверхности раздела жидкость — газ	909
V. Влияние изменения некоторых экспериментальных условий на объем удерживания	911
VI. Способы представления данных удерживания для идентификаций	916

I. ВВЕДЕНИЕ

Газовая хроматография появилась и развивалась как микрометод количественного анализа сложных смесей.

На первых этапах развития газовой хроматографии использовали удельный объем удерживания V_g^{1-3} в качестве основного параметра для идентификации компонентов, анализируемых сложных смесей. Однако оказалось, что межлабораторные расхождения в величинах V_g достигают 10—15%, вследствие чего в работе⁴ было рекомендовано использовать для идентификации более воспроизводимые индексы удерживания Ковача. Эта рекомендация также не решила проблемы идентификации, ибо анализ приведенных в работе межлабораторных величин индексов удерживания показывает, что расхождения в значениях I составляют от 0,7 до 7,9 ед.; это соответствует ошибке в измерении объема удерживания от 1,6 до 12%. Подобные расхождения заставили исследователей заняться изучением причин неудовлетворительной межлабораторной сходимости данных удерживания.

Тщательные исследования механизма сорбции в условиях ГЖХ показали^{5, 6}, что кроме коэффициента распределения газ — жидкость K_l на данные удерживания влияют адсорбция на межфазных поверхностях раздела и криволинейность изотерм сорбции; это приводит к зависимости данных удерживания от количества неподвижной фазы на носителе w_l и от величины пробы q_s (параметров, не входящих в явном виде в классические уравнения для вычисления данных удерживания). Эти выводы вызвали сомнения в ценности данных удерживания как источника качественной информации в ГЖХ; в частности, авторы работы⁷ утверждали, что данные удерживания в лучшем случае могут быть источником информации о порядке выхода компонентов из колонки.

В то же время возрастающая точность измерения данных удерживания и простота процедуры обусловили притягательность использования этих величин для идентификации. К настоящему времени основные причины, вызывающие межлабораторную невоспроизводимость данных удерживания, изучены достаточно хорошо; однако эти результаты не освещены в обзорной литературе, что препятствует стандартизации методики определения данных удерживания*. В данном обзоре проведен анализ причин невоспроизводимости величин удерживания даны рекомендации по стандартизации условий эксперимента для получения данных удерживания и кратко обсуждены возможные способы представления данных удерживания для идентификации.

Общее уравнение, связывающее чистый объем удерживания V_N с параметрами сорбента, выглядит так⁸:

$$V_N = \sum_i^k \frac{\partial V_N}{\partial V_i} V_i + \sum_j^m \frac{\partial V_N}{\partial S_j} S_j, \quad (1)$$

где V_i — объем i -того типа (состояния) неподвижной фазы, S_j — площадь j -того типа поверхности раздела сорбента. Обычно при $w_i > 0,5\%$ на поверхности твердого носителя неподвижная фаза находится в виде капиллярной жидкости (индекс «с») или адсорбированного слоя (индекс «а»)⁹; на сорбente имеются следующие поверхности раздела фаз: твердый носитель — неподвижная фаза (индекс *s1*), капиллярная жидкость — газ (индекс *clg*) и адсорбированный слой жидкости — газ (индекс *alg*). При постоянстве всех коэффициентов распределения уравнение (1) записывается так:

$$V_N = K_{cl} V_{cl} + K_{al} V_{al} + K_{s1} S_{s1} + K_{clg} S_{clg} + K_{alg} S_{alg}, \quad (2)$$

где K — коэффициенты распределения сорбата между фазами. В случае обычных сорбентов, используемых в аналитической ГЖХ ($w_i = 10-15\%$), более 90% всей неподвижной фазы приходится на капиллярную жидкость⁹; вклад остальных четырех членов правой части уравнения (2) изменяется в зависимости от количества неподвижной фазы и от природы носителя; это является одной из основных причин межлабораторной невоспроизводимости данных удерживания.

II. РАСТВОРИМОСТЬ В НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ

При добавлении первых порций неподвижной фазы к носителю образуется адсорбированный слой жидкости; для белых диатомитовых носителей при $w_i = 0,3\%$ завершается формирование этого слоя, доказательством чему служит наличие оптимального количества модификатора на поверхности носителя¹⁰⁻¹². При добавлении следующих порций жидкости параллельно протекают два процесса: увеличение толщины адсорбированного слоя жидкости и заполнение пор носителя капиллярной жидкостью. Свойства адсорбированного слоя жидкости под влиянием поверхности носителя изменяются по сравнению с чистой (капиллярной) жидкостью, что проявляется в снижении давления пара над жидкостью^{13, 14}. В работе¹⁵ указывается на различия в свойствах капиллярной и чистой

* Более подробно об использовании данных удерживания для идентификации можно узнать из вышедших недавно книг: М. С. Вигдергауз, Л. В. Семенченко, В. А. Езрец, Ю. Н. Боголюбский. Качественный газохроматографический анализ, «Наука», М., 1978; Ю. Н. Боголюбский, Б. И. Абаев, М. С. Вигдергауз, Справочник хроматографических величин удерживания, «Стандарты», М., 1978; М. С. Вигдергауз, Расчеты в газовой хроматографии, «Химия», М., 1978.

жидкостей, хотя теоретический анализ¹⁶ показывает, что такие заметные различия возникают лишь для высокомолекулярных неподвижных фаз. Сопоставление величин констант фазового равновесия для чистой и капиллярной жидкостей (сорбаты и сорбенты различной полярности) показало совпадение этих констант в пределах ошибки опыта ($\sim 1\%$)^{4, 17-20}.

Влияние поверхности носителя на свойства адсорбированного слоя жидкости отмечено в работах²¹⁻²⁶. Показано²⁷, что на двуокиси титана адсорбируется 5 монослоев воды и 10 монослоев азота. Влияние твердой поверхности на свойства адсорбированной жидкости прослеживается на расстояниях до 100 Å²⁴. Обнаружено²⁸⁻³¹ повышение верхнего температурного предела использования адсорбированного слоя неподвижной фазы в капиллярных колонках по сравнению с набивными. Отмечено, что термодинамические свойства адсорбированной и капиллярной жидкостей различаются^{32, 33}; прямыми измерениями доказано³⁴ увеличение плотности жидкости в адсорбированном слое. Свойства слоев неподвижных фаз адсорбированных на диатомитовых носителях, силикагеле и графите, детально изучены в работах³⁵⁻⁴¹, где отмечено повышение на 4–5° температуры плавления вещества в адсорбированном состоянии.

Объем удерживания, отнесенный к растворимости в неподвижной фазе V_{Nl} , можно записать так:

$$V_{Nl} = K_{al} V_{al} + K_{cl} V_{cl};$$

учитывая, что $V_l = V_{al} + V_{cl}$, получаем:

$$V_{Nl} = K_{cl} (V_l - V_{al}) + K_{al} V_{al}.$$

Пусть измерения проводятся при достаточно больших значениях w_l (когда при изменении w_l изменяется только V_{cl}); экстраполируя найденную зависимость между V_{Nl} и V_l к $V_l = 0$, получим экстраполированное значение V_N^{ext} .

$$V_N^{\text{ext}} = V_{al} (K_{al} - K_{cl}).$$

Видно, что $V_N^{\text{ext}} = 0$ при $K_{al} = K_{cl}$. Экспериментальные данные²⁵ показывают, что $V_N^{\text{ext}} < 0$, т. е. $K_{cl} > K_{al}$.

Рассмотрим случай, когда растворимость сорбата зависит от его концентрации в растворе. Обычно жидкие растворы характеризуются антилэнгмюровской формой изотермы⁴²⁻⁴⁴; исключением служат лишь растворы, коэффициент активности которых гораздо меньше единицы⁴⁵. Концентрационная зависимость коэффициентов активности γ для растворов неэлектролитов может быть записана при помощи уравнения Маргулиса⁴⁶:

$$\ln \gamma = (1-x^2) \ln \gamma^\infty,$$

где γ^∞ — коэффициент активности бесконечно разбавленного раствора, x — мольная доля растворенного вещества. Можно воспользоваться также уравнением Кричевского⁴⁷, в котором использованы коэффициенты распределения $\tilde{K} = p/x$

$$RT \ln \tilde{K} = RT \ln \tilde{K}^\infty - A_1 x (2-x),$$

где A_1 — концентрационный коэффициент растворимости; p — давление пара, мм рт. ст. Заменив величины \tilde{K} на хроматографический коэффициент распределения K_l , характеризующий отношение объемных концентраций, получим уравнение

$$RT \ln K_l = RT \ln K_l^\infty + A_2 x (2-x),$$

из которого следует, что K_t возрастает с концентрацией раствора (A_2 — концентрационный коэффициент). Концентрационные коэффициенты увеличиваются также по мере возрастания разности полярностей неподвижной фазы и сорбата⁴⁸. Показано^{20, 49}, что даже, если раствор подчиняется закону Генри, значение K_t изменяется с изменением концентрации раствора; только для некоторых растворов с отрицательными отклонениями от закона Рауля K_t не зависит от концентрации.

Итак, за редкими исключениями K_t зависит от концентрации раствора (и соответственно изменяется V_N). Концентрационные эффекты особенно сильно проявляются при хроматографировании полярных веществ на неполярных неподвижных фазах, сказываясь также на мольных теплотах растворения^{20, 50}.

С точки зрения различий в свойствах адсорбированной и капиллярной жидкостей целесообразно сравнить значения V_N , измеренные в капиллярных и в набивных колонках (отметим, что в капиллярной колонке адсорбированный слой жидкости больше, чем в набивной). Такое сравнение^{51–53} показало, что индексы Ковача для углеводородов, их хлорпроизводных, кетонов, сложных эфиров, спиртов, нитро соединений и нитрилов в сквалане оказались одинаковыми на обоих типах колонок, хотя для полярных сорбатов⁵² отмечена неудовлетворительная сходимость данных удерживания. При использовании полярных неподвижных фаз некоторые расхождения данных удерживания на капиллярных и набивных колонках обнаружены в работе⁵³.

III. ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ТВЕРДЫЙ НОСИТЕЛЬ — НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА

Хотя адсорбционная инертность является одним из основных требований к носителям, полностью это требование никогда не выполняется, так как адсорбционным потенциалом обладает любая поверхность. Впервые влияние носителя на данные удерживания количественно учтено в работе⁵⁴; более детально оно рассмотрено в^{55–57}. Если адсорбция на границе раздела фаз *sl* является лимитирующей, то V_N определяется уравнением⁵⁸:

$$V_N/V_t = K_t \frac{K_{sl} S_{sl}}{V_t}. \quad (3)$$

Экстраполяция построенного в координатах $V_N/V_t - 1/V_t$ графика к $1/V_t = 0$ позволяет вычислить значение K_t и вклад межфазной адсорбции в V_N . Для вычисления адсорбционного вклада в V_N предложен метод реальной точки⁸, однако его точность, по-видимому, невысока⁵⁹.

Влияние адсорбции на V_N особенно сильно проявляется при использовании неполярных неподвижных фаз для разделения полярных сорбатов, поэтому правильный выбор носителя в этом случае особенно важен. По адсорбционной активности различают белые и розовые диатомитовые носители. При замене розового носителя на белый адсорбционный вклад в V_N снижается в 2,5–3 раза⁶⁰. Минимальной адсорбционной активностью по отношению к полярным соединениям обладают силанизированные белые диатомиты, температурная обработка которых приводит к получению наиболее инертных носителей типа НР; примером последних служит носитель хроматон N супер. Адсорбционная активность диатомитовых носителей убывает в следующем ряду сорбатов: амины > *n*-спирты > изоспирты > карбонильные соединения > нитрилы > нитросоединения > эфиры > хлорпроизводные углеводородов > ароматические углеводороды > олефины >, насыщенные углеводороды.

Поскольку природа поверхности носителя оказывает заметное влияние на V_n полярных сорбатов в неполярных сорбентах, возникает вопрос о воспроизводимости данных удерживания в таких системах, так как свойства адсорбентов и носителей оказываются невоспроизводимыми. В работе⁶¹ для приготовления сорбента со скваланом и динонилфталатом были использованы три различные партии силанизированного хромосорба G ; при сравнении индексов удерживания полярных веществ на этих различных сорбентах не обнаружено каких-либо расхождений, вызванных различием адсорбционной активности твердого носителя. Влияние различных носителей на данные удерживания исследовалось и в ряде других работ⁶²⁻⁶⁷.

В работах⁶⁸⁻⁷⁰ рекомендован тефлон как идеальный инертный носитель с минимальными адсорбционными эффектами; однако более поздние тщательные исследования^{61, 71, 72} показали наличие большой адсорбционной активности тефлона по отношению к малополярным соединениям, а в работах⁷³ показано, что при оптимальном количестве неподвижной фазы на этом носителе (8%) вклад адсорбции в величину V_n замечен для всех классов сорбатов.

В работе⁷⁴ показано, что диатомитовые носители обладают меньшим адсорбционным вкладом в V_n , чем стеклянные шарики, покрытые μ -октадеканом.

Наличие адсорбции на поверхности раздела sl заставляет использовать для получения воспроизводимых межлабораторных данных удерживания фиксированные значения w_l . Однако плохая воспроизводимость данных удерживания на диатомитовых носителях связана не только с наличием адсорбции, но и с кривизной изотермы адсорбции⁵⁴. Типичным проявлением этого служит образование «хвостов» у пиков и обнаружена зависимость V_n от величины пробы⁷⁵⁻⁷⁸. Очевидно, что наличие такой зависимости может совершенно обесценить величину V_n как источник информации для качественного анализа; поэтому получение воспроизводимых данных удерживания в нелинейной ГЖХ является исключительно важной задачей.

Наиболее заметно нелинейность изотермы адсорбции на границе раздела sl проявляется при разделении полярных сорбатов на неполярных или малополярных неподвижных фазах. В этом случае происходит конкуренция между молекулами неподвижной фазы и сорбата при адсорбции на поверхности носителя. Поскольку диатомитовый носитель полярен, то молекулы полярного сорбата, несмотря на их меньший молекулярный вес, проникают ближе к поверхности носителя и сорбируются на ней, причем вследствие неоднородности поверхности носителя изотерма адсорбции нелинейна⁷⁹⁻⁸². При использовании полярных неподвижных фаз молекулы сорбата не могут проникнуть через адсорбированный слой полярной неподвижной фазы к поверхности носителя, а изотерма адсорбции молекул сорбата на энергетически однородном адсорбированном слое неподвижной фазы близка к линейной. При переходе от диатомитовых носителей к носителям другого типа общие закономерности не изменяются. Так, криволинейность изотермы адсорбции спиртов проявляется при адсорбции на тефлоне, покрытом скваланом⁷⁵.

Итак, в системах полярный сорбат — неполярная неподвижная фаза отмечается сильное влияние величины пробы на V_n вследствие криволинейности изотермы адсорбции на поверхности раздела sl (при использовании полярных неподвижных фаз такого явления не наблюдается). Это заставило искать пути такой модификации поверхности носителя, чтобы межфазная адсорбция проходила на однородной поверхности. Такие попытки были сделаны еще в первых работах по ГЖХ^{1, 83}, где при

разделении жирных кислот к малополярной неподвижной фазе добавляли полярный модификатор — жирную кислоту; однако этот модификатор оказался не универсальным. Позднее был предпринят ряд попыток модифицировать поверхность носителя инертным полимером⁸⁴, серебром⁸⁵ и медью⁸⁶, которые также не позволили экранировать активную поверхность носителя.

Первые успешные результаты были получены лишь при химическом модифицировании поверхности носителя — силанизировании^{87, 88} и полимеризации на носителе^{10, 12, 89}. Ряд обнадеживающих результатов получен при физическом модифицировании поверхности полярными веществами^{11, 90–92}. Для физической модификации носителя пригодна не любая полярная жидкость: например, полизиниловый спирт оказался менее удачным модификатором, чем диглицерин¹¹; наиболее широкое распространение в качестве физических модификаторов получили полигликоли различного молекулярного веса. При покрытии поверхности носителя тонким слоем физического модификатора молекулы полярного сорбата не могут проникнуть к поверхности носителя, и адсорбция происходит на поверхности раздела адсорбированный слой модификатора — капиллярная жидкость.

При разделении полярных сорбатов на неполярных сорбентах следует обратить внимание на «самомодификацию» поверхности носителя под влиянием полярного сорбата. Пик сорбата в данном случае имеет сильно размытую заднюю границу, и до полного вымывания сорбата из колонки поверхность носителя продолжает оставаться модифицированной полярным компонентом, что изменяет ее сорбционные свойства. Поэтому, если последующая проба вводится в колонку прежде, чем произойдет полное вымывание предыдущей полярной пробы, то данные удерживания сильноискажаются: так, для метилэтилкетона на колонке со скваланом такие изменения достигают 50% по объему удерживания и 1 ккал/моль по относительной мольной теплоте растворения. Следовательно, измерять данные удерживания в таких системах целесообразно только путем введения в колонку индивидуальных соединений, а при анализе смеси полярных веществ следует иметь в виду возможность взаимного влияния этих сорбатов на объемы удерживания.

Химическая модификация привитыми полимерами позволяет резко повысить максимальную температуру использования сорбента. Так, например, сорбенты с привитым карбоваксом 20 М могут быть использованы в композиции с пламенно-ионизационным детектором до температур $\sim 260^\circ\text{C}$, т. е. до гораздо более высоких температур, чем предельная рабочая температура карбовакса 20 М.

Влияние адсорбции на границе раздела *sl* на индексы удерживания проявляется также и в случае капиллярных колонок⁹³. Показано, что влияние поверхности капилляра из нержавеющей стали на адсорбцию разделяемых веществ зависит от технологии получения этого капилляра и от обработки его поверхности перед нанесением неподвижной фазы; например, тщательная промывка поверхности капилляра различными растворителями резко повышает его адсорбционные свойства⁹⁴ (необходимо использовать оптимальное количество растворителя определенного вида). Это заставило исследователей обратить основное внимание на стеклянные капилляры⁹⁵; показано, что адсорбционная активность стекла зависит от наличия в нем натрия, бора и гидроксильных групп^{96, 97}; присутствие OH-групп не только приводит к искривлению изотермы адсорбции, но и вызывает необратимую адсорбцию ряда полярных соединений^{10, 96, 98–101}. Для снижения адсорбционной активности поверхности стеклянных капилляров применяют силанизирование^{102, 103}, травле-

ние фтористым водородом, физическое и химическое модифицирование. Одним из оптимальных вариантов можно считать метод дезактивации поверхности стекла, предложенный в работах^{10, 12} и примененный для капиллярных колонок^{104, 105} в сочетании с травлением фтористым водородом¹⁰⁶. Согласно этому методу, после травления капилляра на его поверхность наносится карбовакс 20 М, капилляр запаивается и колонка прогревается в атмосфере азота 24 часа при 280°С, после чего физически адсорбированный карбовакс 20 М вымывается из колонки дихлорметаном и метанолом; однако имеются указания¹⁰² о неудовлетворительной воспроизводимости данных удерживания после такой процедуры.

Величина адсорбции на поверхности раздела фаз *sl* в капиллярных колонках зависит также и от чистоты неподвижной фазы. Например показано¹⁰⁴, что образование «хвостов» у пиков полярных компонентов наблюдалось на силиконовом масле SF-96 и не отмечалось на силиконовом масле высокой степени чистоты — OV-101.

Таким образом, рассмотренные в этой главе данные позволяют для получения воспроизводимых данных удерживания рекомендовать:
а) в капиллярной хроматографии использовать только стеклянные колонки, модифицированные карбоваксом 20 М или силанизированные;
б) для набивных колонок использовать носители высшего качества типа хроматона N супер, а не силанизированные носители химически модифицировать карбоваксом 20 М (аминами и щелочами — при разделении аминов, фосфорной кислотой — при анализе кислот); в) по возможности применять неподвижные фазы высшей степени очистки. Эти меры позволяют снизить влияние адсорбции (особенно криволинейности изотермы адсорбции) на границе раздела фаз *sl* на величину V_N .

IV. АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ — ГАЗ

Наличие свободной поверхности неподвижной фазы обуславливает возможность адсорбции на ней разделяемых соединений¹⁰⁷. В работах^{108, 109} при сочетании статических и хроматографических экспериментов показано, что для систем бензол — тиодипропионитрил и циклогексан — тиодипропионитрил адсорбция на границе раздела *gl* заметно изменяет полученные значения V_N .

Поскольку поверхностное натяжение неполярных неподвижных фаз невелико, вряд ли следует ожидать заметных проявлений адсорбции на границе раздела *gl* при использовании неполярных и малополярных неподвижных фаз. Так, в¹¹⁰ при исследовании удерживания изооктана, циклогексана, бензола, толуола, ацетона, метилэтилкетона и метанола на сквалане и трикрезилфосфате не было обнаружено заметного влияния на V_N адсорбции на границе раздела *gl*, что согласуется с данными других работ^{60, 111, 112}. Авторы ряда работ^{113—116} считают, однако, что для полярных сорбатов на неполярных неподвижных фазах адсорбция на границе раздела *gl* влияет на V_N , хотя эти выводы, вероятно, объясняются некорректной трактовкой экспериментальных данных. Так, в работе¹¹⁵ найденное при повышении мольной доли сорбата изменение $\ln \gamma$ трактуется как проявление влияния межфазной адсорбции, хотя такое изменение описывается антилэнгмюровской изотермой сорбции и характеризует концентрационные эффекты. Аналогичные ошибки характерны и для работы¹¹⁶, где сорбцию в динонилфталате измеряли при высоких концентрациях раствора.

Полярные неподвижные фазы обладают высоким коэффициентом поверхностного натяжения, и на сорбентах с этими неподвижными фазами наблюдается заметная адсорбция на границе раздела *gl*, особенно

при разделении углеводородов (в последнем случае при использовании тиодипропионитрила адсорбционный вклад в V_N составляет от 10 до 70%⁶⁰). Подобные явления отмечались для полиэтиленгликольсуцинатов¹¹⁷.

Детально исследование межфазной адсорбции на колонке с карбоваксом 20 М проведено в работе¹¹⁸, где использовано следующее уравнение:

$$V_g = V_g^\infty + k_1/\omega_l + k_2(1/\omega_l - 1/10);$$

здесь k_1 и k_2 — постоянные, отражающие вклад адсорбции на границах раздела gl и sl , соответственно; введение коэффициента 1/10 отражает предположение авторов¹¹⁸, что при $\omega_l \geq 10\%$ адсорбция на границе раздела sl пренебрежимо мала.

Анализ данных работы¹¹⁸ позволяет сделать такие выводы: а) значение k_1 возрастает по гомологическому ряду, т. е. удлинение алкильного радикала увеличивает вклад адсорбции в V_N ; для циклических молекул вклад адсорбции в V_N пренебрежимо мал; б) значения k_2 для изомерных кетонов различаются на ~10—15%, что может изменить избирательность неподвижных фаз по отношению к ним по сравнению с растворимостью кетонов в чистой жидкости.

Зависимость адсорбции на поверхности неподвижной фазы от количества метиленовых групп в алкильном радикале сорбата выражается уравнением¹¹⁹

$$K_{gl}^p/K_{gl}^x \approx (K_{gl})^{\Delta C},$$

где ΔC — разность количества атомов углерода в молекулах двух соединений с одинаковым объемом удерживания, одно из которых *n*-парафин (индекс «р»); индекс gl относится к границе газ—жидкость.

Поскольку адсорбция на поверхности неподвижной фазы в общем случае оказывает меньшее влияние на V_N , чем адсорбция на границе раздела sl , полезно использовать критерий, позволяющий выделить системы, где вклад межфазной адсорбции на поверхности неподвижной фазы в значение V_N будет <1%¹²⁰:

$$K_{gl}/K_l < V_l/100S_{gl}.$$

Как правило, вкладом адсорбции на поверхности неподвижной фазы в V_N можно пренебречь для систем с $\gamma < 5$, т. е. при хроматографировании веществ с близкой полярностью.

Поверхность жидкости в энергетическом отношении гораздо более однородна, чем поверхность твердого тела; поэтому криволинейность изотермы адсорбции в случае адсорбции на границе раздела gl проявляется лишь при заполнении первого монослоя. Действительно, проявления криволинейности изотермы адсорбции в этом случае обнаружены лишь при предельно малых давлениях пара (~10⁻³ мм рт. ст.)⁴⁸.

В ГЖХ неподвижная фаза, как уже отмечалось, может находиться на носителе в двух энергетических состояниях. Вследствие этого правильнее рассматривать два вида адсорбции на границе раздела неподвижная фаза — газ: капиллярная жидкость — газ и адсорбированная жидкость — газ. Свойства этих двух поверхностей различны; по мере увеличения ω_l на носителе площадь адсорбированного слоя жидкости уменьшается, чему соответствует возрастание площади капиллярной жидкости. Эти различия могут быть причиной расхождения данных удерживания на полярных неподвижных фазах, полученных с использованием капиллярных и набивных колонок.

V. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ НА ОБЪЕМ УДЕРЖИВАНИЯ

С учетом всех возможных механизмов сорбции в реальной ГЖХ при средних, аналитических величинах w_l можно записать следующее уравнение:

$$V_N = \int_0^{V_{cl}} \left(\frac{\partial c_{cl}}{\partial c_g} \right) dV_{cl} + \int_0^{V_{al}} \left(\frac{\partial c_{al}}{\partial c_g} \right) dV_{al} + \\ + \int_0^{S_{sl}} \left(\frac{\partial q_{sl}}{\partial c_g'} \right) dS_{sl} + \int_0^{S_{alg}} \left(\frac{\partial q_{alg}}{\partial c_g'} \right) dS_{alg} + \int_0^{S_{clg}} \left(\frac{\partial q_{clg}}{\partial c_g'} \right) dS_{clg},$$

где c_g — объемная концентрация сорбата в газовой фазе, c_g' — весовая концентрация сорбата в газовой фазе, $\text{г}/\text{мл}$; c_i — объемная концентрация сорбата в жидкости, q — количество адсорбированного вещества, $\text{г}/\text{см}^2$.

В первом приближении отдельные члены этого уравнения можно оценить следующим образом.

1) Коэффициент распределения K_{cl} — основная величина, определяющая значение V_N ; чем меньше коэффициент активности, тем большая часть V_N приходится на растворимость в капиллярной жидкости. Если в системе имеется среднее количество неподвижной фазы на носителе и $\gamma \leq 1$, то можно пренебречь адсорбционными влияниями на величину удерживания (с ошибкой $\leq 1\%$). К таким системам относятся неполярные и малополярные системы.

2) Коэффициент распределения K_{al} существенно влияет на V_N при небольших w_l . Вклад этого члена в формирование относительных величин удерживания невелик при $w_l > 10\%$.

3) Коэффициент распределения K_{sl} оказывает наибольшее влияние на удерживание, особенно для систем неполярная или малополярная неподвижная фаза — полярный сорбат. Величина этого коэффициента распределения заметно зависит от величины пробы.

4) Коэффициенты распределения K_{alg} и K_{clg} заметно изменяют V_N при использовании полярных неподвижных фаз и малополярных или неполярных сорбатов; в пределах ошибки 1% этим влиянием можно пренебречь при $\gamma < 5$ и при средних величинах w_l .

Поскольку в любой хроматографической системе все упомянутые механизмы сорбции проявляются в зависимости от условий в различной степени, интересно рассмотреть изменение основной характеристики растворимости — V_g при увеличении w_l . При добавлении первых порций неподвижной фазы к носителю образуется пленка адсорбированной жидкости, после чего дальнейшее добавление неподвижной фазы приводит к уменьшению поверхности раздела gl вследствие заполнения капилляров и пор. Возрастание количества капиллярной жидкости на носителе обусловливает снижение адсорбционных вкладов в V_N ; сочетание перечисленных явлений служит причиной понижения V_g при добавлении неподвижной фазы к носителю до $\sim 10—15\%$. Дальнейшее добавление неподвижной фазы к сорбенту практически не изменяет площади поверхности раздела gl , и количество адсорбированной жидкости также остается постоянным; возрастает только количество капиллярной жидкости на носителе. Из-за большей растворимости компонентов смеси в капиллярной жидкости по сравнению с адсорбированным слоем жидкости при $w_l > 15\%$ наблюдается небольшое ($\sim 3—8\%$) возрастание V_g при увеличении w_l ^{25, 121}; V_g перестает зависеть от w_l при $w_l \geq 30\%$. Вследствие

такой зависимости V_g от w_l целесообразно для получения межлабораторных воспроизводимых данных удерживания применять сорбенты с w_l 12–15 %, что соответствует минимуму упомянутой зависимости.

Имеется ряд рекомендаций^{18, 122} по получению инвариантных качественных данных удерживания путем экстраполяции зависимости V_N/w_l от $1/w_l$ к значению $1/w_l = 0$ (см. уравнение (3)). Действительно, полученные по этому методу величины K_l отражают только растворимость в капиллярной жидкости. Однако метод весьма трудоемок, а точность определения w_l невелика, что снижает ценность получаемых данных; кроме того, нелинейная зависимость V_g от w_l при достаточно высоких значениях w_l вносит определенные ограничения в использование экспериментальных данных для экстраполяции. Если же необходимо идентифицировать компоненты сложной смеси, то маловероятно, чтобы в широком диапазоне значений w_l достигалось удовлетворительное разделение. Поэтому целесообразно использовать фиксированные величины w_l ($\sim 12\text{--}15\%$) для получения воспроизводимых измерений данных удерживания.

1. Величина пробы

Величина пробы в большинстве случаев влияет на V_N вследствие криволинейности изотермы сорбции. Концентрация сорбата в максимуме хроматографической зоны c_g (газовая фаза) снижается по мере продвижения зоны вдоль колонки согласно уравнению (4), куда входят эффективный коэффициент диффузии D , длина колонки L , скорость газа-носителя u и коэффициент сорбции на единицу длины колонки K' ¹²³:

$$c_g = \frac{q_s}{3,54K' \sqrt{DL/u}}. \quad (4)$$

Наиболее резко c_g падает на начальных частях хроматографической колонки, где наблюдаются отклонения от закона Генри; при достаточно больших L на удерживание наиболее сильно влияет криволинейность изотермы межфазной адсорбции. Сочетание растворения и адсорбции приводит к сложной экстремальной картине зависимости V_g от L : по мере увеличения длины колонки V_g вначале снижается, а затем проходит через слабо выраженный минимум. Этот минимум приходится на длины колонок $\sim 1\text{ m}$; поэтому целесообразно при идентификации использовать колонки с $L \geqslant 1\text{ m}$ ⁴⁸.

При постоянной длине колонки зависимость V_N от q_s носит также экстремальный характер с гораздо более четким минимумом в области, где нелинейность изотермы растворения и адсорбционной изотермы компенсируют друг друга, создавая область кажущейся независимости V_N от q_s ⁴⁸. Эта область может быть как предельно узкой (спирты — сквалан), так и достаточно широкой (пять порядков по q_s для системы бензол — сквалан). С практической точки зрения целесообразно проводить измерения данных удерживания в области минимума зависимости V_N от q_s .

В практической ГЖХ могут быть случаи, когда по тем или иным причинам невозможно измерять данные удерживания в области минимума этой зависимости. К таким случаям относится анализ микропримесей, в частности, в окружающей среде, когда количество пробы недостаточно для достижения области минимума, а криволинейность изотермы адсорбции влияет на объем удерживания. В этом случае целесообразно использовать один из следующих приемов: а) измерять V_N при фиксированной q_s или высоте пика h или б) находить экстраполированное значение V_N для бесконечно разбавленного раствора. Последний вариант от-

носится к области Генри для адсорбции и растворения; он весьма заманчив, но осуществим для большинства нелинейных систем лишь при пороговой чувствительности детектора, когда величина сигнала сравнима с величиной шумов, что делает неудобным с практической точки зрения использование таких малых давлений пара сорбата. Однако для теоретических исследований последний вариант представляет собой несомненную ценность.

Гораздо более практичен первый из вариантов. Для его применения необходимо знать зависимость V_n от q_s или h ; величины V_n для фиксированных значений h или q_s находятся путем интерполяции экспериментальных данных. Величины удерживания, измеренные при фиксированных q_s , не несут в себе какой-либо физико-химической информации, так как при разных температурах колонки они соответствуют разным давлениям пара сорбата и разным степеням заполнения (концентрациям раствора), т. е. не являются ни изобарными, ни изостерическими⁵⁸. Более приемлемы величины, отнесенные к фиксированному значению h , которые относятся к изобарным условиям эксперимента⁴⁵.

Для получения инвариантных данных удерживания в нелинейной ГЖХ предложен ряд методов. Описан⁷⁴ метод экстраполяции концентрационной части зависимости V_n от q_s к бесконечно разбавленному раствору. Экспериментальные данные, полученные в⁷⁴, показали, что V_g для n -пропанола и диэтиламина в гептадекане и диоктиловом эфире, отнесенные к бесконечно малой концентрации раствора, одинаковы для 10- и 15%-ной концентрации неподвижной фазы на носителе. Авторы работ¹²⁴ для учета адсорбционных эффектов экстраполированные данные удерживания для бесконечно малых концентраций скорректировали на количество неподвижной фазы в колонке, как это рекомендовано в⁴⁵. Хотя обработка полученных данных проводится при помощи ЭВМ, остается некоторая неопределенность при экстраполяции нелинейных зависимостей, которая обуславливает ошибку не менее 1—1,5%. К недостаткам метода следует отнести его большую трудоемкость и невысокую точность определения w_i .

Определение данных удерживания в изостерических условиях описано в работе⁴⁵; при этом для выбора величины h , при которой измеряется V_n , используется следующее соотношение:

$$h_j/h_0 = V_{n_j}/V_{n_0} = V_{t_j}/V_{t_0}. \quad (5)$$

Для работы используется набор колонок от нулевой до j -той (см. индексы в уравнении (5)), отличающихся количеством неподвижной фазы в колонке. Поскольку допускаются достаточно высокие концентрации раствора, то заметная часть сорбата может находиться в газовой фазе; для учета этого эффекта вводится концентрация сорбата в газовой фазе y и фактор сжимаемости по Мартину J . Изостерические данные растворимости получаются при экстраполяции зависимости $V_n/V_i(1-Jy)$ от $1/V_i$ к значению $1/V_i=0$. Авторы этого метода предлагают необходимое для расчетов значение V_n при заданной h находить по задней, размытой границе пика, что вносит определенные ошибки, связанные с диффузионными процессами в колонке. Данный метод имеет наибольшую ценность для физико-химических исследований, но трудно реализуется в практической аналитической ГЖХ.

Получение воспроизводимых данных удерживания в адсорбционной области зависимости V_n от q_s , т. е. при наиболее характерных для аналитической ГЖХ величинах проб, целесообразно проводить с помощью следующего уравнения^{125, 126}:

$$V_n = A_3/\lg h + B, \quad (6)$$

где A_s и B — константы. Область применения этого уравнения обычно ограничена 2—5 порядками изменения h ; интерполяция экспериментальных данных в координатах $V_N - 1/\lg h$ позволяет найти V_N для любого значения h . Уравнение (6) выведено в предположении, что изотерма межфазной адсорбции в ГЖХ (наибольший вклад адсорбции на границе раздела *sl*) описывается уравнением Темкина; справедливость (6) подтверждена для большого количества систем, включающих в себя полярный сорбат и неполярную или малополярную неподвижную фазу.

Уравнение (6) может быть использовано для получения изобарных или изостерических данных удерживания, отнесенных к заданным условиям работы колонки. Например, изобарные данные можно было бы получать при $1/\lg h = 0,3$ (детектор — пламенно-ионизационный, полная шкала потенциометра соответствует $10^{-11} a$, все значения h пересчитываются к этой шкале и выражаются в *мм*; задаются длина колонки, количество неподвижной фазы на носителе, скорость газа-носителя). Это позволило бы стандартизировать условия эксперимента и получать воспроизводимые данные удерживания в различных лабораториях в условиях нелинейной ГЖХ.

В ряде случаев для получения термодинамических характеристик желательно использовать изостерические величины удерживания, которые вычисляются по уравнению (5), причем значения V_N для заданных h находятся интерполяцией по уравнению (6).

2. Изменение сорбционных свойств колонки во времени

При высокой температуре колонки возможно испарение низкомолекулярных фракций неподвижных фаз из первых частей колонки^{21, 127—130}, что служит одной из причин изменения избирательности колонки со временем. Обработка полученных при разделении спиртов на колонке с полиэтиленгликолями данных²¹ показала, что при испарении неподвижной фазы из первых частей колонки наклон зависимости $\ln V_g - 1/T$ не изменяется, но прямые смещаются по оси ординат; это указывает на постоянство мольной теплоты сорбции и на изменение мольной энтропии сорбции, что характерно для адсорбированного слоя жидкости⁴⁸. Действительно, адсорбированный слой жидкости обладает большей температурной стабильностью, чем капиллярная жидкость, а из начала колонки испаряется в первую очередь капиллярная жидкость; адсорбированный же слой остается на носителе. Испарение части неподвижной фазы из первых частей колонки приводит к образованию растворов больших концентраций и к возникновению заметного влияния межфазной адсорбции на данные удерживания, что резко увеличивает зависимость V_N от q_s . Это явление накладывает определенные ограничения на предельную температуру использования неподвижных фаз в случае, когда должны быть получены воспроизводимые величины удерживания: максимально возможная температура применения неподвижных фаз должна быть тогда снижена на 30—60° по сравнению с рекомендуемыми в литературе значениями. Применение больших проб также может привести к вынесению неподвижной фазы из первых частей колонки¹³⁰.

Испарение неподвижной фазы из первых частей колонки обусловливает сравнительно мягкое изменение свойств колонки во времени. Гораздо большим препятствием для получения воспроизводимых данных удерживания является изменение химического состава неподвижной фазы. Так, найдено¹³¹, что длительное нагревание сквалана при 80° С изменяет содержание низших углеводородов в нем от 6,1 до 14,7%; при

этом относительные объемы удерживания \textmu -пентана, \textmu -гексана и бензола изменяются соответственно на 1,0; 2,5 и 1,5%.

Наибольшие помехи для получения воспроизводимых данных удерживания создаются при образовании полярных соединений, модифицирующих поверхность носителя. Такие реакции обычно протекают при повышенных температурах в присутствии следов кислорода, которые содержатся в газе-носителе. Так, после пропускания кислорода через колонку со скваланом при 100° С наблюдалось ¹³² понижение индекса удерживания полярных соединений более чем на 40 ед.; аналогичные эффекты получены при добавлении в колонку октадеканола. Это указывает на образование полярных соединений при окислении сквалана. Удерживание полярных и легко поляризуемых веществ заметно зависит от примесей в сквалане соединений других классов ¹³³; например присутствие 0,1% сквалана изменяет индекс Ковача для ароматических углеводородов на 0,15 ед.

Многие продажные неподвижные фазы представляют собой смесь полимеров различного молекулярного веса, например полигликоли. Влияние различия в молекулярных весах неподвижной фазы на ее избирательность исследовано в ^{134, 135} на примере полиэтиленгликолов (ПЭГ). При сравнении трех различных ПЭГ со средним молекулярным весом 400, но приготовленных из индивидуальных ПЭГ в разном соотношении, найдено, что среднее арифметическое отклонение индексов Ковача на этих сорбентах колеблется от 1,4 до 4 ед. Особенно чувствительны к изменению состава ПЭГ спирты, что связано с различным количеством свободных гидроксильных групп в неподвижной фазе. Однако длительная работа на различных сорбентах с ПЭГ при предельно допустимых рабочих температурах, когда низшие фракции частично испаряются из колонки, позволила выявить расхождения в индексах удерживания лишь на 0,4—0,8 ед., что сопоставимо с ошибкой опыта.

На избирательность неподвижной фазы влияет не только содержание полярных концевых активных функциональных групп в единице объема, но и молекулярный вес. Такое влияние наблюдается и для не содержащих функциональные группы парафиновых неподвижных фаз ^{136—138}. Отмечается ¹³⁶ увеличение полярности парафиновой неподвижной фазы по мере роста ее молекулярного веса. Эти наблюдения указывают на исключительную важность тщательной очистки неподвижных фаз для получения воспроизводимых данных удерживания и на нежелательность использования неподвижных фаз, состоящих из полимерных смесей.

Влажность сорбента заметно влияет на удерживание как полярных соединений на неполярных неподвижных фазах ⁸¹, так и всех классов сорбатов на полярных неподвижных фазах ¹³⁴. При использовании неполярных неподвижных фаз влага модифицирует поверхность раздела *s/l* и тем самым снижает удерживание полярных соединений. При увлажнении ПЭГ резко снижаются V_g для всех сорбатов; после сушки сорбента его свойства восстанавливаются.

История колонки, т. е. длительность ее эксплуатации и природа анализируемых на ней смесей, играет немаловажную роль в формировании удерживания, особенно для колонок с неполярной или малополярной неподвижной фазой. Отмечается ¹³⁹, что в капиллярных колонках из нержавеющей стали при длительной эксплуатации индексы удерживания углеводородов изменяются, одновременно возрастают адсорбционные эффекты. Так, при использовании апиезона L после 1200 час работы колонки индексы Ковача для циклических и ароматических углеводородов возросли на 2—3 ед., что авторы ¹³⁹ связывают с каталитической актив-

ностью нержавеющей стали при окислении апиезона. На стеклянных капиллярных колонках подобных явлений не наблюдалось.

Отмечено¹⁴⁰, что после трех лет работы на капиллярной колонке из нержавеющей стали со скваланом в интервале температур от 50 до 70°C с углеводородными смесями изменение индекса Ковача для ароматических углеводородов не превышало 0,1 ед.; однако при работе той же колонки при температуре от 80 до 95°C в течение нескольких недель индекс Ковача для ароматических углеводородов возрос на 0,2 ед. Отсюда можно сделать вывод о предельной допустимой рабочей температуре использования колонок из нержавеющей стали со скваланом. После работы такой же колонки в течение 6 лет при температурах от 86 до 130°C индексы Ковача для ароматических углеводородов увеличиваются на 10 ед., а для алканов — на 2 ед.

При использовании полярных неподвижных фаз адсорбция на границе раздела *sl* уже не влияет на данные удерживания, однако резко возрастает роль адсорбции на границе раздела *gl*, которая зависит от наличия примесей в неподвижной фазе (примеси концентрируются на межфазных поверхностях раздела). Количество таких примесей меняется при работе колонки: так, за три месяца работы на колонке с ацетилтрибутиратом относительное удерживание парафинов изменилось на 0,5%, а у менее чувствительных к данному виду адсорбции ароматических углеводородов — только на 0,1%¹⁴⁰. На высокополярной неподвижной фазе — 1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропане — при 94°C индексы удерживания ароматических углеводородов изменяются на 0,3 ед. в день из-за различной величины адсорбции *n*-парафинов на неподвижной фазе (*n*-парафины вводили как стандарты¹⁴⁰).

Интересные исследования по старению сорбентов в набивных колонках проведены в работе⁸¹. После тренировки сорбента со скваланом в токе азота при 110°C в течение 35 час резко падает V_g *n*-пропанола; такие же эффекты отмечены после длительного нагревания в вакууме или кипячения сорбента с гексаном при высоких температурах^{141, 142}.

Итак, основной причиной невоспроизводимости данных удерживания в аналитической ГЖХ служит наличие межфазной адсорбции и криволинейность изотермы этой адсорбции. Следует учитывать, что межфазная адсорбция проявляется особенно заметно для систем с различной полярностью молекул, которые образуют неидеальные растворы (с $\gamma > 5$). Именно в этих случаях тщательный выбор и стандартизация условий эксперимента играют первостепенную роль для воспроизводимого измерения данных удерживания. В случае остальных систем тщательное соблюдение этих условий необходимо лишь в прецизионных опытах, когда относительные величины удерживания должны быть определены с ошибкой не более 0,1%, а индексы удерживания с ошибкой 0,05 ед.

VI. СПОСОБЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ДАННЫХ УДЕРЖИВАНИЯ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ

В этой главе основное внимание будет уделено так называемым «аппаратурным» ошибкам измерения данных удерживания и наиболее рациональным способам расчета величин удерживания с целью их последующего использования для межлабораторной идентификации.

1. Удельные объемы удерживания

Теоретически величина V_g не зависит от количества неподвижной фазы в колонке и чувствительна к нарушениям постоянства следующих параметров опыта: скорости газа-носителя, температуры колонки (ее колебаний в термостате и градиента температуры по колонке). Промышленная аппаратура высокого качества позволяет поддерживать температуру термостата колонок с колебаниями не более 0,1° и с градиентом температуры по колонке не более 0,5°. В ряде выпускаемых промышленностью приборов применяются автоматические регуляторы скорости газа-носителя; однако, как правило, для получения точных величин V_g следует модифицировать газовую схему хроматографа.

Первый прецизионный хроматограф для измерения удерживания описан в работе¹⁴³. Впоследствии этой же теме был посвящен ряд публикаций, в которых основное внимание уделялось достижению постоянства скорости газа-носителя и температуры колонки и точному измерению основных параметров хроматографического опыта. Наиболее удачна схема прибора с ручным полуавтоматическим управлением¹³¹: давление на входе колонки измерялось со средней квадратичной ошибкой 0,24 мм рт. ст., давление на выходе колонки — с ошибкой 0,1 мм рт. ст., температура колонки — с точностью до 0,05°C. Априорный расчет возможной величины относительного среднего квадратичного отклонения s^0 при измерении V_g дает значение 0,19%.

По законам теории ошибок, общая ошибка эксперимента зависит в основном от двух-трех имеющих наибольшую величину ошибок, входящих в число параметров опыта. При измерении V_g такой лимитирующей ошибкой оказалась ошибка определения w_i : в набивных колонках для этого параметра $s^0 = 0,16—0,32\%$, на капиллярных $s^0 = 0,24—0,42\%$ ¹³¹. Дополнительная ошибка измерения V_g на капиллярных колонках обусловлена трудностью измерения малых расходов газа-носителя.

Для измерения w_i можно использовать взвешивание сорбента до и после заполнения колонки с параллельной экстракцией неподвижной фазы из сорбента после извлечения его из колонки¹³¹; при этом необходимо учитывать потери неподвижной фазы при тренировке колонки. «Выжигание» и экстрагирование неподвижной фазы из сорбента могут быть неполными, если часть неподвижной фазы химически связывается с поверхностью носителя при высокотемпературной тренировке¹⁰. Погрешность измерения w_i в колонке лимитирует суммарную ошибку определения V_g величиной 0,15% даже при использовании идеальной хроматографической аппаратуры. Указанные трудности приводят к значительному межлабораторному разбросу значений V_g ¹⁴⁴, что не позволяет рекомендовать V_g как величину для надежной идентификации компонентов смеси по данным удерживания.

2. Абсолютная величина объема удерживания

Этот параметр не требует измерения w_i , поэтому ошибки его определения несравненно ниже, чем у V_g . Для качественного анализа этот параметр обладает существенным недостатком — зависимостью от w_i , что не позволяет его рекомендовать для идентификации в ГЖХ. Однако анализ источников ошибок определения V_n весьма полезен для обсуждения ошибок, которые допускаются при измерении различных относительных характеристик удерживания, широко используемых в качественном анализе.

Ошибки измерения V_n при использовании мыльнопленочного измерителя скорости газа-носителя подробно проанализированы в¹⁴⁵. Прежде чем перейти к анализу этих ошибок, остановимся на требованиях к эффективности хроматографической колонки, на которой определяются данные удерживания (этот параметр не входит в классические уравнения для вычисления ошибок измерения V_n). Эффективность колонки влияет на точность измерения данных удерживания посредством двух параметров: а) необходимо формирование достаточно четкого, узкого, мало размытого пика для точной фиксации момента выхода вершины пика и б) при определении данных удерживания в смеси необходимо как можно более раннее разделение зон отдельных компонентов с целью исключения их взаимного влияния. Для фиксации вершины пика с погрешностью не более 0,1% эффективность колонки должна быть не менее 500 т. т.¹⁴⁵. Следует отметить, что авторы работы¹⁴⁶ считают, что для достижения такой же погрешности эффективность колонки должна быть на порядок выше; но их выводы представляются нам сомнительными.

При совместном определении данных удерживания для нескольких компонентов проявляются эффекты вытеснения и взаимного влияния неполностью разделенных зон. В случае эффекта вытеснения сорбат с большей сорбционной способностью вытесняет менее сорбируемый компонент, уменьшая время его выхода из колонки. Кроме того, показано¹⁴⁵, что в случае двух плохо разделенных зон время выхода компонентов уменьшается для ранее выходящего пика и увеличивается для более поздно выходящего пика по сравнению с индивидуальными компонентами, хотя это явление как будто бы не связано с взаимной растворимостью веществ¹⁴⁷. В общем случае для того, чтобы взаимное влияние компонентов пробы на их удерживание было <0,1%, критерий разделения их должен быть не менее 3¹⁴⁵.

а) Измерение времени удерживания несорбирующегося газа (t_0)

Способ измерения этой величины зависит прежде всего от типа используемого детектора. При использовании катарометра удобнее всего измерять t_0 по времени выхода гелия или другого инертного газа. Однако неорганические газы не фиксируются пламенно-ионизационным детектором, поэтому для них удобнее использовать метан; при температурах колонки выше 100°С времена выхода воздуха и метана не различаются, при более низких температурах из-за сорбции метана может появиться систематическая ошибка определения t_0 ¹⁴⁸.

Наиболее корректный способ определения t_0 с помощью пламенно-ионизационного детектора заключается в измерении времени удерживания гелия на фоне размытой задней границы любого пика методом вакантохроматографии при достаточно высокой чувствительности детектора или путем ввода пробы гелия в колонку при использовании в качестве газа-носителя азота с примесью метана (последний позволяет получить определенный фоновой ток детектора¹⁴⁹). Такой же фоновый ток детектора можно создать, повысив температуру колонки до появления на выходе из колонки паров неподвижной фазы или продуктов ее разложения. Во всех этих случаях гелий выходит в виде отрицательного пика.

Предложен ряд методов расчета t_0 ¹⁵⁰⁻¹⁵³, основанных на линейных аппроксимациях данных удерживания *n*-парафинов. Однако сравнение расчетных и экспериментально полученных величин t_0 показывает, что более точные значения получены прямым экспериментом¹¹⁷.

б) Измерение времени удерживания исследуемого компонента

Время выхода вершины пика компонента можно измерить по расстоянию на хроматограмме от момента ввода пробы до вершины пика, или прямо с помощью секундомера. При использовании первого метода ошибки измерения достигают заметных величин¹⁵⁴: ошибка отметки ввода пробы равна 2 сек, связанная с изменением скорости протяжки диаграммной ленты ошибки равна 30 сек; обусловленная изменением скорости протяжки ленты вследствие колебаний частоты сети ошибка составляет 2%; ошибка при отметке вершины пика равна 10 сек. Обычно проще проводить определение времени удерживания по секундомеру, причем для времен >10 мин ошибка измерения не превышает 0,02%. При этом методе ошибки измерения снижаются по сравнению с измерением расстояний по хроматограмме по меньшей мере в четыре раза¹⁵⁵. Вместе с тем метод измерения расстояний удобен, поскольку он не требует присутствия экспериментатора во время выхода вершины пика; этот метод пригоден в основном для оценочных измерений.

Целесообразно для измерения времен выхода вершины пика применять электронные хронометры ввиду высокой точности отсчета времени. Однако эта точность не может быть использована полностью из-за ограниченной скорости реакции экспериментатора на ввод пробы или на появление вершины пика (0,1—0,3 сек). Применение ЭВМ для отметки ввода пробы и измерения времени выхода вершины пика позволяет снизить ошибки измерения времен удерживания в 5—7 раз при использовании неполярной неподвижной фазы и практически не снижает этих ошибок при употреблении сорбентов с полярными неподвижными фазами⁹⁴.

Абсолютная величина ошибки измерения времени удерживания пропорциональна величине времени удерживания, но при достаточно больших временах удерживания относительная ошибка их измерения остается постоянной¹⁵⁶.

Кроме связанных с неточностью измерения времен удерживания ошибок, которые можно свести к минимуму, существует ряд ошибок определения времени удерживания, обусловленных нестабильностью параметров эксперимента; эти ошибки в основном и формируют суммарную ошибку экспериментально измеряемых времен удерживания веществ^{157—167}.

Для достижения стабильности условий при измерении времен удерживания наиболее целесообразно использовать компьютерное управление хроматографом, что особенно выгодно при разделении сложных смесей с большим количеством компонентов^{22, 160—164}. Обычные электронные пропорциональные регуляторы температуры термостата колонок могут обеспечить стабильность температуры до 0,05°, в то время как применение компьютерного контроля позволяет снизить эту величину до 0,02°^{165, 166}; колебания расхода газа-носителя при компьютерном контроле не превышают 0,1 мл/мин. Некоторые авторы рекомендуют¹⁶⁷ использовать жидкостные термостаты, на которых можно достичь стабильности температуры от 0,0025 до 0,01°; однако к недостаткам таких термостатов следует отнести коррозию аппаратуры, большую инерционность и большие градиенты температур по колонке. С воздушным термостатом удается достичь градиента температуры по вертикали 0,02° и по диаметру 0,2°¹⁶⁸.

Применение компьютерного контроля параметров работы колонки значительно уменьшает невоспроизводимость условий опыта, но не может их устраниТЬ вообще. Поэтому гораздо целесообразнее не только

контроль, но и учет колебаний параметров опыта с соответствующим внесением поправок в измеряемые величины^{163, 169, 170}. При этом все необходимые параметры опыта измеряются с частотой от 0,05 до нескольких секунд, а объем удерживания вычисляется как сумма микроэлементарных объемов, полученных при измеренных температурах колонки и расходах газа-носителя для каждого микрообъема¹⁷¹. Датчиками служат термоанемометры, манометры и термометры сопротивления; при стабильности температуры колонки 0,01°, точности измерения давления 0,05 *мл рт. ст.* для измерения объема удерживания *n*-гептана в октадекане при 60° С относительная средняя квадратичная ошибка ручного расчета данных составила 0,43%, а при компьютерном — 0,02%¹⁷¹.

Итак, при использовании продажной аппаратуры с некоторыми переделками газовой схемы средняя квадратичная ошибка определения V_N составляет 0,1—0,2%; применение компьютерного контроля и расчета с прецизионной аппаратурой позволяет снизить эти ошибки на порядок.

3. Относительный объем удерживания

Этот параметр был впервые предложен для идентификации компонентов в 1952 г.¹⁷², его значение не зависит от количества неподвижной фазы в колонке в отсутствие межфазной адсорбции, на него влияют изменения скорости газа-носителя и температуры колонки.

Для повышения точности определения относительного объема удерживания *r* наиболее важен вопрос выбора стандартного соединения (стандарт). Для высококачественной аппаратуры способ ввода стандартного соединения не влияет на ошибку измерения *r*: стандарт можно вводить либо совместно с компонентами исследуемой смеси, либо после каждого анализа, либо через несколько анализов¹⁵⁸. Отмечено¹³⁹ повышение точности измерения *r* на 20—50% при вводе стандартного вещества в состав исследуемой смеси по сравнению с вводом индивидуального стандарта. Однако введение стандарта в состав смеси требует обеспечения условий полного разделения пика стандартного и исследуемых веществ и исключения влияния стандарта на времена выхода компонентов смеси. Наиболее целесообразно вводить стандарт в колонку один раз в 2—4 часа в зависимости от стабильности поддержания условий опыта.

Стандартное соединение должно выходить из колонки за время от 5 до 15 мин, в минимальной степени адсорбироваться на межфазных поверхностях раздела и быть достаточно доступным. С этой точки зрения целесообразно использовать в качестве стандартов ароматические углеводороды, для которых вклад межфазной адсорбции на поверхностях раздела *sl* и *gl* в величину V_N невелик, а сами вещества достаточно доступны. Например, для низких температур (до 100° С) можно использовать в качестве стандарта бензол, для температур до 200° С — нафталин, для более высоких температур — антрацен или фенантрен.

В общем случае измерение *r* можно проводить с любым, произвольно выбранным стандартным веществом; однако для публикаций и последующего использования этих данных в качественном анализе необходимо пересчитать их к одному из перечисленных выше углеводородных стандартов. Для этого необходимо провести определение *r* выбранного произвольно стандарта по отношению к одному из ароматических углеводородов. Одной из систем значений *r* с единственным стандартом была система индексов R_{x_9} ^{101, 173, 174}, где в качестве стандартного соединения

был предложен *n*-нонан; воспроизводимость измерения этих индексов составляла 10. Существенным недостатком применения в качестве стандарта *n*-парафина является высокий вклад в V_n адсорбции на поверхности неподвижной фазы при использовании полярных жидкостей.

В ранних работах¹⁷⁵ ошибки измерения r составляли 0,5%; применение компьютеров снизило их до 0,02%^{168, 176–180}. При ручном расчете при определении r на стеклянных капиллярных колонках с силиконовым маслом OV-17 ошибка составила 0,16—0,19%, с карбоваксом 20 М — 0,26—0,28%, с силиконовым маслом SF-96—0,38—0,55%¹⁸¹; увеличение ошибки при использовании двух последних неподвижных фаз, по-видимому, связано с плохим смачиванием поверхности капилляра жидкостью и с возникающей при этом адсорбцией на поверхности раздела стекло — газ¹⁸². При использовании капиллярных колонок из нержавеющей стали ошибки определения r несколько возрастают¹⁸³.

4. Системы индексов удерживания

Математический анализ погрешности при вычислении индексов удерживания подробно проведен в работах^{156, 184–186}. Первое сообщение о достижении высокой воспроизводимости измерения индексов удерживания появилось в 1970 г.¹⁸⁷; там же показано, что ошибка определения индекса снижается на порядок при использовании компьютера. Условия для прецизионного определения индексов удерживания описаны в ряде работ^{131, 188, 189}, достигнутая в⁹⁴ ошибка определения индекса удерживания равна 0,03 *ed*. В работе¹⁴⁰ описаны условия, позволившие определять индексы удерживания углеводородов на сквалане с ошибкой 0,02 *ed*. Попытки вычислять удерживание веществ не по вершине, а по центру тяжести пика^{190, 191} не позволили получить ошибку меньше 0,05 *ed*. индекса.

Подробный анализ надежности определения индексов удерживания на капиллярных колонках дан в работе¹⁴⁰. Найдено, что при изменении давления газа-носителя на входе колонки от 2,5 до 4 *ати* индексы удерживания углеводородов изменялись на величину от 0,08 до 0,13 *ed*, если в качестве газа-носителя использовали водород; если использовали азот, то при увеличении входного давления от 1 до 4 *ати* индексы удерживания изменялись на величину от 0,27 до 0,33 *ed*. В пределах погрешности опыта (0,05 *ed*. индекса удерживания) не было замечено влияния изменения давления гелия. Реакция на изменение давления газа-носителя растет в ряду: парафины < алкены < циклопарафины <, ароматические углеводороды¹⁴⁰.

В традиционной системе индексов удерживания Ковача в качестве стандартных компонентов используются *n*-парафины, для которых данные удерживания на полярных неподвижных фазах сильно зависят от межфазной адсорбции, что делает их мало воспроизводимыми. Отмечено¹¹⁹, что ошибка вычисления индекса удерживания возрастает пропорционально полярности неподвижной фазы. По данным работы¹¹⁸ при изменении значения w_1 карбовакса 20 М на сорбente от 10 до 30% индексы удерживания увеличиваются от 14 до 22 *ed*. вследствие уменьшения удерживания *n*-парафинов. Для устранения этого недостатка предложено¹⁹² применять при использовании полярных неподвижных фаз гомологический ряд *n*-спиртов в качестве стандартных веществ. Это не противоречит сущности системы индексов удерживания, поскольку в основе ее лежит предположение о линейной зависимости для гомологического ряда $\lg V_n$ от C (где C — количество атомов углерода в молекуле)^{193, 194}.

Целесообразность применения полярных стандартных соединений при использовании полярных неподвижных фаз отмечена и в других работах^{122, 133, 195-203}, где прослеживается тенденция применять в качестве стандартного тот гомологический ряд, представители которого исследуются в данной работе. Однако нельзя признать целесообразным использование гомологического ряда веществ на полярных сорбентах в качестве стандарта, так как межфазная адсорбция резко увеличивается с ростом алкильного радикала, что снижает надежность получаемых данных. Вторым существенным недостатком системы индексов удерживания является предположение о линейной зависимости $\lg V_n$ от C , которое не выполняется для ряда систем^{193, 204-206}. Отклонения от линейности связаны с правилом четности²⁰⁶, с взаимодействием метильных групп²⁰⁷, что дало основание предположить принцип невычисляемости индексов, т. е. ограничить доверительный интервал точности соблюдения линейной зависимости $\lg V_n$ от C двумя единицами индекса. При использовании неподвижных фаз, молекулы которых содержат ароматические кольца, упомянутые зависимости нелинейны²⁰⁴.

Межлабораторная сходимость индексов удерживания проанализирована в ряде работ. Согласно данным работы¹⁴⁰, ошибка определения индекса удерживания при измерениях в различных лабораториях составляет 0,2 ед.; следует отметить, однако, что пересчет приводимых в¹⁴⁰ данных дает значение в пределах от 0,6 до 1,5 ед. Причины расхождений межлабораторных значений индексов удерживания могут быть связаны с влиянием материала капиллярной колонки и с изменениями состава или концентрации неподвижных фаз при работе. Так, показано²⁰⁸, что при температурной тренировке неполярной капиллярной колонки индекс удерживания ароматических углеводородов меняется на 8 ед. Стандартизация поверхности капилляра, по мнению авторов работы⁹⁴, может значительно снизить межлабораторные расхождения (вплоть до 0,2 ед. индекса). Исследования Шомбурга (цитируются по работе¹⁵⁵) показали, что, если капиллярные колонки изготовлены в одной лаборатории, то последующие их межлабораторные испытания приводят к расхождению данных не более чем на 0,05 ед. индекса; однако при приготовлении колонок в различных лабораториях воспроизводимость падает до 1 ед.

Тщательно проанализированные данные удерживания *n*-парафинов на сквалане, полученные в различных лабораториях при удовлетворительном соблюдении условий опыта, сопоставлены в работе²⁰⁹; ошибка колеблется от 0,09 до 0,28 ед. если внутрилабораторная воспроизведимость равна 0,025 ед. индекса. При внутрилабораторной воспроизведимости индексов удерживания 0,2 ед.^{19, 95} сопоставление межлабораторных данных дает расхождение 1 ед.^{95, 210-213}. Следовательно, межлабораторная сходимость величин удерживания в среднем в 4-5 раз хуже, чем внутрилабораторная ошибка измерений; но следует учесть, что все эти результаты относятся к системам с пренебрежимо малым влиянием адсорбции на удерживание компонентов. При переходе к системам, где влиянием межфазной адсорбции нельзя пренебречь, необходимо тщательно соблюдать приведенные выше рекомендации по получению воспроизводимых данных удерживания.

В заключение коротко остановимся на некоторых системах индексов удерживания, которые были созданы для исправления определенных недостатков системы индексов Ковача. Принимая во внимание нелинейность зависимости $\lg V_n$ от C , была предложена²¹⁴ новая форма индексов, в которой в качестве стандартов использованы три соседних гомолога *n*-парафинового ряда:

$$I_w = 100C + \frac{\lg(1+i/a-i/b)}{\lg(b/a)} 100,$$

где $i=t_{N_x}-t_{N_c}$; $a=t_{N_c}-t_{N_{(c-1)}}$; $b=t_{N_{(c+1)}}-t_{N_c}$; t_{N_x} — чистое время выхода исследуемого компонента; t_{N_c} , $t_{N_{(c+1)}}$, $t_{N_{(c-1)}}$ — чистые времена выхода n -парафинов, имеющих количество атомов углерода в молекуле то же, что у исследуемого вещества, на единицу больше и на единицу меньше соответственно. Хотя предложенная система индексов позволяет получить более точные данные, однако при этом теряются общие закономерности для гомологических рядов, найденные в случае индексов Ковача.

Простейшей формой индексов являются предложенные в²¹⁵ арифметические индексы:

$$I_a = \frac{t_{Rx} - t_{Rc}}{t_{R(c+1)} - t_{Rc}},$$

где t_R — не исправленные на мертвый объем колонки времена выхода компонентов (исследуемого и соответствующих n -парафинов с тем же числом атомов углерода в молекуле). Были выведены соотношения между арифметическими индексами и индексами Ковача²¹⁶⁻²¹⁸ и описаны некоторые применения арифметических индексов^{219, 220}. Хотя вычисление арифметических индексов предельно просто, они не особенно удобны, поскольку не несут в себе физико-химической информации и не имеют той общности для идентификации, которая характерна для индексов Ковача.

Следует отметить, что принципиально, различные системы индексов удерживания отличаются не коренным образом, и вопрос об использовании того или иного вида индекса скорее всего связан с традициями или с соображениями удобства. По-видимому, исторически первый индекс Ковача останется и в дальнейшем наиболее широко применяемым индексом удерживания в аналитической практике.

5. Сопоставление различных способов представления данных удерживания

В таблице приведены основные характеристики четырех наиболее распространенных параметров удерживания. Удельный объем удерживания V_g как источник физико-химической информации обладает несомненными преимуществами перед остальными параметрами, однако вследствие низкой точности измерения его не следует рекомендовать как параметр для идентификации.

Относительный объем удерживания r и индекс Ковача I имеют много общего, и выбор между ними определяется скорее всего соображениями удобства или традиций. Параметр I более нагляден с точки зрения расчетов по принципу аддитивности; в качестве стандартного соединения при его определении можно выбрать любой n -парафин, выходящий из колонки за время, сравнимое со временем выхода исследуемого вещества. Однако при использовании полярных неподвижных фаз необходимо применять в качестве стандартов гомологические ряды полярных соединений, что впрочем не исключает влияния межфазной адсорбции на величины удерживания стандартных соединений. Вторым недостатком индексов Ковача является необходимость принятия предположения о линейной зависимости $\lg V_n$ от C , что в общем не выполняется в ряде случаев. Кроме того, ошибки определения I примерно в два раза выше, чем ошибки измерения r .

Характеристики параметров удерживания

Параметр	Воспроизводимость, % *		Преимущества	Недостатки
	внутрилабораторная	межлабораторная		
Удельный объем удерживания V_g	0,2	4,5	Термодинамический параметр, характеризующий равновесие газ — жидкость; позволяет вычислять все термодинамические характеристики фазового равновесия; V_g не зависит от количества неподвижной фазы в колонке	Трудоемкость измерения количества неподвижной фазы в колонке и возникающие при этом измерении ошибки
Чистый объем удерживания V_N	0,1 (0,02)	—	—	**
Относительный объем удерживания r	0,1 (0,02)	0,8	Простота вычисления, наглядность порядка выхода, минимальное количество измеряемых параметров. Никаких постулатов для вычисления r не требуется	Необходимость пересчета данных к единому стандарту через вторичные стандарты
Индекс Ковача I	0,2 (0,05)	2,3	Наглядность представления данных как суммы инкрементов по атомным группам, входящим в молекулу сорбата; в качестве стандарта может быть выбран любой член гомологического ряда	Необходимость принятия постулата о линейной зависимости логарифма объема удерживания от количества атомов углерода в молекуле члена гомологического ряда; необходимость использования не менее двух стандартов

* В скобках указаны величины ошибок, полученные в экспериментах с использованием ЭВМ.

** Не рекомендуется использовать для идентификации, невоспроизводим межлабораторно.

Хотя равноценность использования I и r для идентификации доказана достаточно убедительно¹⁸⁴, нам кажется, что вследствие простоты r более удобны. Отсутствие каких-либо постулатов при введении r обусловливает их большую точность. Поскольку вопрос выбора между I и r носит не принципиальный характер, то по соображениям стандартизации желательно остановиться на одном из них; применение r с ароматическими углеводородами в качестве стандартов кажется нам лучшим выходом для стандартизации процедуры идентификации в ГЖХ.

Учитывая сложность сорбционных процессов в хроматографических колонках, целесообразно для достижения удовлетворительной межлабораторной воспроизводимости данных удерживания приводить в публикациях следующие параметры эксперимента: 1) температуру колонки с точностью до 0,1°; 2) полную характеристику неподвижной фазы (чистота, фирма-изготовитель, количество фазы на носителе, параметры процесса тренировки); 3) полные данные для носителя; 4) длину, диаметр и материал колонки, для капиллярных колонок — условия пред-

варительной обработки колонки; 5) количество вводимой пробы и зависимость времени выхода от величины пробы; 6) метод измерения мертвого времени системы; 7) данные о природе газа-носителя, его входном давлении и скорости; 8) чувствительность детектора и самописца; 9) тип и модель хроматографа; 10) ошибки определения данных удерживания.

Желательно также указывать время эксплуатации колонки, замеченные изменения удерживания при работе колонки в течение длительного времени, роль адсорбционных эффектов; целесообразно также проводить сравнение полученных данных с литературными.

6. Набор параметров для идентификации в ГЖХ

Для надежной идентификации желательно совпадение двух независимых параметров удерживания для данного пика и пика стандартного соединения. Остановимся только на двух вариантах идентификации по данным удерживания, не рассматривая достаточно широко применяемые дополнительные методы идентификации (спектральные, химические и др.).

а) Хроматографические спектры

Совпадение величин удерживания исследуемого и стандартного компонентов на двух-трех различных неподвижных фазах служит хорошим критерием идентичности сравниваемых веществ. Обычно для сопоставления используют неподвижные фазы, резко отличающиеся друг от друга по полярности или по природе. В качестве таких жидкостей для идентификации можно рекомендовать: сквалан (до 100° С), углеводород C₈₇²²¹ (до 250° С), оксидипропионитрил (до 80° С), гексакис (2-цианэтокси)гексан (до 180° С), полифениловый эфир из 6 колец (до 250° С).

При разделении не очень сложных смесей на двух-трех колонках с различными неподвижными фазами получаются так называемые хроматографические спектры, которые позволяют идентифицировать компоненты проб²²²⁻²²⁸. Хроматографическому спектру аналогичен по смыслу параметр ΔI , представляющий разность индексов Ковача для исследуемого соединения, полученных на двух неподвижных фазах. Оба эти методы полезны при идентификации компонентов смеси, в которой присутствуют 5—10 веществ в различных концентрациях. Основную трудность при идентификации по хроматографическим спектрам представляет «узнавание» пиков одних и тех же неизвестных веществ при разделении смеси на разных колонках, так как порядок выхода компонентов при этом меняется и узнать пики можно лишь по соотношению их величин. Второй недостаток хроматографических спектров состоит в том, что при анализе сложных смесей вряд ли можно достигнуть достаточно эффективного разделения всех компонентов пробы на разных неподвижных фазах. Следовательно, компоненты сложной смеси могут быть идентифицированы в основном только при использовании колонки с одной неподвижной фазой. В этом случае кроме индексов r или ΔI необходимо привлечь для идентификации еще один независимый параметр, определяемый на этой же неподвижной фазе,— температурную зависимость величин удерживания.

б) Температурная зависимость относительного объема удерживания и индекса Ковача

Указанные температурные изменения непосредственно определяются величиной энталпийной избирательности неподвижной фазы — относительной мольной теплотой растворения ΔH_s^0 , значение которой сравнительно просто рассчитывается на основе принципов аддитивности. Величина ΔH_s^0 может быть самостоятельно использована для идентификации^{229, 230}, поскольку она в гораздо меньшей степени зависит от условий эксперимента (в особенности от межфазной адсорбции), чем r . Значение ΔH_s^0 весьма просто вычисляется из экспериментальных данных согласно следующему уравнению:

$$\Delta H_s^0 = \frac{4,58 (\lg r_1 - \lg r_2)}{1/T_1 - 1/T_2},$$

где индексы 1 и 2 относятся к различным температурам колонки.

Температурная зависимость удерживания может быть представлена также косвенными параметрами — константами уравнения типа Антуана^{231, 232} или температурной зависимостью индекса Ковача δI . Последний вид зависимости широко используется для идентификации веществ разных классов^{24, 233—243, 209—212}, следует отметить, что величина δI меняется с температурой из-за нелинейной связи I с температурой колонки, что следует иметь в виду при идентификации. Поскольку физико-химическая информация, заключенная в константах уравнения Антуана или в δI , несравненно меньше, чем в ΔH_s^0 , то целесообразно в качестве основных независимых параметров для идентификации применять две величины — r и ΔH_s^0 .

ЛИТЕРАТУРА

1. A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., 50, 679 (1952).
2. E. R. Adlard, M. A. Khan, B. T. Whitham, in Gas Chromatography 1960, ed. R. P. W. Scott, Butterworths, London, 1960, p. 251.
3. W. O. McReynolds, Gas Chromatographic Retention Data, Preston Techn. Abstr., 1966.
4. E. R. Adlard, M. B. Evans, A. G. Butlin, A. B. Littlewood, W. T. Swartow, in Gas Chromatography 1964, ed. A. Goldup, Elsevier, Amsterdam, 1965, p. 348.
5. D. Ambrose, A. J. M. Keulemans, J. H. Purnell, Anal. Chem., 30, 1582 (1958).
6. H. W. Johnson, F. H. Stross, Там же, 30, 1586 (1958).
7. S. G. Perry, Chromatogr. Rev., 9, 1 (1967).
8. В. Г. Березкин, в сб. Успехи хроматографии, «Наука», М., 1972, стр. 213.
9. J. C. Giddings, Anal. Chem., 34, 458 (1962).
10. W. A. Aue, C. R. Hastings, K. O. Gerhardt, J. Chromatogr., 77, 299 (1973).
11. M. B. Evans, Chromatographia, 4, 441 (1971).
12. C. R. Hastings, W. A. Aue, J. Chromatogr., 89, 379 (1974).
13. J. H. Purnell, in Gas Chromatography 1962, ed. M. van Swaay, Butterworths, London, 1962, p. 13.
14. A. F. Williams, in Gas Chromatography 1960, ed. R. P. W. Scott (Ed), Butterworths, London, 1960, p. 210.
15. V. G. Berezkin, C. Eon, G. Guiuchon, Bull. soc. chim. France, 1975, 94.
16. J. C. Giddings, Anal. Chem., 35, 440 (1963).
17. M. R. Burnett, Там же, 35, 1567 (1963).
18. J. R. Conder, J. H. Purnell, Trans. Faraday Soc., 65, 839 (1969).
19. A. J. B. Cruickshank, M. L. Windsor, C. L. Young, Proc. Roy. Soc., A295, 271 (1966).
20. G. V. Filonenko, A. N. Korol, J. Chromatogr., 119, 157 (1976).
21. R. A. Keller, G. H. Stewart, Там же, 9, 1 (1962).
22. J. W. McBain, Colloid Science, Heath, Boston, 1950, ch. 4.
23. B. M. Craig, in Gas Chromatography, ed. N. Brenner, J. E. Callen, M. D. Weiss, Acad. Press., N. Y., 1962, p. 37.
24. B. V. Deryagin, V. V. Karassev in Proc. II Int. Congr. on Surface Activity, v. 3, Acad. Press., N. Y., 1957, p. 531.
25. A. N. Korol, J. Chromatogr., 67, 213 (1972).

26. L. B. Rogers, J. C. Spitzer, *Anal. Chem.*, **33**, 1959 (1961).
27. W. D. Harris, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 919 (1944).
28. S. J. Hawkers, J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **36**, 2229 (1969).
29. А. Н. Король, Неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии, «Наукова думка», Киев, 1969.
30. R. Condon, *Anal. Chem.*, **31**, 1717 (1959).
31. M. E. Goley, in *Gas Chromatography*, ed. D. H. Desty, Butterworths, London, 1958, p. 38.
32. J. H. Clint, J. F. Goodman, J. R. Tate, *Nature*, **233**, 51 (1969).
33. D. H. Everett, G. H. Findenberg, Там же, **223**, 52 (1969).
34. S. G. Ash, G. H. Findenberg, *Spec. Discuss. Faraday Soc.*, **1**, 105 (1970).
35. J. Serpinet, J. Robin, *Compt. rend.*, **272**, 1765 (1971).
36. J. Serpinet, *J. Chromatogr.*, **68**, 9 (1972).
37. J. Serpinet, Там же, **77**, 289 (1973).
38. G. Unitz, J. Serpinet, *J. chim. phys.*, **73**, 912 (1976).
39. J. Serpinet, *Chromatographia*, **8**, 18 (1975).
40. C. Daneyrolle, J. Serpinet, M. Troccaz, C. Eyrand, *Compt. rend.*, **C**, **276**, 129 (1973).
41. J. Serpinet, *Anal. Chem.*, **48**, 2264 (1976).
42. J. R. Conder, in *Progress in Gas Chromatography*, ed. J. H. Purnell, Wiley, N. Y., 1968, p. 209.
43. A. J. Cruickshank, D. H. Everett, *J. Chromatogr.*, **11**, 289 (1963).
44. G. F. Freeguard, R. Stock, in *Gas Chromatography 1962*, ed. M. Swaay, Butterworths, London, 1962 p. 102.
45. J. R. Conder, *J. Chromatogr.*, **39**, 273 (1969).
46. P. E. Porter, C. H. Deal, F. H. Stross, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2999 (1956).
47. Н. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при повышенных давлениях, Госхимиздат, М., 1952.
48. G. V. Filonenko, T. I. Dovbush, A. N. Korol, *Chromatographia*, **7**, 293 (1974).
49. R. S. Henly, A. Rose, R. F. Sweeny, *Anal. Chem.*, **36**, 744 (1964).
50. А. Н. Король, Укр. хим. ж., **32**, 329 (1966).
51. M. B. Evans, *J. Gas. Chromatogr.*, **4**, 1 (1966).
52. T. R. Mon, R. R. Forrey, R. Teranishi, Там же, **4**, 176 (1966).
53. Р. И. Сидоров, Ю. А. Батырев, Ж. физ. химии, **27**, 1428 (1972).
54. R. A. Keller, G. H. Stewart, *Anal. Chem.*, **34**, 1834 (1962).
55. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, Л. Л. Старобинец, Л. Г. Березкина, Нефтехимия, **5**, 438 (1965).
56. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, Л. Г. Березкина, в сб. Газовая хроматография, Изд. Дзерж. филиала ОКБА МХП, Дзержинск, 1966, стр. 267.
57. В. Г. Березкин, Н. С. Никитина, В. М. Фатеева, Ж. анал. химии, **25**, 2023 (1970).
58. J. R. Conder, D. C. Locke, J. H. Purnell, *J. Phys. Chem.*, **73**, 700 (1969).
59. C. Eon, A. K. Chatterjee, B. L. Karger, *Chromatographia*, **5**, 28 (1972).
60. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, В. С. Татаринский, В. М. Фатеева, ДАН СССР, **180**, 1135 (1968).
61. M. B. Evans, J. F. Smith, *J. Chromatogr.*, **30**, 325 (1967).
62. В. Г. Березкин, В. С. Гавричев, Г. Н. Зорина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1975.
63. В. Г. Беленький, А. Г. Витенберг, И. А. Дьяконов, Там же, **1964**, 193.
64. T. Fucuda, *Japan Analyst*, **8**, 627 (1959).
65. R. G. Scholtz, W. W. Brandt, in *Gas Chromatography*, ed. N. Brenner, J. E. Cullen, M. D. Weiss, Acad. Press, N. Y., 1962, p. 7.
66. F. Wolf, A. Losse, *J. Chromatogr.*, **39**, 475 (1969).
67. E. Grushka, T. A. Goodwin, *Chromatographia*, **10**, 549 (1977).
68. J. J. Kirkland, *Anal. Chem.*, **35**, 2003 (1963).
69. C. Landault, C. Guichon, *J. Chromatogr.*, **9**, 133 (1962).
70. D. M. Ottenstein, *J. Gas. Chromatogr.*, **1**, 11 (1963); **11**, 136 (1973).
71. W. Jequier, J. Robin, *Chromatographia*, **1**, 297 (1968).
72. D. P. Graham, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4387 (1965).
73. J. R. Conder, *Anal. Chem.*, **43**, 367 (1971).
74. D. E. Martire, P. Riedl, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3478 (1968).
75. L. J. Lorenz, L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, **43**, 1593 (1971).
76. J. Lenoir, A. Rojev, *Separ. Sci.*, **5**, 545 (1970).
77. C. H. Bosanquet, G. O. Morgan in *Gas Chromatography*, ed. R. P. W. Scott, Butterworths, London, 1959, p. 107.
78. R. P. W. Scott, *Anal. Chem.*, **35**, 481 (1963); **36**, 1455 (1964).
79. P. Urone, J. P. Parcher, *Anal. Chem.*, **38**, 270 (1966).
80. P. Urone, J. F. Parcher, E. N. Baylor, *Separ. Sci.*, **1**, 595 (1966).
81. J. Conder, *J. Chromatogr.*, **39**, 273 (1967).
82. P. Urone, Y. Takahashi, G. H. Kennedy, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2326 (1970).
83. A. T. James, A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, **52**, 238 (1952).

84. T. Onaka, T. Okamoto, Chem. Pharm. Bull. Japan, 10, 757 (1962).
85. E. C. Ormerod, R. P. W. Scott, J. Chromatogr., 2, 65 (1959).
86. В. Г. Беленъкий, А. Г. Витенберг, Л. Д. Туркова, Н. Н. Чернышков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 269.
87. E. C. Horning, E. A. Moscatelli, C. C. Sweeley, Chem. Ind. (London) 1959, 751.
88. G. A. Howard, A. J. P. Martin, Biochem. J., 46, 532 (1950).
89. W. A. Aue, D. R. Younker, J. Chromatogr., 88, 7 (1974).
90. W. Averill, in Gas Chromatography, ed. N. Bretnner, J. E. Callen, M. D. Weiss, Acad. Press., N. Y., 1962, p. 1.
91. T. John, in Gas Chromatography, ed. V. J. Coats, H. J. Noebels, J. S. Fagerston, Acad. Press., N. Y., 1958, p. 31.
92. B. A. Knights, J. Gas Chromatogr., 2, 338 (1964).
93. И. А. Райкс, И. А. Лейтен, К. А. Крамерс, В. Г. Бerezkin, Ж. анал. химии, 29, 858 (1974).
94. J. A. Rijks, C. A. Gramers, Chromatographia, 7, 99 (1974).
95. G. Schomburg, Там же, 4, 286 (1971).
96. J. J. Franken, M. M. Trijbels, J. Chromatogr., 91, 425 (1974).
97. M. L. Hair, W. Hertl, J. Phys. Chem., 77, 1965 (1973).
98. L. Blomberg, G. Widmark, J. Chromatogr., 106, 59 (1975).
99. K. Grob, Chromatographia, 7, 94 (1974).
100. K. Grob, Helv. Chim. Acta, 51, 718 (1968).
101. J. F. Smith, Chem. Ind. (London) 1960, 1024.
102. Th. Welsch, W. Engewald, Ch. Klaucke, Chromatographia, 10, 22 (1977).
103. C. Watanabe, H. Tamita, J. Chromatogr., 13, 123 (1975).
104. L. B. Blomberg, Там же, 115, 365 (1975).
105. D. A. Cronin, Там же, 97, 263 (1974).
106. K. Tesařík, N. Novotny, in Gas Chromatographie 1968, ed. H. G. Struppe, Acad. Verlag, Berlin, 1968, S. 575.
107. R. L. Martin, Anal. Chem., 33, 347 (1961).
108. D. E. Martire, R. L. Pecsok, J. H. Purnell, Trans. Faraday Soc., 61, 2496 (1965).
109. D. E. Martire, R. L. Pecsok, J. H. Purnell, Nature, 203, 1279 (1964).
110. P. Urone, J. F. Parcher in Advances in Chromatography, ed. J. C. Giddings, A. Keller, Marcel Dekker, N. Y., 1968, p. 298.
111. J. F. Huber, R. G. Gerritsse, J. Chromatogr., 80, 25 (1973).
112. D. E. Martire, Anal. Chem., 38, 244 (1966).
113. D. F. Cadogan, J. R. Conder, D. C. Locke, J. H. Purnell, J. Phys. Chem., 73, 708 (1969).
114. J. C. Loewenguth, D. A. Tourres, Z. anal. Chem., 236, 170 (1968).
115. R. L. Pecsok, B. H. Gump, J. Phys. Chem., 71, 2202 (1967).
116. Z. Suprynowicz, A. Waksmundzki, W. Rudzinski, J. Chromatogr., 67, 2, (1972).
117. M. Heintz, A. Druilhe, J. Gregoir, D. Lefort, Meth. Phys. Anal., 5, 370 (1969).
118. J. Bonastre, P. Grenier, P. Cazenave, Bull. soc. chim. France, 1968, 1270.
119. Л. В. Семенченко, Л. Т. Ланцова, Ж. анал. химии, 29, 1663 (1974).
120. D. E. Martire, L. Z. Pollara in Advances in Chromatography, ed. J. C. Giddings, R. A. Keller, Marcel Dekker, N. Y., 1966, p. 335.
121. R. Fontaine, C. Pommier, C. Eon, G. Guichon, J. Chromatogr., 104, 1 (1975).
122. V. G. Berezhkin, Там же, 98, 477 (1974).
123. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Гостоптехиздат, М., 1962.
124. H. L. Liao, D. E. Martire, Anal. Chem., 44, 498 (1972).
125. Л. С. Лысюк, Г. В. Филоненко, А. Н. Король, Теор. эксп. химия, 12, 796 (1976).
126. L. S. Lysyuk, A. N. Korol, Chromatographia, 10, 712 (1977).
127. R. A. Keller, R. Bate, B. Costa, P. Forman, J. Chromatogr., 8, 157 (1962).
128. М. О. Бурова, М. Х. Лунский, А. А. Жуховицкий, Зав. лаб., 39, 1194 (1973).
129. G. P. Hildebrand, C. N. Reiley, Anal. Chem., 36, 47 (1964).
130. М. Х. Лунский, А. Ф. Шляхов, Зав. лаб., 42, 1174 (1976).
131. A. Wicarova, J. Novak, J. Janak, J. Chromatogr., 51, 3 (1970).
132. M. B. Evans, J. F. Smith, Там же, 28, 277 (1967).
133. A. Grobler, J. Chromatogr. Sci., 10, 128 (1972).
134. M. B. Evans, J. F. Smith, J. Chromatogr., 36, 489 (1968).
135. M. B. Evans, J. F. Smith, Там же, 6, 293 (1961).
136. G. A. Huber, E. sz. Kovats, Anal. Chem., 45, 1155 (1973).
137. D. F. Fritz, E. sz. Kovats, Там же, 45, 1175 (1973).
138. D. E. Martire, Там же, 46, 626 (1974).
139. X. Guardino, J. Albages, G. Firpo, R. Rodriguez-Vinals, M. Gassiot, J. Chromatogr., 118, 13 (1976).
140. L. Sojak, A. Rijks, Там же, 119, 505 (1976).
141. A. A. Zhukhovitzki, M. L. Sazonov, M. Kh. Lunski, V. Yusfin, Там же, 58, 87 (1971).
142. А. А. Жуховицкий, М. Л. Сазонов, М. Х. Лунский, А. Ф. Вяткин, Ж. анал. химии, 27, 748 (1972).

143. E. sz. Kovats, E. Kugler, P. Toth, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 2519 (1959).
144. E. C. Pease, S. Thornburn, *J. Chromatogr.*, **30**, 344 (1967).
145. F. Dondi, A. Betti, C. Bigni, Там же, **60**, 1 (1971).
146. C. A. Резников, Р. И. Сидоров, *Ж. физ. химии*, **51**, 1796 (1977).
147. P. E. Barker, D. L. Lloyd, *J. Inst. Petrol.*, **49**, 471, 73 (1963).
148. C. A. Gramers, J. Luyten, J. A. Rijks, *Chromatographia*, **3**, 441 (1970).
149. B. Versino, Там же, **3**, 231 (1970).
150. H. J. Gold, *Anal. Chem.*, **34**, 174 (1962).
151. H. L. Hansen, K. Andersen, *J. Chromatogr.*, **34**, 246 (1968).
152. H. Groenendijk, W. C. van Kamenade, *Chromatographia*, **1**, 472 (1968).
153. M. Haferkamp, in *Chromatographic in der Gasphase*, ed. R. Kaiser, Teil II, Bibliographisches Institute, A. G. Manheim, 1966, p. 93.
154. R. Kaiser, *Chromatographie*, **3**, 127 (1970).
155. R. Kaiser, Там же, **3**, 383 (1970).
156. J. Uhdeova, *J. Chromatogr.*, **51**, 23 (1970).
157. W. Ebing, *Chromatographia*, **2**, 442 (1969).
158. M. Goedert, G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **45**, 1188 (1973).
159. M. Goedert, G. Guiochon, Там же, **42**, 962 (1970).
160. D. A. Graeven, E. S. Everett, M. Rubel, *J. Chromatogr.*, **9**, 541 (1971).
161. J. P. Hettlinger, J. P. Hublard, J. M. Gill, L. A. Miller, *J. Chromatogr., Sci.*, **9**, 710 (1971).
162. B. A. Landawne, R. W. Morosani, R. A. Herrman, R. M. King, H. G. Schmus, *Anal. Chem.*, **44**, 1961 (1972).
163. R. S. Swingle, L. B. Rogers, Там же, **43**, 810 (1971).
164. J. A. Jonsson, *J. Chromatogr.*, **139**, 156 (1977).
165. M. F. Burke, R. G. Thurman, *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 39 (1970).
166. R. G. Thurmann, K. A. Mueller, M. F. Burke, Там же, **9**, 77 (1971).
167. A. Sabatier, M. Goedert, G. Guichon, *Chromatographia*, **7**, 560 (1974).
168. J. E. Oberholtzer, L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, **41**, 1234 (1969).
169. J. A. Jonsson, R. Jonsson, *J. Chromatogr.*, **111**, 265 (1975).
170. J. A. Jonsson, R. Jonsson, K. Malm, Там же, **115**, 57 (1975).
171. E. Grushka, H. N. Myers, P. D. Schletter, J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **41**, 889 (1969).
172. A. T. James, A. J. P. Martin, *Analyst (London)*, **77**, 915 (1952).
173. M. B. Evans, *J. Chromatogr.*, **12**, 2 (1963).
174. M. B. Evans, J. F. Smith, Там же, **9**, 147 (1962).
175. O. Grubner, in *Advances in Chromatography*, ed. J. C. Giddins, R. A. Keller, v. 6, Marcel Dekker, N. Y., 1968, p. 173.
176. R. A. Gulp, C. H. Lochmuller, A. K. Moreland, R. S. Swingle, L. B. Rogers, *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 6 (1971).
177. L. J. Lorenz, R. A. Gulp, L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, **42**, 979 (1970).
178. D. Macnauhan, L. B. Rogers, Там же, **43**, 822 (1971).
179. A. K. Moreland, L. B. Rogers, *Separ. Sci.*, **6**, 1 (1971).
180. J. E. Oberholtzer, L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, **41**, 1590 (1969).
181. M. J. Hartigam, L. S. Ettre, *J. Chromatogr.*, **119**, 187 (1976).
182. G. Schomburg, H. Husmann, F. Weeke, Там же, **99**, 63 (1974).
183. G. Guiochon, *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 512 (1971).
184. В. С. Гавричев, В. Г. Березкин, Зав. лаб., **40**, 14 (1974).
185. J. Takacs, D. Kralik, *J. Chromatogr.*, **50**, 379 (1970).
186. J. Takacs, D. Kralik, F. Poy, *Magyar kem. Ipolyoirat*, **78**, 43 (1972).
187. G. Schomburg, D. Hennenberg, E. Ziegler, Cleveland Conference on Analytical Chemistry and Spectroscopy, March, 1970.
188. J. E. Oberholtzer, L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, **41**, 1325 (1969).
189. A. W. C. van Kamenade, K. Groenendijk, *Chromatographia*, **2**, 148 (1969).
190. M. H. J. van Rijswick, Там же, **7**, 491 (1974).
191. J. J. M. Wijtvolet, Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1972.
192. P. A. T. Swoboda, in *Gas Chromatography 1966*, ed. A. B. Littlewood, Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 395.
193. D. A. Leathard, B. C. Shurlock, *Identification Techniques in Gas Chromatography*, Wiley, N. Y., 1970, p. 8.
194. J. Novák, J. Ruzickova, S. Wicar, J. Janak, *Anal. Chem.*, **45**, 1365 (1973).
195. R. G. Ackman, *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 535 (1972).
196. R. G. Ackman, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **40**, 558 (1963).
197. G. Castello, G. D. Amato, E. Bragint, *J. Chromatogr.*, **41**, 313 (1969).
198. F. H. Dymond, V. D. Kilburn, in *Gas Chromatography 1966*, in ed. A. B. Littlewood, Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 753.
199. R. Louis, Erdöl u. Kohle-Erdgas, Petrol. ver. Brennstoff-Chemie, **25**, 582 (1972).
200. T. K. Miwa, K. L. Mikolajczak, F. R. Earle, J. A. Wolf, *Anal. Chem.*, **32**, 1739 (1960).
201. W. J. A. Vandenhuevel, E. C. Horning, *Biochim. Biophys. Acta*, **64**, 416 (1962).

202. F. Woodford, C. M. van Gent, *J. Lipid Res.*, 1, 188 (1960).
203. M. Wurst, J. Churaček, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 36, 3497 (1971).
204. A. H. Король, Теор. эксп. химия, 4, 234 (1968).
205. L. Rohrschneider, *Chromatographia*, 2, 437 (1969).
206. M. C. Вигдергауз, В. И. Семкин, Ж. физ. химии, 45, 948 (1972).
207. A. W. Ladon, *Chromatographia*, 4, 171 (1971).
208. L. Soják, L. Barnoky, Ropa a Uhlie, 16, 654 (1974).
209. C. A. Cramers, J. A. Rijks, V. Pacakova, J. R. de Andrade, *J. Chromatogr.*, 51, 13 (1970).
210. G. Schomburg, F. Weeke, B. Weimann, E. Ziegler, in *Gas Chromatography 1970* (Dublin), Inst. Petrol., London, 1970, Prepr. Paper № 15.
211. Data Subcommittee Gas Chromatography Discussion Group, *J. Gas Chromatogr.*, 4, 1 (1960).
212. R. A. Hively, R. E. Hinton, *J. Gas Chromatogr.*, 6, 203 (1968).
213. A. Matukuma, *Nippon Kagaku Zasshi*, 84, 770, 774 (1963).
214. A. Matukuma, in *Gas Chromatography 1968*, ed. C. L. A. Harbourn, R. L. Stock, Inst. Petrol., London, 1969, p. 55.
215. M. S. Vigdergauz, in *Gas-Chromatographie 1968*, ed. H. G. Struppe, Akad. Verlag, Berlin, 1968, S. 625.
216. N. C. Saha, G. D. Mitra, *Technology (India)*, 8, 3 (1971).
217. N. C. Saha, G. D. Mitra, Там же, 8, 65 (1971).
218. M. S. Vigdergauz, A. A. Martinov, *Chromatographia*, 4, 463 (1971).
219. C. L. A. Harbourn, *J. Chromatogr. Sci.*, 7, 583 (1969).
220. М. С. Вигдергауз, В. В. Помазанов, в сб. Успехи хроматографии, Казань, 1969, стр. 61.
221. F. Riedo, D. Fritz, G. Tarjan, E. sz. Kovats, *J. Chromatogr.*, 126, 63 (1976).
222. S. M. Csicsery, H. Pines, Там же, 9, 34 (1962).
223. J. Franc, M. Frantisek, V. Pines, Abhandl. Dtsch. Akadem. Wiss., Berlin, Kl. Chem. Geol. u. Biol., 1966, 543.
224. J. Franc, S. Michajkova, *J. Chromatogr.*, 12, 22 (1963).
225. R. A. Hively, *J. Chem. Eng. Data*, 5, 237 (1960).
226. M. H. Clouwen, R. Heide, in *Gas Chromatography*, ed. N. Brenner, J. E. Callen, M. D. Weiss, Acad. Press., N. Y., 1962, p. 485.
227. G. J. Pierotti, C. H. Deal, E. L. Stross, P. E. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2989 (1956).
228. T. Toth, *Magyar kem. folyoirat*, 77, 492 (1971).
229. A. N. Korol, *Chromatographia*, 3, 372 (1970).
230. А. М. Король, Газохроматографічний якісний аналіз, «Наукова думка», Київ, 1971.
231. В. Г. Аракелян, Л. С. Сарычева, В. П. Ефдаков, Ж. анал. химии, 23, 109 (1968).
232. V. G. Arakelyan, K. I. Sakodyniski, *Chromatogr. Rev.*, 15, 93 (1971).
233. C. A. Cramers, Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1967.
234. J. K. Holem, *J. Chromatogr.*, 50, 114 (1970).
235. A. T. James, Там же, 2, 552 (1959).
236. L. S. Ettre, K. Billeb, Там же, 30, 1 (1967).
237. G. D. Mitra, N. C. Saha, *Technology (India)*, 7, 312 (1970).
238. E. B. Molnar, R. Moritz, J. Takacs, *J. Chromatogr.*, 66, 205 (1972).
239. J. H. Purnell, in *Vapours Phase Chromatography*, ed. D. H. Desty, C. A. Harbourn, Butterworths, London, 1957, p. 52.
240. N. C. Saha, G. D. Mitra, *Technology (India)*, 5, 212 (1968); 7, 84 (1970).
241. D. A. Tourres, *J. Chromatogr.*, 30, 357 (1967).
242. М. С. Вигдергауз, в сб. Теория и применение неподвижной фазы в ГЖХ, «Знание», Киев, 1971, стр. 7.
243. H. Widmer, *J. Gas Chromatogr.*, 5, 506 (1967).

Институт физической химии
АН УССР, Киев