

УДК 541.543

## ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕДСКАЗАНИЯ ВЕЛИЧИН УДЕРЖИВАНИЯ В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Король А. Н.*

В обзоре критически рассмотрены различные методы расчета величин удерживания, используемые в газожидкостной хроматографии. Эти методы разделены на 4 группы в соответствии с их основными предпосылками. Основное внимание в обзоре уделяется физико-химическим основам рассматриваемых методов, их универсальности и ошибкам расчетных величин. Библиография — 325.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1225
II. Использование принципов аддитивности инкрементов мольной свободной энергии растворения . . . . .	1226
III. Корреляции величин удерживания с физико-химическими свойствами сорбатов . . . . .	1230
IV. Возможности использования теорий растворов для расчета величин удерживания . . . . .	1240
V. Полуэмпирические расчеты мольных теплот и энтропий растворения . . . . .	1246

### I. ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая газожидкостная хроматография (ГЖХ), как и любой другой метод анализа, связана с качественным и количественным анализами. Физические методы детектирования и достаточно простые расчеты выходных данных позволили за короткое время в основном решить проблемы количественного анализа. Однако вопросы качественного анализа до сих пор не решены полностью. Такое положение объясняется не столько недостатками газохроматографического метода, сколько неудовлетворительным уровнем развития теории растворов, которая в основном занимается концентрационными зависимостями растворимости [1, 2] сферических молекул. Экспериментальные данные по свойствам бесконечно разбавленных растворов неэлектролитов, один из компонентов которых обладает большой летучестью, а второй нелетуч, появились только после создания метода ГЖХ и до сих пор еще не обобщены в теории растворов.

Практика качественного анализа в ГЖХ требует создания достаточно простых и универсальных методов априорного расчета величин удерживания разделяемых веществ (сорбатов); такой расчет необходим, несмотря на наличие достаточно большого арсенала вспомогательных методов идентификации в ГЖХ [3]. Это связано с тем, что каждый метод идентификации дает ответ с некоторой степенью неопределенности, которая уменьшается при привлечении данных, полученных другим, независимым методом.

Хотя опубликовано более 400 работ, где излагаются различные методы априорного расчета величин удерживания в ГЖХ, до сих пор нет обобщения их результатов. Цель данного обзора — рассмотрение априорных и корреляционных методов расчета величин удерживания в ГЖХ с обсуждением их физико-химических основ.

Физико-химическая картина формирования удерживания в ГЖХ достаточно сложна [4], ее определяет не только растворимость (равновесие жидкость — газ), но и ряд адсорбционных процессов на межфазных поверхностях раздела. С целью более однозначной трактовки величин удерживания ниже рассмотрены в основном системы, где адсорбцион-

ные процессы играют пренебрежимо малую роль (неполярные или малополярные системы). Вопросы комплексообразования водородной связи выходят за рамки данного обзора; ограниченный объем обзора не позволяет также рассмотреть влияние изменения природы неподвижной фазы на величины удерживания. Излагаемый материал группируется по методологическим принципам подхода к расчету величин удерживания.

## II. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИНЦИПОВ АДДИТИВНОСТИ ИНКРЕМЕНТОВ МОЛЬНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ РАСТВОРЕНИЯ

Мольная свободная энергия фазового перехода газ — жидкость  $\Delta G_s$  (в хроматографической литературе ее обычно называют мольной свободной энергией растворения) связана с коэффициентом распределения газ — жидкость ( $K$ ) соотношением

$$\Delta G_s = -RT \ln K - RT \ln V_N \quad (1)$$

где  $V_N$  — чистый объем удерживания. Было бы весьма заманчиво использовать для расчета величин удерживания идею аддитивности мольной свободной энергии растворения по группам атомов, входящим в состав молекулы сорбата [5, 6], хотя эта идея основана только на феноменологических наблюдениях [7]. Проверка пригодности такого принципа аддитивности для газохроматографических систем детально описана в работах [7—13].

Для монофункциональных алифатических соединений можно записать уравнение, куда входят количества метиленовых ( $n_{\text{CH}_2}$ ) и метильных ( $n_{\text{CH}_3}$ ) групп в молекуле сорбата и  $F$  — энергия взаимодействия атомной группы с неподвижной фазой (индексами  $x$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  обозначены параметры изучаемой функциональной группы, а также метиленовой и метильной групп соответственно):

$$\ln V_N = F_{\text{CH}_3} n_{\text{CH}_3} + F_{\text{CH}_2} n_{\text{CH}_2} + F_x \quad (2)$$

Общее количество атомов углерода в молекуле сорбата  $n = n_{\text{CH}_3} + n_{\text{CH}_2}$ . При  $n > 5$  последнее уравнение можно аппроксимировать линейной зависимостью типа [14—16]:

$$\ln V_N = F_{\text{CH}_2} n_{\text{CH}_2} + F_x \quad (3)$$

Уравнение (3) наиболее широко применяется для практики качественного анализа в ГЖХ, хотя лишь в небольшом количестве публикаций оценивается ошибка построения корреляций в таких координатах [17—19]. При прецизионных измерениях величин удерживания оказалось, что даже для гомологических рядов  $n$ -парафинов в неполярных и малополярных неподвижных фазах уравнение (3) не соблюдается, причем особенно большие отклонения наблюдаются в случае неподвижных фаз, молекулы которых содержат циклические группировки атомов [20—24]. Однако несмотря на надежные данные, приводимые в цитированных выше работах, время от времени появляются сообщения о якобы хорошо соблюдающей линейной зависимости между  $\ln V_N$  и  $n$  (см., например, работу [25], где даже не указываются ошибки расчетных данных, а методика вычисления мертвого объема удерживания не вызывает доверия).

Как показывают многочисленные публикации [26—29], угол наклона зависимостей  $\ln V_N$  от  $n$  неодинаков для разных гомологических рядов. При наличии полярных функциональных групп как в молекуле сорбата, так и в молекуле неподвижной фазы зависимость  $\ln V_N$  от  $n$  становится нелинейной [26, 30]. Даже при использовании неполярных и малополярных сорбатов и неподвижных фаз ошибки расчетов по уравнению (3) для гомологических рядов сорбатов составляют величину не менее 3% [31], а линейность зависимости  $\ln V_N$  от  $n$  соблюдается лишь для сравнительно небольшого числа членов гомологических рядов. Так например, линейная зависимость  $I$  от  $n$  ( $I$  — индекс удерживания Ковача, пропорциональный  $\ln V_N$ ) соблюдается лишь для двух-трех соседних гомологов ряда фенолов (на колонке с полифениловым эфиром), а для ряда фено-

лов даже не удается заметить линейных участков [32]. Искоторые авторы [33] предлагаю для исправления нелинейности соотношения между  $I$  и  $n$  вводить эмпирический поправочный коэффициент, что превращает уравнение (3) в полипараметрическое. Коэффициент корреляции при использовании метилсиликонового эластомера OV-1 для различных гомологических рядов колеблется в пределах от 0,97 до 0,98, что неприемлемо для хроматографических измерений.

Количество атомов углерода в молекуле сорбата — далеко не единственный параметр, который можно использовать для построения линейных зависимостей свободной энергии растворения от химического состава молекулы; описаны попытки построить корреляции между  $\ln V_n$  или  $I$  и количеством атомов кремния [34], серы [35], азота и кислорода [36], фенильных групп [37], двойных связей [38, 39], однородных *цгт-транс*-конфигураций [17, 40] в молекулах сорбатов. Аналогичное значение имеют такие параметры как эквивалентная длина цепи  $Me$  [41, 42] стероидное число  $R_{Mg}$  в случае стероидов [43, 44], эквивалентная длина углеродной цепи в случае эфиров насыщенных жирных кислот [45—48].

Уравнение (3) применяется не только для интерполяции или экстраполяции данных удерживания по выбранному гомологическому ряду; оно позволяет также оценить вклад функциональных групп в свободную мольную энергию взаимодействия сорбата с неподвижной фазой. Так, инкременты  $\ln V_n$  для большого числа функциональных групп ( $H$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $OCH_3$ ,  $CN$ ,  $NO_2$ ) в анилинах, фенолах, пиридинах, ароматических углеводородах, циклогексанах и гексанах при использовании карбокакса 20М и апиезона L как неподвижных фаз определены при помощи уравнения типа (3) [49].

В общем, под функциональной группой мы можем подразумевать не только группу, содержащую гетероатомы, но и любую структурную группу, отличающуюся как наличием кратных или ароматических связей, так и нелинейным расположением атомов углерода в пространстве. В частности, для углеводородов наличие подобных структурных групп в составе молекулы служит причиной изменения удерживания сорбата. Для того чтобы учесть влияние отдельных структурных групп, а также групп из атомов углерода, связанных кратными связями, на свободную мольную энергию растворения, предложено [50] вычислять гомоморфный фактор  $H$ :

$$H = I_x - I_h \quad (4)$$

где индекс  $h$  относится к гомоморфному парафину, т. е. к насыщенному углеводороду, имеющему такой же углеродный скелет, что и изучаемое соединение.

Основные сведения, полученные при использовании уравнения (4), характеризуют влияние кратных связей на величины удерживания. Значения  $H$  определены в ряде работ [50—59] для неполярных и малополярных неподвижных фаз. Подобные же измерения могут быть выполнены и для полярных сорбатов, как, например, для алкилхлорсиланов [60] на малополярных силиконовых неподвижных фазах (ПМС-100, Е-301, SE-30 и DC-550); однако для подобных систем приходится учитывать длину алкильного радикала члена гомологического ряда (соотношение между  $I$  и  $n$  — нелинейно). Поскольку рассуждения при определении гомоморфного фактора  $H$  принципиально не отличаются от используемых при определении  $F_x$ , то и ошибки при расчетах  $H$  по уравнению (4) того же порядка. Например, для ароматических углеводородов, алкилсульфидов, кетонов относительная средняя квадратичная ошибка  $s^o$  находится в пределах от 2 до 5% [61]. Вклад в  $I$  изоалифатических и насыщенных групп атомов и атомов серы в метамерных тиотридеканах был определен в работе [62].

Так как в многочисленных работах показана принципиальная нелинейность зависимости  $\ln V_n$  от  $n$ , то был найден ряд подходов, использующих определенные математические модификации уравнения (3) для согласования расчетных и экспериментальных данных с помощью пара-

метров, найденных эмпирическим путем. Например, в серии работ Головин с сотр. [62—69] получено следующее соотношение:

$$I = k_1 + k_2 n + k_3 n^2 \quad (5)$$

где  $k$  — постоянные. Это уравнение использовано для обработки данных по удерживанию  $n$ -сульфидов [63],  $n$ -алкилизоалкилсульфидов [64], винил-, аллил- и пропилалкилсульфидов [65], производных тиофена, фурана и бензола [66], диизоалифатических сульфидов [67], гетероциклических соединений [68], ди-, три- и тетрасульфидов со связью S—S [69] на четырех неподвижных фазах (апиезон M, силикон OV-17, тритон X-305, ПЭГ-1000).

Рассуждения принципиально не изменяются, если вместо инкрементов свободной мольной энергии растворения атомных групп сорбата использовать инкременты связей [70, 71]. Допущение об аддитивности значений  $\Delta G_s$  различных связей приводит к таким же ошибкам расчета, что и предположение об аддитивности  $\Delta G_s$  по атомным группам [72—75]. Попытка учесть влияние соседних связей на величину удерживания для выбранной связи сделана в работе [76], где применены так называемые индексы связанныности  $\chi$ . Однако для получения линейных соотношений пришлось привлечь ряд эмпирических параметров (например,  $A$  — расстояние между соседними связями или метильными группами):

$$I = 200(\chi - 1,4142) + 100 + A^2 \quad (6)$$

Это уравнение использовано для расчета удерживания изоалканов [76]. Влияние соседних связей и заместителей на инкременты  $I$  для отдельных функциональных групп определено в работе [77], где моно- и диалкилзамещенные бензолы разделялись на сквалане, юконе LB-550X, юконе HB-280X при 100°С; средняя квадратичная ошибка расчета  $s$  составила величину 6 ед. индекса удерживания.

Принцип аддитивности, положенный в основу уравнения (3), пригоден прежде всего для монофункциональных гомологических рядов. Если рассматривать полифункциональные сорбаты, то аддитивность вкладов функциональных групп в свободную мольную энергию растворения выполняется лишь для веществ, где функциональные группы разделены между собой углеродной линейной цепочкой, состоящей не менее, чем из трех атомов углерода. В других случаях необходимо учитывать взаимное влияние функциональных групп, что выражается так называемыми инкрементами второго порядка [54, 55, 59]. Величина таких поправок настолько велика, что ими нельзя пренебречь: например, для парафинов, молекулы которых имеют три и четыре боковых метильных группы, они составляют 30 и 40 ед. индекса Ковача<sup>1</sup> соответственно [76]. Особенно большие величины поправок второго порядка наблюдаются для очень полярных сорбатов: так, для спиртов они колеблются в пределах от 170 до 270 ед. Однако при использовании малополярных, неподвижных фаз типа метилполисилоксанов или фенилметилполисилоксанов типа ПФМС даже введение таких поправок не позволяет снизить ошибки расчета для полифункциональных сорбатов ниже 4%, а для более полярной неподвижной фазы (СКТФТ-50Х) ошибка возрастает до 10%.

На неаддитивность значений  $I$  в гомологическом ряду указывают данные многочисленных публикаций. Так, в гомологическом ряду изопарафинов в ряде неподвижных фаз (тетракозан, сквалан, дотриаконтан, 4,4'-диизопропилдibenзилбензол и его аналоги) значение  $I$  изменяется от 56 до 64 ед. [77] при теоретически обязательной величине 100 ед. По данным той же работы [77], для алкилбензолов инкремент индекса удерживания колебается от 102 до 95 для изученных гомологических рядов. Такие же колебания отмечены для  $n$ -алкинов на малополярных неподвижных фазах, а при использовании высокополярных неподвижных фаз соответствующие инкременты находятся в пределах от 84 до 94 ед. [78, 79]. Для эфиров двухосновных кислот инкремент индекса удержи-

<sup>1</sup> В дальнейшем для краткости вместо «ед. индекса Ковача» мы будем писать «ед.».

вания по гомологическому ряду равен 90—95 ед. [80], для алкилбифенилов — 50—125 ед. [81], для алкилбензолов на трех неподвижных фазах различной полярности — 75—105 ед. [82] и 60—100 ед. [83], для олефинов — от 94 до 100 ед. [84].

Подобные явления указывают на необходимость отыскания более сложных математических зависимостей для расчета экспериментально полученных величин удерживания. Так, в работе [79] уравнение вида

$$I = k_1 + k_2 n + k_3 n^2 \quad (7)$$

использовано для расчета индексов удерживания *n*-алкинов на высокополярной неподвижной фазе — 1,2,3-триис(2-цианэтокси)пропане. Однако в работе [79] не учитывалась адсорбция на границе раздела газ — жидкость.

Приведенные данные указывают на невысокую точность расчетов величин удерживания в гомологических рядах при использовании только одного переменного параметра — количества атомов углерода в молекуле. Достаточно большие ошибки наблюдаются также и при введении поправок второго порядка, учитывающих ближайшее окружение функциональных групп. Эти неудачи вполне объяснимы при анализе физико-химической основы используемых отношений. Величина мольной свободной энергии слагается из двух частей: мольной теплоты растворения  $\Delta H_s$  и мольной энтропии растворения  $\Delta S_s$ . Если  $\Delta H_s$  в первом приближении может трактоваться как аддитивная по атомным группам молекулы сорбата величина, то значение  $\Delta S_s$  определяется не столько набором атомных групп, сколько их взаимным расположением. Чем больше вклад энтропийного фактора в свободную мольную энергию растворения, тем менее приемлем принцип аддитивности для описания поведения свободной мольной энергии растворения, т. е. для расчета  $\ln V_n$  и  $I$ .

Несмотря на отсутствие физико-химического обоснования, принцип аддитивности настолько прост и привлекателен, что попытки его использования для расчета удерживания продолжаются — в основном по пути увеличения количества эмпирических и полуэмпирических параметров, входящих в суммарное уравнение. Так, в работе [85] для описания удерживания производных лифенилоксида на малополярных неподвижных фазах использовано полипараметрическое уравнение. Трехпараметрическое уравнение использовали авторы работы [86] для описания удерживания ароматических простых эфиров и их фторпроизводных (с учетом взаимного расположения заместителей).

Один из наиболее плодотворных подходов при эмпирическом расчете удерживания в ГЖХ — это использование принципов топологического анализа [87, 88]. В соответствии с этой методикой необходимо учитывать ближайшее окружение данной функциональной группы — первую, вторую, третью и т. д. сферы. Надежность и точность расчета возрастают по мере увеличения числа принимаемых во внимание сфер окружения, однако вместе с тем резко повышается количество предварительно определяемых эмпирических параметров для расчета, что в свою очередь требует накопления большого экспериментального материала по удерживанию соединений-тестов. Так, при расчете удерживания алканов с учетом влияния первой сферы окружения используют 14 параметров, а при расчете с учетом влияния второй сферы число таких параметров возрастает до 2000 [7]. Вместе с тем показано [7], что даже при использовании 90 эмпирических параметров для олефинов  $C_4$ — $C_8$  среднее квадратичное отклонение рассчитанных данных от эксперимента составляет 11% [7]. Принципы топологического расчета индексов удерживания изоалканов обсуждены в работе [89]; этот же метод использован [10] для вычисления величин удерживания 84 линейных алканов (по тетрадецен) на сквалане с применением 25 эмпирических параметров. Среднее квадратичное отклонение расчетных результатов от экспериментальных составляет 3—4 ед.

Как правило, при топологическом анализе экспериментальных данных и составлении расчетных уравнений ввиду большого объема вычис-

лений широко используют ЭВМ. Например, в ряде работ [87, 91—93] применялась программа DARC; при расчете по такой программе с 18 эмпирически определенными топологическими константами среднее квадратичное отклонение от экспериментальных данных для изоалканов  $C_6$ — $C_8$  составляет 3,1 ед. [94] (следует учитывать, что для вычисления 17 топологических параметров необходимо использовать экспериментальные данные для 50 углеводородов). При увеличении числа эмпирических топологических параметров до 23 среднее квадратичное отклонение снижается вдвое. Однако ошибки такой величины характерны лишь для интерполяционных расчетов; при экстраполяции данных ошибки, как правило, возрастают в несколько раз. Применение других программ для ЭВМ приводит к ошибкам того же порядка [95—98].

Несмотря на значительное количество экспериментально определяемых параметров для расчетов по топологической схеме конечный результат во многом зависит от интуиции исследователя, который должен правильно выбрать вещества-тесты [76]. Для увеличения точности расчетов и снижения обязательного числа эмпирических параметров в некоторых работах ограничиваются только изотопологическими рядами соединений, что снижает ошибку расчета почти вдвое [94]. Другая (сходного типа) характеристика сорбатов — связанность — также применяется для вычисления величин удерживания [99]. Индексы связанности использованы для вычисления удерживания полициклических ароматических углеводородов [100], спиртов, кетонов и эфиров и в полярных неподвижных фазах [101], углеводородов, эфиров, карбонильных соединений и спиртов [102] в малонаполярных неподвижных фазах. В работе [102] показано, что, если использование индексов связанности для углеводородов приводит к ошибке расчета менее 1 ед., то для кислородсодержащих соединений эта ошибка значительно возрастает (от 5 до 190 ед.). Ошибки могут быть уменьшены лишь при использовании многопараметрических уравнений.

Изложенный выше материал позволяет сделать следующие выводы. Принцип аддитивности свободной мольной энергии растворения (для определения  $I$ ,  $\ln V_n$ ,  $\ln K$ ) не соблюдается даже для членов одного гомологического ряда и может служить лишь для предварительной оценки порядка выходов исследуемых компонентов. Вклад каждой функциональной группы в мольную свободную энергию растворения в значительной степени зависит от влияния соседних групп атомов, что заставляет для полной количественной оценки энергии взаимодействия привлекать методы топологического анализа. Метод топологического анализа, равно как и многопараметрические уравнения с эмпирически определенными константами, может обеспечить сравнительно небольшую ошибку расчета ( $\sim 5$ —10 ед.); однако подобные методы требуют большого объема предварительных экспериментальных данных. Чем большее число эмпирических констант использовано при расчете, тем более он точен. Ценность получаемых при таком подходе данных снижается и тем, что они по своей природе являются интерполяционными, а при экстраполяции зависимостей для высших гомологов ошибки заметно возрастают. Следовательно, методы с использованием принципа аддитивности можно рассматривать лишь как первое приближение при расчете данных удерживания, а также как удобный способ сокращенной записи экспериментальной информации для гомологических и изотопологических рядов сорбатов.

### III. КОРРЕЛЯЦИИ ВЕЛИЧИН УДЕРЖИВАНИЯ С ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ СОРБАТОВ

Чисто эмпирические методы на основе принципа аддитивности для расчета характеристик удерживания для получения достаточно точных результатов требуют большой предварительной экспериментальной работы. Представляется целесообразным попытаться сократить набор предварительно определяемых параметров путем ввода в уравнения каких-либо параметров, связанных с физико-химическими характеристика-

ми разделяемых веществ. Параметры удерживания связаны со свойствами сорбатов и неподвижной фазы, и простейшие корреляции их со свойствами сорбатов заслуживают определенного внимания.

Широко используется для корреляций наиболее распространенная характеристика сорбатов — их температура кипения  $T_b$ , поскольку она является одной из самых доступных. В ряде работ постулировано следующее соотношение [103—109]:

$$\ln V_N = k_1 + k_2 T_b \quad (8)$$

Действительно, относительный объем удерживания  $r$  может быть выражен через  $V_N$  и коэффициент активности  $\gamma$ :

$$r = V_{N_1}/V_{N_2} = \gamma_1 p_2^0/\gamma_2 p_1^0 \quad (9)$$

Здесь  $p^0$  — давление пара чистого сорбата. Тогда:

$$\ln r = \ln (\gamma_1/\gamma_2) + \ln (p_2^0/p_1^0) \quad (10)$$

Согласно правилу Труттона (не совсем корректное приближение), мольная энтропия испарения  $\Delta S_v$  при температуре кипения данного вещества является постоянной величиной и тогда:

$$RT \ln p^0 = k_3 - \Delta H_v \quad (11)$$

где  $\Delta H_v$  — мольная теплота испарения. С рядом существенных оговорок можно заменить мольную теплоту испарения температурой кипения, что позволяет переписать уравнение (11) в форме:

$$\ln p^0 = k_4 + k_5 T_b \quad (12)$$

И, наконец, если предположить, что  $\gamma_1/\gamma_2$  постоянно, получим уравнение типа (8), линейно связывающее температуру кипения сорбата и его удерживание.

Все сделанные допущения практически сводят область применимости линейного соотношения между логарифмом объема удерживания и температурой кипения сорбата только к членам одного гомологического ряда, да и то с большими натяжками. Об этом свидетельствуют данные, полученные для парафинов и олефинов на неполярных неподвижных фазах, т. е. для наиболее идеальных растворов; для такой корреляции  $s''=2\%$  [104]. Для простых монофункциональных соединений при использовании в качестве неподвижных фаз апиезона L и карбовакса-20М средняя квадратичная ошибка расчета по линейной зависимости между  $I$  и  $T_b$  составляет 5 град, причем для низших членов гомологического ряда эта ошибка возрастает [110]. С большей точностью это соотношение выполняется для изомерных углеводородов, что позволяет даже исправлять некоторые величины температур кипения сорбатов [111].

Использование корреляции между температурой кипения сорбатов и их удерживанием может быть рекомендовано лишь для неполярных неподвижных фаз. При возрастании полярности неподвижной фазы указанные корреляции становятся нелинейными [109, 112, 113]. Для исправления этого недостатка предлагаются различные поправочные коэффициенты; как, например, в работе [113] применяется величина  $z$  (отношение количества атомов углерода, входящих в ароматическое кольцо, к общему количеству атомов углерода в молекуле). Выведенное уравнение применимо для алкилбензолов при использовании карбовакса-1500 как неподвижной фазы:

$$I = 6,5T_b + 7,66z - 305 \quad (13)$$

Среднее квадратичное отклонение рассчитанных по этому уравнению данных для алкилбензолов  $C_7-C_{13}$  составляет 6,5 ед. Особенно большие отклонения от линейной зависимости между  $I$  и  $T_b$  наблюдаются для случаев, когда проявляются стерические препятствия к взаимодействию: для ароматических углеводородов [113—116], фенолов [117], гетероциклических соединений [118]. Все это делает недостоверными утверждения о том, что для ряда классов веществ, включая и полярные соеди-

нения, величины  $s$  для подобных корреляций не превышают 1 ед. [119—124].

Как указывалось выше, подобные свойства приводят к хорошей корреляции между  $I$  и  $T_b$  для изомерных соединений. Разность индексов Ковача для таких соединений  $\Delta I$  линейно связана с  $T_b$  [125, 126]

$$\Delta I = k \Delta T_b \quad (14)$$

причем коэффициент пропорциональности  $k$  изменяется в широких пределах. Например, в работах [127, 128] он равен 5, а в [129] — 6,5.

Поскольку мольная теплота испарения несколько изменяется с температурой, то предлагается [130] учитывать температуру колонки  $T_c$  при помощи такого соотношения:

$$\ln V_g = k_1 + k_2 T_b/T_c \quad (15)$$

Здесь  $V_g$  — удельный объем удерживания. В координатах этого уравнения на силиконовом эластомере Е-301 для углеводородов получено семейство параллельных линий, что использовано для идентификации веществ по гомологическим рядам [131—133], хотя более тщательные исследования [134] указывают на некоторую криволинейность подобных зависимостей.

Доступность величин температур кипения для многих органических соединений привела к большому числу попыток использовать  $T_b$  как параметр, определяющий удерживание. Например, предложен температурный индекс удерживания [133], который связан с индексом Ковача следующим образом:

$$\begin{aligned} (\lg V_{Nx} - \lg V_{Nn}) / (\lg V_{N(n+1)} - \lg V_{Nn}) = \\ = (T_{bx} - T_{bn}) / (T_{b(n+1)} - T_{bn}) \end{aligned} \quad (16)$$

где индекс  $x$  относится к исследуемому веществу,  $n$  — к  $n$ -парафину с  $n$  атомами углерода в молекуле,  $n+1$  — к  $n$ -парафину с  $n+1$  атомами углерода в молекуле.

По аналогии в работе [135] предложена такая форма индекса:

$$I_b = 100n + 100 (\lg T_{bx} - \lg T_{bn}) / (\lg T_{b(n+1)} - \lg T_{bn}) \quad (17)$$

и в работе [136] — следующая форма:

$$I^0 = (T_{bx} - T_{bn}) / (T_{b(n+1)} - T_{bn}) + 100n \quad (18)$$

Среднее расхождение между  $I$  и  $I_b$  составляет 16 ед., и даже для таких неполярных сорбатов, как изопарафины, эта величина равна 5,1 ед. [134], что существенно снижает ценность таких индексов для практики ГЖХ; однако некоторые авторы [135] считают возможным применение температурного индекса удерживания для углеводородов.

Мольный объем сорбата  $\bar{V}$  также использовался для построения корреляций с параметрами удерживания. На неполярной неподвижной фазе установлена линейная связь между  $\bar{V}$  и  $\lg r$  [134, 135], однако при повышении полярности неподвижной фазы корреляция между этими величинами исчезает. Подобная же корреляция найдена для алкинов [136]. Величины мольных объемов органических соединений менее доступны, чем температуры кипения, что явилось одной из основных причин малой популярности таких корреляций. Кроме того, подобные корреляции справедливы лишь для ограниченного числа систем.

Показатель преломления и мольная рефракция характеризуют возможность сорбата проявлять дисперсионное взаимодействие с неподвижной фазой. В ряде работ найдены корреляции этих величин с параметрами удерживания, например, для эфиров кислот на силиконовой неподвижной фазе [137], для углеводородов на эфирах фталевой кислоты [138]. В последнем случае расхождения между экспериментальными и расчетными данными составляют в среднем 4 ед. Такого же типа корреляции найдены для диметилбифенилов и ксиолов [139], пергалогеналканов [140] и некоторых других классов органических соединений [141,

[142]. Попытки установить корреляции удерживания с парахором сорбатов описаны в работе [143].

Установлена [143] пропорциональность между  $\ln V_N$  и величиной  $(M - 170)^{1/3}$  для мышьякорганических соединений на силиконовой неподвижной фазе ( $M$  — молекулярная масса сорбата). По аналогии с индексами удерживания Ковача предложен [144] молекулярный индекс удерживания, где используются значения молекулярной массы исследуемого вещества и  $n$ -парафинов. При наличии стерических препятствий к межмолекулярному взаимодействию корреляция между удерживанием и молекулярной массой исчезает [145]. Однако молекулярная масса сорбата, равно как и его показатель преломления и мольная рефракция, может коррелировать лишь с энергией дисперсионного взаимодействия, поэтому применение указанных величин ограничивается только неполярными системами, где дисперсионное взаимодействие играет основную роль.

Учет ориентационного и индукционного взаимодействий сорбата с неподвижной фазой может быть сделан с привлечением такого параметра как дипольный момент молекулы  $\mu$  (энергия ориентационного взаимодействия пропорциональна квадрату дипольного момента частицы). Предложено [146, 147] следующее уравнение для связи объема удерживания с дипольным моментом молекулы сорбата:

$$\ln V_N = k_1 + k_2 \mu \quad (19)$$

Однако дипольный момент входит в это уравнение в первой степени, что противоречит уравнению для энергии ориентационного взаимодействия. Корреляция характеристик удерживания с дипольным моментом молекулы сорбата найдена для ксилидинов [148], хотя для кислородсодержащих соединений подобные корреляции не наблюдались [149]. Пропорциональность «полярной» части объема удерживания квадрату дипольного момента молекулы сорбата установлена для мононитропроизводных ароматических углеводородов [150]; при переходе к динитропроизводным эта пропорциональность перестает соблюдаться.

Использование дипольного момента всей молекулы кажется нам неправильным при описании межмолекулярного взаимодействия в газохроматографических растворах, так как ориентационное взаимодействие в таких растворах осуществляется между микродиполями связей [151]. Поэтому вряд ли корреляции между удерживанием и дипольным моментом молекулы сорбата носят общий характер. Эти же соображения относятся и к другому параметру для корреляции — диэлектрической постоянной молекулы сорбата [152, 153]. Попытка привлечь дисперсионное взаимодействие для характеристики удерживания, равно как и ориентационные силы, сделана в работе [154], где в уравнение вводится показатель связанности (член  $f(\chi)$ ) и дипольный момент:

$$I = f(\chi) + k_1 \mu^2 + k_2 \quad (20)$$

Среднее расхождение между рассчитанными по этому уравнению и экспериментальными величинами удерживания составляет 5—6 ед.

Предлагаемая в [155] линейная корреляция между  $\ln V_g$  и вязкостью сорбата проверена для ряда динитрилов в полярных неподвижных фазах.

Величина и форма молекулы учитывается показателем Винера, который используется в трехпараметрическом уравнении для вычисления индексов Ковача алкилбензолов [156, 157]. Такой подход представляет собой нечто среднее между чисто эмпирическим расчетом по инкрементам для атомных групп и попыткой использовать определенный физический параметр молекулы сорбата.

Кроме физических параметров молекул сорбата для установления корреляций с величинами удерживания используются также и химические характеристики, такие, как константы Гамметта, Тафта, Джонса, Пальма. Константы Гамметта — Тафта связаны с потенциалом ионизации молекул и определяются эмпирически по данным о реакционной

способности определенных функциональных групп. Константы Гаммета, в частности, характеризуют энергию водородной связи с фенолами.

В [158] выведено соотношение для пары замещенных фенолов (индексы 0 и  $x$ ), куда входят константа Гаммета  $\sigma$ , постоянная  $k_1$  и коэффициент активности для молекулы фенола ( $\gamma$ ) и для гомоморфной молекулы, не образующей водородной связи ( $\gamma^*$ ):

$$\ln(\gamma_0/\gamma_x) = \ln(\gamma_0^*/\gamma_x^*) + k_1\sigma \quad (21)$$

Из уравнения (20) следует, что для обеспечения линейности соотношения между коэффициентами активности и константой Гаммета величина  $\gamma_0^*/\gamma_x^*$  должна быть постоянной, т. е. соотношение (21) справедливо только для изотопологического ряда. Как правило, это выполняется в случае изомерных соединений, в которых энергия водородной связи вносит существенный вклад в формирование общей энергии межмолекулярного взаимодействия. При использовании полиэфирной неподвижной фазы линейная корреляция между величинами  $\ln(\gamma_0^*/\gamma_x^*)$  и  $\sigma$  для фенолов наблюдалась с коэффициентом корреляции 0,89 и с величиной  $s^0$ , равной 3% [158]. Такой коэффициент корреляции для данных по ГЖХ весьма низок, что свидетельствует о малой пригодности корреляции между характеристиками удерживания и химическими константами для априорных расчетов в ГЖХ. Подробный термодинамический анализ применения констант Гаммета — Тафта для хроматографических расчетов сделан в работах [159—161].

Применение постоянных Гаммета, Тафта и др. обосновано до некоторой степени в случаях существенного вклада специфических взаимодействий (например, водородной связи) в общую энергию межмолекулярного взаимодействия для газохроматографического раствора. Вряд ли существует физико-химическое обоснование для применения этих констант при вычислении величин удерживания ароматических углеводородов и некоторых их производных. Однако именно для таких систем предпринимаются многочисленные попытки найти линейные корреляции типа [139, 162—170]:

$$\ln r = k_1 + k_2\sigma \quad (22)$$

Более сложное уравнение, содержащее ряд констант Гаммета ( $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$ ) предложено в работе [49] для расчета величин удерживания производных ароматических углеводородов на апизоне L и карбовакс-20М:

$$\Delta \ln V_N = k_1\sigma_1 + k_2\sigma_2 + k_3\sigma_3 \quad (23)$$

Константы пропорциональности этого уравнения находятся регрессионным анализом. Относительное среднее квадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных величин составило для изученных систем 1,5%. Сравнительно высокая точность предложенного расчетного метода может быть объяснена введением в уравнение трех констант с тремя коэффициентами пропорциональности: даже без физико-химического обоснования использование эмпирического трехпараметрического уравнения может обеспечить приблизительно такую же точность расчета.

Как уже указывалось нами, применение констант типа Гаммета для построения корреляций между характеристиками удерживания и физико-химическими свойствами сорбата оправдано лишь для систем с существенным специфическим взаимодействием. Для остальных систем (а их в ГЖХ большинство) приходится вводить ряд поправочных коэффициентов, включающих фактор взаимодействия  $i$ , резонансный фактор  $\bar{R}$  и константу Тафта  $\sigma_0$  [171]:

$$\ln r = k_1(\sigma_0 + i\Delta\sigma\bar{R}) + k_2 \quad (24)$$

Примениению постоянной Тафта для вычисления индексов удерживания бифункциональных соединений (дигалогеналканы, галогенэпокси-соединения, эфиры) посвящены работы [172—175], в которых для рас-

честв использованы характеристика пространственных затруднений при межмолекулярном взаимодействии  $E_i$ , вклад структурного элемента молекулы сорбата в индекс удерживания  $I_i$  и эмпирически определенный инкремент индекса Ковача для выбранной структурной группы в алифатическом соединении  $I_i^0$ :

$$I_i = I_i^0 + k_1 \sigma + k_2 E_i \quad (25)$$

Корреляции величин удерживания алкилбензолов с константами Тафта найдены и в работе [176]. Установлены также корреляции величин удерживания для три- и тетраметилбензолов с константами Джраффе [177], для ароматических углеводородов — с их потенциалами ионизации [178, 179], для ряда сорбатов — с константами Пальма и количеством «шестых» атомов по Ньюмену [180, 181]. При исследовании алкил-пиридинов на карбоваксе-400, глицерине, анионе L, динонилфталате с коэффициентом корреляции 0,99 и  $s=0,021 \ln V_x$  выполнялось следующее уравнение [182]:

$$\lg \frac{V_0}{V_x} = \lg \frac{\gamma_0^*}{\gamma_x^*} + k_1 \sum \sigma_0 + k_2 \sum E_s \quad (26)$$

где  $E_s$  — стерическая константа Пальма. С применением молекулярной рефракции  $R_0$  выведено следующее уравнение [183] для описания удерживания фенолов на силиконе OV-225 и неопентилгликольадипате ( $I_{st}$  — данные для стандартного соединения):

$$I = k_1 I_{st} + k_2 \sum \sigma + k_3 \sum R_0 - k_4 \quad (27)$$

В [184, 185] предложено использовать средний квадратичный радиус молекулы в сочетании с температурой кипения или с молекулярной массой или плотностью сорбата. Использование таких двухпараметрических корреляций позволяет вычислять величины удерживания для изоалканов с  $s$  от 1,3 до 5,5 ед., причем ошибка расчета возрастает с увеличением количества атомов углерода в молекуле изоалкана.

Приведенные выше монопараметрические зависимости величин удерживания имеют весьма существенный недостаток: при их получении постулируется, что удерживание в ГЖХ зависит только от свойств сорбата, т. с. что неподвижная фаза не должна вносить какого-либо вклада в формирование удерживания сорбатов. Такое игнорирование влияния межмолекулярного взаимодействия в газохроматографических растворах не может не отразиться на точность подобных корреляционных расчетов. Любая монопараметрическая зависимость описывает поведение чистого сорбата, а не свойства раствора; поэтому в лучшем случае такие зависимости полезны для описания удерживания небольших, подобных по физико-химическим свойствам групп сорбатов при использовании неспецифичных неподвижных фаз (лучше — неполярных). Увеличение количества параметров в корреляционных уравнениях приводит к повышению точности расчета не столько благодаря более полному учету всех факторов межмолекулярного взаимодействия в растворах, сколько благодаря минимизации ошибок при использовании большего количества эмпирически определяемых коэффициентов пропорциональности.

Одно из удачных направлений использования двухпараметрических корреляционных уравнений развивается в работах Димова и сотр. [186–194], в которых постулируется корреляция индексов Ковача с мольным объемом и давлением насыщенного пара сорбата. При выводе корреляционных уравнений используется теория регулярных растворов Гильдебранда — Скэтчера, согласно которой существует зависимость такого типа:

$$r = p_{12}^0 \bar{V}_{21} \quad (28)$$

(индексы 12 и 21 обозначают, что данная величина является отношением соответствующих характеристик для сравниваемых веществ 1 и 2). В соответствии с этой теорией для атермальных растворов свободная энергия

растворения лимитируется изменением мольной энтропии при растворении:

$$\Delta S_s^0 = -R \ln \bar{V}_{21} \quad (29)$$

На основе двух последних соотношений предложены так называемые физико-химические индексы взаимодействия (ФХИ). Однако хотя для вычислений использованы два независимых параметра сорбата, точность расчетных данных далека от приемлемых значений: например, для изопарафинов на сквалане среднее квадратичное отклонение ФХИ от экспериментально определенных величин  $I$  составило 7 ед. [186]. Подобные отклонения неудивительны, если вспомнить, что даже растворы изоалканов в парафиновой неподвижной фазе ни в коем случае не могут трактоваться как атермальные [195].

Наличие существенных ошибок расчета заставило Димова и сотр. ввести ряд поправок, которые трактуются как поправки к изменению энтропии при растворении (вернее, это попытка скомпенсировать недостатки чрезмерно упрощенной модели газохроматографического раствора). Расчет такой поправки ( $SN$ ) осуществляется согласно следующему уравнению:

$$SN = k_1 + k_2 X_1 = +k_3 X_2 + k_4 X_3 + k_5 X_4 + \dots \quad (30)$$

где  $X_1 = n_g$ ,  $X_2 = n_b n_{\text{си}_3} / n_L$ ,  $X_3 = (n_t + n_{\text{си}_3}) / (n_L + n - n_t)$ ,  $X_4 = n_b n_{\text{си}_3} / n_L(n - n_t)$ ,  $n_g$  — количество возможных конформаций углеродной цепочки молекулы,  $n_b$  — число  $n$ -бутиловых звеньев в молекуле сорбата,  $n_L$  — длина  $n$ -парафиновой цепочки,  $n_t$  — количество четвертичных атомов углерода,  $n$  — количество атомов углерода в молекуле.

Хотя уравнение (30) оперирует характеристиками структуры молекулы сорбата, но никаких физико-химических обоснований для него не приводится. Таким образом, оно сводится к типичному уравнению для корреляций с применением регрессионного анализа экспериментальных данных. Как и следовало ожидать, использование добавочных пяти эмпирических коэффициентов пропорциональности позволило снизить ошибку расчета для изоалканов в сквалане до 1,4 ед. [191]; причем следует подчеркнуть, что эта ошибка характеризует интерполяционные расчеты. При попытках экстраполировать соотношения на более высокие гомологи или изоалканы с большим числом атомов углерода в молекуле величина ошибки возрастает в несколько раз (для практической ГЖХ наибольшие трудности возникают именно для алканов с большим количеством атомов углерода в молекуле, для которых, как правило, не имеется опубликованных характеристик удерживания). Например, использование полученных в работе [191] соотношений для экстраполяционных расчетов  $I$  изоалканов приводит к ошибке  $\sim 5$  ед. Метод Димова и сотр. использован для интерполяционных расчетов индексов Ковача для алканов [192], алкилбензолов [193], цикланов [194].

Для интерполяционных расчетов предложено [196] использовать отношение  $I_h/T_b \bar{V}$  ( $I_h$  — индексы удерживания галогеналканов, когда в качестве стандартных соединений при расчетах используются не  $n$ -алканы, как для индексов Ковача, а соответствующие им  $n$ -галогеналканы). Для галогенпроизводных алканов такое отношение остается приблизительно постоянным, однако при переходе к более полярным сорбатам, например, к спиртам в сквалане [197], оно становится переменным. Если же при разделении  $n$ -спиртов использовать неподвижные фазы типа карбовакса, то приведенное выше отношение снова становится постоянным. Таким образом, необходимым условием для постоянства такого отношения служит подобие физико-химических свойств сорбата и неподвижной фазы. Однако даже и при соблюдении этого условия попытка применить отношение  $I/T_b \bar{V}$  для характеристики изоспиртов показывает, что его величина зависит от структуры молекулы сорбата [198].

Попытка термодинамического обоснования преимущественного использования энтропийного фактора для расчета удерживания углеводородов сделана в работе [199] при использовании уравнений Флори —

Хаггиса. Свободная энергия смешения трактуется в [199] как сумма вкладов изменения энтропии перемещения и остаточной свободной энергии при растворении. Сравнение расчетных и экспериментальных данных для изопарафинов на апизоне М показывает, что для данного метода расчета  $s=3$  ед. В работе [134] предложена формула для индекса удерживания с использованием отношений мольных объемов сорбата и неподвижной фазы. Ошибка интерполяционных расчетов с применением этого индекса удерживания для изопарафинов  $C_6-C_8$  (неподвижная фаза — сквалан) составляет 1,5 ед. и близка к ошибке экспериментальных данных.

К сожалению, даже двухпараметрические соотношения, основанные на свойствах чистых сорбатов, не позволяют достичь нужной универсальности при расчетах удерживания. Не случайно в одной из последних работ Димова [200] изложен способ расчета с применением восьми дополнительных эмпирических характеристик (что уже требует привлечения ЭВМ для выполнения необходимых вычислений). Пример корреляционного уравнения, предложенного Димовым для изоалканов, приводится ниже [200]:

$$SN = 4,28 - 0,79n_r + 0,27n_i - 0,05n_d + \\ + 2,46n_{\text{си}} + 1,50n_b - 2,21n + 0,57n_t \quad (31)$$

Здесь  $n_r$  — число разветвлений основной углеродной цепочки молекулы сорбата,  $n_i$  — количество атомов углерода в боковых, разветвленных участках молекулы сорбата,  $n_d$  — количество метиленовых групп, расположенных между разветвлениями углеродной цепочки молекулы сорбата.

Для олефинов, цикланов и алкилбензолов выведены аналогичные уравнения с рядом эмпирических постоянных. Для составления необходимой программы для ЭВМ приходится использовать экспериментальные данные для 17—20 углеводородов. Среднее квадратичное отклонение расчетных данных составляет  $\sim 2$  ед. Следует подчеркнуть, что все расчеты являются интерполяционными.

Такач с сотр. [201—207] сделали попытку применить для получения корреляционных уравнений не только свойства чистых сорбатов, но и характеристики их взаимодействия с неподвижной фазой; это несомненно является шагом вперед в развитии научно обоснованных методов расчета удерживания в ГЖХ. Свойства чистого сорбата характеризуются суммой атомного вклада  $I_a$  и вклада связи  $I_b$ , в то время как взаимодействие с неподвижной фазой оценивается величиной  $I_i$ :

$$I = I_a + I_b + I_i = I_m + I_i \quad (32)$$

где  $I_m$  — молекулярный индекс. Схема расчета постулирует аддитивность всех инкременов уравнения,  $I_a$  полагается равным 0,1 от атомной массы данного атома,  $I_b$  рассчитывается с привлечением количества связей одного и того же типа итерационным методом по экспериментальным данным. Отношение  $I_i$  к  $I_m$  выбрано таким образом, что при 100°С оно составляет 25% от  $I$ , а при 50°С — 25,5% [201—209]. К сожалению, поправка на влияние неподвижной фазы принята постоянной для всех сорбатов, что делает указанную концепцию вариантом корреляций с физико-химическими свойствами сорбатов. К преимуществам метода Такача относится стремление трактовать параметры удерживания с привлечением молекулярных констант, исключая такие эмпирические характеристики индивидуального сорбата как температура кипения, молекулярная масса, рефракция и т. п.

При расчете индексов удерживания изопарафинов  $C_8-C_{10}$  на сквалане ошибка расчета составляет 1,25 ед. [205], что сопоставимо с ошибкой эксперимента. В более поздней работе [206] эта ошибка уже составляет 2,7 ед. В работе [210] сделана попытка вычислить индексы удерживания олефинов на сквалане при использовании метода Такача; при этом средняя квадратичная ошибка расчета (по интерполяционным данным) составила 16,7 ед., а для линейных ундеценов — 14,5 ед. Введение новых поправок для вычисления индексов Ковача позволило снизить ошибку

до 3,7 ед. [208]. В работе [208] найдено, что отношение  $I_i/I_m$  неодинаково для разных сорбатов; это в значительной мере обесценивает уравнение Такача. На большое число эмпирических параметров и произвольность вывода соотношений в подходе Такача указывается в [211]. Однако такой подход применен в ряде последующих работ. Например, в [209] излагается метод расчета  $I$  для алкилбензолов на апизоне L, карбоваксе-20М, диэтиленгликольадипинате, диэтиленгликольсебацинате с использованием ЭВМ. Индексы Ковача для алканов рассчитаны в работе [210].

Увеличение количества привлекаемых для расчетов факторов характерно для многих работ, в которых индексы удерживания сорбатов связываются с физико-химическими характеристиками. В [212, 213] предлагается многофакторное корреляционное уравнение для вычисления удельного объема удерживания, куда входят  $M$  — молекулярная масса сорбата,  $\rho_\pi$  — плотность облака  $\pi$ -электронов; значение  $E_s$ , характеризует меру стерических препятствий к межмолекулярному взаимодействию:

$$\ln V_g = k_1 M + k_2 \rho_\pi + k_3 E_s + k_4 \quad (33)$$

Коэффициенты этого уравнения вычисляются методом регрессионного анализа из экспериментальных величин удерживания. Однако даже такое большое число эмпирически определяемых параметров не позволяет получить достаточно точные результаты расчета по уравнению (33); при вычислении  $V_g$  полизамещенных ароматических углеводородов значение  $s^o = 25\%$  и может быть уменьшено лишь при учете дополнительных эмпирических поправок.

Таким образом, чем сложнее структура молекулы сорбата, тем большее количество физико-химических характеристик приходится вводить в уравнение для расчетов характеристик удерживания. Практически невозможно выделить один-два доминирующих физико-химических показателя сорбата, которые обеспечили бы достаточно высокую точность расчетных данных. Поэтому совершенно естественным выглядит стремление части исследователей применить для этой цели методы факторного анализа [214—221], когда в расчетное уравнение вводится максимально большое количество параметров сорбата и затем на основе экспериментальных данных отбираются те характеристики, которые в наибольшей степени влияют на формирование величин удерживания.

Как показали исследования [214], к наиболее важным параметрам сорбата относятся: молекулярная масса, мольная теплота испарения, мольная рефракция и константы уравнения состояния. Молекулярная масса и мольная рефракция характеризуют в основном энергию дисперсионного взаимодействия, в то время как остальные две характеристики относятся к общей количественной оценке энергии взаимодействия молекул сорбата друг с другом. К менее значительным факторам относятся: температура кипения, логарифм давления пара чистого сорбата. Его плотность, дипольный момент, давление пара, диэлектрическая постоянная относятся к параметрам, для которых показатель корреляции с характеристиками удерживания весьма мал. Наименьшая ошибка расчета ( $\sim 5$  ед. для эфиров масляных кислот) достигается при использовании одного из двух наборов параметров сорбата: 1) температура кипения, постоянные Ван-дер-Ваальса, мольная рефракция, специфический вклад эфирной группы в межмолекулярное взаимодействие и 2) температура кипения, постоянные Ван-дер-Ваальса, специфический вклад эфирной группы в межмолекулярное взаимодействие, количество атомов углерода в молекуле [220]. При попытке расчета величин удерживания 18 эфиров жирных кислот на 25 неподвижных фазах показано [222], что корреляция данных с пятью параметрами сорбата обеспечивает  $s = 2,8$  ед., увеличение количества используемых параметров на единицу снижает ошибку до 2,1 ед.

Вариант факторного анализа использован в работах [223, 224], где вычисление фактора удерживания  $P$  алкилпиридинов и кетонов проводилось с применением параметра, пропорционального величине моле-

кулы сорбата  $x_1$ , полярности молекулы сорбата  $x_2$ , характеристике пространственного окружения функциональной группы  $x_3$  и количеству парвицинальных алкильных групп  $x_4$ :

$$P = k_1 + k_2x_1 + k_3x_2 + k_4x_3 + k_5x_4 \quad (34)$$

Некоторая модификация этого уравнения приведена в последующей работе тех же авторов [225], где использован дипольный момент молекулы сорбата ( $\mu$ ) и количество алкильных заместителей в  $\alpha$ -положении к функциональной группе ( $n_0$ ):

$$I = k_1 + k_2n + k_2\mu + k_3n_0 \quad (35)$$

Последнее уравнение использовано для расчета величин удерживания производных ароматических углеводородов и пиридина на таких неподвижных фазах: анизон L, карбокакс 20M, силикон ХЕ-60, диэтиленгликольадипинат; для фенолов  $s^o = 3\%$ , для анилинов  $s = 56$ , для алкилбензолов — 14 и для полярных производных бензола — до 32 ед. Такие ошибки указывают на оценочный характер двух последних уравнений.

Таким образом, анализ попыток использования одних физико-химических характеристик сорбата без учета межмолекулярного взаимодействия в газохроматографических растворах позволяет сделать вывод, что для более или менее точного расчета величин удерживания необходимо использовать такое большое число эмпирических параметров вместе с выбранными физико-химическими константами, что сложность расчетов приближается к сложности вычисления величин удерживания с применением топологического анализа. Таким образом, привлечение только характеристик сорбата не может решить проблемы расчета величин удерживания, поскольку при этом игнорируется влияние неподвижной фазы на формирование межмолекулярного взаимодействия в растворе. Выбор одного или нескольких показателей сорбатов для расчета величин удерживания может быть оправдан лишь для сравнительного узкого круга веществ и только для интерполяционных расчетов.

Фактически к этой же группе методов примыкают попытки использования квантовомеханических расчетов индекса удерживания с учетом метода линейных комбинаций молекулярных орбиталей Хюккеля [226]:

$$I = k_1E + \sum k_2Q_i + k_3, \quad (36)$$

где  $E$  — безразмерный параметр, зависящий от мольного объема сорбата и общей энергии электронов молекулы,  $Q_i$  — эффективный заряд на  $i$ -м атоме молекулы сорбата. Применение уравнения (36) для расчета индексов Ковача для производных циклогексана на анизоне L приводит к величине  $s = 14,5$  ед. Снижение ошибки до 7—8 ед. достигается при замене  $E$  на сумму индексов, относящихся к  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронам молекулы сорбата [227]. Среднее отклонение расчетных данных от экспериментальных для 59 производных холестанолацетата на силиконе SE-30 равно 5,7 ед., на силиконе QF-1 эта ошибка возрастает до 19,2 ед., а на более полярных неподвижных фазах — до 39 ед. При расчетах для узких групп сорбатов ошибка снижается до 0,3 ед. [226, 228]. Величины ошибок расчетов с привлечением квантовомеханических данных указывают на нецелесообразность использования подобных характеристик: квантовомеханические расчеты для сложных молекул весьма трудоемки, а полученная информация о распределении плотности электронов в молекуле лишь частично используется для расчетов межмолекулярного взаимодействия. И, наконец, большое количество по сути дела эмпирических параметров в квантовомеханическом расчете для сложных молекул органических веществ сближает эти методы с чисто эмпирическими.

Практика ГЖХ показывает, что влияние неподвижной фазы на формирование удерживания должно обязательно учитываться во всех методах априорного расчета. В литературе описаны многочисленные случаи, когда изменение природы неподвижной фазы не только меняет относительные величины удерживания, но и изменяет порядок выхода веществ

из колонки. Подобные явления не отражены ни в одном уравнении, приводимом в данном разделе обзора. С этой точки зрения казалось бы целесообразным сочетание в расчетных уравнениях как свойств чистых сорбатов, так и характеристик неподвижной фазы. Последние величины могут быть заданы уравнениями Роршнайдера [229] или Мак-Рейнольдса. При использовании трехпараметрического уравнения Роршнайдера значение  $s$  при расчетах для простых монофункциональных сорбатов составляет 12,6 ед., применение пятипараметрического уравнения Роршнайдера для этих же систем снижает ошибку до 4,1 ед. Некоторая средняя величина ошибки (6 ед.) получена при использовании четырехпараметрического уравнения Роршнайдера [230]. Такие же корреляции использованы [231] на 14 полисилоксановых неподвижных фазах для сложных эфиров; правильный выбор веществ-тестов позволил снизить ошибку расчета от 6,7 до 4,7 ед. [232]. Константы уравнения Мак-Рейнольдса оказались менее приемлемыми для расчетов, чем соответствующие константы уравнения Роршнайдера [233]: ошибки для трехпараметрического уравнения достигали 30 ед.

Ряд параметров колонки и три-четыре константы сорбата использованы при расчетах значений  $I$  для спиртов, эфиров, олефинов, ароматических и алифатических углеводородов на апиэозоне L, силиконе OV-25 и силаре 5CP [234] при программировании температуры колонки от 25 до 250–300° С. Были использованы константы Мак-Рейнольдса, молекулярная масса сорбата, его температура кипения и мольный объем. Расхождения расчетных и экспериментальных данных составляют 8–10 ед.

Попытка сочетания факторного анализа с топологическим методом описана в работе [235], где подчеркивается преимущество подобной комбинации. В то же время влияние неподвижной фазы на разделение учитывается соответствующим выбором веществ-тестов, для которых определяются исходные эмпирические константы. Природа этих веществ-тестов должна быть как можно более близкой к природе изучаемых веществ.

Таким образом, рассмотренные данные показывают, что лишь привлечение характеристик взаимодействия неподвижной фазы с сорбатом может обеспечить приемлемую методику расчета величин удерживания сорбатов, отличающихся по физико-химическим свойствам. Пренебрежение влиянием неподвижной фазы на удерживание сводит расчетные методы к частным, весьма ограниченным в отношении области применения зависимостям.

#### IV. ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕОРИЙ РАСТВОРОВ ДЛЯ РАСЧЕТА ВЕЛИЧИН УДЕРЖИВАНИЯ

В отличие от корреляций величин удерживания со свойствами чистых сорбатов применение теории растворов неэлектролитов позволяет увязать энергию межмолекулярного взаимодействия в растворе с величиной удерживания сорбата. С этой точки зрения использование теорий растворов весьма перспективно для априорных расчетов величин удерживания. К сожалению, отсутствие общей теории разбавленных растворов неэлектролитов или, по крайней мере, теории газохроматографических растворов в значительной мере сдерживает применение отдельных вариантов теорий растворов для практических расчетов удерживания. Большая часть теорий растворов использует модельные представления, которые чрезмерно упрощают картину межмолекулярного взаимодействия в газохроматографическом растворе.

Газохроматографические растворы обладают следующими специфическими свойствами [151]: а) концентрация раствора весьма мала и, как правило, составляет от 0,1 до 0,001%, б) молекула сорбата гораздо меньше молекулы неподвижной фазы, и поэтому межмолекулярное взаимодействие осуществляется между всей молекулой сорбата и частью молекулы неподвижной фазы, в) температура неподвижной фазы в хроматографической колонке обычно ближе к температуре ее плавления, чем к температуре кипения, что делает предпочтительной аппроксима-

цию структуры неподвижной фазы структурой твердого тела. Низкая концентрация газохроматографических растворов позволяет полагать, что в них основной вид взаимодействия — между молекулой сорбата и окружающими ее молекулами неподвижной фазы. Концентрационные эффекты при растворении играют лишь второстепенную роль для газохроматографических растворов, в то время как в классических теориях растворов изучаются в основном концентрационные эффекты [1, 2].

При сравнении данных, получаемых в классической теории растворов, и величин, характерных для ГЖХ, следует отметить, что эти две группы данных существенно различаются: в традиционной теории растворов основной целью исследования служит изменение свойств веществ при их смешивании (смешиваются жидкые компоненты), в то время как при исследовании газохроматографических растворов основной вопрос — изменение энергетических характеристик вещества при его переходе из газовой фазы в раствор. Единственная термодинамическая величина, имеющая один и тот же смысл для двух сравниваемых подходов — коэффициент активности  $\gamma$ , поэтому мы постараемся ограничиться обсуждением попыток расчетов этого показателя.

Многие теоретические концепции классических теорий растворов неэлектролитов в принципе неприемлемы для газохроматографических растворов. Сюда относятся все теории, которые трактуют жидкость как совокупность твердых сферических частиц. Ввиду большого разнообразия газохроматографических систем, состоящих из молекул сравнительно сложных конформаций, только феноменологические теории растворов могут быть использованы для газохроматографических расчетов.

Поскольку модель твердого тела наилучше аппроксимирует структуру газохроматографического раствора, большую популярность в ГЖХ приобрели теории, трактующие жидкость как кристаллическую решетку: каждая атомная группа молекул неподвижной фазы и сорбата занимает один узел такой решетки. Представления Миллера — Гуггенхайма [236, 237] и Флори — Хаггинса [238, 239] легли в основу уравнения, представляющего избыточную свободную энергию растворения, пропорциональную  $\ln \gamma$ , как сумму  $\ln \gamma^e$  ( $\gamma^e$  отражает изменение межмолекулярных сил при растворении) и  $\ln \gamma^s$  (этот член характеризует энтропийный вклад, обусловленный различными размерами молекул неподвижной фазы и сорбата) [240]. При небольших значениях  $\gamma^e$  эти два параметра могут считаться независимыми, и тогда, пренебрегая изменением энергии межмолекулярных сил при растворении, можно записать следующее уравнение [241]:

$$\ln \gamma = \ln(1/r_1) + 6 \ln \frac{6r_1}{5r_1 + 1} + \bar{F} \quad (37)$$

где  $r_1$  — отношение мольных объемов сорбата и неподвижной фазы,  $F$  — параметр взаимодействия, состоящий из энталпийной  $\bar{F}_h$  и энтропийной частей. Для атермальных растворов справедливо такое соотношение:

$$-\Delta S_s^e/R = \ln(1/r_1) + 6 \ln \frac{6r_1}{5r_1 + 1} + \bar{F}_s \quad (38)$$

где  $\Delta S_s^e$  — избыточная мольная энтропия растворения. В некоторых случаях  $\bar{F}_s$  вносит основной вклад в формирование  $\Delta S_s^e$  [242]. Уравнение (38) экспериментально проверено для удерживания парафинов и циклопарафинов на динонилфталате [243].

Несколько другая форма использования уравнения Флори — Хаггинса, для газохроматографических растворов приведена в работе [244]:

$$\ln \gamma \equiv \ln r_1 + r_1 + 1 \quad (39)$$

Авторы [244] указывают на некорректность представления величины  $r_1$  в виде отношения мольных объемов сорбата и неподвижной фазы и предлагают использовать отношение количества атомов углерода в линейной цепи молекул сорбата и неподвижной фазы. Если предположить, что  $\ln r_1 \ll r_1$ , то можно вывести следующее корреляционное уравнение

[245]:

$$\ln \gamma = k_1 + k_2 r_1 \quad (40)$$

Уравнение Флори — Хаггинса использовано также для расчета удерживания спиртов  $C_1$ — $C_5$  на полиэтиленгликоле-400 [246]; значение  $s^0$  в таком методе расчета составляет 4 %.

Представления Флори — Хаггинса достаточно хорошо описывают энергетические вклады, связанные с различием размеров молекул неподвижной фазы и сорбата; к сожалению, вопросы вычисления  $\bar{F}_s$  и  $\bar{F}_h$  еще недостаточно изучены. При расчетах  $\bar{F}_h$  может быть использована теория Гильдебранда — Скэтчера для регулярных растворов с применением так называемого параметра растворимости  $\delta = [(\Delta H_v - RT)/\bar{V}]^{0.5}$ , с учетом которого уравнение (36) записывается следующим образом:

$$\ln \gamma = \ln(1/r_1) + 6 \ln \frac{6r_1}{5r_1 + 1} + \frac{\bar{V}^*}{RT} (\delta_1^2 - \delta_2^2)^2 \quad (41)$$

где  $\bar{V}^*$  — кажущийся мольный объем сорбата.

При расчетах величин удерживания изонарафинов  $C_5$ — $C_7$ , олефинов  $C_6$ — $C_7$  и цикланов с тем же количеством атомов углерода в молекуле значение  $s^0 = 1.8\%$  [243]. Однако величина  $\bar{V}^*$  является в значительной мере формальной, а все факторы, формирующие энтропию растворения, не отражены в уравнении (41), кроме того, необходимость определения мольных объемов и теплот испарения повышает трудоемкость предварительных экспериментов для расчетов по нему.

Уравнение (41) применимо лишь для систем, в которых частицы связаны только дисперсионными силами. Если же в растворе проявляются ориентационные и индукционные силы, то приходится вводить соответствующие поправки и последний член правой части уравнения (40) приобретает вид [246]:

$$\frac{\bar{V}^*}{RT} [(\delta_1^2 - \delta_2^2)^2 + (\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 - f]$$

где

$$(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 = \frac{3.25 \cdot 10^7}{\bar{V}_1^2 RT} (\mu_1^2/\bar{V}_1 + \mu_2^2/\bar{V}_2)$$

$f$  — поправка на наличие отрицательного отклонения от закона Рауля. Поправка  $f$  вычисляется фактически как расхождение между расчетными и экспериментальными данными. При использовании такого уравнения для интерполяционного расчета величин удерживания гексенов на диметилформамиде  $s^0 = 6.7\%$  [247]. Применение модифицированного уравнения Гильдебранда — Скэтчера для полярных систем подробно обсуждено в работах [248—250].

При использовании последних уравнений определенные трудности связаны с необходимостью определения мольных объемов сорбатов и неподвижной фазы. Для преодоления таких трудностей предлагается вычислять эти характеристики косвенными методами, например, по аддитивному вкладу атомных групп [251], по растворимости и вязкости [252, 253]; предлагается также [254, 255] использовать эффективные мольные объемы с поправками на поверхностное натяжение жидкостей.

Упрощенные представления, положенные в основу теории Гильдебранда — Скэтчера, не позволяют достичь приемлемой точности при расчете газохроматографических характеристик удерживания для широкого круга соединений. Трудно ожидать, чтобы двухпараметрическая зависимость мольной теплоты растворения (от  $\Delta H_v$  и  $\bar{V}$ ) корректно описывала весь комплекс сил, действующих в газохроматографическом растворе. Превращение уравнения (40) в трех- и четырехпараметрические модификации дает лишь кажущийся эффект: известно [214], что при наличии трехпараметрической зависимости минимизация экспериментальных коэффициентов пропорциональности может привести к достаточно-

точным интерполяционным данным, вне зависимости от природы корреляции и взятых для этого параметров.

Предлагается также вычислять параметр  $\bar{F}_h$  как среднее (геометрическое или арифметическое) значение энергий молекул сорбата и неподвижной фазы [256] или по теории Баркера [257, 258]. Последние представления использованы в ряде работ [259—263], в которых  $F_h$  трактуется как результат взаимодействия между отдельными сегментами молекул, что лучше описывает реальную картину взаимодействия в газохроматографическом растворе. Авторы [259—263] применяют следующее уравнение:

$$\bar{F}_h = [q_1(u_1 - u_2)^2 E_i/kT] m_2^2 \quad (42)$$

где  $q_1$  — общее число точек контакта,  $u_i$  — доля контактных точек типа  $i$  для молекулы,  $m_2$  — мольная доля неподвижной фазы в растворе,  $E_i$  — энергия взаимодействия. Полагается, что величина  $E_i$  не зависит от окружающей молекулы сорбата среды. В [264] показано, что величина  $\bar{F}$  характеризует мольную энталпию смешения. Теория Баркера также была использована для расчета величин удерживания алканов [265—268], однако в указанных работах не приводится количественной оценки точности использованного метода.

Теория растворов Пригожина модифицирована для газохроматографических систем [269]:

$$\begin{aligned} \bar{F}_h &= h_1 k_i / 4RT, \quad \bar{F}_s = k_1 (\lambda + k_i)^2 / 2R, \\ \lambda &= 1 - (k_n/\bar{r})_2 / (k_n/\bar{r})_1, \quad k_i = (\varepsilon_{22} - \varepsilon_{11})/\varepsilon_{22} \end{aligned} \quad (43)$$

где  $3k_n/\bar{r}$  — количество внешних степеней свободы сегмента молекулы;  $k_i$  — константа, пропорциональная глубине потенциальной ямы для взаимодействия веществ 1—1 и 2—2, и определяемая по критической температуре и объему жестких сфер;  $h_1$  — конфигурационная энталпия,  $k_n$  — конфигурационная теплоемкость,  $\varepsilon$  — потенциал межчастичного взаимодействия. Величина  $k_n/\bar{r}$  может быть определена непосредственно, для чего авторы [269] приводят эмпирическое уравнение, связанное с количеством сегментов в молекуле сорбата.

Для проверки уравнений (43) были рассчитаны коэффициенты активности  $n$ -алканов  $C_4$ — $C_{10}$  в  $n$ -парафиновых неподвижных фазах  $C_{22}$ — $C_{36}$  [244]. Экспериментальные данные показали, что отношение  $k_n/\bar{r}$  линейно увеличивается с количеством атомов углерода в молекуле неподвижной фазы (неподвижная фаза обозначается индексом 2, сорбат — индексом 1). Авторы [244] использовали для расчетов следующее уравнение:

$$\bar{F} = 18(n_1 + 1)[1/(n_2 + 1) - 1/(n_1 + 1)]^2 \cdot E_i/kT \quad (44)$$

Конфигурационная энталпия и параметр  $k_i$  рассчитывались по формулам:

$$h_1 = \Delta H_v + RT \quad (45)$$

$$k_i = \frac{T_2^c \tilde{V}_2^{-1/3}}{T_1^c \tilde{V}_1^{-1/3}} - 1 \quad (46)$$

где индекс  $c$  относится к критическому параметру,  $\tilde{V}$  — ван-дер-ваальсов объем.

Относительное среднее квадратичное отклонение расчетных величин от экспериментальных составило 0,8%. По мнению авторов [244] вопрос о влиянии  $\bar{F}_s$  на величины удерживания остался невыясненным ввиду недостаточной точности полученных экспериментальных данных. В то же время в [270] утверждается, что значение  $\bar{F}$  целиком определяется величиной  $\bar{F}_s$ , а влияние  $\bar{F}_h$  скорее всего относится к ошибке эксперимента. На самом же деле, отрицание или преуменьшение вклада любой из составляющих  $\bar{F}$  в формирование величины удерживания искажает реальную картину межмолекулярного взаимодействия в газохроматографич-

еских растворах, в которых сравнимо влияние изменения энтропии и энталпии на суммарную величину (свободную энергию растворения).

Теория растворов Пригожина использована в [271] для описания свойств растворов бензола в полифениловых неподвижных фазах. Энтропия смешения рассчитывалась на основе решеточной модели жидкого состояния, а энергия межмолекулярных сил вычислялась с привлечением теоремы соответственных состояний, хотя последняя использует ряд далеко не корректных допущений.

Метод групп [271] по своему физическому смыслу оперирует также с двумя составляющими свободной избыточной энергии взаимодействия сорбата с неподвижной фазой, а именно: с энтропийной частью  $\gamma_s$ , вычисляемой по уравнению Флори — Хаггинса, и с групповой частью  $\gamma_g$ , рассчитываемой по следующему уравнению:

$$\gamma_i = n_{mi} (\lg \gamma_m - \lg \gamma_m^*) \quad (47)$$

где  $n_{mi}$  — количество групп  $k$  в молекуле  $i$ ,  $\gamma_m$  — коэффициент активности структурной группы  $k$  в растворе,  $\gamma_m^*$  — коэффициент активности группы  $k$  в чистом растворителе. После ряда упрощений предлагается следующее уравнение для гомологических рядов сорбатов, включающее в себя константы взаимодействия отдельных структурных групп [272]:

$$\begin{aligned} \lg \gamma = & k_1 + k_2/(n_1 + k_3) + k_4 k_5/n_1 + \\ & + n_2/(k_5 + n_2) + k_6 (k_5 - n_1)^2 \end{aligned} \quad (48)$$

Все приведенные в уравнении (48) постоянные (от  $k_1$  до  $k_6$ ) определяются экспериментально при помощи сорбатов-тестов. Ошибка расчетных данных в этом случае составляет 5—10%.

В общем виде соотношения для вычисления энергии межмолекулярного взаимодействия методом теории групп рассмотрены в работах [273, 274]. Постулируется, что энергия взаимодействия аддитивна по структурным группам молекул неподвижной фазы и сорбата (группы  $m_i^v$  и  $m_i^u$  соответственно). Для разбавленных бинарных растворов избыточная мольная теплота растворения вычисляется по уравнению:

$$\Delta H_s^e = k_{12} s_1 \quad (49)$$

где

$$\begin{aligned} k_{12} = & - \sum_{uv} k^{uv} (m_i^u/s_i - m_j^u/s_j) (m_i^v/s_i - m_j^v/s_j) s^u s^v, \\ s_i = & \sum m_i^u s^u, \quad k^{uv} = \epsilon^{uv} - 0,5 (\epsilon^{uu} + \epsilon^{vv}) \end{aligned}$$

Сравнение расчетных и экспериментальных значений мольных теплот растворения углеводородов различных классов показывает, что средняя квадратичная ошибка расчета составляет 0,14 кДж/моль. При этом отмечается, что рассчитанные по уравнению Флори — Хаггинса мольные энтропии смешения углеводородов в 10—20 раз отличались от найденных экспериментально. Это показывает, что описание формирования энтропии растворения не может быть ограничено одним фактором — различными размерами молекул сорбата и неподвижной фазы. Как показано в следующей главе, энтропия растворения формируется из четырех-пяти основных составляющих, среди которых фактор различия размеров молекул сорбата и неподвижной фазы не является основным.

При расчетах коэффициентов активности по групповому методу найдено [274], что для кислот в воде  $s^o = 1,6\%$ , для спиртов в воде 4,5%, для спиртов в парафинах 2,4%, для кетонов в парафинах 5%, для цикланов в гептане 5—8%, для парафинов и цикланов в триэтиленгликоле 5—13%. Следует отметить, что ошибки расчета меньше для весьма неидеальных систем типа спиртов в парафинах, в то время как для растворов, близких к идеальным (растворы углеводородов в углеводородах) ошибки расчета велики. По-видимому, это указывает на неудач-

ный выбор веществ-тестов для определения эмпирических коэффициентов в случае неполярных и малополярных систем, а сам конечный результат расчета, как и в случае факторного анализа, зависит от интуиции исследователя. В модели теории групп вычисление коэффициентов активности проводится с применением большого числа чисто эмпирических поправок, вводимых в виде коэффициентов взаимодействия и по-перечного эффективного сечения (вероятности встречи) отдельных структурных групп  $s^{u,v}$ . Несмотря на это, данная модель больше всего приближается к подходу, основанному на теории аддитивности групп и рассмотренному в гл. II данного обзора, да и сами величины ошибок того же порядка, что и для чисто эмпирических методов расчета удерживания.

Применение теории свободного объема для вычисления коэффициента активности молекул сферической формы описано в работе [275]. Согласно этой теории, потенциальная энергия жидкости зависит от разности между ее реальным объемом и расчетным ван-дер-ваальсовым. Введение ряда упрощающих предположений позволило рассчитать коэффициенты активности ряда молекул, содержащих германий, кремний, титан; ошибки расчета оказались меньшими, чем при использовании теорий Гуггенхайма и Гильдебранда — Скэтчера. Ряд неорганических соединений исследован в работах [276, 277], в которых для расчетов также использована теория свободного объема.

Для расчетов величин удерживания применяются также теории конформальных растворов [278], теории атермальных растворов [278, 279] и теории регулярных растворов [241]. Последние две теории могут быть использованы скорее для корреляционных расчетов, поскольку для реальных газохроматографических растворов не выполняются представления об атермальных и регулярных растворах.

Статистическая термодинамика растворов — одно из направлений теории растворов, перспективных с точки зрения применения для ГЖХ; при этом не выдвигается никаких модельных, т. е. упрощающих реальную картину взаимодействия, представлений. Энергия межмолекулярного взаимодействия рассчитывается как сумма элементарных функций состояния молекул в растворе: энергии межмолекулярного взаимодействия каждой конформации молекулы и ее статистического веса. Однако априорное определение этих показателей пока наталкивается на непреодолимые трудности, связанные с недостаточностью наших сведений о реальных конформациях и взаимодействиях молекул в растворе. Тем не менее некоторые представления статистической термодинамики начинают использоваться для расчетов относительного удерживания; например, в работе [280] для замещенных циклогексановых кислот относительное удерживание стереоизомеров рассчитано по соотношению функций распределения из параметров вращательного спектра молекул с ошибкой от 0,1 до 1,5%.

Анализ изложенного в данном разделе материала позволяет сделать некоторые выводы о возможности использования теорий растворов для вычислений величин удерживания в ГЖХ. Согласно результатам работ [151, 269], три основных фактора формируют избыточную свободную энергию растворения в ГЖХ: а) геометрический эффект, возникающий вследствие различия размеров молекул неподвижной фазы и сорбата (см. теорию Флори — Хаггинса); б) энергетический эффект, связанный с энергией межмолекулярных сил в растворе ( $\bar{F}_n$ ); в) структурный эффект, связанный с изменением конформации молекулы при растворении и с ограничением количества степеней свободы при переходе из газовой в жидкую фазу ( $\bar{F}_s$ ). Эффект (а) достаточно хорошо изучен и математически описан, однако его вклад даже в энтропию растворения не всегда превышает 5—10%. Для остальных двух эффектов современные теории разбавленных растворов неэлектролитов не могут дать достаточно точного математического описания, что и служит основной причиной разочарования хроматографистов в использовании теорий растворов для расчетов величин удерживания в ГЖХ. Существ-

зенные модельные ограничения (жесткие сферы, теорема соответственных состояний и т. п.) теорий растворов не позволяют применить их для описания свойств разнообразных газохроматографических систем. Привлечение дополнительных эмпирических параметров снижает ценность использования теорий растворов до уровня методов эмпирических расчетов величин удерживания.

## V. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МОЛЬНЫХ ТЕПЛОТ И ЭНТРОПИИ РАСТВОРЕНИЯ

Основная часть работ по применению теорий растворов для использования в расчетах удерживания связана с вычислением коэффициентов активности, которые, в общем, не являются прямыми характеристиками удерживания: для вычисления коэффициентов активности необходимо (в идеальном случае) иметь в распоряжении данные по летучести или (обычно) по движению насыщенного пара сорбата. Вместе с тем определение термодинамических функций фазового равновесия в газохроматографических системах вовсе не требует сведений о давлении пара или летучести сорбатов, т. е. подобная информация никак не помогает в расчетах удерживания. Более того, свободная мольная энергия растворения (фазового перехода), равно как и пропорциональные ей величины ( $I$ ,  $\ln V_N$ ) почти не поддаются расчету по методам аддитивности или с использованием корреляций параметров удерживания с физико-химическими свойствами сорбатов.

Следовательно, целесообразно искать некоторый компромисс, который сочетает в себе основные преимущества теоретических основ межмолекулярного взаимодействия, теорий растворов, корреляций с физико-химическими свойствами и аддитивных вкладов отдельных атомных групп в энергию взаимодействия. Нам кажется, что реализация таких представлений возможна при раздельном анализе двух основных составляющих свободной мольной энергии растворения — мольной теплоты растворения и мольной энтропии растворения. С каждой из этих термодинамических величин можно связать ряд представлений статистической термодинамики и молекулярной физики, включая опыт, накопленный при использовании физико-химических характеристик сорбатов и неподвижных фаз и чисто эмпирических приближений.

В серии работ Сахарова с сотр. [281—288] газохроматографические растворы трактуются как квазикристаллическая решетка, а мольная теплота растворения  $\Delta H_s$  — как сумма энергии межмолекулярных сил и работы образования дырки в среде растворителя, где размещается молекула сорбата. Если ограничить рассмотрение только изомерными веществами, то мольной теплотой образования дырки  $\Delta H_b$  можно пренебречь для сравнительных расчетов. Энергия межмолекулярных сил, равная  $\Delta H_s - RT$ , может быть вполне корректно представлена как сумма инкрементов ( $\Delta H_i$ ) для отдельных атомов (или групп атомов), входящих в состав молекулы сорбата. Энергия межмолекулярных сил  $n$ -го атома молекулы сорбата с неподвижной фазой рассчитывается как разность энергий взаимодействия изолированного  $n$ -го атома с неподвижной фазой  $E_n$  и величины  $E_n'$ , отражающей внутримолекулярное экрашивание этого же атома в молекуле сорбата, т. е.  $\Delta H_n$  представляют собой эффективное взаимодействие  $n$ -го атома с неподвижной фазой. В работах [281—288] постулируется, что для изомерных соединений значение  $\Sigma E_n'$  одинаково, а  $\Delta \Sigma E_n$  представляют собой разность мольных теплот образования этих изомеров (это утверждение не совсем корректно). Наконец, предполагается, что мольная энтропия растворения пропорциональна мольной теплоте растворения, иначе — свободная мольная энергия зависит только от мольной теплоты растворения.

Линейные корреляции между  $\ln r$  и разностью мольных теплот образования изомеров найдены экспериментально для алканов и цикланов  $C_4-C_7$  при использовании неполярной неподвижной фазы. Это позволило сформулировать следующее правило: «из двух изомеров близкого строения, резонансные и полярные факторы в молекулах которых рав-

ны, изомер с большей (мольной) теплотой растворения в неполярном растворителе имеет меньшую (мольную) теплоту образования» [281]. Следует отметить, что предполагаемая аналогия между энергией межмолекулярных сил в растворе и энергией образования молекулы носит формальный характер, что обуславливает в ряде случаев значительный разброс экспериментальных точек от расчетных зависимостей. Например, зависимости индекса Ковача изомерных олефинов от их мольных теплот образование [285] представляют собой семейство прямых с различным наклоном, причем каждая прямая соответствует группе изомеров с одинаковым количеством разветвлений углеродной цепочки около двойной связи. Такие же зависимости найдены для алкилбензолов и некоторых других классов соединений. К недостаткам этой концепции следует отнести корреляцию характеристик удерживания только со свойствами разделяемых изомеров и пренебрежение влиянием неподвижной фазы на формирование удерживания.

Следует отметить, что подход Сахарова и сотр. к трактовке межмолекулярного взаимодействия в газохроматографических растворах имеет еще одну положительную сторону: основное внимание направлено на вычисление относительных величин удерживания —  $r$  и  $I$ . Действительно, для практики ГЖХ основной критерий избирательности неподвижной фазы — относительная величина удерживания, которая позволяет судить, возможно ли разделение интересующих нас сорбатов ( $r \neq 1$ ) на данной неподвижной фазе и насколько трудно будет осуществить это разделение (величина  $r$  и, до некоторой степени, значение  $V_n$  или  $V_g$ ). Простота расчета относительных величин удерживания на основе экспериментальных данных, малая погрешность эксперимента при определении этих величин и упрощенная теоретическая их трактовка, при которой влияние ряда факторов компенсируется, привели к тому, что относительные величины удерживания в настоящее время стали наиболее популярными в практике ГЖХ и, что не менее важно, — наиболее воспроизводимыми [289]. Основные термодинамические отношения, связывающие относительную величину удерживания с параметрами межмолекулярного взаимодействия, достаточно просты (индекс  $^0$  обозначает относительную величину мольной термодинамической функции):

$$\Delta G_s^0 = -RT \ln r = \Delta H_s^0 - T\Delta S_s^0 \quad (50)$$

В связи с этим представляется целесообразным кратко изложить полуэмпирическую концепцию расчета относительных мольных термодинамических функций растворения [290—292]. Для данной концепции использовано представление о газохроматографическом растворе как о кристаллической решетке, где каждый узел занят атомом (или атомной группой, в состав которой входят химически связанные атомы водорода). Поскольку молекула сорбата со всех сторон окружена молекулами неподвижной фазы (бесконечно разбавленный раствор), расчет межмолекулярного взаимодействия в данной системе сводится к вычислению энергии взаимодействия между атомными группами молекулы сорбата и окружающими ее атомными группами молекул неподвижной фазы, причем взаимное расположение молекул должно быть выбрано исходя из минимальной потенциальной энергии системы.

В соответствии с традиционными представлениями об образовании раствора экспериментально определяемая мольная теплота растворения  $\Delta H_s$  может быть представлена как сумма энергии межмолекулярных сил между молекулой сорбата и неподвижной фазой  $E_i$ , мольной теплоты образования дырки и члена, отражающего изменение энергии системы при конденсации идеального газа в жидкую fazu  $RT$ :

$$\Delta H_s = E_i + \Delta H_h + RT \quad (51)$$

Если ограничиться системами с дисперсионным взаимодействием, расчет энергии межмолекулярных сил представляет осуществимую задачу. Сахаров [281] предложил следующее уравнение для вычисления энер-

тии дисперсионного взаимодействия атома  $i$  с неподвижной фазой:

$$U_d = -0,9 \int_{r_i+r_0}^{\infty} 0,75 h v \frac{\alpha_i \cdot 4\pi r^2 \bar{\rho}}{r^6} dr = 0,9 \pi h v \frac{\alpha_i \bar{\rho}}{(r_i + r_1)^3} \quad (52)$$

где  $\alpha$  — поляризуемость;  $\bar{\rho}$  — плотность поляризуемости среды, т. е. неподвижной фазы (отношение мольной рефракции к мольному объему неподвижной фазы);  $r_i$  — ван-дер-ваальсов радиус атома  $i$ ;  $h$  — постоянная Планка;  $v$  — средняя частота осциллятора молекул неподвижной фазы и атома  $i$ ;  $r_1$  — средний ван-дер-ваальсов радиус функциональных групп неподвижной фазы. Величину  $D = \alpha_i / (r_i + r_1)^3$  Сахаров предлагает назвать «дисперсионностью» атома или атомной группы и показывает на примере анализа литературных данных наличие корреляции между индексом Ковача и «дисперсионностью».

Несколько более простое отношение между энергией дисперсионного взаимодействия и мольными теплотами растворения в неполярной неподвижной фазе в работе [290] выведено иначе. Энергия дисперсионного взаимодействия пары достаточно далеко удаленных (расстояние между частицами больше их ковалентного радиуса) сферических частиц описывается уравнением, в которое входят поляризуемости атомных групп сорбата  $\alpha_i$  и неподвижной фазы  $\alpha_2$ :

$$U_d = -k \alpha_i \alpha_2 / r^6 \quad (53)$$

Если рассматривать взаимодействие атомов или атомных групп в газохроматографическом растворе, то для них справедливо уравнение (53). Заменяя атомную поляризуемость атомной рефракцией  $R_0$ , получим следующее уравнение:

$$D_n = R_{0i} R_{02} / (\bar{r}_i + \bar{r}_2)^6 \quad (54)$$

Действительно, линейная корреляция между  $\Delta H_i$  и  $\Sigma D_n$  соблюдается для ряда классов неполярных и умеренно полярных соединений [293, 294].

Если член  $\bar{r}_i + \bar{r}_2$  представить как сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атома (атомной группы) сорбата и атома (атомной группы) неподвижной фазы, то величины  $D_n$  легко табулируются для всех атомов и атомных групп, включающих в себя химически связанные атомы водорода [291]. Константы внутримолекулярного экранирования атомов или атомных групп сорбата легко вычисляются на основе моделей частиц, построенных с учетом стереохимических представлений [295]. Таким образом, величины инкрементов энергии дисперсионного взаимодействия атомов и атомных групп молекулы сорбата со средой (неподвижной фазой) могут быть вычислены на основе молекулярных характеристик [290, 291]. Величина  $E_i$  вычисляется как сумма инкрементов по атомным группам молекулы  $n$ :

$$E_i = i \sum_n K_n D_n \quad (55)$$

где  $i$  — нормировочный множитель,  $K_n$  — коэффициент внутримолекулярного экранирования атомной группы сорбата. Нормировочный коэффициент вычисляется по экспериментально определенным мольным теплотам растворения  $n$ -парафинов и учитывает влияние реальной неполярной среды на формирование мольной теплоты растворения. Его величина нелинейно изменяется с количеством атомов углерода в молекуле  $n$ -парафина, экспоненциально приближаясь к предельной величине при  $n > 7$ .

Учет работы образования дырки в газохроматографическом растворе представляет собой сложную задачу, решение которой определяется реальной структурой неподвижной фазы. В [283, 296] работа образования дырки в среде растворителя предполагалась пропорциональной поверхностному натяжению неподвижной фазы и площади поверхности молекулы сорбата. Однако такие предположения справедливы только

для бесструктурной неподвижной фазы, которая может быть приближенно представлена как система хаотически расположенных сферических небольших молекул. Реальные неподвижные фазы в ГЖХ — анизотропная среда с ясно выраженной структурой, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями [297]. Например жидкие парафиновые неподвижные фазы представляют собой систему взаимно ориентированных линейных углеводородных цепей, которые свободно передвигаются в параллельных плоскостях с минимальной затратой энергии. Поэтому, если размещение молекулы сорбата в среде парафиновой неподвижной фазы требует только сдвига молекулы парафина в параллельной плоскости (продольный сдвиг), то в таком случае работа образования дырки минимальна: это относится к растворению *n*-парафинов; работа образования дырки для *n*-парафинов принимается в сравнительных расчетах равной нулю. Если же при растворении структура неподвижной фазы изменяется, то работой образования дырки уже нельзя пренебречь. Например, при растворении в *n*-парафиновой неподвижной фазе разветвленного изопарафина молекулы неподвижной фазы раздвигаются в плоскости, перпендикулярной их продольной оси (поперечный сдвиг). При поперечном сдвиге молекул неподвижной фазы работа образования дырки пропорциональна количеству разветвлений углеводородной цепочки молекулы сорбата, хотя в общем случае взаимное расположение разветвлений также влияет на работу образования дырки [291, 298].

При хроматографировании полярных сорбатов на неполярных или малополярных неподвижных фазах появляется новый фактор — концентрационный эффект  $\Delta k$  [299—304], который вызван ассоциацией молекул полярного сорбата в неполярном растворителе, существующей даже при предельно низких концентрациях раствора. Особенно велик этот эффект для спиртов и других сорбатов, образующих водородную связь ( $\sim 14$  кДж/моль); для остальных полярных сорбатов энергия концентрационного эффекта составляет  $\sim 3$ — $6$  кДж/моль [301].

При определении энергии межмолекулярных сил полярных сорбатов в полярных неподвижных фазах необходимо учитывать ориентационное взаимодействие, которое возникает под влиянием дипольного момента функциональных групп неподвижной фазы и сорбата, определяемого стереохимией. Микродиполи связей частично экранированы химически связанными атомами или атомными группировками; кроме микродиполей связей в ориентационном взаимодействии принимают участие так называемые вторичные диполи, которые образованы химически не связанными атомами или атомными группами. Вклад ориентационного взаимодействия в энергию межмолекулярных сил может быть определен только при рассмотрении конкретных систем с учетом оптимального взаимного расположения молекул сорбата и неподвижной фазы. Примеры определения ориентационного взаимодействия в газохроматографических системах приведены в работах [305—307].

Межмолекулярные силы в растворах ароматических и других циклических молекул должны рассчитываться с учетом взаимного пространственного расположения молекул, электронных эффектов различных заместителей в ароматическом ядре и ряда других особенностей, свойственных системам с пространственными затруднениями при взаимодействии. Эти вопросы подробно обсуждены в работах [304, 308—316].

Вычисление относительной мольной энтропии растворения для газохроматографических систем встречается со значительными затруднениями. Как следует из гл. IV, применение только уравнения Флори — Хаггинса для решения этой проблемы оказывается недостаточным. Разность мольных энтропий сорбата в газовой фазе и в растворе  $\Delta S_s$  определяется следующими факторами [317]. В газовой фазе энтропия молекулы включает в себя энтропию вращательного движения  $S_r$  (сумма энтропий внутреннего  $S_{ri}$  и внешнего  $S_{re}$  вращательных движений), электронную энтропию, вибрационную, ядерную составляющие и энтропию перемещения  $S_{tr}$ . При переходе в раствор молекула сорбата

теряет часть степеней свободы, т. е. ее энтропия понижается, и поэтому мольная энтропия растворения, вычисленная по газохроматографическим данным, всегда имеет отрицательный знак. Уменьшение энтропии молекул сорбата определяется прежде всего понижением вращательной энтропии и энтропии перемещения; вследствие сравнительно небольших межмолекулярных сил в газохроматографических растворах остальные виды энтропии молекул сорбата не изменяются при переходе из газовой фазы в жидкую.

Используя основные соотношения статистической термодинамики [318], можно записать следующее уравнение:

$$\Delta S_{tr} = R \ln V^0 - k_1 \quad (56)$$

где  $V^0$  — мольный объем идеальной жидкости, который связан с ван-дер-ваальсовым объемом моля этой же жидкости соотношением:

$$RT \ln V^0 = R \ln M - R \ln \tilde{V} + k_2 \quad (57)$$

Уравнение (56) характеризует изменение энтропии перемещения при переходе молекул сорбата из газовой фазы в жидкую.

В энтропию растворения определенный вклад вносит так называемый компенсационный эффект [319], который наблюдается для многочисленных газохроматографических систем [320—323]. Суть этого эффекта состоит в существовании линейной зависимости между  $\Delta S_s$  и  $\Delta H_s$ , для ряда простых систем, причем тангенс угла наклона ее является обратной функцией от температуры. Тогда для относительной величины мольной энтропии растворения (отношение для сорбатов  $x$  и  $r$ ) получим следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta S_s^0 &= \Delta H_s^0 T / k_1 + R \ln (M_x / M_r) - \\ &- R \ln (\tilde{V}_x / \tilde{V}_r) + \Delta S_{re}^0 + \Delta S_{ri}^0 \end{aligned} \quad (58)$$

Для изомерных соединений величины  $\tilde{V}$  примерно одинаковы. Расчеты изменения мольной энтропии при растворении проведены в ряде работ [308, 324, 325], в которых показано влияние изменения энтропии вращения на величину  $\Delta S_s$ .

Изложенный выше термодинамический подход для вычисления мольных теплот и энтропий растворения позволяет не только рассчитывать отдельные термодинамические функции растворения, но и с использованием их комбинаций вычислять суммарные показатели избирательности неподвижной фазы — индекс Ковача и величину относительного удерживания, причем наличие известных значений относительной мольной теплоты растворения позволяет вычислять эту величину для любой температуры колонки.

Данный метод позволяет получить достаточно точные экстраполяционные величины удерживания для весьма сложных молекул. Например, в работе [298] индексы Ковача для изопарафинов  $C_9$ ,  $C_{10}$  на сквалане рассчитаны со средней квадратичной ошибкой 2,2 ед., подобную точность экстраполяционных расчетов не обеспечивает ни один из других рассмотренных в данном обзоре методов. Средняя квадратичная ошибка расчета индексов Ковача олефинов  $C_7$ ,  $C_8$  на сквалане при использовании того же метода составила 5,2 ед., что также является наилучшим результатом для указанных систем. Для таких расчетов вначале выводятся частные закономерности, связанные с особенностями взаимодействия отдельных структурных групп молекул сорбата с неподвижной фазой, а затем эти закономерности используются при вычислении термодинамических функций растворения, на основе которых рассчитывается индекс Ковача.

Анализ работ показывает, что каждая группа методов обладает определенными преимуществами и на современной стадии развития теории растворов неэлектролитов нельзя пренебрегать использованием любого из рассмотренных методов.

При наличии достаточно большого экспериментального материала

по сорбатам-тестам, сгруппированным в определенные ряды, оптимальные расчетные результаты по интерполяционным значениям величин удерживания могут быть получены эмпирически при сочетании методов топологического и факторного анализов с константами (например, типа констант Роршайдера) для неподвижной фазы.

Для интерполяционных расчетов внутри узких групп сорбатов, подобных по физико-химическим свойствам, наиболее рационально использовать корреляции параметров удерживания с физико-химическими свойствами сорбатов. Вычисление термодинамических функций растворения возможно лишь после детального анализа закономерностей межмолекулярного взаимодействия в исследуемых системах. Однако такие расчеты носят не только интерполяционный, но и экстраполяционный характер, что особенно важно для высокомолекулярных сорбатов, величины удерживания для которых обычно отсутствуют. Точность расчетов при использовании термодинамических функций растворения самая высокая в ряду рассмотренных методов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шахаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., 1956.
2. Prigogine I. The Molecular Theory of Solutions. New York: Intersci. Publ., 1957.
3. Методы-спутники в газовой хроматографии. М.: Мир, 1972.
4. Король А. Н. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 903.
5. Langmuir J. Colloid Symp. Monograph., 1925, v. 3, p. 48.
6. Dunkel M. Z. Phys. Chem., 1928, B. 138, S. 42.
7. Березкин В. Г., Громова Г. Л., Грикина О. Н., Яровой С. С. Нефтехимия, 1970, т. 10, с. 754.
8. Березкин В. Г. Там же, 1961, т. 1, с. 169.
9. Березкин В. Г., Кругликова В. С. Там же, 1962, т. 2, с. 845.
10. Березкин В. Г., Мысак А. Е., Полак Л. С., Янотовский М. Ц. Там же, 1965, т. 5, с. 430.
11. Березкин В. Г., Кругликова В. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, с. 1505.
12. Бигдерауз М. С. В сб.: Газовая хроматография. М.: Недра, 1970, с. 82.
13. Сахаров В. М., Восков В. С. В сб.: Газовая хроматография, М.: НИИТЭХим, вып. 10, с. 76.
14. Herington E. F. In: Vapour Phase Chromatography. London, 1957, p. 5.
15. James A. T. Biochem. J., 1952, v. 52, p. 242.
16. James A. T. J. Chromatogr., 1959, v. 2, p. 552.
17. Янотовский М. Ц., Руденко Б. А. В сб.: Газовая хроматография, М.: НИИТЭХим, 1965, вып. 3, с. 107.
18. Rang S., Kunings K., Orav A., Eisen O. J. Chromatogr., 1976, v. 119, p. 451.
19. Наметкин Н. С., Березкин В. Г., Ванюкова И. Я., Вдовин В. М. Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 137.
20. Rohrschneider L. Chromatographia, 1969, v. 2, p. 437.
21. Rijks J. A., Cramers C. A. Ibid., 1974, v. 7, p. 99.
22. Король А. Н. Теор. эксп. химия, 1968, т. 4, с. 234.
23. Бигдерауз М. С., Семкин В. И. Ж. физ. химии, 1972, т. 45, с. 948.
24. Vigdergauz M. S., Seomkin V. I. J. Chromatogr., 1978, v. 158, p. 57.
25. Wainwright M. S., Haken J. K., Srisukh D. S. Ibid., 1980, v. 188, p. 246.
26. Allen J. D., Haken J. K. Ibid., 1970, v. 51, p. 415.
27. Jarolimek P., Wollrab V., Streibl M. Coll. Czech. Chem. Commun., 1964, v. 29, p. 2528.
28. Gastegnau G., Villesot D. Bull. soc. chim. France, 1968, p. 3893.
29. Landault C., Guiochon G. J. Chromatogr., 1964, v. 13, p. 327.
30. Anderson R., Cambio R., Prausnitz J. M. A. I. Ch. Journal, 1962, v. 8, p. 66.
31. Castello G., D'Amato G. D. J. Chromatogr., 1975, v. 107, p. 1.
32. Buryan P., Macak J. Ibid., 1977, v. 139, p. 69.
33. Radecki A., Grzybowski J. Ibid., 1978, v. 152, p. 211.
34. Дроздов В. А., Румянцева И. Д. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, с. 1239.
35. Oaks D. M., Hartmann H., Dimick K. P. Anal. Chem., 1964, v. 36, p. 1560.
36. Ферапонтов В. А., Карпейский Е. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, с. 2088.
37. Юрьев Ю. Н., Разумовский С. Д. Нефтехимия, 1966, т. 6, с. 338.
38. Руденко Б. А., Назарова И. И., Кучеров В. Ф. Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, с. 1545.
39. Haken J. K. Rev. Pure Appl. Chem., 1967, v. 17, p. 133.
40. Янотовский М. Т., Руденко Б. А. Ж. аналит. химии, 1965, т. 20, с. 848.
41. Evans M. B., Smith J. F. Nature, 1961, v. 190, p. 905.
42. Evans M. B., Smith J. F. J. Chromatogr., 1962, v. 8, p. 303.
43. Knights B. A., Thomas G. H. Nature, 1962, v. 194, p. 833.
44. Knights B. A., Thomas G. H. Chem. Ind., 1963, № 1, p. 43.
45. Gunstone F. D., Lie M., Jie K. Chem. Phys. Lipids, 1970, v. 4, p. 131.
46. Barve J. A., Gunstone, Jacobsberg F. R., Winlow P. Ibid., 1972, v. 8, p. 117.
47. Ackman R. G., Hooper S. N. J. Chromatogr., 1973, v. 86, p. p. 73, 83.
48. Vandenheuvel W. A., Horning E. C. Biochem. Biophys. Acta, 1962, v. 64, p. 416.
49. Niedorp G. H. E., de Ligny C. L. и др. J. Chromatogr., 1978, v. 154, p. 133.
50. Swoboda P. A. In: Gas Chromatography 1962. Washington, 1962, p. 273.

51. Hammers W. E., de Ligny C. L. Rec. trav. chim., 1971, v. 90, p. 175.  
 52. Hicks C. P., Young C. L. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 2675.  
 53. Rohrschneider L. J. Chromatogr., 1969, v. 39, p. 383.  
 54. Schomburg G. Ibid., 1964, v. 14, p. 157.  
 55. Schomburg G. Ibid., 1966, v. 23, p.p. 1, 18.  
 56. Schomburg G. Separ. Sci., 1966, v. 1, p. 339.  
 57. Schomburg G. Anal. Chim. Acta, 1967, v. 38, p. 45.  
 58. Schomburg G., Hennenberg D. In Gas Chromatography 1968. London, 1969, p. 45.  
 Stock R. London: Inst. Petrol., 1969, p. 45.  
 59. Schomburg G. Chromatographia, 1971, v. 4, p. 286.  
 60. Кириченко Э. А., Марков Б. А., Кочетков В. А., Кузнецова Т. И. Ж. аналит. химии, 1973, т. 30, с. 1232.  
 61. Dielmann G., Schwengers D., Schomburg G. Chromatographia, 1974, v. 7, p. 215.  
 62. Головня Р. В., Мишарина Т. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 2764.  
 63. Головня Р. В., Гарбузов В. Г., Мишарина Т. А. Там же, 1976, с. 2266.  
 64. Головня Р. В., Гарбузов В. Г., Мишарина Т. А. Там же, 1978, с. 387.  
 65. Головня Р. В., Мишарина Т. А., Гарбузов В. Г. Там же, 1978, с. 2539.  
 66. Головня Р. В., Гарбузов В. Г., Аэрзов А. Ф. Там же, 1978, с. 2543.  
 67. Головня Р. В., Мишарина Т. А., Гарбузов В. Г. Там же, 1979, с. 1029.  
 68. Головня Р. В., Гарбузов В. Г., Аэрзов А. Ф. Там же, 1979, с. 1769.  
 69. Головня Р. В., Мишарина Т. А., Гарбузов В. Г. Там же, 1979, с. 2039.  
 70. Татевский В. М., Папулов Ю. Г. Ж. физ. химии, 1960, т. 34, с. 241, 489, 708.  
 71. Татевский В. М., Степанов Н. Ф., Яровой С. С. Вестн. МГУ, химия, 1965, № 5, с. 3.  
 72. Gastegnau G., Villesot D. Bull. soc. chim. France, 1968, p. 3904.  
 73. Evans M. B., Smith J. F. J. Chromatogr., 1961, v. 5, p. 300.  
 74. Kovats E. In: Advances in Chromatography. New York, 1965, v. 1, p. 229.  
 75. Wehrli A., Kovats E. Helv. Chim. Acta, 1959, v. 42, p. 2709.  
 76. Randic M. J. Chromatogr., 1978, v. 1, p. 161.  
 77. Tejedor J. N. Ibid., 1979, v. 177, p. 279.  
 78. Rang S., Kuningas K., Orav A., Eisen O. Ibid., 1976, v. 119, p. 451.  
 79. Орав А., Кунингас К., Ране С., Эйзен О. Изв. АН ЭССР, сер. хим., 1980, т. 29, с. 177.  
 80. Zulaika J., Guiochon G. Bull. soc. chim. France, 1963, p. 1242.  
 81. Hoigne J., Widmer H., Gaumann T. J. Chromatogr., 1963, v. 11, p. 459.  
 82. Engewald W., Wennrich L. Chromatographia, 1976, v. 9, p. 540.  
 83. Sojak L., Janak J., Rijks J. A. J. Chromatogr., 1977, v. 135, p. 71.  
 84. Rang S., Kuningas K., Orav A., Eisen O. Chromatographia, 1977, v. 10, p. 55.  
 85. Козлова Л. И. и др. Изв. АН Латв. ССР, 1980, № 1, с. 32.  
 86. Бутына И. В., Шевченко И. А. В сб.: Новые сорбенты для хроматографии, М.: НИИТЭХим, 1971, вып. 16, с. 40.  
 87. Cretien J. R., Dubois J. E. Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 747.  
 88. Cretien J. R., Dubois J. E. J. Chromatogr., 1978, v. 158, p. 43.  
 89. Dimov N., Bonchev D. Ibid., 1980, v. 188, p. 297.  
 90. Dubois J. E., Cretien J. R., Sojak L., Rijks J. A. Ibid., 1980, v. 194, p. 121.  
 91. Chastrette M., Lenfant G., Dubois J. E. Compt. rend., C, 1967, v. 265, p. 602.  
 92. Dubois J. E., Cretien J. R. J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 811.  
 93. Dubois J. E. Isr. J. Chem., 1975, v. 14, p. 17.  
 94. Cretien J. R., Dubois J. E. J. Chromatogr., 1976, v. 126, p. 171.  
 95. Spivakovski G. I., Tishchenko A. I., Zaslavski I. T. и др. Ibid., 1977, v. 144, p. 1.  
 96. Ladon A. W., Sandler S. Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 921.  
 97. Weiner P. H., Howery D. G. Ibid., 1972, v. 44, p. 1189.  
 98. Fellows R., Luft R., Rabine J. J. Chromatogr., 1977, v. 140, p. 197.  
 99. Kaliszan R. Chromatographia, 1977, v. 10, p. 529.  
 100. Kaliszan R., Lamparchyk H. J. Chromatogr. Sci., 1978, v. 16, p. 246.  
 101. Carbo R., Farre A. Affinidad, 1980, v. 37, p. 491.  
 102. Mittershep J. S., Woolfson A. D. J. Pharm. and Pharmacol., 1980, v. 32, p. 610.  
 103. Martin H. F., Driscoll J. L., Gudzinowicz B. J. Anal. Chem., 1963, v. 35, p. 1901.  
 104. Sojak L., Krupcik J., Rijks J. Chromatographia, 1974, v. 7, p. 26.  
 105. Hoare M. R., Purnell J. H. Research, 1955, v. 8, № 8, p. 41.  
 106. Herington E. F. G. In: Vapour Phase Chromatographia. London, 1957, p. 5.  
 107. Knox J. H. Sci. Progr., 1957, v. 45, p. 227.  
 108. Jentsch J., Bergmann G. Z. anal. Chem., 1958, B. 164, S. 10; 1959, B. 165, S. 401.  
 109. Tenney H. M. Anal. Chem., 1958, v. 30, p. 2.  
 110. Семенченко Л. В., Лаптева Ф. М. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 2319.  
 111. Ackma R. G., Sebedio J. L. J. Chromatogr. Sci., 1978, v. 16, p. 204.  
 112. Landault C., Guiochon G. J. Chromatogr., 1964, v. 13, p. 327.  
 113. Wallaert B. Bull. soc. chim. France, 1971, p. 1107.  
 114. Мусаев И. А., Гу Ци-Вей, Топчев А. В., Санин П. И. Нефтехимия, 1961, т. 1, с. 459.  
 115. Ta-Chuang, Chang L., Karr C. Anal. Chim. Acta, 1959, v. 21, p. 474.  
 116. Klemm L. H., Solomon W. C., Kohlik A. J. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 2777.  
 117. Gasparic J., Petranek J., Borekcy J. J. Chromatogr., 1961, v. 5, p. 408.  
 118. Якерсон В. И., Лафер Л. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, с. 611.  
 119. Головня Р. В., Миронов Г. А., Журавлева И. П. Докл. АН СССР, 1965, с. 163, с. 369.  
 120. Головня Р. В., Уралец В. П. Ж. аналит. химии, 1969, т. 24, с. 449.  
 121. Головня Р. В., Миронов Г. А., Журавлева И. П. Там же, 1967, т. 22, с. 797.  
 122. Юрьев Ю. Н., Разумовский С. Д. Нефтехимия, 1966, т. 6, с. 338.  
 123. Grant D. W., и др. In: Vapour Phase Chromatography. London, 1957, p. 413.

124. Pollard F. H., Nickless G., Uden P. C. J. Chromatogr., 1963, v. 11, p. 312.
125. Dhont J. H. Nature, 1963, v. 198, p. 990.
126. Sojak L., Krupcik J., Tesarik K., Janak J. J. Chromatogr., 1972, p. 65, p. 93.
127. Kovats E. Helv. Chim. Acta, 1958, v. 41, p. 1915.
128. Wehrli A., Kovats E. Ibid., 1959, v. 42, p. 2709.
129. Gastegnau G., Villesot D. Bull. soc. chim. France, 1968, p. 3904.
130. Жуховицкий А. А. и др. Хим. технология топлив и масел, 1960, № 11, с. 57.
131. Бескова Г. С., Руссо Л. П. В сб.: Газовая хроматография. М.: НИИТЭХим., 1966, вып. 4, с. 135.
132. Лурова Н. И., Тарасов А. И., Федосова А. К. и др. Там же, с. 88.
133. Сахаров В. М. и др. Хим. технология топлив и масел, 1967, № 1, с. 59.
134. Биддергауз М. С., Лезин С. К. В сб.: Успехи хроматографии. Казань: 1973, с. 22.
135. Robinson P. G., Odell A. L. J. Chromatogr., 1971, v. 57, p. 1.
136. Shlyakhov A. F., Koreshkova R. J., Telkova M. S. Ibid., 1975, v. 104, p. 337.
137. Vorobjev L. N. Coll. Czech. Chem. Commun., 1962, v. 27, p. 1045.
138. Варгалаев В. Ф., Кириленко А. В., Набивач В. М. Деп. ВНИТИ, № 2406/79, 1979.
139. Гайле А. А., Лейтман Я. И. Ж. физ. химии, 1967, т. 41, с. 2886.
140. Iwata R., Makide Y., Tominaga T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 3071.
141. Araki T., Goto R., Ono A. Nippon Kagaku Zasshi, 1961, v. 82, p. 1081.
142. Araki T. Bull. Soc. Chem. Japan, 1963, v. 36, p. 879.
143. Gudzinowicz B. J., Martin H. F. Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 648.
144. Piringer O., Jalobeanu M., Stanescu U. J. Chromatogr., 1976, v. 119, p. 423.
145. Streuli C. A., Orloff M. Ibid., 1974, v. 101, p. 23.
146. Franc J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1960, v. 25, p. 1573.
147. Franc J. Ibid., 1961, v. 26, p. 596.
148. James A. T. Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 1564.
149. Курдина З. Г., Маркович В. Э., Сахаров В. М. В сб.: Газовая хроматография. М.: НИИТЭХим., 1969, вып. 10, с. 128.
150. Сидоров Р. И., Романенко Л. С., Резников С. А. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 2913.
151. Король А. Н. Неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии. Киев, 1969.
152. Анивер Б. И., Жуховицкий А. А. и др. Ж. аналит. химии, 1964, т. 19, с. 178.
153. Сахаров В. М. Нефтехимия, 1965, т. 5, с. 762.
154. Gassiot M., Firpo G. J. Chromatogr., 1980, v. 187, p. 1.
155. Habboush A. E., Said N. M. Separ. Sci. and Technol., 1979, v. 14, p. 345.
156. Protic G., Svob V., Deur-Siftar D. Kem. ind. 1979, v. 28, p. 11.
157. Protic G., Trinajstic M. J. Chromatogr., 1979, v. 176, p. 149.
158. Karger B. L., Elmehrik Y., Andrade W. J. Chromatogr. Sci., 1969, v. 7, p. 209.
159. Langer S. H., Zahn C., Pantazopoulos J. J. Chromatogr., 1960, v. 3, p. 154.
160. Martire D. E., Riedl P. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 3478.
161. Purnell J. H. In: Gas Chromatography 1966. London: Inst. Petrol., 1967, p. 3.
162. Набивач В. М. Газовая хроматография в коксохимической промышленности. Киев: Техника, 1967.
163. Ono A. Mem. Takada Branch. Fac. Educ. Niigata Univ., 1967, v. 12, p. 103.
164. Ono A. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1970, v. 91, p. 72.
165. Ono A. Ibid., 1971, v. 92, p. 986.
166. Jones W. L., Kieselbach R. Anal. Chem., 1958, v. 30, p. 1590.
167. Karger B. L., Elmehrik Y., Stern R. L. Ibid., 1968, v. 40, p. 1227.
168. Лейтман Я. И., Гайле А. А. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, с. 1431.
169. Паршиева И. В., Гайле А. А., Проскуряков В. А. Там же, 1974, т. 48, с. 2533.
170. Захаров А. П., Гайле А. А., Проскуряков В. А. Там же, 1977, т. 51, с. 2073, 2108.
171. Ono A. J. Chromatogr., 1975, v. 110, p. 233.
172. Шашкова А. А., Знаменская А. Н., Посько Л. Я. В сб.: Газовая хроматография. М.: НИИТЭХим., 1969, вып. 9, с. 40.
173. Кейко В. В., Прокопьев Б. В. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 755.
174. Кейко В. В., Прокопьев Б. В. и др. Там же, 1972, с. 111.
175. Кейко В. В., Прокопьев Б. В. и др. Там же, 1972, с. 2697.
176. Набивач В. М. и др. В сб.: Успехи газовой хроматографии. Казань: 1978, вып. 5, с. 45.
177. Ono A. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1971, v. 92, p. 429.
178. Денисенко А. Н. и др. В сб.: Неподвижная фаза в газовой хроматографии. М., 1970, с. 15.
179. Юфит С. С. и др. В сб.: Газовая хроматография. М.: НИИТЭХим., 1974, вып. 24, с. 17.
180. Чумаков Ю. И., Филипович М. Н., Дегтярев В. А. В сб.: Реакционная способность органических соединений. Тарту: Изд. Тартусского ун-та, 1967, вып. 2, с. 302.
181. Weinstein B. Anal. Chem., 1966, v. 38, p. 1238.
182. Гиллер С. А., Еремеев А. В., Андрианов В. Г. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 2333.
183. Radecki A. и др. J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Commun., 1979, v. 2, p. 581.
184. Altenburg K. Kolloid. Z., 1961, B. 178, S. 112.
185. Altenburg K. In: Gas-Chromatographie, Berlin: Akad. Verlag, 1978, S. 1.
186. Dimov N. Thesis, BAN, Sofia, 1968.
187. Dimov N., Shopov D. C. R. Bolg. acad. sci., 1969, v. 22, p. 285.
188. Dimov N., Shopov D. J. Chromatogr., 1969, v. 44, p. 170.
189. Dimov N., Shopov D. Ibid., 1971, v. 63, p. 223.
190. Dimov N., Petkova T., Shopov D. Ibid., 1974, v. 91, p. 691.

191. Dimov N. Ibid., 1976, v. 119, p. 109.  
 192. Papazova D., Dimov N. Ibid., 1977, v. 137, p. 259.  
 193. Dimov N., Papazova D. Ibid., 1977, v. 137, p. 265.  
 194. Dimov N., Papazova D. Ibid., 1978, v. 148, p. 11.  
 195. Korol A. N. Chromatographia, 1975, v. 8, p. 335.  
 196. Castello G., D'Amato G. J. Chromatogr., 1973, v. 79, p. 33.  
 197. Castello G., D'Amato G. Ibid., 1977, v. 131, p. 41.  
 198. Castello G., D'Amato G., Munari S. Ibid., 1979, v. 150, p. 319.  
 199. Hammers W. E., de Ligny C. L. Rec. trav. chim., 1977, v. 90, p. 175.  
 200. Dimov N. Chromatographia, 1979, v. 12, p. 720.  
 201. Lombosi T. S., Lombosi E. R., Bernat J. и др. J. Chromatogr., 1976, v. 119, p. 307.  
 J. Chromatogr., 1976, v. 119, p. 307.  
 202. Takacs J. M., Szitand C., Tarjan G. Ibid., 1971, v. 56, p. 1.  
 203. Takacs J. M., Takacs Zs., Bernat J., Czako Gy., Fischer A. Ibid., 1972, v. 67, p. 203.  
 204. Takacs J. M., Koosi E., Garanzolygi E. Ibid., 1973, v. 81, p. 1.  
 205. Takacs J. M. J. Chromatogr. Sci., 1973, v. 11, p. 210.  
 206. Takacs J. M. Ibid., 1974, v. 12, p. 421.  
 207. Bojti E., Minok M., Borbely J. и др. J. Chromatogr., 1976, v. 119, p. 321.  
 208. Tarjan G. J. Chromatogr. Sci., 1976, v. 14, p. 309.  
 209. Fisch I., Olacsi I., Richler M. и др. J. Chromatogr., 1978, v. 148, p. 17.  
 210. Vanhertum R. J. Chromatogr. Sci., 1975, v. 13, p. 150.  
 211. Souter P. Ibid., 1974, v. 12, p. 418.  
 212. Streuli C. A., Müller W. H., Orloff M. J. Chromatogr., 1974, v. 101, p. 17.  
 213. Streuli C. A., Orlöff M. Ibid., 1974, v. 101, p. 23.  
 214. Howery D. G., Weiner P. H., Blinder J. S. J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 366.  
 215. Weiner P. H., Malinowski E. R., Livinstone O. R. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 4537.  
 216. Weiner P. H., Howery D. G. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, p. 448.  
 217. Weiner P. H., Howery D. G. Anal. Chem., 1972, v. 44, p. 1189.  
 218. Weiner P. H., Dack C. J., Howery D. G. J. Chromatogr., 1972, v. 69, p. 249.  
 219. Weiner P. H., Parcher J. F. J. Chromatogr. Sci., 1972, v. 10, p. 612.  
 220. Weiner P. H., Parcher J. F. Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 302.  
 221. Chastrette M. J. Chromatogr. Sci., 1976, v. 14, p. 357.  
 222. Selzer R. B., Howery D. G. J. Chromatogr., 1975, v. 115, p. 139.  
 223. Шатц В. Д., Авоте А. А., Беликов В. А. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 1974.  
 224. Шатц В. Д., Авоте А. А., Беликов В. А. Ж. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 797.  
 225. Шатц В. Д., Авоте А. А., Беликов В. А. Там же, 1978, т. 33, с. 1201.  
 226. Gassiot M., Fernandez E., Firpo G. и др. J. Chromatogr., 1975, v. 108, p. 337.  
 227. Firpo G., Gassiot M., Martin M. и др. Ibid., 1976, v. 117, p. 105.  
 228. Firpo G., Gassiot M., Martin M., Carbo R. Affinidad, 1975, v. 32, p. 333.  
 229. Rohrschneider L. J. Chromatogr., 1965, v. 17, p. 1.  
 230. Hartkopf A., Grunfeld S., Delumeya R. J. Chromatogr. Sci., 1974, v. 12, p. 119.  
 231. Ashes J. R., Haken J. K. J. Chromatogr., 1977, v. 135, p. 61.  
 232. Ashes J. R., Haken J. K. Ibid., 1977, v. 135, p. 67.  
 233. Wold S., Anderson K. Ibid., 1973, v. 80, p. 43.  
 234. Dahlmann G., Koser H. J. K., Oelert H. H. Chromatographia, 1979, v. 12, p. 665.  
 235. Cretien J. R., Dubois J. E. J. Chromatogr., 1978, v. 158, p. 43.  
 236. Miller A. R. Proc. Cambridge Phil. Soc., 1943, v. 39, p. 54.  
 237. Guggenheim E. A. Proc. Roy. Soc., 1944, v. A183, p. 203.  
 238. Flory P. J. J. Chem. Phys., 1942, v. 10, p. 51.  
 239. Huggins M. L. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1942, v. 43, p. 1.  
 240. Ashworth A. J., Everett D. H. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 1609.  
 241. Martire D. E. IV Symp. on Gas Chromatography. New York, 1963, p. 33.  
 242. Langer S. H. и др. In: Progress in Gas Chromatography. New York, 1967, p. 299.  
 243. Martire D. E. In: Gas Chromatography 1966. London: Inst. Petrol., 1967, p. 21.  
 244. Parcher J. F., Yun K. S. J. Chromatogr., 1974, v. 99, p. 193.  
 245. Видергауз М. С., Насырова Ф. К. Материалы научной конф. Ин-та физико-органической химии АН СССР, Казань, 1971, с. 146.  
 246. Martire D. E. Anal. Chem., 1961, v. 23, p. 1143.  
 247. Singlar M., Dykyi J., Repas M., Lukcivio L. Coll. Czech. Chem. Commun., 1966, v. 31, p. 233.  
 248. Scott R. L. Disc. Faraday Soc., 1953, № 15, p. 44.  
 249. Prausnitz J. M., Anderson R. A. I. Ch. E. Journal, 1961, v. 7, p. 96.  
 250. Bondi A., Simkin D. J. Ibid., 1957, v. 3, p. 473.  
 251. Burrell H. Official Digest, 1955, p. 726.  
 252. Small P. A. J. Appl. Chem., 1953, v. 3, p. 71.  
 253. Gordon J. L. J. Paint Technol., 1966, v. 38, p. 43.  
 254. Drickamer H. G. и др. Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 1945, v. 41, p. 555.  
 255. Martire D. E. In: Gas Chromatography. Ed. Fowler R. New York: Acad. Press., 1963., p. 33.  
 256. Guggenheim E. Mixtures. Oxford: Oxford Publ, 1952.  
 257. Barker J. A. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p.p. 794, 1526.  
 258. Barker J. A. Ibid., 1953, v. 21, p. 1391.  
 259. Tewari Y. B., Martire D. E., Sheridan J. P. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 2345.  
 260. Young C. L. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 1537.  
 261. Crucishank A. J. B., Gainey B. W., Young C. L. Ibid., 1968, v. 64, p. 337.  
 262. Gainey B. W., Young C. L. Ibid., 1968, v. 64, p. 349.

263. Hicks C. P., Young C. L. *Ibid.*, 1968, v. 64, p. 2675.
264. Orwoll R. A., Flory P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p.p. 6814, 6822.
265. Резников С. А., Сидоров Р. И. Ж. физ. химии, 1970, т. 46, с. 476.
266. Резников С. А., Сидоров Р. И., Вебер Е. Р. Там же, 1975, т. 49, с. 356.
267. Резников С. А. и др. Деп. ВИНИТИ, № 996/75 деп., 1975.
268. Резников С. А., Бытырев Ю. А., Сидоров Р. И. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, с. 440.
269. Janini G. M., Martire D. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1974, v. 70, p. 837.
270. Peterson D., Tewari Y. B., Schreiber H. P. *Ibid.*, 1972, v. 68, p. 885.
271. Deal C. H., Wilson G. M. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1962, v. 1, p. 17.
272. Pierotti G. J., Deal C. H. и др. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 2989.
273. Redlich O., Derr E. L., Pierotti G. J. *Ibid.*, 1959, v. 81, p. 2283.
274. Pierotti G. J., Deal C. H., Derr E. L. *Ind. Eng. Chem.*, 1959, v. 51, p. 25.
275. Степанов В. М. и др. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, с. 445.
276. Степанов В. М., Широбоков М. Я., Панасенко А. Г. В сб.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970, с. 31.
277. Девятаых Г. Г., Степанов В. М., Широбоков М. Я., Яньков С. В. В сб.: Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты. М.: Наука, 1976, с. 5.
278. Langer S. H., Sheehan R. P. In: *Progress in Gas Chromatography*. New York: Intersc. Publ., 1967, p. 299.
279. Martire D. E., Purnell J. H. *Trans. Faraday Soc.*, 1966, v. 62, p. 710.
280. Kwa T. L., Korver O., Boelhouwer C. *J. Chromatogr.*, 1967, v. 30, p. 17.
281. Сахаров В. М. В сб.: Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973, с. 122.
282. Sakharov V. M. *J. Chromatogr.*, 1972, v. 65, p. 103.
283. Сахаров В. М. Ж. физ. хими, 1967, т. 41, с. 1585.
284. Сахаров В. М. Там же, 1968, т. 42, с. 210.
285. Сахаров В. М., Леонтьева С. А., Лурова Н. И. Нефтехимия, 1970, т. 10, с. 126.
286. Сахаров В. М., Богословский Ю. И., Шевчук И. М. В сб.: Теория и применение не-подвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии. Киев: Знание, 1971, с. 3.
287. Курдина З. Г. и др. В сб.: Газовая хроматография. М. 1969, вып. 10, с. 128.
288. Прокопенко Н. А. и др. В сб.: Успехи хроматографии. Казань, 1969, с. 101.
289. Король А. Н. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 903.
290. Король А. Н. Газохроматографічний якісний аналіз. Київ: Наукова думка, 1971.
291. Korol A. N. *Chromatographia*, 1975, v. 8, p. 335.
292. Korol A. N. *Ibid.*, 1970, v. 3, p. 372.
293. Korol A. N., Sakharov V. M. *J. Chromatogr.*, 1966, v. 25, p. 252.
294. Король А. Н., Сахаров В. М. Теор. эксп. химия, 1966, т. 2, с. 663.
295. Мельникова С. Л., Король А. Н. Там же, 1970, т. 6, с. 72.
296. Жуховицкий А. А. Ж. аналит. химии, 1964, т. 19, с. 178.
297. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости. Киев, 1956, с. 62.
298. Король А. Н., Лысюк Л. С. Теор. эксп. химия, 1980, т. 16, с. 792.
299. Король А. Н. В сб.: Газовая хроматография. Дзержинск, 1966, с. 120.
300. Король А. Н. Укр. хим. ж., 1966, т. 32, с. 329.
301. Korol A. N. *J. Chromatogr.*, 1971, v. 58, p. 81.
302. Filonenko C. V., Dovbush T. I., Korol A. N. *Chromatographia*, 1974, v. 7, p. 293.
303. Filonenko G. V., Korol A. N. *J. Chromatogr.*, 1976, v. 119, p. 157.
304. Korol A. N., Novorusskaya N. V. *Ibid.*, 1979, v. 169, p. 73.
305. Рубан П. П., Король А. Н. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, с. 1997.
306. Гукарова Т. П., Король А. Н. Там же, 1970, т. 44, с. 1171.
307. Король А. Н. В сб.: Термодинамические свойства веществ. М.: Наука, 1970, с. 21.
308. Korol A. N. *J. Chromatogr.*, 1976, v. 129, p. 125.
309. Бутейко Ж. Ф., Король А. Н. Укр. хим. ж., 1968, т. 35, с. 542.
310. Бутейко Ж. Ф., Король А. Н. Там же, 1968, т. 35, с. 1151.
311. Мельникова С. Л., Король А. Н. Теор. эксп. химия, 1970, т. 6, с. 72.
312. Козлова В. С., Король А. Н. Ж. физ. химии, 1971, т. 45, с. 2940.
313. Козлова В. С., Мельникова С. Л., Король А. Н. Теор. эксп. химия, 1972, т. 8, с. 558.
314. Мельникова С. Л., Король А. Н. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, с. 30.
315. Lysyuk L. S., Korol A. N. *Chromatographia*, 1977, v. 10, p. 712.
316. Белоклейцева Г. М., Король А. Н. Укр. хим. ж., 1978, т. 44, с. 827.
317. Korol A. N. *Chromatographia*, 1975, v. 8, p. 385.
318. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1973, с. 235.
319. Рудаков Е. С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: Наука, 1968.
320. Руденко Б. А., Юфит С. С. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 2199.
321. Claver R. F., Johnson J. F. In: *Gas Chromatography*. Butterworth, 1962, p. 152.
322. Langer S. H., Purnell J. H. *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 263.
323. Король А. Н. Теор. эксп. химия, 1965, т. 1, с. 679.
324. Сахаров В. М., Король А. Н. Ж. физ. химии, 1969, т. 43, с. 979.
325. Король А. Н. В сб.: Газовая хроматография. М.: НИИТЭХим., 1969, вып. 10, с. 26.

Институт физической химии АН УССР, Киев