



УДК 541.183

Характеристики адсорбции, конкурентной сорбции и сольватации для описания удерживания в жидкостной хроматографии. II. Расчет параметров модели

Долгоносов А.М.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 18.03.2011 г.

Аннотация

Развит подход, объединяющий основные черты различных механизмов удерживания в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Выведены соотношения для фактора удерживания (коэффициента распределения). Предложены способы априорного расчета параметров уравнений, которые основаны на современных теориях вандерваальсовых сил и адсорбции. Получено удовлетворительное согласие неэмпирического расчета для ряда веществ с экспериментальными данными из литературных источников.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография, моделирование равновесия, параметр конкурентной сорбции, адсорбция, сольватация, теория обобщенных зарядов.

A theoretical approach, which unifies the basic features of various retention mechanisms in high performance liquid chromatography, is developed. Expressions for retention factor (distribution coefficient) are deduced. Methods of a priori evaluation of equations parameters are suggested/ They are based on the modern theories of van-der-Waals forces and adsorption. A successful agree for non-empirical calculation and experimental data for a set of substances is achieved.

Keywords: high performance liquid chromatography, modeling of equilibrium, competition sorption parameter, adsorption, salvation, generalized charges theory

Введение

Общие выражения, полученные в работе [1], являются результатом феноменологического подхода, развивающего известные работы Снайдера, Хорвата и др. [2-5]. В уравнениях представленного там описания используются 5 параметров: константы Генри аналита и модификатора, отношение их молекулярных площадок, коэффициент активности аналита в модификаторе и константа обмена молекул аналита и модификатора. Вместо константы обмена введен более удобный параметр — конкурентное отношение α . Отсутствие в явном виде характеристик растворителя связано с модельным предположением о незначительности его влияния на силу элюента. Подобный набор параметров присутствует во всех моделях, описывающих удерживание в жидкостной хроматографии. Очевидно, что для

повышения предсказательной силы теории необходимо уменьшить число параметров. Делаются попытки [6] связать хроматографическое поведение веществ с их известными свойствами (коэффициент молярной рефракции, дипольный момент, размеры, структурные дескрипторы молекул и т.п.). Однако поиск корреляций между разными характеристиками приводит обычно не к снижению, а к росту числа параметров, что является платой за придание параметрам свойства переносимости. Радикальное решение проблемы состоит в применении квантовой и молекулярно-статистической теорий, дающих связи и методы расчета используемых величин. В настоящей работе делается попытка такого решения проблемы с помощью теории обобщенных зарядов и базирующегося на ней молекулярно-статистического метода расчета адсорбции, рассмотренных в [7-10].

Основные соотношения модели

В работе [1] введены следующие обозначения:

v — объемная доля модификатора (М) в жидкой фазе;

$$y = \Gamma/\Gamma_0; y_1 = \Gamma_1/\Gamma_0 \quad (1)$$

— удерживание аналита внутри и на правой границе диапазона изменения доли модификатора в ПФ по отношению к удерживанию на левой границе этого диапазона (относительное удерживание аналита);

$\Gamma, \Gamma_0, \Gamma_1$ — коэффициенты распределения аналита в общем случае, в системах с чистым растворителем и с чистым модификатором, соответственно (индекс i аналита везде, где нет необходимости, будем опускать);

$$n = w_i/w_M \quad (2)$$

— стехиометрический показатель обмена, равный отношению молекулярных площадок аналита (w_i) и модификатора (w_M);

$$\kappa = \Gamma_{0M} \frac{c_1}{a_1} \quad (3)$$

— константа сорбционного равновесия модификатора; a_1 — емкость монослоя из молекул М; c_1 — концентрация чистого модификатора, Γ_{0M} — коэффициент распределения модификатора при его доле в ПФ, стремящейся к 0 (константа Генри сорбции модификатора);

$$\alpha = \frac{\Gamma_{0M} K_{Mi}}{\Gamma_{0i}} \sqrt{\frac{m_i}{nm_M}}, \quad (4a)$$

$$\alpha = \kappa^n y_1 \quad (4b)$$

— конкурентное отношение аналита и модификатора; K_{Mi} — константа обмена сорбата на модификатор: процесса сорбции аналита при десорбции модификатора; m_i, m_M — массы молекул аналита и модификатора, соответственно; γ_1 — константа распределения растворителя между сольватными оболочками аналита на поверхности раздела фаз и внутри фазы чистого модификатора, связанная с коэффициентом активности аналита в модификаторе.

Общее уравнение, полученное для относительного удерживания, имеет вид:

$$-\ln y = -\nu(\ln y_1 + n \ln \kappa) + n \ln[1 + (\kappa - 1)\nu] + \nu(1 - \nu) \left[\frac{(1 - \alpha\gamma_1)(\kappa - 1)}{1 + (\kappa - 1)\nu} + \frac{(1 - \gamma_1)^2}{\gamma_1 + (1 - \gamma_1)\nu} \right], \quad (5)$$

Наиболее распространенными являются два случая.

1. Эффекты взаимной сольватации растворителя (О) и модификатора (М) незначительны, чему соответствует $\gamma_1 = 1$. Подставив это значение в (5), получим:

$$-\ln y = -\nu(\ln y_1 + n \ln \kappa) + n \ln[1 + (\kappa - 1)\nu] + \nu(1 - \nu) \frac{(1 - \alpha)(\kappa - 1)}{1 + (\kappa - 1)\nu}. \quad (6)$$

2. В другом случае эффекты взаимной сольватации О и М являются основными в процессе распределения вещества между фазами. Здесь имеет место равенство:

$$\gamma_1 = \frac{1}{\kappa} \quad (7)$$

Подставив (7) в (5), получим:

$$-\ln y = -\nu(\ln y_1 + n \ln \kappa) + n \ln[1 + (\kappa - 1)\nu] + \nu(1 - \nu) \frac{(1 - \alpha)(\kappa - 1)}{\kappa[1 + (\kappa - 1)\nu]} \quad (8)$$

Рассмотренные два случая являются крайними: в первом главным фактором распределения является адсорбция, а во втором — сольватация, первый характерен для НФ ВЭЖХ, а второй — для ОФ ВЭЖХ. Очевидно, что общий случай модели удерживания в ВЭЖХ, описываемый уравнением (5), принадлежит интервалу между выражениями (6) и (8). Во избежание чрезмерного усложнения описания мы ограничимся исследованием только указанных крайних случаев.

Итак, сформулируем задачу, решаемую в данном сообщении: требуется рассчитать параметры уравнений (6,8): n, κ, α (величина y_1 определяется из связи (4) через указанные параметры), — по молекулярному строению веществ.

Расчет параметров

Некоторые сведения из теории обобщенных зарядов

В ряде наших работ [7-10] развивается теория обобщенных зарядов, являющихся аналогами введенных Гильдебрандом параметров растворимости [11,12]. Показано [7], что площадь, занимаемая молекулой на однородном адсорбенте, пропорциональна ее обобщенному заряду. Для мономолекулярной адсорбции было получено

$$w_0 = 9.939 \left(a_0^2 / e \right) q = 0.0278 V^{3/4} \text{ нм}^2 \quad (9)$$

где w_0 — молекулярная площадка одиночной молекулы, a_0, e — борковский радиус и элементарный заряд, соответственно,

$$q = eV^{3/4} \quad (10)$$

— обобщенный заряд жесткой молекулы или ее жесткого фрагмента (для определенности будем говорить о жестком фрагменте), V — электронный объем этого фрагмента. Ниже для краткости записи условимся обобщенный заряд измерять в единицах элементарного заряда (ат.ед.).

При плотной упаковке сфер на плоскости молекулярная площадка w превышает w_0 в $2\sqrt{3}/\pi = 1.103$ раз. Именно этот случай важен для конкурентной сорбции, так что запишем

$$w = 0.0307q \text{ нм}^2 \quad (11)$$

Величина электронного объема является линейной комбинацией чисел валентных электронов жесткого фрагмента:

$$V = N_{\sigma} + N_{\pi} \sqrt{2}. \quad (12)$$

где N_{σ}, N_{π} — числа σ - и π -электронов, участвующих в ковалентных связях атомов (к числу первых относятся также и неподеленные электроны). Если молекула содержит несколько жестких фрагментов, объединенных нежесткими связями (например, по которым происходит относительное вращение фрагментов), то обобщенный заряд молекулы равен сумме их обобщенных зарядов:

$$q = \sum q_f.$$

Отдельный жесткий фрагмент создает группа делокализованных π -электронов (ДПЭ). Процедура расчета обобщенного заряда молекулы с мезомерией вместо сложения электронных объемов двух групп: делокализованных π -электронов ($\pi_d \sqrt{2}, \pi_d$ — половина числа мезомерных электронов) и остальных электронов молекулы ($V - \pi_d \sqrt{2}$), — и последующего применения формулы (10) предусматривает другую последовательность: получение обобщенных зарядов по электронным объемам указанных групп, а затем — суммирование:

$$q = (V - \pi_d \sqrt{2})^{3/4} + (\pi_d \sqrt{2})^{3/4}. \quad (13)$$

Формула (13) должна применяться к симметричным молекулам, для которых состояние мезомерии является невырожденным, а значит, энергетически выгодным. В представленных ниже примерах к таким молекулам относятся бензол, нафталин и бромбензол, а молекула йоднафталина асимметрична и поэтому не имеет ДПЭ.

По обобщенным зарядам адсорбата и модификатора с помощью (2) можно рассчитать показатель стехиометрии обмена:

$$n = w_i / w_M = q_i / q_M \quad (14)$$

Вывод выражений для энергии мономолекулярной адсорбции и константы Генри через обобщенный заряд и стерический фактор адсорбата дан в ряде работ (см., напр., [7]). Здесь не имеет смысла их приводить из-за громоздкости и многообразия рассматриваемых вариантов. Для расчета энергии и константы Генри мономолекулярной адсорбции сложных молекул на однородных адсорбентах нами разработаны программы GEOMOL и T-HENRY, блок-схема которых дана в [7]. При использовании указанных программ помимо данных о строении молекулы необходимо задать сорбционный потенциал поверхности адсорбента U_{0A} . Его величина была рассчитана для базисной грани графита (2.5 кДж/моль) и для макромолекул углеводородов (2.0 кДж/моль) [7]. Ввиду сложности подобных расчетов и не идеальности поверхности, как по химическому составу, так и по строению, для общего случая адсорбента этот параметр будем определять эмпирически (имея в виду, что его значение с большой вероятностью лежит в интервале 2.0—2.5 кДж/моль). Полученная величина U_{0A} характеризует поверхность неподвижной фазы, являясь неизменным (переносимым) параметром в разных задачах, где эта НФ используется.

Из теории обобщенных зарядов следует, что энергия вандерваальсова взаимодействия и, в том числе, энергия адсорбции пропорциональна обобщенному заряду молекулы, а из теории адсорбции приближенно следует, что логарифм константы Генри линейно зависит от энергии адсорбции. Поэтому для выбранной системы в изотермических условиях можно записать:

$$\ln \Gamma_{0X} - \ln \Gamma_{0Y} \approx B_X q_X - B_Y q_Y, \quad (15)$$

где

$$B \approx -\frac{U_{0A}}{RT} - \frac{g}{2}, \quad (16)$$

— энергетический фактор молекулы в поле адсорбента, U_{0A} — стандартный потенциал поверхности НФ, R, T — соответственно газовая постоянная и температура;

$$g = \frac{1}{\sum (\mu_s V_s)^{3/4}}; \quad (17)$$

— фактор теплоемкости молекулы, s — индекс атомов жесткой молекулы, $\mu_s = m_s / \sum m_s$ — отношение массы атома к массе молекулы, V_s — вклад атома в электронный объем молекулы. Таким образом, только второе слагаемое в выражении для энергетического фактора (16) зависит от состава сорбируемой молекулы. Значение величины B при $U_{0A} = -2.0$ кДж/моль (этот потенциал характерен для поверхности, образованной макромолекулами углеводов) и температуре 300 К равно 0.60-0.61 для насыщенных углеводов и 0.492 для воды. Значения, полученные для других молекул в этих условиях, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Расчет обобщенного заряда, энергетического фактора и связанных с ними параметров при $T=300$ К, $U_{0A} = -2.0$ кДж/моль (10-13,15,16)

Молекула	Масса, Да	Числа валентных электронов			Обобщенный заряд, ат.ед.	Молекулярная площадка (11), нм ²	Показатель n по метанолу	Фактор B
		сигма- (всего/галоген)	пи- (всего)	ДПЭ				
Вода	18	4	0	0	2.83	0.0869	0.504	0.492
Метанол	32	10	0	0	5.62	0.172	1	0.560
Ацетонитрил	41	9	4	0	7.87	0.242	1.40	0.624
Тетрагидрофуран	72	26	0	0	11.51	0.354	2.05	0.594
Бензол	78	24	6	3	15.20	0.467	2.70	0.630
Нафталин	128	38	10	5	21.72	0.667	3.86	0.632
Бромбензол	157	40/17	6	3	20.06	0.616	3.57	0.718
Йоднафталин	254	54/17	10	0	23.69	0.727	4.22	0.717

Следующие два параметра определяются сравнительно просто. При известной удельной поверхности адсорбента s его емкость по модификатору a_1 вычисляется по формуле:

$$a_1 = \frac{s}{N_A w_M} \quad (18)$$

С другой стороны, указанную характеристику можно оценить сверху, как удельное количество модификатора, помещающегося в поровое пространство НФ в

предельно плотном состоянии. Исключая из объема слоя сорбента с плотностью ρ_b его матрицу с плотностью ρ_s , найдем отношение:

$$\frac{a_1}{c_1} \leq 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} < 1.$$

В справочниках обычно приводятся величины насыпной плотности ($\approx \rho_b$) и удельного объема пор (v_p) сорбента (см., напр., [13]). Искомое отношение может быть найдено в таком случае по формуле:

$$\frac{a_1}{c_1} \leq v_p \rho_b \quad (19)$$

Для сорбентов на основе силикагеля с поверхностью 700-800 м²/г произведение $v_p \rho_b$ составляет примерно 0.28-0.3. Заметим, что верхняя оценка для отношения $\frac{a_1}{c_1}$ не зависит от сорта вещества, выбранного в качестве модификатора. Ниже, это будет косвенно подтверждено близостью к 1 величины A_{XY} (см. (22) и табл.2) для различных пар модификаторов.

Предельную молярную концентрацию определяют по справочной величине плотности чистого модификатора ρ_1 :

$$c_1 = \frac{\rho_1}{N_A m_M} \quad (20)$$

где $N_A m_M$ — молярная масса модификатора (N_A — число Авогадро).

Величина κ определяется по формуле (3):

$$\kappa = \frac{\Gamma_{0M} c_1}{a_1}.$$

Найдем отношение этих констант для разных компонентов ПФ в заданных условиях (НФ, температура), используя (15-18,20):

$$\frac{\kappa_X}{\kappa_Y} \approx A_{XY} \exp(B_X q_X - B_Y q_Y), \quad (21)$$

$$A_{XY} = \frac{\rho_{1X} m_Y w_X}{\rho_{1Y} m_X w_Y} = \frac{\rho_{1X} m_Y q_X}{\rho_{1Y} m_X q_Y} \quad (22)$$

Последнее равенство в (22) основано на выражении (14).

Результаты расчета отношений констант Генри для модификаторов, применяемых в ОФ ВЭЖХ, представлены в табл.2.

Таблица 2. Отношения $x = \frac{\kappa_X}{\kappa_{\text{CH}_3\text{OH}}}$ по формулам (21,22) для ряда модификаторов в ОФ ВЭЖХ

Молекула	Масса, Да	Плотность, г/см ³	q	Bq	A	x
Метанол	32	0.787	5.62	3.15	1	1
Ацетонитрил	41	0.774	7.87	4.91	1.08	6.25
Тетрагидро-фуран	72	0.889	11.51	6.84	1.03	41.2

Подставим в (15) характеристики растворителя ($B_O, q_O, \Gamma_{0O} \equiv 1$):

$$\ln \Gamma_{0X} \approx B_X q_X - B_O q_O, \quad (23)$$

затем применим формулу (3), в результате чего получим:

$$\ln \kappa \approx B_M q_M + D, \quad (24)$$

где $D = \ln \frac{c_1}{a_1} - B_O q_O$ — системная константа. Для ОФ ВЭЖХ используется система «вода (растворитель) – силикагель (матрица адсорбента)». Имея в виду сделанную выше оценку величины $\frac{a_1}{c_1}$ для сорбентов на базе силикагеля, получим

$D \approx -\ln 0.28 - 1.39 \approx 0$. Для метанола как модификатора в указанной системе найдем значение $\kappa \approx 23$.

Применим формулу (23) для оценки констант Генри веществ в системе ОФ ВЭЖХ без модификатора (Γ_{0X}). Результаты расчетов приведены в табл.3.

Таблица 3. Оценка констант Генри веществ в системе ОФ ВЭЖХ без модификатора

Молекула	Значение Bq	Оценка Γ_{0X}
Вода	1.39	1
Метанол	3.15	5.81
Ацетонитрил	4.91	33.8
Тетрагидро-фуран	6.84	233
Бензол	9.58	3600
Нафталин	13.7	222000
Бромбензол	14.4	447000
Йоднафталин	17.0	6020000

Из данных табл.3 очевидно, что получить эти характеристики экспериментально для нижней половины таблицы чрезвычайно сложно.

Понятие конкурентного отношения было введено в работе [14], где оно определяется по формуле (4а) (с учетом постулированного там единичного значения показателя стехиометрии). Выражение (4б) в формулах для конкурентного отношения можно использовать для определения величины y_1 :

$$\ln y_1 = \ln \alpha - n \ln \kappa \quad (25)$$

С другой стороны, эту величину можно найти аналогично (15) как отношение коэффициентов распределения одного и того же вещества, но для разных состояний поверхности НФ:

$$\ln \frac{\Gamma_{1i}}{\Gamma_{0i}} \approx q_i \frac{U_{0A} - U_{MA}}{RT} + \frac{1}{2} \ln \frac{m_i}{nm_M} + G, \quad (26)$$

где U_{MA} — стандартный потенциал монослоя М; члены, содержащие g_i , сокращаются; второй член является поправкой к константе обмена, данной в (4а); последнее слагаемое, $G = const$, в общем случае не равно 0 и будет найдено ниже.

Минимум энергии межмолекулярного взаимодействия пропорционален произведению обобщенных зарядов [7]:

$$U_{i \times M} \equiv U_{MA} q_i = -88.54 q_i q_M \text{ Дж/моль}. \quad (27)$$

Из этого выражения определим величину

$$C = -\frac{U_{MA}}{RT q_M} = \frac{88.54 \text{ Дж/моль}}{RT} \quad (28)$$

Например, для температуры 300 К получим $C = 0.0355$.

Подставив (24,26,27) в выражение (4б) для α , найдем с точностью до константы:

$$\ln \alpha + G = D \frac{q_i}{q_M} - \frac{g_M}{2} q_i + C q_i q_M + \frac{1}{2} \ln \frac{q_M m_i}{q_i m_M}.$$

Константу G определим из условия для модификатора, рассматриваемого в качестве анализа: $\alpha_{(M)} = 1$, т.е. $G = D - \frac{g_M}{2} q_M + C q_M^2$.

Таким образом, логарифм конкурентного отношения можно представить как

$$\ln \alpha = (q_i - q_M) \left(\frac{D}{q_M} - \frac{g_M}{2} + C q_M \right) + \frac{1}{2} \ln \frac{q_M m_i}{q_i m_M}. \quad (30)$$

Для метанола вторая скобка в (30) равна -0.043.

Таблица 4. Конкурентное отношение к метанолу и относительное удерживание в чистом метаноле для некоторых веществ, рассчитанные согласно (25,30) при $T=300\text{K}$ ($D=0$, $C=0.0355$, $g_M=0.485$, $\kappa=23$)

Молекула	Масса, Да	Обобщенный заряд, ат.ед.	Показатель n по метанолу	Конкурентное отношение α	$\ln y_1$
Метанол	32	5.62	1	1	-3.13
Ацетонитрил	41	7.87	1.40	0.87	-4.53
Тетрагидрофуран	72	11.51	2.05	0.81	-6.63
Бензол	78	15.20	2.70	0.63	-8.94
Нафталин	128	21.72	3.86	0.51	-12.79
Бромбензол	157	20.06	3.57	0.63	-11.65
Йоднафталин	254	23.69	4.22	0.63	-13.68

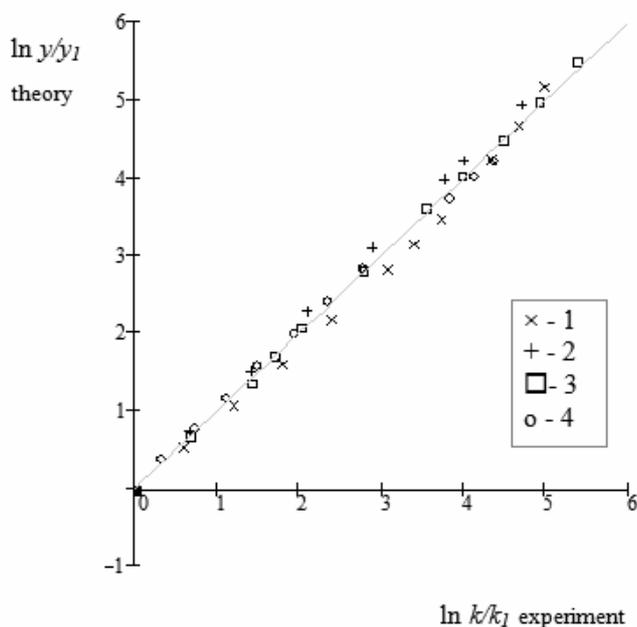


Рис. Диаграмма сравнения эксперимента и априорного расчета по уравнению (8) с параметрами, взятыми из табл. 1 и 4, для $\kappa=23$. Приведены экспериментальные данные [15] по хроматографическому удерживанию в системе ОФ ВЭЖХ с метанолом в качестве модификатора для молекул бензола (1), нафталина (2), бромбензола (3) и йоднафталина (4). По осям отложены логарифмы значений факторов удерживания деленных на их значения в точке чистого модификатора (где его доля в ПФ равна 1)

На рис. представлена диаграмма сравнения эксперимента и априорного расчета по уравнению (8) с параметрами, взятыми из табл. 1 и 4, для $k = 23$. Экспериментальные данные по хроматографическому удерживанию в системе ОФ ВЭЖХ с метанолом в качестве модификатора для молекул бензола, нафталина, бромбензола и йоднафталина взяты из литературного источника [15]. Ввиду того, что экспериментальное определение характеристик в области малых концентраций модификатора крайне сложно (см. табл. 3), эти данные в указанном источнике не приводятся, и поэтому относительное удерживание получали по отношению к правой точке интервала изменения содержания модификатора в ПФ. Приведенная диаграмма показывает удовлетворительную точность теоретического прогноза удерживания в ОФ ВЭЖХ различных веществ по их молекулярной структуре.

Список литературы

1. Долгоносов А.М. Характеристики адсорбции, конкурентной сорбции и сольватации для описания удерживания в жидкостной хроматографии. I. Модель системы с однокомпонентным элюентом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11, в печати.
2. L.R. Snyder and H. Poppe, Mechanism of Solute Retention in Liquid-Solid Chromatography and the Role of the Mobile Phase in Affecting Separation. Competition versus "Sorption" // J. Chromatogr. 1980. V.184. P.363-413.
3. E. Soczewinski, Solvent Composition Effects in Thin-Layer Chromatography Systems of the Type Silica Gel-Electron Donor Solvent // Anal. Chem. 1969. V.41. P.179-182.
4. R.P.W. Scott and P. Kucera, Solute Interaction with the Mobile and Stationary Phases in Liquid-Solid Chromatography // J. Chromatogr. 1975. V.112. P. 425-442.
5. C. Horvath, W. Melander, I. Molnar, Solvophobic Interactions in Liquid Chromatography with Nonpolar Stationary Phases // J. Chromatogr. 1976. V.125. P. 129-156.
6. M.A. Al-Haj, R. Kaliszan and A. Nasal, Test Analytes for Studies of the Molecular Mechanism of Chromatographic Separations by Quantitative Structure-Retention Relationships // Anal. Chem. 1999. V. 71. P. 2976-2985
7. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М., Книжный дом ЛИБРОКОМ. 2009. 176 с.
8. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А. Неэмпирический молекулярно-статистический метод расчета термодинамических характеристик адсорбции / В сб. «100 лет хроматографии» / Под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. с.269-310.
9. Долгоносов А.М. Обобщенный заряд в описании адсорбции в области Генри // Журн. физ. химии. 2002. т.76, №6. с.1107-1112
10. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. Барьеры внутримолекулярного вращения по температурной зависимости константы Генри в области нарушения жесткости адсорбированной молекулы // Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №5. С.931-939
11. J.H. Hildebrand, J.M. Prausnitz, R.L. Scott. Regular and Related Solutions. New York, Van Nostrand Reinhold. 1970.
12. Схунмакерс П., Оптимизация селективности в хроматографии / Пер. с англ. М., Мир. 1989. 399 с.
13. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители (справочник). М., Химия, 1972. 320 с.

14. Долгоносов А.М. Параметр конкурентной сорбции для описания удерживания в жидкостной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11, вып.1. С. 32-42.

15. J.M. LePree and M.E. Cancino, Application of the Phenomenological Model to Retention in Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography// J. Chromatogr. A, 829 (1998) 41-63.

Долгоносов Анатолий Михайлович —
д.х.н., вед. научный сотрудник, лаб.
сорбционных методов, ГЕОХИ РАН

Dolgonosov Anatoly M. — Dr.Sc.Chem.,
Lead. research sci., Lab. of sorption methods,
GEOKHI RAS , e-mail: amdolgo@mail.ru