

На правах рукописи



Зайцева Елена Александровна

**МЕТОД ОПИСАНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЖИДКИХ
НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ИЗОМЕРОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

02.00.02 – Аналитическая химия

02.00.04 – Физическая химия

Москва - 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Научный руководитель: Долгоносов Анатолий Михайлович,

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных методов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

**Официальные
оппоненты:**

Рудаков Олег Борисович,

доктор химических наук, профессор. Заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет

Ланин Сергей Николаевич,

доктор химических наук, профессор. Кафедра физической химии, Химический факультет, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита диссертации состоится 16 сентября 2021 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.109.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина 19.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте ГЕОХИ РАН http://intranet.geokhi.ru/Thesis/2021/Кандидатские/Зайцева/Диссертация_Зайцева_Е_A.pdf и в библиотеке Института. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <https://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук

Захарченко Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Важнейшей задачей аналитической хроматографии является повышение селективности хроматографического разделения. Наиболее интересной и сложной является проблема разделения изомеров – веществ с очень близкими свойствами.

В решении аналитических задач разделения методом газовой хроматографии (ГХ) хорошо зарекомендовали себя жидкие неподвижные фазы (НФ), в зависимости от полярности каждая фаза обладает специфической способностью к разделению различных классов химических соединений, то есть обладает различной селективностью по отношению к компонентам разделяемой смеси.

В настоящее время известно множество НФ разной полярности, разработанных для решения различных аналитических задач, и необходимость создания новых фаз отступает на второй план по сравнению с точным выбором фаз по селективности. На данный момент известны методы классификации фаз Роршайндера, МакРейнольдса и Абрахама, множество одномерных схем. Главными недостатками таких методов являются их слабая обоснованность, эмпиричность и трудоемкость. Отсутствие более обоснованных схем на базе теории межмолекулярных взаимодействий (ММВ) объясняется тем, что газохроматографические системы слишком сложны для неэмпирических методов, а полуэмпирические методы, основанные на принципе аддитивности атом-атомных потенциалов, используют большое количество подгоночных параметров и не дают необходимой точности расчетов.

Свою эффективность в описании межмолекулярных взаимодействий показала теория обобщенных зарядов (ТОЗ), с помощью которой выводится неэмпирический вид потенциала Леннарда-Джонса и рассчитывается адсорбция широкого класса веществ на неполярных адсорбентах. Актуальной задачей является развитие математической модели ММВ, включающей в себя вклады в энергию не только неполярных, но также полярных и водородных связей, разработка теоретически обоснованной и более точной классификации НФ на основе этой модели и ее применение в решении проблем повышения селективности газовой хроматографии, в частности, при анализе структурных и геометрических изомеров полярных веществ.

Цель работы. Разработка нового метода классификации жидких НФ, основанного на теоретическом описании ММВ, и его применение для выбора НФ при решении задач повышения селективности аналитической ГХ.

Задачи исследования:

- развитие теоретических представлений о ММВ общего типа в аморфных средах в рамках модели адсорбции полярных веществ на полярных НФ;
- разработка нового метода характеристики селективности и классификация НФ;
- подтверждение внутренней непротиворечивости применяемой модели и согласованности разработанного метода с методом РМР;
- применение нового метода характеристики в решении задач аналитической ГХ.

Научная новизна. Разработан новый теоретический метод классификации неподвижных фаз, названный методом трехпараметрической характеристики, который позволяет выбирать наиболее селективную неподвижную фазу, не прибегая к экспериментам с эталонными веществами. Предложена теоретическая модель межмолекулярных взаимодействий, включающая в себя 3 независимых члена, описывающих неполярные, полярные и водородные связи, на основе которой и разработан новый метод классификации НФ в ГХ. Предложены математические определения характеристик полярности и гидрофильности веществ. Разработаны способы решения прямой и обратной задач моделирования ММВ в ГХ, позволяющие рассчитывать характеристики НФ из структурной формулы и хроматографических данных, соответственно. Разработан графический способ классификации хроматографических фаз в виде двумерного графика в координатах полярность-гидрофильность – карты селективности. Найдена закономерность в распределении точек полиэтиленгликолевых НФ на карте селективности – чем выше молекулярная масса полимера, тем ниже значения характеристик полярности и гидрофильности. Объяснен механизм сорбции сложных эфиров на гидрофильных фазах и разработана модель сорбции путем захвата молекулы адсорбата макромолекулой НФ. Выведены количественные критерии выбора НФ, наиболее подходящих для разделения геометрических изомеров МЭЖК.

Практическая значимость. Впервые предложен графический способ характеристики в виде карты селективности НФ – диаграммы, построенной в координатах полярность-гидрофильность. Разработанный метод позволяет осуществлять выбор наиболее подходящих НФ для разделения веществ с заданными параметрами полярности и гидрофильности. Создана компьютерная программа STAPHMAP для расчета характеристик селективности из экспериментальных данных. Определены количественные критерии выбора НФ по строению и массе макромолекул для газохроматографического анализа геометрических изомеров метиловых эфиров жирных кислот. Разработанный подход был использован для выбора наиболее селективных неподвижных фаз при анализе геометрических изомеров метиловых эфиров жирных кислот.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модель межмолекулярного взаимодействия, включающая в себя 3 независимых вклада в полную энергию адсорбции - вклады неполярной, полярной и водородной связи.
2. Метод трехпараметрической характеристики ГХ НФ, основанный на развиваемой модели ММВ.
3. Расчет характеристик селективности НФ 2 способами – *a priori* по структурной формуле НФ и из экспериментальных данных по хроматографическому удерживанию.
4. Классификация НФ с помощью карты селективности.
5. Предложенная модель ММВ является внутренне непротиворечивой и основанный на ней метод ТПХ хорошо согласуется с традиционным методом РМР.

6. Решение сложных аналитических задач газовой хроматографии по выбору НФ: 1) применение карты селективности и принципа «подобное в подобном» при разделении изомеров сложных эфиров; 2) объяснение инверсии селективности по удерживанию цис- и транс-изомеров МЭЖК и определение количественных характеристик НФ, соответствующих размерам разделяемых молекул.

Публикации и апробация работы.

По материалам диссертации опубликовано 20 печатных работ, из них: 5 статей в журнале, индексируемом в базе данных Scopus (входит в Перечень ВАК при Минобрнауки России); 3 статьи в научных журналах, входящих в Перечень ВАК при Минобрнауки России; 2 статьи в журналах, индексируемых в базе РИНЦ; 10 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций.

Результаты исследований были представлены на следующих конференциях: XIV конференция «Иониты-2014» и Третий симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов», 9 октября - 14 октября 2014 г., г. Воронеж; 22-ая научная конференция студентов, молодых специалистов и аспирантов Университета «Дубна», Секция Химия, 20 марта 2015 г., г. Дубна; Четвёртый Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов», 1 ноября - 8 ноября 2015 г., г. Сочи, Краснодарский край; VII Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН-2015», 10 ноября - 13 ноября 2015 г., г. Воронеж; Пятый Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов», 30 октября - 6 ноября 2016 г., г. Сочи, Краснодарский край; Третий съезд аналитиков России, 8 октября – 13 октября 2017 г., г. Москва; 3rd International Caparica Christmas Conference on Sample Treatment, 3 декабря - 6 декабря 2018 г., г. Капарика, Португалия; 21-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 9 сентября – 13 сентября 2019 г., г. Санкт-Петербург; Восьмой Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов», 18 ноября – 22 ноября 2019 г., г. Москва; IV Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», 27 сентября – 03 октября 2020 г., г. Краснодар; Всероссийская конференция с международным участием «Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем» 14-15 апреля 2021 г., г. Дубна.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 5 глав экспериментальной части, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 123 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков и 12 таблиц, в списке цитируемой литературы 142 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цели работы и, в соответствии с целями, поставлены задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных по теме исследования: первая часть посвящена методам классификации НФ, вторая часть – методам описания ММВ. Показаны основные недостатки традиционных методов классификации НФ:

1. Недостаточность одномерных схем характеристики и избыточность многомерных схем.
2. Трудоемкость - большой объем экспериментальной работы.
3. Необоснованность процедуры - эталоны многомерных схем не представляют независимые вклады в энергию ММВ.
4. Большая экспериментальная ошибка многостадийной процедуры.
5. Низкая предсказательная способность методов и невозможность априорного расчета характеристик НФ.

Приведены недостатки основных методов расчета энергии ММВ и сделан вывод о невозможности их применения для описания хроматографических систем. Рассмотрены возможности теории обобщенных зарядов для исследования ММВ.

Во второй главе приведены инструменты и методы, которые были использованы для расчетов.

Компьютерные программы:

1. Chem3D – построение пространственной структуры молекулы и расчет дипольного момента молекул.

2. GEOMOL и T-HENRY – расчет обобщенного заряда (OЗ).

OЗ рассчитывается по следующей формуле:

$$Q = V^{3/4}, \quad V = N_{\sigma} + N_{\pi} \sqrt{2} - s \quad (1)$$

где N – числа σ - и π -электронов, соответственно, s – число экранированных электронов.

Для расчета числа экранированных электронов s в случае малых молекул можно воспользоваться простым правилом подсчета: 1) если в молекуле отсутствуют трех- и четырехзамещенные углеродные атомы - число экранированных электронов s равно 0; 2) при наличии трех- и/или четырехзамещенных атомов C s равно 1 и 3, соответственно, на каждый трех- и/или четырехзамещенный атом C. В случае крупных молекул, где такой очевидный подсчет затруднен, используются специальные программы – GEOMOL и T-HENRY.

3. INKOVERTI – расчет индексов Ковача из времен удерживания в экспериментах с программируемой температурой.

4. STAPHMAP – программа, созданная автором в сотрудничестве с д.ф.-м.н. А.Г. Прудковским, для решения обратной задачи метода ТПХ.

Работа с программой STAPHMAP включает три этапа:

1. Классификация адсорбатов по сродству к исследуемой НФ.

Для работы программы требуется файл входных данных - таблица характеристик молекул адсорбатов, по этой таблице производится первоначальный расчет характеристик селективности НФ. Далее строится график распределения рассчитанных характеристик и соответствующая гистограмма, рассчитывается координата разделения молекул на множества. В результате работы программы все адсорбаты в соответствии со сведениями об их удерживании на данной фазе разделяются на два множества: первое множество (M_0) содержит полярные молекулы, не способные к образованию Н-связей с НФ, второе (M_1) – полярные молекулы, способные к образованию таких Н-связей.

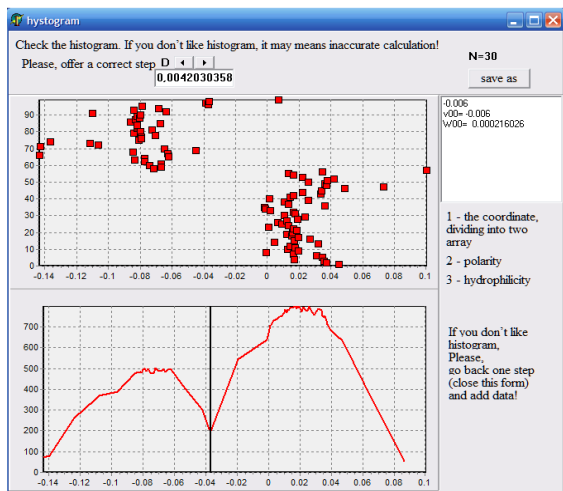


Рис. 1. Скриншот окна *hystogram* программы STARHMAP

На рис. 1 изображено окно программы STARHMAP *hystogram* с двумя графиками – распределением характеристик адсорбатов (наверху) и гистограммой этого распределения (внизу). Слева от вертикальной черты находятся молекулы множества M_0 , справа – молекулы множества M_1 .

Рассчитываются характеристики полярности и гидрофильности с учетом разделения адсорбатов на множества; расчет характеристик выбранной НФ проводится по методу трехпараметрической характеристики, который описан в главе 4.

2. Строится карта селективности в координатах полярность - гидрофильность, на которую наносятся характеристики рассмотренных НФ.

В третьей главе изложена модель межмолекулярного взаимодействия, основанная на выражении общего вида для полной энергии сорбции молекулы на НФ, которое содержит три независимых вклада энергии:

$$U = U_{np}(Q_i, Q_{sp}, r) + U_{dp}(\mu_i^2, \mu_{sp}^2, r) + n_H E_H(r), \quad (2)$$

где $U_{np} = U(Q_i, Q_{sp}, r)$ - энергия неполярного взаимодействия, имеющая вид потенциала Леннард-Джонса, выведенного теоретически с помощью теории обобщенных зарядов, $U_{dp} = U(\mu_i^2, \mu_{sp}^2, r)$ - энергия полярного взаимодействия, которая для случая аморфной среды выражается как сумма ориентационной связи Рейнганума-Кеезома и индукционной связи Дебая-Фалькенхагена, $E_H = E_H(r)$ - энергия Н-связи, представляемая в виде квантово-механической оценки ее нижнего предела, n_H - вероятность образования Н-связи (число Н-связей), Q_i, Q_{sp} - ОЗ адсорбата i и НФ, соответственно, μ_i, μ_{sp} - дипольные моменты адсорбата i и НФ, r - межмолекулярное расстояние.

Компоненты выражения (2) для полной энергии межмолекулярного взаимодействия:

1. Энергия неполярной связи

$$U_{np}(r) = Q_i Q_{sp} u_b(r); u_b(r) = \frac{e^2}{a_0} \left[1.938 \cdot 10^5 (r/a_0)^{-12} - 5.115 (r/a_0)^{-6} \right] \quad (3)$$

где r - межмолекулярное расстояние, e — элементарный заряд, a_0 — радиус Бора.

2. Энергия полярной связи

$$U_{dp} = U_{or} + U_{ind} = - \left(\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3k_B T} + \alpha_{sp} \mu_i^2 + \alpha_i \mu_{sp}^2 \right) r^{-6}, \quad (4)$$

где $\alpha = aQ$ - поляризуемость молекулы, связанная с ее ОЗ, $a = 4.948a_0^3$, k_B - константа Больцмана, T - температура.

3. Энергия водородной связи с вероятностью ее образования

$$U_{Hisp} \approx - \frac{3e^2 a_0}{16} \frac{n_{Hisp}}{r^2}; n_{Hisp} = \frac{\sqrt{Q_{(a)i} Q_{(d)sp}} + \sqrt{Q_{(d)sp} Q_{(a)sp}}}{2(Q_{(a)i} Q_{(d)i})^{1/4} \sqrt{Q_{(mol)sp}}} \quad (5)$$

где $Q_{(a)}$ — ОЗ акцепторной группы, $Q_{(d)}$ — ОЗ донорной группы, $Q_{(mol)}$ — ОЗ молекулы.

Приравнивание производной функции (2) к нулю дает уравнение для равновесного расстояния: $U' = 0 \rightarrow r_{eq} = f(Q_i, Q_{sp}, \mu_i^2, \mu_{sp}^2, n_{Hisp})$. При делении каждого члена энергии на вклад неполярного взаимодействия получается приведенная равновесная энергия:

$$u = \frac{U_{min}}{U_{np}} = 1 + \frac{U_{dp}}{U_{np}} + \frac{E_H}{U_{np}} = A^2 + B \cdot A^{1/3}, \quad (6)$$

где введены обозначения $A = 21.88 \cdot \frac{n_{Hisp}}{Q_i \cdot Q_{sp}}$, $B = 1 + c \left(\frac{\mu_i^2}{Q_i} + \frac{\mu_{sp}^2}{Q_{sp}} + c_T \frac{\mu_i^2}{Q_i} \frac{\mu_{sp}^2}{Q_{sp}} \right)$,

$$c = \frac{0.9676}{e^2 a_0^2}, c_T = \frac{0.1347}{a_0^3 k_B T}.$$

Выражения коэффициентов A и B в уравнении (6) содержат характеристики взаимодействующих объектов в виде отношения характеристик квадратов дипольных моментов и вероятности образования Н-связи к ОЗ. Уравнение (6) применимо как для адсорбции, так и для общего случая ММВ, поскольку адсорбент и молекула описываются аналогичными параметрами.

В четвертой главе описан метод трехпараметрической характеристики селективности хроматографических НФ, даны прямая и обратная задачи моделирования ГХ.

Метод ТПХ позволяет охарактеризовать НФ тем же способом, что и молекулы, а величиной, характеризующей удерживание адсорбата на НФ, являются индексы Ковача. Приведенная энергия адсорбции связана с индексами Ковача следующим выражением:

$$u_i \approx Q_i^{-1} (0.06 I_i + 2)^{3/4}, \quad (7)$$

где I_i — индекс Ковача молекулы адсорбата на исследуемой НФ.

Таким образом, хроматографические характеристики и характеристики НФ оказываются связанными через приведенную энергию u_i .

Математические определения искоемых характеристик НФ выглядят следующим образом:

полярность НФ - отношение квадрата дипольного момента НФ к ее ОЗ:

$$v_{sp} = \frac{\mu_{sp}^2}{Q_{sp}}, \quad (8)$$

а *гидрофильность* НФ - отношение вероятности образования Н-связи фазой к ее ОЗ:

$$w_{sp} = \frac{n_{Hsp}}{Q_{sp}} \quad (9)$$

Характеристики полярности и гидрофильности определяются по формулам (8) и (9) из структурных формул молекул путем расчета ОЗ, дипольных моментов и условных вероятностей участия в образовании Н-связи. Такой теоретический, или априорный, расчет решает *прямую задачу* моделирования.

Впрочем, часто НФ представляют собой полимеры, структура которых не раскрывается производителями. В этом случае, чтобы определить характеристики НФ, необходимо решить *обратную задачу* по получению характеристик селективности из данных хроматографического эксперимента.

Прямая задача - нахождение характеристик НФ из структурной формулы. Решение прямой задачи сводится к нескольким этапам:

1. Выбор характерного фрагмента молекулярной структуры НФ – такой части структуры НФ, которая отражает свойства всей молекулы НФ;

2. Определение дипольного момента μ_{sp} характерного фрагмента, определение средней энергии ковалентной связи E_1 . Используются программа математического моделирования Chem3D или справочные данные;

3. Расчет ОЗ по формуле $Q_{sp} = \frac{\kappa}{2} \left(\frac{e^2}{a_0 E_1} \right)^{3/2}$, где κ — плотность укладки молекул жидкости.

4. Расчет полярности НФ v_{sp} по формуле (8);

5. Расчет показателя Н-связи n_H по формуле $n_H = \frac{\sqrt{Q_{(d)sp}} + \sqrt{Q_{(a)sp}}}{2\sqrt{Q_{(mol)sp}}}$

(которая следует из формулы (5) при $Q_{(a)i} = Q_{(d)i}$);

6. Расчет гидрофильности НФ w_{sp} по формуле (9).

Решение прямой задачи рассмотрено на примере расчета характеристик селективности ПЭГ с различной молекулярной массой; структурная формула - $\text{HO} - [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_N - \text{OH}$.

Последовательность теоретического расчета из структурной формулы ПЭГ:

1. Масса макромолекулы связана с числом мономеров (N) формулой

$$M = 44N + 18 \quad (10)$$

2. Расчет дипольного момента. Зависимость средней величины квадрата дипольного момента от массы полимера, приходящейся на один атом кислорода:

$$\mu_{sp}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{N-1}{N+1} \mu_1^2 + \frac{2}{N+1} \mu_2^2 \right) \approx \frac{0.66M + 84.7}{M + 26} \text{ Д}^2 \quad (11)$$

где μ_1^2 - квадрат дипольного момента для однородной части полимера, μ_2^2 - дипольный момент концевых групп ПЭГ.

3. Расчет обобщенного заряда. Приведенная ниже зависимость ОЗ от числа мономеров (12), с учетом формулы (10) переводится в зависимость от массы полимера.

$$Q_{sp} = \frac{c_0 N_b}{\sum_{i=1}^{N_b} (E_{bi}/2)^{3/2}} = \frac{c_0 \cdot (7N+1)}{N(E_{CC}/2)^{3/2} + 4N(E_{CH}/2)^{3/2} + (2N-1)(E_{CO}/2)^{3/2} + 2(E_{OH}/2)^{3/2}} \quad (12)$$

где $c_0 = 20213 (\text{кДж/моль})^{3/2}$, N_b — число ковалентных связей в молекуле, попадающих в сферу экранирования, E_{bi} — энергия i -той ковалентной связи: E_{CC} - энергия связи С-С, E_{CH} - энергия связи С-Н, E_{CO} - энергия связи С-О, E_{OH} - энергия связи О-Н.

4. Подстановка формул (11) и (12) в формулу (8) для расчета полярности.

5. Расчет вероятности Н-связи. Зависимость вероятности участия ПЭГ в Н-связи с адсорбатом – донором Н-связи от массы полимера (см. формулу 10):

$$n_{Hsp} = \frac{3^{3/8} + (N+2)^{3/8}}{2(7N+2)^{3/8}} = \frac{132^{3/8} + (M+70)^{3/8}}{2(7M-38)^{3/8}} \quad (13)$$

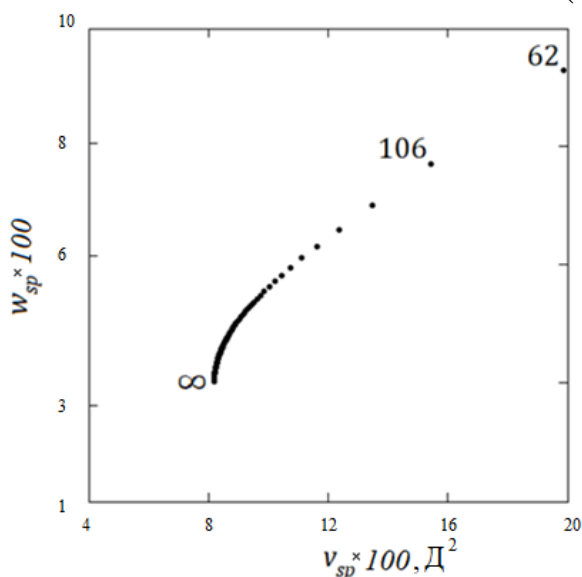


Рис. 2. График зависимости полярности от гидрофильности для ПЭГ-НФ с различными массами. Данные теоретического расчета даны в виде дискретной кривой с шагом по молекулярной массе, равным массе мономера

6. Подстановка формул (13) и (12) в формулу (9) для расчета гидрофильности.

При использовании формул (11-13) получается параметрическая зависимость гидрофильности от полярности для ПЭГ (параметр – масса полимера).

На рис. 2 представлен график в координатах полярность – гидрофильность для ПЭГ-НФ с различной массой.

Таким образом, при решении прямой задачи была обнаружена зависимость характеристик селективности от молекулярной массы полимера – чем выше молекулярная масса ПЭГ, тем ниже значения характеристик селективности.

Обратная задача - расчет характеристик селективности НФ из результатов

хроматографического эксперимента. Этапы решения обратной задачи:

1) Получение экспериментальных данных по удерживанию произвольных адсорбатов на исследуемой НФ. Индексы Ковача рассчитываются с помощью программы INKOVERTI, также могут быть использованы литературные данные в виде индексов Ковача;

2) Расчет по структурной формуле ОЗ (программы GEOMOL и T-HENRY) и дипольного момента (программа Chem3D) адсорбата. Определение полярности

$$v_i = \frac{\mu_i^2}{Q_i};$$

3) Разделение адсорбатов на множества M_0 и M_1 с помощью программы STARHMAP. Для этого рассчитываются характеристики v_{0i} и S_i по формулам, следующим из (6):

$$v_{0i} = \frac{\sqrt{u_i} - 1 - cv_i}{c \cdot (1 + c_T v_i)}; \quad (14)$$

$$S_i = 7.62 \cdot 10^{-3} \frac{u_i - [1 + c \cdot (v_i + v_{sp} + c_T v_i v_{sp})]^2}{[1 + c \cdot (v_i + v_{sp} + c_T v_i v_{sp})]^{1/3}}, \quad (15)$$

и строится гистограмма распределения значений S_i . Если гистограмма имеет два максимума, то в соответствии с пиками точки разбиваются на два множества: точки левой части относятся к множеству M_0 , а правой — к множеству M_1 . Если максимум на гистограмме один - процедура завершается с результатом по полярности НФ v_{sp} (усредненным в соответствии с (16)) и нулевой гидрофильностью.

4) Расчет полярности НФ для множества молекул M_0 по формуле:

$$v_{sp} = \frac{\sum v_{0i} v_i}{\sum v_i} \quad (16)$$

5) Расчет гидрофильности НФ для множества молекул M_1 по формуле:

$$w_{sp} = \frac{\sum S_i}{\sum w_i} \quad (17)$$

Методика расчета позволяет определить характеристики НФ по данным всего двух полярных молекул – по одной из множеств M_0 и M_1 .

Карта селективности

Найденные характеристики селективности НФ могут быть представлены в виде двумерной карты селективности. На рис. 3 представлена карта селективности НФ, составленная по результатам расчета характеристик селективности из экспериментальных данных – индексов Ковача для 2 молекул, принадлежащих разным классам гидрофильности, на каждой НФ. Зависимости характеристик полярности и гидрофильности друг от друга не наблюдается, в рамку А выделены НФ с близкими характеристиками, на примере которых будет продемонстрирована внутренняя непротиворечивость предлагаемой модели.

Сквалан (НФ №1), который постулируется абсолютно неполярной эталонной НФ в методе РМР, имеет небольшую гидрофильность. Это связано с тем, что реальная НФ под названием Сквалан – в отличие от чистого вещества – имеет в себе примеси детергента, который использовался при приготовлении хроматографической колонки, который и придает ей небольшую гидрофильность; это замечание относится ко всем малополярным НФ.

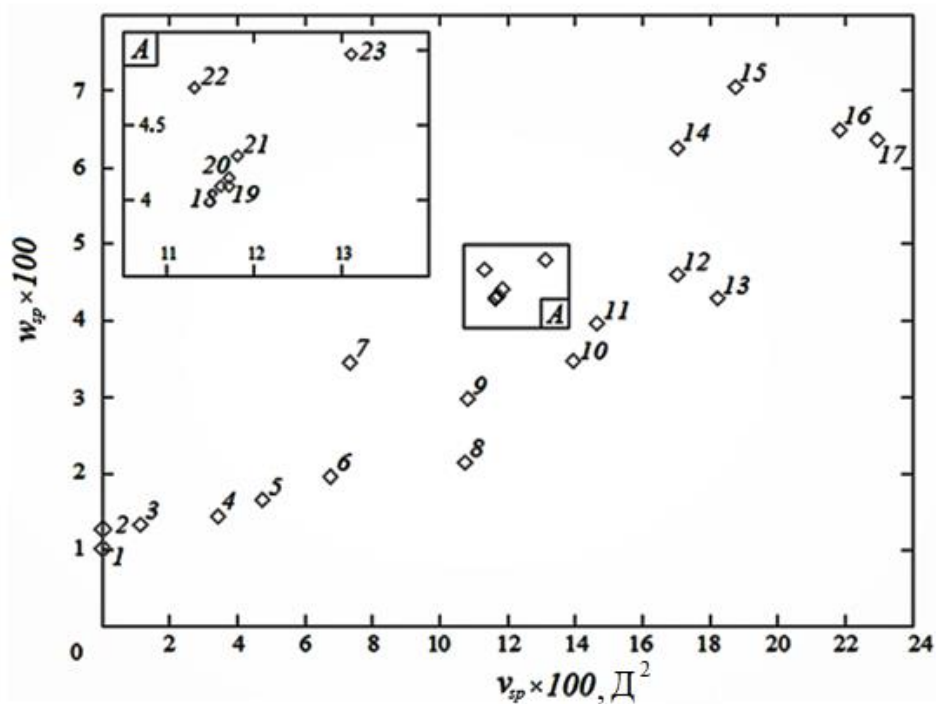


Рис. 3. Карта селективности хроматографических фаз. Обозначения: 1 - Squalane, 2 - Apiezon L, 3 - Versilub F-50, 4 - OV-7, 5 - DC-710, 6 - OV-25, 7 - Ucon 50 HB-280X, 8 - OV-225, 9 - XE-60, 10 - Silar-5CP, 11 - XF-1150, 12 - Reoplex 400, 13 - Silar-7CP, 14 - Diglycerol, 15 - THEED, 16 - TCEP, 17 - Cyanoethylsucrose; блок A: 18 - PEG 20M, 19 - PEG 20M-TPA, 20 - PEG 6000, 21 - PEG 4000, 22 - Quadrol, 23 - PEG 1000

Карту селективности можно условно разделить на 9 областей, выделив уровни малой, средней и сильной полярности, и малой, средней и сильной гидрофильности. Это удобный и наглядный способ классификации НФ.

В пятой главе подтверждается внутренняя непротиворечивость применяемой модели ММВ и согласованность основанного на ней метода ТПХ с методом РМР.

Внутренняя непротиворечивость модели ММВ

Для проверки внутренней непротиворечивости модели ММВ сравниваются результаты расчета характеристик НФ двумя способами – априорным расчетом из структурной формулы и расчетом характеристик из экспериментальных данных.

На карте селективности на рис. 3 показана область (A) НФ с близкими свойствами – это область ПЭГ-НФ разных производителей, расположенных на первый взгляд в хаотичном порядке. Рассмотрение свойств ПЭГ в зависимости от их молекулярной массы показало, что эти свойства подчиняются определенной

закономерности (см. рис. 2). Эта же закономерность была исследована исходя из экспериментальных данных путем решения обратной задачи.

На рис. 4 представлен график в координатах полярность – гидрофильность

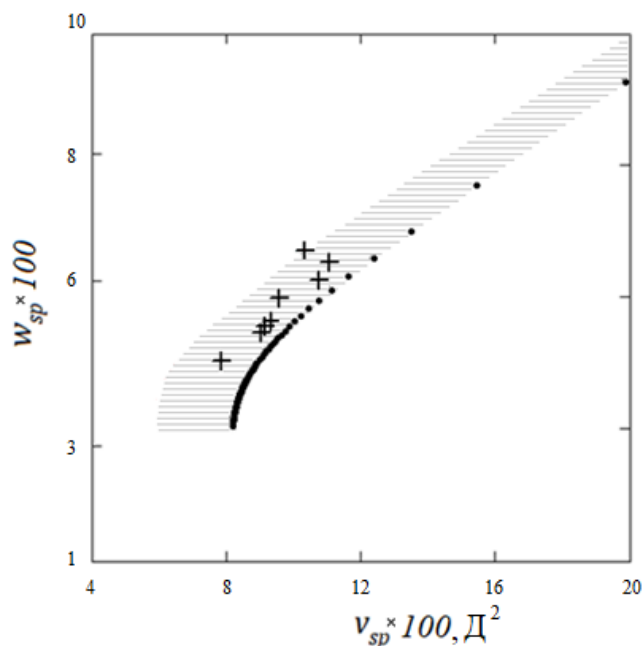


Рис. 4. Карта селективности для ПЭГ-НФ с различными массами. Обозначения: (+) – данные, рассчитанные по константам РМР, пунктирная кривая – теоретически рассчитанные характеристики ПЭГ с разными молекулярными массами. Заштрихована область ошибок

для ПЭГ-НФ с различной массой. На график нанесены характеристики ПЭГ-НФ с величинами полярности и гидрофильности, рассчитанными априори и из экспериментальных данных в виде констант РМР для молекул, принадлежащих к разным классам гидрофильности: полярность рассчитана по 2-пентанону, гидрофильность – по 1-бутанолу. Серой штриховкой указан коридор систематической ошибки, в который попадают все экспериментальные точки, связанные с занижением величины полярности на постоянную величину при расчете ее из констант РМР. Формулы для расчета характеристик селективности из констант РМР даны ниже, в табл. 1.

Поведение большинства экспериментальных точек на графике соответствует теоретической зависимости величин полярности и гидрофильности от массы ПЭГ, однако, точки для некоторых НФ выпадают из правильной последовательности, хотя принадлежат той же кривой. Это может быть объяснено

возможной ошибкой в указании производителем молекулярной массы полимера.

Результаты сравнения показывают хорошее соответствие между положением точек теоретических и экспериментальных характеристик ПЭГ, определяющих их селективность в качестве НФ. Используемая модель для проведения расчетов по прямой и обратной задаче является внутренне непротиворечивой.

Согласованность методов ТПХ и РМР

Как метод ТПХ в варианте обратной задачи, так и метод РМР используют индексы Ковача для расчета характеристик НФ - это позволяет найти связь между ними и рассчитать характеристики селективности напрямую из констант РМР; эта информация может быть более удобной, чем индексы Ковача, т.к. константы РМР являются паспортными данными хроматографической колонки.

Выражения для расчета характеристик селективности из констант РМР представлены в табл. 1. Для расчета были выбраны 2 реперные молекулы метода РМР – 2-пентанон и 1-бутанол, принадлежащие к множествам M_0 и M_1 , соответственно.

Табл. 1. Приближенная связь между методами классификации фаз

Величина	Выражение	
Связь между методами расчета через инкремент эталона “e”	$\Delta I_e = \chi_e = 16.67 Q_e^{4/3} (u_e^{4/3} - 1)$	(18)
Расчет безразмерной энергии сорбции по инкременту эталона	$u_e \approx (1 + 0.06 \chi_e Q_e^{-4/3})^{3/4}$	(19)
Полярность НФ по данным для молекулы кетона ($e = 3$)	$v_{sp} = \frac{\sqrt{u_3} - 1 - c v_3}{c \cdot (1 + c_T v_3)}$	(20)
Гидрофильность НФ по данным для молекулы спирта ($e = 2$)	$w_{sp} = 7.62 \cdot 10^{-3} \frac{u_2 - [1 + c \cdot (v_2 + v_{sp} + c_T v_2 v_{sp})]^2}{w_2 [1 + c \cdot (v_2 + v_{sp} + c_T v_2 v_{sp})]^{1/3}}$	(21)

На рис. 5 показано сравнение значений полярности (а) и гидрофильности (б) НФ, рассчитанных из индексов Ковача I и из констант МакРейнольдса χ_e .

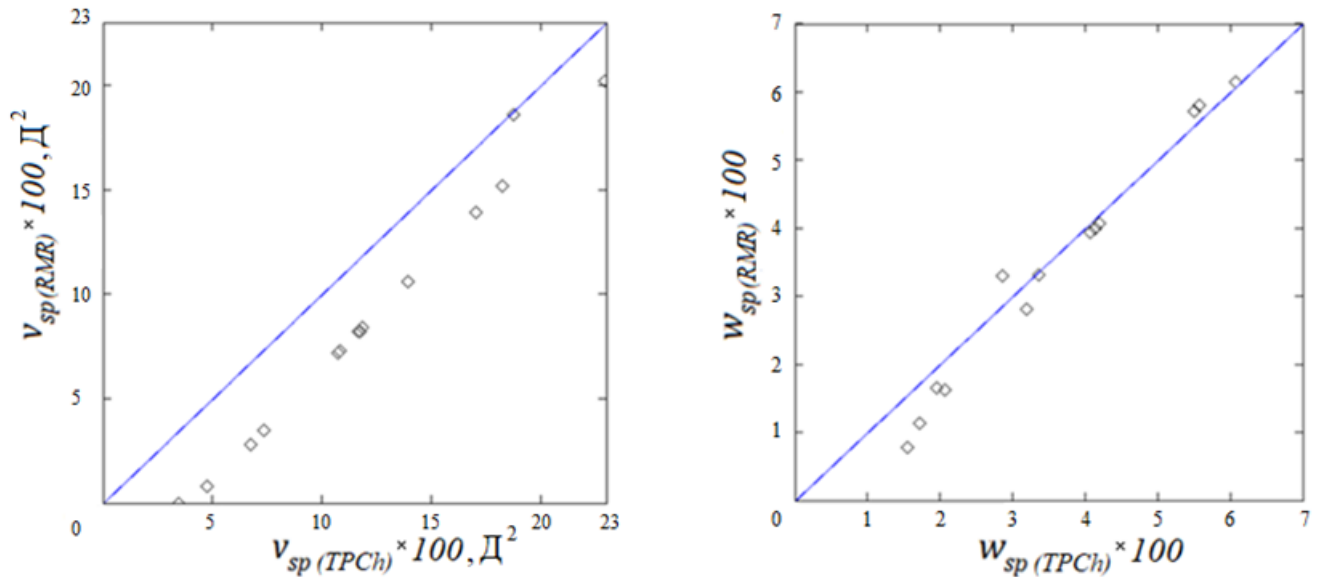


Рис. 5. Корреляция значений а) полярности, б) гидрофильности, индексы (ТПХ) – значения характеристик, рассчитанные из индексов Ковача, (РМР) – рассчитанные из констант РМР.

Наблюдается сдвиг на постоянную величину значений полярности (рис. 5а) ($0,025 \pm 0,005 \text{ Д}^2$), что обусловлено тем, что в методе РМР некорректно используется несколько взаимосвязанных параметров полярности, и на 2-пентанон приходится только часть полярности в этой схеме. Это указывает на избыточность метода РМР в отношении характеристики полярности.

Сравнение величин гидрофильности (рис. 5б), рассчитанных разными методами, не дает сдвига - в схеме РМР есть только один эталон, являющийся донором Н-связи, и отсутствует перераспределение характеристики гидрофильности между другими молекулами. Небольшое расхождение значений в

начале координат связано с постулированием в методе РМР Сквалана как эталона неполярных НФ.

Полученные корреляции указывают на согласованность методов ТПХ и РМР и возможность определения характеристик селективности НФ из констант РМР.

В шестой главе даны решения сложных аналитических задач.

Применение теоретического подхода, развиваемого в работе, позволило решить сложные аналитические задачи, касающиеся не только выбора НФ по полярности и гидрофильности, но и рассмотрения более тонких моментов связанных с инверсией селективности к заданным парам компонентов.

Выбор НФ по карте селективности

Разработанный метод ТПХ способен не только классифицировать НФ, но и решать конкретные аналитические задачи по выбору фазы, наиболее селективной к целевым анализам.

Выбор НФ осуществляется в соответствии с эмпирическим принципом близости свойств - чем больше НФ похожа по свойствам на целевой анализ, тем

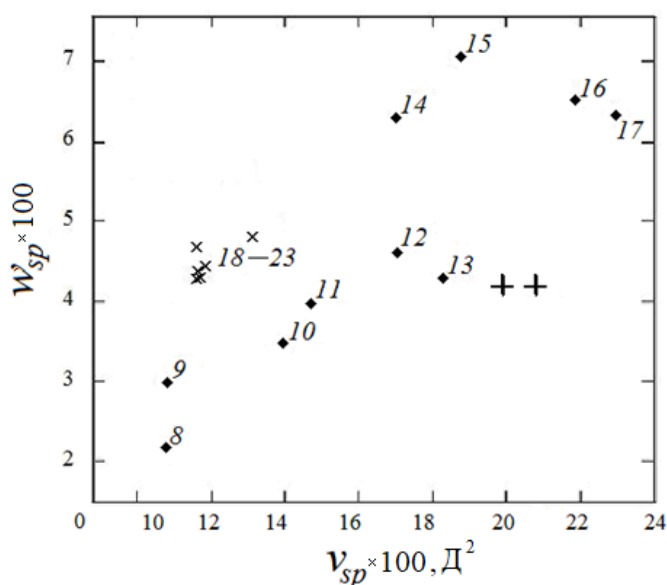


Рис. 6. Карта селективности НФ с нанесенными характеристиками целевых анализом, обозначенными символом +. Нумерация НФ соответствует подписи к рис. 3

сильнее ее селективность реагирует на изменение этих свойств. Это важно в случае разделения веществ, у которых разница в индексах Ковача незначительна - порядка 10 единиц. Воспользовавшись картой селективности и нанеся на нее характеристики анализом, можно выбрать селективную НФ.

заданному адсорбату, является та НФ, которая на карте расположена максимально близко к его координатам. На карте селективности, представленной на рис. 6, это будет НФ №13, что подтверждается данными из литературы¹.

Однако, при разделении геометрических изомеров, выбор НФ только с помощью карты селективности не достаточен, необходим дополнительный критерий, отвечающий за селективность НФ к геометрическим изомерам.

На рис. 6 представлен фрагмент карты селективности (см. рис. 3) с нанесенными на нее характеристиками пары адсорбатов. В качестве трудноразделяемых молекул выбраны изомеры сложных эфиров – пропилацетат и этилпропионат. Характеристики адсорбатов рассчитываются из их структурной формулы как характеристики их жидкой фазы. Наиболее селективной к

¹ C. Lu et al. / Analytica Chimica Acta, 561, 2006. PP. 96–102

Особенности выбора НФ при решении задачи разделения геометрических изомеров МЭЖК

Актуальной задачей хроматографического анализа является определение в пищевых продуктах транс-изомеров мононенасыщенных жирных кислот. Специалистами в области здравоохранения установлено, что не существует безопасного уровня потребления промышленных транс-жиров из частично гидрогенизированных масел, соответственно, они должны быть полностью удалены из продуктов питания. Анализ методом ГХ транс-жиров сложен из-за близости свойств транс- и цис-изомеров МЭЖК, и требует особых хроматографических условий - с их разделением справляются лишь некоторые НФ, нанесенные на очень длинные капиллярные колонки (60-100 м). В литературе описаны варианты разделения геометрических изомеров МЭЖК на двух группах НФ - ПЭГ и полисилоксаны с цианопропильными группами (ПСО-ЦПГ). При анализе пищевых продуктов задача осложняется необходимостью определения опасных транс-изомеров в присутствии избытка полезных цис-изомеров. Порядок разделения изомеров МЭЖК имеет инверсный характер – в одних системах сначала выходит транс-изомер, а затем цис-изомер МЭЖК, а в других системах порядок обратный. Масс-спектрометрический детектор не различает геометрические изомеры, что представляет собой большую проблему при их идентификации, а карта селективности не может объяснить такую инверсию.

Для объяснения инверсии рассмотрены 2 конкурентных механизма сорбции – адсорбция на поверхности НФ (А-сорбция) и сорбция в полости (В-сорбция).

А-сорбция реализуется, если адсорбированная молекула имеет поступательные степени свободы, позволяющие ей свободно перемещаться вдоль поверхности. Если поверхность фазы достаточно плоская, преимущество имеет транс-изомер за счет большей энергии взаимодействия, геометрические изомеры выходят в порядке цис-/транс-. В-сорбция реализуется, когда адсорбированная молекула теряет поступательные степени свободы, адсорбат фиксируется возле макромолекулы НФ на достаточное время, чтобы образовалась полость, в которую попадает молекула адсорбата. В этом случае, ввиду меньшего размера цис-изомер имеет преимущество, изомеры выходят в порядке транс-/цис-.

Критерий типа механизма сорбции молекул, является отношением периода контакта к времени релаксации макромолекулы:

$$\zeta = \tau'_A / \tau_M \quad (22)$$

где τ'_A — длительность контакта молекулы адсорбата с одной молекулой поверхности, τ_M — период перестройки звеньев клубка при окружении молекулы адсорбата макромолекулой поверхности.

Т.е. если критерий $\zeta \ll 1$ – реализуется механизм А-сорбции, а если критерий порядка 1 – механизм В-сорбции.

Модель В-сорбции

Поверхность полимерной фазы состоит из макромолекул, каждая из которых представляется гауссовым клубком. Реальную макромолекулу можно представить в виде цепи из свободно-сочлененных звеньев, приняв в качестве звеньев

куновские сегменты.

Взаимодействие характеризуется процессами: 1. адсорбция на поверхности фазы; 2. изменение ориентации звеньев макромолекулы при взаимодействии с молекулой адсорбата; 3. при времени контакта, сопоставимым со временем релаксации макромолекулы, клубок образует полость вокруг молекулы, что приводит к поглощению адсорбата.

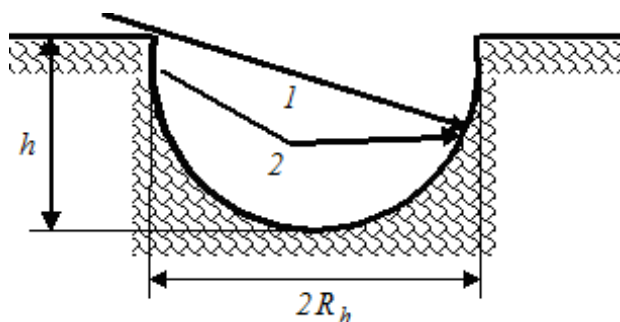


Рис. 7. Схема расположения транс- (1) и цис- (2) конформаций молекулы МЭЖК с двойной связью в средней части в ямке на поверхности полимерной фазы. Стрелками показана точка крепления молекулы с помощью Н-связи. R_h - радиус полости макромолекулы, h - высота сферического сегмента.

У задачи описания удерживания геометрических изомеров МЭЖК есть специфические уточнения: сорбция сопровождается образованием Н-связей, и, при прочих равных условиях, длина цис-конформации меньше длины транс-конформации углеводорода на 0.101 нм.

Система «молекула адсорбата — макромолекула НФ» моделируется полый сферой или ее сегментом, образованными звеньями макромолекулы, куда помещается молекула адсорбата (см. рис. 7). Радиус сферы (R_h) определяется как разность размера клубка (R_M) и ван-дер-ваальсовой толщины звеньев (r_b):

$$R_h \approx R_M - r_b \quad (23)$$

Условия сорбции в полости

Оценка мольной энергии Н-связи через среднее число Н-связей на молекулу адсорбата n_H в виде

$$E_H = 11.6 n_H \text{ (кДж/моль)} \quad (24)$$

где $n_H = z \cdot n_{H12}$ — среднее число Н-связей у молекулы адсорбата, n_{H12} — вероятность образования Н-связи; z — максимальное число Н-связей адсорбата с поверхностью.

Необходимо чтобы неподвижная фаза содержала пары донорных функциональных групп, расположенных не далее 0.4 нм друг от друга. По проведенным оценкам не менее двух Н-связей требуется образовать молекуле МЭЖК с НФ, чтобы выполнялось условие $\tau'_A \sim \tau_A$.

При В-сорбции, когда на поверхности фазы возникает полость высотой порядка радиуса кривизны, в которую помещается молекула, как показано на рис. 7, положение цис-изомера становится энергетически более выгодным, чем транс-изомера.

Параметры НФ, удовлетворяющие условиям $h \approx R_h$ ($\zeta \approx 0.5$), $L_{cs} < 2R_h < L_{tr}$, приводят к наилучшему разделению изомеров.

Из рассмотрения возможных механизмов взаимодействия эфиров жирных кислот с макромолекулами НФ следует вывод о более сильном влиянии В-

сорбции на селективность разделения геометрических изомеров, чем А-сорбции: при попадании цис-изомера в полость он взаимодействует всей поверхностью с НФ, что существенно увеличивает энергию сорбции и, соответственно, удерживание. Это делает перспективным применение НФ, реализующих механизм В-сорбции, для анализа содержания в пище транс-жиров методом ГЖХ.

Реализация эффекта В-сорбции для анализа транс-жиров требует одновременного выполнения условий:

1. НФ должна иметь донорные группы, расположение и плотность которых допускают осуществление парной Н-связи с адсорбатом;
2. полимер, взятый в качестве НФ, должен создавать гауссов клубок, подходящий по размерам к размерам адсорбата (цис-изомера) при узком интервале отклонений.

Поскольку существует только 2 группы НФ, справляющиеся с разделением геометрических изомеров МЭЖК, рассмотрим их ниже.

Полиэтиленгликоли

У ПЭГ недостаточно донорных групп для образования 2 Н-связей с МЭЖК. Поэтому в такой системе реализуется механизм сорбции А. Для наиболее полного разделения геометрических изомеров МЭЖК в порядке «цис-, транс-изомер» используются ПЭГ с максимально большой молекулярной массой, чтобы поверхность НФ была как можно более плоской.

Полисилоксановые НФ с цианопропильными заместителями

Благодаря эффектам таутомерии ПСО-ЦПГ являются донорами водородной связи. На рис. 8 показаны типичные варианты расположения ЦПГ в ПСО фазах. В показанных вариантах пары ЦПГ представлены примерно в половине случаев, что

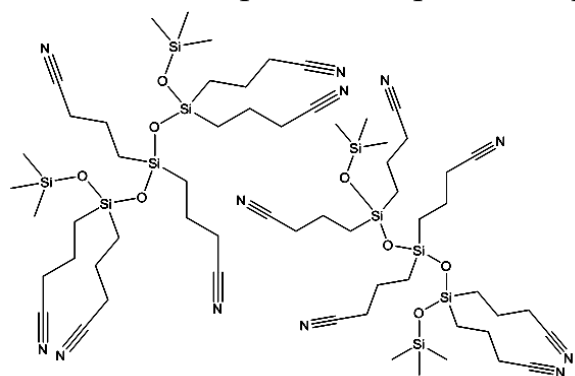


Рис. 8. Варианты расположения цианопропильных групп при 100% замещении в полисилоксановой фазе

обеспечивает регулярное образование парных Н-связей с молекулой МЭЖК – выполняется первое условие сорбции в полости. Из формулы ПСО со 100%-м замещением цианопропильными группами (ПСО-ЦПГ) следует выражение для массы N-звенного полимера: $m_M = m_2 + m_1 N$, где m_1 – масса мономера (180 Да), m_2 – масса концевых остатков (162 Да). Куновский сегмент для ПСО-ЦПГ в условиях хроматографического эксперимента соответствует двум мономерам. Его длина $l_c = 0.57$ нм.

Общая формула молекулы МЭЖК: $C_n H_{2n-1} O_2 CH_3$. Длина транс-изомера МЭЖК в наиболее выгодной транс-конформации равна $[2 \cdot 0.11 + (n+1) \cdot 0.15] \cdot \sqrt{2/3}$ нм, где n – углеродное число кислоты. Вычтя разность длин изомеров (0.1 нм), найдем длину цис-изомера: $L_{cs} \approx 0.12(n+1) + 0.08$ нм. Уравнение для массы ПСО-ЦПГ, необходимой для того, чтобы цис-изомер МЭЖК помещался в полости НФ выводится из равенства

диаметра полости и длины цис-изомера:
 $0.57\sqrt{(m_M - 162)/360} - 0.34 = 0.06(n + 1) + 0.04$, откуда:

$$m_M = 3.99(n + 7.33)^2 + 162 \quad (25)$$

В табл. 2 приведены результаты расчета размера полости для ряда НФ, представляющих собой ПСО-ЦПГ.

Табл. 2. Радиусы полости в ПСО-ЦПГ различной молекулярной массы

Неподвижная фаза	Число мономеров N	m_1	m_M	R_h по формуле
A (Silar 10 C)	22	180	4122	1.55
B (Silar 10 C)	56	180	10242	2.68
C (Silar 10 C)	18	180	3402	1.37
E (SP 2340)	15	180	2862	1.22
F (OV-275)	12	166	2094	1.06
G (Silar 9 CP)	18	180	3402	1.37

Из НФ, представленных в табл. 2, условию (25) при $n=18$ наилучшим образом удовлетворяет фаза Е, а остальные фазы – в меньшей степени; этот вывод подтверждается данными из литературы² и каталогами производителей НФ. Итак, по углеродному числу мономеров ненасыщенной жирной кислоты можно предсказать наиболее селективную НФ для разделения ее геометрических изомеров.

В табл. 3 приведен теоретический прогноз по наиболее подходящим массам ПСО-ЦПГ для разделения геометрических изомеров МЭЖК с радикалами C15...C18.

Табл. 3. Массы ПСО-ЦПГ, рассчитанные по формуле

Углеродное число кислоты n	Название кислоты	Масса m_M по формуле	Ближайшая точная масса ПСО-ЦПГ m_M и число мономеров (N)	Соответствующая коммерческая НФ
15	Пентадеценовая	2152	2142 (11)	-
16	Пальмитиновая	2334	2322 (12)	SP 2330
17	Гептадеценовая	2524	2502 (13)	SP 2560
18	Олеиновая, стеариновая	2722	2682 (14) – 2862 (15)	-

Согласно теоретическому расчету оптимальными НФ для определения транс-жиров в присутствии цис-изомеров являются ПСО-ЦПГ с массами в диапазоне 2500–2800 Да. Полимеры с меньшими массами могут быть оптимальны для более коротких адсорбатов, однако их селективность по МЭЖК с радикалами C17, C18

² Heckers H., Dittmar K., Melcher F.W., Kalinowski H.O. // J. Chromatogr. 1977. V. 13, No. 5. P. 93-107.

заметно снизится из-за малого размера полости, не вмещающей не только транс-, но и цис-изомеры.

Таким образом, в главе 6 не только объяснена инверсия селективности НФ относительно геометрических изомеров МЭЖК и порядок выхода изомеров в зависимости от структурной формулы НФ, но и предсказаны наиболее эффективные НФ для разделения геометрических изомеров МЭЖК, исходя из их структуры.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод трехпараметрической характеристики неподвижных фаз для повышения селективности аналитической газожидкостной хроматографии. Метод основан на теоретическом описании межмолекулярных взаимодействий, который отличается от традиционных методов классификации неподвижных фаз отсутствием подгоночных параметров, что делает возможным априорный расчет характеристик фаз с известной структурой.

2. Предложена математическая модель взаимодействия неподвижной фазы с адсорбатом, учитывающая 3 вида вкладов в энергию: неполярную, полярную и водородную связи. Дано математическое определение двух взаимно независимых характеристик селективности неподвижных фаз: полярности - отношения квадрата дипольного момента к обобщенному заряду, и гидрофильности - отношения вероятности образования водородной связи к обобщенному заряду. Разработаны способы расчета характеристик селективности: *a priori* по структурной формуле неподвижной фазы (прямая задача моделирования) и из экспериментальных данных по хроматографическому удерживанию (обратная задача моделирования).

3. Впервые обнаружена зависимость характеристик полярности и гидрофильности неподвижных фаз от массы полимера. Теоретическая зависимость для неподвижных фаз на основе полиэтиленгликоля, предсказанная в результате решения прямой задачи, была подтверждена результатами расчета, полученными путем решения обратной задачи с использованием опубликованных экспериментальных данных, что демонстрирует внутреннюю непротиворечивость математической модели.

4. Разработана компьютерная программа STARNMAP, которая позволяет классифицировать молекулы адсорбатов по классам гидрофильности и рассчитывать характеристики селективности неподвижных фаз из экспериментальных данных по индексам Ковача.

5. Впервые предложен графический способ классификации газохроматографических неподвижных фаз в виде карты селективности. Карта селективности применена для выбора неподвижной фазы, наиболее селективной к целевому аналиту, для чего используется принцип подобия свойств.

6. Предложено объяснение инверсии селективности неподвижных фаз при газохроматографическом анализе геометрических изомеров мононенасыщенных жирных кислот, которое использует представления о двух механизмах удерживания - А-сорбция (адсорбция со свободным перемещением по поверхности фазы) и В-сорбция (поглощение молекулы адсорбата

макромолекулой полимера неподвижной фазы). Определены количественные критерии реализации механизмов А-сорбции и В-сорбции.

7. Разработанный подход показал перспективность реализации механизма В-сорбции при анализе содержания в пище транс-жиров методом газовой хроматографии. Предсказаны характеристики цианопропилполисилоксанов для селективного разделения геометрических изомеров мононенасыщенных жирных кислот в зависимости от углеродного числа кислоты.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Модель межмолекулярного взаимодействия с образованием водородной связи и ее применение для характеристики селективности хроматографических фаз на примере полиэтиленгликолей / Долгоносов А.М., **Зайцева Е.А.** // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61. №8. с.1300-1311.

2. Факторы, определяющие селективность неподвижных фаз к геометрическим изомерам жирных кислот в анализе методом ГЖХ / Долгоносов А.М., **Зайцева Е.А.** // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. №12. С. 1119-1128.

3. Математическое моделирование аналитической хроматографии: задачи и решения / А.М. Долгоносов, А.Г. Прудковский, **Е.А. Зайцева**, Н.К. Колотилина, А.А. Долгоносов // Журнал аналитической химии. 2021. в печати

4. Характеристика полярности неподвижной фазы в газовой хроматографии на основе теоретического описания межмолекулярных взаимодействий. I. Случай отсутствия водородных связей / Долгоносов А.М., **Зайцева Е.А.** // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 4. с. 578-590.

5. Характеристика полярности неподвижной фазы в газовой хроматографии на основе теоретического описания межмолекулярных взаимодействий. II. Случай водородных связей / Долгоносов А.М., **Зайцева Е.А.** // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15, № 3. с. 321-332.

6. Теоретическая оценка характеристик селективности газохроматографических неподвижных фаз / **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18, № 5. с. 676-689.

7. Трехпараметрическая модель межмолекулярных взаимодействий как основа для классификации и выбора неподвижных фаз для газовой хроматографии / **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19, № 5. с. 525-541с.

8. Обзор методов классификации неподвижных фаз в газовой хроматографии / **Зайцева Е.А.** // Сорбционные и хроматографические процессы. 20. № 2. 2020. с. 175-196.

9. Достаточно ли определения полярности для характеристики неподвижных фаз? / **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. // Вестник Государственного университета «Дубна». 2015. №1. с. 36-41.

10. Применение нового метода трех-параметрической характеристики в выборе газохроматографических неподвижных фаз / **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. // Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем, новые технологии и материалы - Ходаковские чтения: сборник трудов Всероссийской конференции с международным участием. Дубна: Гос. Ун-т

"Дубна". 2019. с. 61-64.

11. **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. Новый метод классификации неподвижных фаз в газовой хроматографии. // XIV конференция «Иониты-2014» и Третий симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов». 9-14 октября 2014. Воронеж. Тезисы докладов, с. 113.

12. **Зайцева Е.А.** Достаточно ли определения полярности для полной характеристики неподвижных фаз? // 22-ая научная конференция студентов, молодых специалистов и аспирантов Университета «Дубна». Секция ХИМИЯ. 20 марта 2015. Тезисы докладов, с. 40-41.

13. **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. Сколько параметров необходимо для характеристики газохроматографических фаз? // Четвёртый Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов». Сочи, Краснодарский край. 1-8 ноября 2015. Тезисы докладов, с. 71-72.

14. **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. Метод характеристики газохроматографических фаз, основанный на теоретическом описании межмолекулярных взаимодействий. // VII Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН-2015». Воронеж. Тезисы докладов, 10-13 ноября 2015. с. 349-350.

15. **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. Двухкоординатная карта селективности хроматографических фаз и программа для ее построения. // Пятый Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов». Сочи, Краснодарский край. 30 октября - 6 ноября 2016. Тезисы докладов, с. 171-172.

16. **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. Двухкоординатная карта селективности хроматографических фаз и ее использование для предсказания газохроматографического разделения // Третий съезд аналитиков России, 09-13 октября 2017 г., Москва. Сборник тезисов докладов, с. 171-172.

17. **Elena A. Zaitceva**, Anatoly M. Dolgonosov. Based on the theoretical description of intermolecular interactions principles of online sample pretreatment in gas chromatography // 3rd Sample Treatment 2018 Proceedings Book, p. 119.

18. **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. Применение нового метода трехпараметрической характеристики в выборе газохроматографических неподвижных фаз // 21-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург. 9-13 сентября 2019 г. Сборник тезисов в 6 томах. Т.4, С. 200.

19. **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. Классификация хроматографических фаз с помощью двухкоординатной карты селективности // 8-й Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов». Москва. 18-22.11.2019 г. Тезисы докладов. С. 81-82.

20. **Зайцева Е.А.**, Долгоносов А.М. Прямая и обратная задачи описания селективности хроматографических неподвижных фаз // VI Всероссийская конференция с международным участием Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез, г. Краснодар, 28.09.2020 - 02.10.2020 г. Тезисы докладов, с. 11.

Список сокращений

ГХ	Газовая хроматография	U_{dp}	Энергия полярной связи
НФ	Неподвижная фаза	E_H	Энергия водородной связи
ПЭГ	Полиэтиленгликоль	n_H	Вероятность образования водородной связи между двумя молекулами
ПСО	Полисилоксан	r	Межмолекулярное расстояние
ЦПГ	Цианопропильная группа	ТПХ	Трехпараметрическая характеристика
МЭЖК	Метилловый эфир жирной кислоты	РМР	(метод) Роршайндера-МакРейнольдса
Н-связь	Водородная связь	n	Число атомов углерода у аналита
μ	Дипольный момент	N	Число мономеров в полимере НФ
Q, OZ	Обобщенный заряд	N_b	Число ковалентных связей в молекуле, попадающих в сферу экранирования
v_i, v_{sp}	Полярность адсорбата и адсорбента, соответственно	E_1	Энергия наименее сильной ковалентной связи данного атома
w_i, w_{sp}	Гидрофильность адсорбата и адсорбента, соответственно	R_h	Радиус полости, образуемой макромолекулой
u_i	Приведенная энергия адсорбции	R_M	Размер клубка макромолекулы
I	Индекс Ковача	ξ	Критерий типа механизма сорбции молекул
U	Полная энергия межмолекулярного взаимодействия	z	Максимальное число водородных связей адсорбата с поверхностью
U_{np}	Энергия неполярной связи		