

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.2 + 543.544.53

АДСОРБЦИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ХИРАЛЬНЫХ
НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ С ПРИВИТЫМИ
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АНТИБИОТИКАМИ

© 2021 г. Я. А. Климова^а, Л. Д. Аснин^{а,*}

^а Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990 Пермь, Россия

*e-mail: asninld@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

Изучена адсорбция смесей вода–метанол и вода–ацетонитрил на хиральных неподвижных фазах (ХНФ) Chirobiotic R, Chirobiotic T и Nautilus-E с привитыми макроциклическими антибиотиками ристоцетином А, тейкопланином и эремомицином соответственно. Закономерности адсорбции на указанных ХНФ качественно совпадали, отличаясь только количественными показателями. Изотермы избыточной адсорбции воды из бинарных растворителей представляли собой кривые с точкой адсорбционного азеотропа и демонстрировали предпочтительное поглощение воды в диапазоне от чистого органического компонента до точки азеотропа, находящейся в интервале 60–75 мол. % для смеси H₂O–MeOH и 80–90 мол. % для смеси H₂O–MeCN. Показано, что толщина адсорбционной фазы в первом случае составляет менее одного номинального молекулярного слоя (0.10–0.13 нм), а для смеси H₂O–MeCN – 3–4 молекулярных слоя (0.88–1.05 нм). Рассчитаны коэффициенты активности компонентов растворов в поверхностном слое, указывающие на значительные отклонения систем от свойств идеального адсорбционного раствора. Обсуждаются причины такого поведения.

Ключевые слова: хиральные неподвижные фазы, макроциклические антибиотики, избыточная адсорбция, хроматография

DOI: 10.31857/S0044453721110091

Строение границы раздела фаз оказывает существенное влияние на механизмы удерживания и разделения в жидкостной хроматографии [1–3]. Систематические исследования адсорбции бинарных растворителей на хроматографических адсорбентах показали, что состав приповерхностного (адсорбированного) слоя растворителя отличается от состава в объеме жидкой фазы [1, 4–7], а сам метод измерения изотерм избыточной адсорбции компонентов бинарных смесей стал использоваться для изучения свойств неподвижных фаз [3, 8]. Объектами исследований в этих работах были силикагели и гидрофобизированные силикагели – типичные адсорбенты для нормально-фазной и обращено-фазной хроматографии соответственно. В хиральной хроматографии данный метод только начинает приобретать популярность. С его помощью изучали адсорбцию бинарных элюентов на хиральных неподвижных фазах (ХНФ) Whelk-O1 [9], DACH-ACR [10] и Chiralcel OD-I [11]. Адсорбцию водно-органических растворителей использовали для изучения поверхностных свойств ХНФ с привитыми макроциклическими антибиотиками в работах [12,

13], а авторы [14] исследовали влияние состава адсорбированного слоя подвижной фазы на механизм удерживания аминокислот на антибиотиковых колонках. Внимание исследователей к адсорбентам с привитыми антибиотиками обусловлено их универсальной энантиоселективностью и совместимостью как с полярными, так и с неполярными растворителями [15].

В аналитической практике используются ХНФ с разными антибиотиками. Представляло интерес выяснить влияние природы селектора на гидрофобно/гидрофильные свойства неподвижной фазы. С этой целью в настоящем исследовании сравнивается адсорбция смесей вода–метанол и вода–ацетонитрил на ХНФ с привитыми антибиотиками эремомицином [12], ристоцетином А и тейкопланином. Адсорбция водно-органических смесей на ХНФ с последним антибиотиком (Chirobiotic T) была изучена в работе [13], однако приведенные в ней величины адсорбции имели значения на два порядка величины ниже, чем обычно наблюдается на полярных ХНФ, поэтому мы повторили измерения на указанном адсорбенте.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В данной работе используется определение избыточной адсорбции компонента i (Γ_i) как его избытка в реальной системе, состоящей из жидкой и твердой фаз, по сравнению с его содержанием в гипотетической системе сравнения, в которой отсутствует адсорбционное взаимодействие и концентрация компонента остается равной его объемной концентрации до границы раздела фаз [1]. В хроматографическом эксперименте объем жидкой фазы в колонке (мертвый объем, V_0) остается неизменным, поэтому принято считать, что объемы раствора в реальной системе и системе сравнения равны. Такую величину избыточной адсорбции обозначают $\Gamma_i^{(v)}$. Теоретический анализ адсорбционного равновесия удобно проводить для ситуации, когда равны числа молей жидкой фазы в реальной системе и системе сравнения. Такую величину избыточной адсорбции обозначают $\Gamma_i^{(n)}$. В случае адсорбции бинарного раствора эти две величины связаны простым соотношением [1, 16]:

$$\Gamma_i^{(n)} = \Gamma_i^{(v)} - x_i^l(\Gamma_1^{(v)} + \Gamma_2^{(v)}), \quad (1)$$

где x_i^l обозначает мольную долю компонента i в жидкой фазе.

В модели слоя конечной толщины [16] допускают, что в жидкой фазе на удалении τ от поверхности адсорбента существует гипотетическая плоскость, ниже которой сосредоточен весь избыток адсорбированного компонента, а выше которой его концентрация равна равновесной концентрации c_i в объеме жидкой фазы. Таким образом, τ представляет собой толщину адсорбционного слоя. Общее количество вещества i в этом слое (полная адсорбция) равно

$$Q_i = \Gamma_i^{(v)} + c_i\tau. \quad (2)$$

В этом уравнении полная адсорбция Q и избыточная адсорбция $\Gamma^{(v)}$ выражены на единицу площади поверхности адсорбента. Величину τ можно оценить методом Шая–Надя [17], основанном на допущении, что линейный участок избыточной изотермы адсорбции соответствует формированию насыщенного адсорбционного слоя компонента i . То есть на этом участке $dQ_i/dc_i = 0$ и $\tau = -(d\Gamma_i^{(v)}/dc_i)$.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое можно проводить на основании коэффициентов активности (γ) компонентов раствора. Последние величины как в адсорбционной, так и в жидкой фазах удобно определить так, чтобы $\gamma_i^a(\gamma_i^l) \rightarrow 1$, когда $x_i^a(x_i^l) \rightarrow 1$ (верхние индексы a и l относятся к адсорбционной и жидкой фазам соответственно). Ларионов и

Майерс [18] предложили алгоритм расчета величин γ^a , который начинается с вычисления логарифма отношения γ_1^a/γ_2^a :

$$\ln \frac{\gamma_1^a}{\gamma_2^a} = \ln \frac{\gamma_1^l}{\gamma_2^l} - \ln S + \frac{a_1^* \sigma - \sigma_1^0}{t RT} - \frac{a_2^* \sigma - \sigma_2^0}{t RT}. \quad (3)$$

Здесь $S = (x_1^a x_2^l)/(x_2^a x_1^l)$, σ – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость/твердое тело и σ_i^0 – поверхностное натяжение чистой жидкости i на границе с твердым телом. Мольные доли компонентов раствора в адсорбционном слое, необходимые для вычисления S находят как $x_i^a = Q_i/(Q_1 + Q_2)$. Для расчета третьего и четвертого слагаемых правой части уравнения получены выражения:

$$\frac{\sigma - \sigma_1^0}{RT} = - \int_1^{x_1^l/\gamma_1^l} \frac{\Gamma_1^{(n)}}{x_1^l \gamma_1^l x_2^l} d(x_1^l \gamma_1^l), \quad (4a)$$

$$\frac{\sigma - \sigma_2^0}{RT} = - \int_0^{x_1^l/\gamma_1^l} \frac{\Gamma_1^{(n)}}{x_1^l \gamma_1^l x_2^l} d(x_1^l \gamma_1^l). \quad (4b)$$

Коэффициенты активности для жидкой фазы рассчитывали методом UNIQUAC [19], используя параметры модели, взятые из монографии [20]: для системы вода (1) – метанол (2) $z = 10$, $r_1 = 0.92$, $r_2 = 1.4311$, $q_1 = 1.40$, $q_2 = 1.432$, $q_1' = 1.00$, $q_2' = 0.96$, $a_{12} = 289.6$, $a_{21} = -181.0$; для системы вода (1) – ацетонитрил (2) $z = 10$, $r_1 = 0.92$, $r_2 = 1.8701$, $q_1 = q_1' = 1.40$, $q_2 = q_2' = 1.724$, $a_{12} = 112.6$, $a_{21} = 242.8$. Обозначения параметров даны как в работе [19]. Значения избыточной адсорбции $\Gamma_i^{(n)}$ находили из экспериментально измеренных величин адсорбции $\Gamma_i^{(v)}$ для данного значения x_i^l по уравнению (1). Далее, определив по уравнению (3) отношение γ_1^a/γ_2^a , рассчитывали коэффициенты активности для поверхностного слоя следующим образом:

$$\ln \gamma_1^a = x_2^a \ln \frac{\gamma_1^a}{\gamma_2^a} + \int_0^{x_1^a} \ln \frac{\gamma_1^a}{\gamma_2^a} dx_1^a, \quad (5a)$$

$$\ln \gamma_2^a = -x_1^a \ln \frac{\gamma_1^a}{\gamma_2^a} + \int_0^{x_1^a} \ln \frac{\gamma_1^a}{\gamma_2^a} dx_1^a. \quad (5b)$$

Определенные интегралы в уравнениях (4) и (5) находили методом трапеций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Эксперименты выполняли на жидкостном хроматографе LC20AD-XR (Shimadzu, Япония), оснащенном прецизионным насо-

сом, рефрактометрическим детектором, диодно-матричным детектором (использовался только в экспериментах по определению мертвого объема с 1,3,5-три-*трет*-бутилбензолом), автоматическим дозатором и термостатом колонок. Внеколоночный объем, измеренный в системе без колонки с рефрактометрическим детектором, составлял 0.113 мл, с диодно-матричным детектором – 0.054 мл. Соответствующие поправки учитывались при определении объемов удерживания.

Реактивы и колонки. В работе использовались колонки Chirobiotic R (25 × 0.46 см) и Chirobiotic T (25 × 0.46 см) компании Supelco (США), заполненные силикагелем (размер частиц 5 мкм) с привитыми антибиотиками ристоцетином А и тейкопланином, соответственно. Масса насадки в обеих колонках составляла 2.5 г, удельная площадь поверхности адсорбента – 300 м²/г по данным производителя.

Подвижные фазы готовили из метанола “х.ч.” (Вектон, Санкт-Петербург), ацетонитрила “для ВЭЖХ” (J.T. Baker, США) и деионизованной воды. При использовании в качестве подвижной фазы чистых растворителей, их осушали: метанол – перегонкой над метилатом магния [21], а ацетонитрил – перегонкой над цеолитом 4А. В остальных случаях растворители применяли без дополнительной очистки. Для измерения мертвого объема изотопным методом использовали дейтерированный метанол (99.8 ат. %; Acros, Бельгия).

Измерение мертвого объема колонки осуществляли тремя методами: изотопным [22], методом малых возмущений [23] и по времени выхода недерживаемого маркера. В первом случае мертвый объем определяли как удерживаемый объем дейтерированного метанола (2 мкл), элюируемого чистым метанолом. Мертвый объем методом малых возмущений определяли по уравнению (7) с использованием данных, полученных при измерении изотерм избыточной адсорбции. При оценке V_0 с недерживаемым маркером в качестве такового использовали 1,3,5-три-*трет*-бутилбензол (ТтББ) с концентрацией 0.7 г/л, элюируемый чистым метанолом. Объем пробы составлял 2 мкл. Все измерения проводили при температуре 25°C и скорости подвижной фазы 1 мл/мин.

Измерение изотерм избыточной адсорбции. Измерения выполняли для смесей вода–метанол и вода–ацетонитрил методом малых возмущений [6, 23] при температуре 25°C. Возмущением называется ввод в колонку пробы бинарного растворителя, незначительно отличающегося по составу от состава подвижной фазы. Методика измерения подробно описана в работе [12]. Эксперименты проводили со смесями, содержащими 0, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 98, 99, 99.5 и 100 об. % органического растворителя

(MeOH или MeCN). Объем пробы составлял 2 мкл. Величину избыточной адсорбции находили численным интегрированием зависимости удерживаемого объема возмущения от состава подвижной фазы согласно следующему уравнению:

$$\Gamma^{(v)}(c_i) = \frac{1}{A} \int_0^{c_i} (V_R(c_i) - V_T) dc_i, \quad (6)$$

где A – площадь поверхности неподвижной фазы, V_R – удерживаемый объем возмущения на плато концентрации c_i компонента i , V_T – термодинамический мертвый объем, который определяется уравнением:

$$V_T = \frac{1}{c_i^0} \int_0^{c_i^0} V_R(c_i) dc_i, \quad (7)$$

где c_i^0 – молярная концентрация чистой жидкости i .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мертвый объем. Значения V_0 , найденные разными методами сравниваются в табл. 1. Результаты, полученные изотопным методом и методом малых возмущений, находятся в хорошем соответствии друг с другом. Расхождения между ними, лежащие в пределах 5%, вполне объясняются погрешностями эксперимента. Существенное расхождение, не менее 12%, наблюдается между значением, полученным изотопным методом, и удерживаемым объемом ТтББ. Следовательно, в колонках присутствует небольшой объем, доступный для молекул растворителей, но не доступный для более крупных молекул ТтББ. Логично предположить, что этот объем находится в пространстве между привитыми селекторами и поверхностью твердого носителя (силикагеля). Если расстояние между соседними привитыми частицами меньше, чем размер молекулы маркера, она не сможет проникнуть в это пространство. Оценки, выполненные в [12] для Nautilus-E, показывают, что среднее расстояние между соседними селекторами действительно порядка диаметра молекулы ТтББ.

Изотермы избыточной адсорбции воды из бинарной подвижной фазы показаны на рис. 1 в координатах $\Gamma_1^{(n)} - x_1^I$ (индекс “1” обозначает воду, индекс “2” – метанол или ацетонитрил). Все изотермы принадлежат 5 типу по классификации Шая [17], то есть имеют точку адсорбционного азеотропа ($\Gamma_1^{(n)} = 0$), и характеризуют антибиотиковые ХНФ как относительно гидрофильные – избыточная адсорбция воды наблюдается вплоть до ее мольной доли в подвижной фазе 0.6–0.75 для смеси H₂O–MeOH и 0.8–0.9 для H₂O–MeCN.

Таблица 1. Мертвый объем (мл) хроматографических колонок, измеренный разными методами

Колонка	Изотопный метод	Метод малых возмущений		Удержание ТтББ
		H ₂ O–MeOH	H ₂ O–MeCN	
Nautilus-E [12]	2.956	2.880	3.045	2.510
Chirobiotic R	3.098	3.077	3.081	2.552
Chirobiotic T	3.209	3.228	3.209	2.783

Гидрофильность ХНФ увеличивается в ряду: тейкопланин < ристоцетин А < эремомицин.

Максимум избыточной адсорбции воды из смеси с ацетонитрилом на порядок превышает таковую величину для водно-метанольного раствора. Два обстоятельства объясняют такое поведение. Во-первых, благодаря наличию протонодонорной гидроксильной группы у молекулы метанола, она может конкурировать с молекулами воды за взаимодействие с протоноакцепторными центрами поверхности ХНФ. Второй фактор связан со строением растворов H₂O–MeOH и

H₂O–MeCN. Первые смеси характеризуются экзотермическим эффектом смешения и относительно высокой степенью ближнего порядка, а вторые – эндотермическим смешением и разупорядочиванием структуры раствора (увеличением энтропии) относительно чистых компонентов [24, 25]. Соответственно, контакт смеси H₂O–MeOH с гидрофильной поверхностью не меняет существенно степень упорядоченности в приповерхностном слое по сравнению с объемной фазой, и увеличение концентрации воды в нем не приводит к существенному энергетическому выигрышу. В случае смеси H₂O–MeCN накопление воды на границе раздела фаз, наоборот, приводит к увеличению степени упорядоченности и, следовательно, энергетически выгодно за счет уменьшения энтропии. Описанное обстоятельство влияет и на толщину адсорбционного слоя. Как видно из табл. 2, величина τ для водно-ацетонитрильного раствора в несколько раз выше таковой для смеси воды с метанолом, потому что эффект упорядочения для системы H₂O–MeCN, действует, постепенно ослабевая, на несколько молекулярных слоев. Подобный эффект наблюдался ранее на другой полярной ХНФ – Welk-O1 [9].

Высота поверхностного слоя H₂O–MeOH меньше размера молекул составляющих его компонентов (0.3–0.4 нм), что, очевидно, связано с нарушением допущений, принятых при определении τ , главное из которых – равномерность состава и толщины адсорбционной фазы по поверхности адсорбента. Поскольку растворитель заполняет пространство между привитыми селекторами, то толщина слоя над привитой частицей и между ними будет отличаться. Кроме того, логично предположить, что молекулы органического компонента предпочтительно сольватируют гидрофобные, а молекулы воды – гидрофильные участки селектора и свободной поверхности носителя. Следовательно, состав адсорбционной фазы будет отличаться для разных точек поверхности. Таким образом, τ – это кажущаяся средняя толщина поверхностного слоя, а приведенные в табл. 2 цифры, указывают на то, что для водно-метанольной смеси его толщина в среднем не превышает одного мономолекулярного слоя.

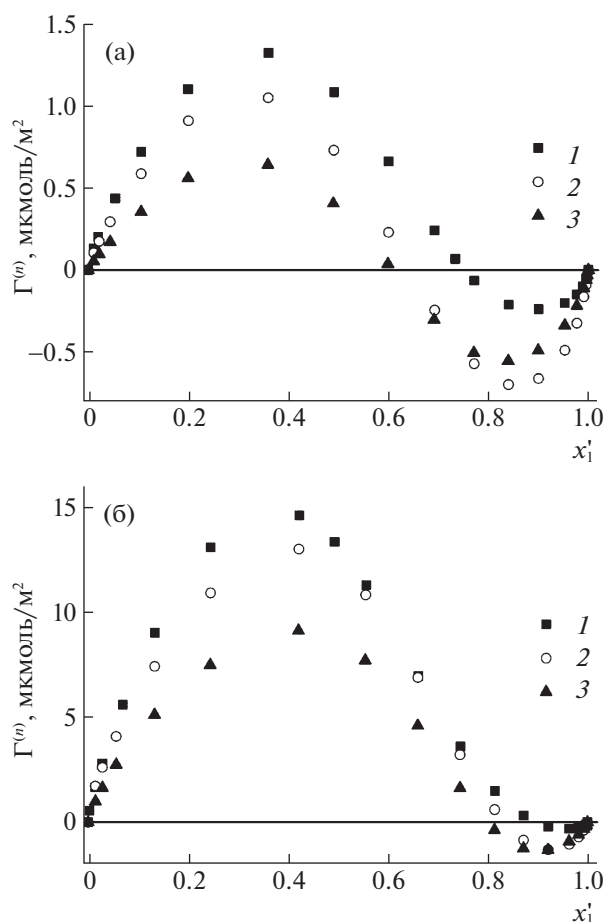


Рис. 1. Изотермы избыточной адсорбции воды из смесей вода–метанол (а) и вода–ацетонитрил (б) на ХНФ Nautilus-E (1), Chirobiotic R (2), Chirobiotic T (3).

Особо следует остановиться на адсорбции воды из неводных органических растворителей. Удерживаемый объем возмущения резко увеличивается для водно-ацетонитрильной подвижной фазы при уменьшении концентрации воды ниже 0.5 об. % ($x_1^l < 0.014$) (рис. 2). Некоторый рост функции $V_R(x_1^l)$ вблизи чистого органического растворителя наблюдается и для водно-метанольной подвижной фазы, но он значительно меньше, чем для системы $H_2O-MeCN$. Полагаем, что на поверхности адсорбентов присутствует небольшая фракция сильных брэнстедовских центров (возможно, остаточные силанольные группы носителя), которая дезактивируется присутствием небольшого количества воды в подвижной фазе. То, что этот эффект сильнее выражен для ацетонитрила, обусловлено тем, что метанол в некоторой степени может сам дезактивировать указанные центры.

Коэффициенты активности в адсорбционной фазе. На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов активности компонентов исследуемых смесей от мольной доли воды в объемной фазе, а на рис. 4 аналогичные зависимости для коэффициентов активности в адсорбционной фазе. В обеих бинарных жидкостях наблюдаются отклонения от свойств идеального раствора, сильнее выраженные в системе с участием ацетонитрила. Последнее можно объяснить тем, что ацетонитрил (в отличие от метанола) не включается в структуры ближнего порядка, образованные водородными связями, а агрегируется в кластеры [25].

Поведение компонентов смеси $H_2O-MeOH$ в адсорбционной фазе (рис. 4а) близко к идеальному ($\gamma^a \approx 1$) в диапазоне от данного чистого растворителя, воды ($x_1^a = 1$) или метанола ($x_1^a = 0$), до

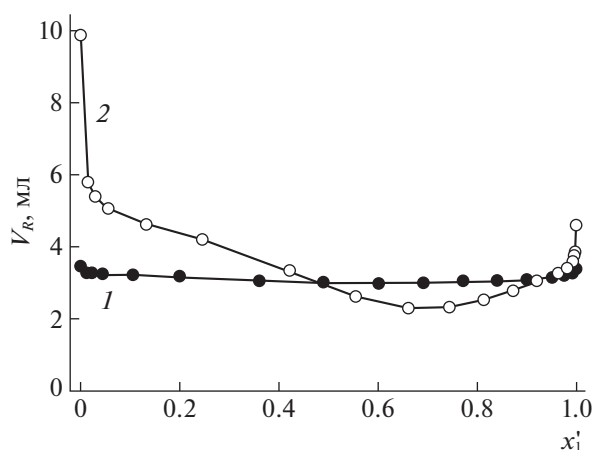


Рис. 2. Зависимости удерживаемого объема малого возмущения от мольной доли воды в подвижной фазе для смесей вода-метанол (1) и вода-ацетонитрил (2).

Таблица 2. Толщина адсорбционного слоя (нм)

Колонка	$H_2O-MeOH$	$H_2O-MeCN$
Nautilus-E [12]	0.11	0.94
Chirobiotic R	0.12	1.05
Chirobiotic T	0.10	0.88

состава адсорбционного азеотропа. В азеотропной точке происходит резкое, S-образное уменьшение коэффициентов активности до значений $\gamma_1^a = 0.60-0.73$ и $\gamma_2^a = 0.43-0.56$, которые остаются приблизительно постоянными в некотором диапазоне составов подвижной фазы, но продолжают уменьшаться: для воды при $x_1^a < 0.3$, для метанола при $x_1^a > 0.8$. Похожие зависимости γ^a от x^a наблюдались ранее для изотерм избыточной адсорбции с азеотропной точкой в работе [26]. Значения $\gamma^a < 1$ указывают на дополнительную стабилизацию вещества в адсорбционной фазе относи-

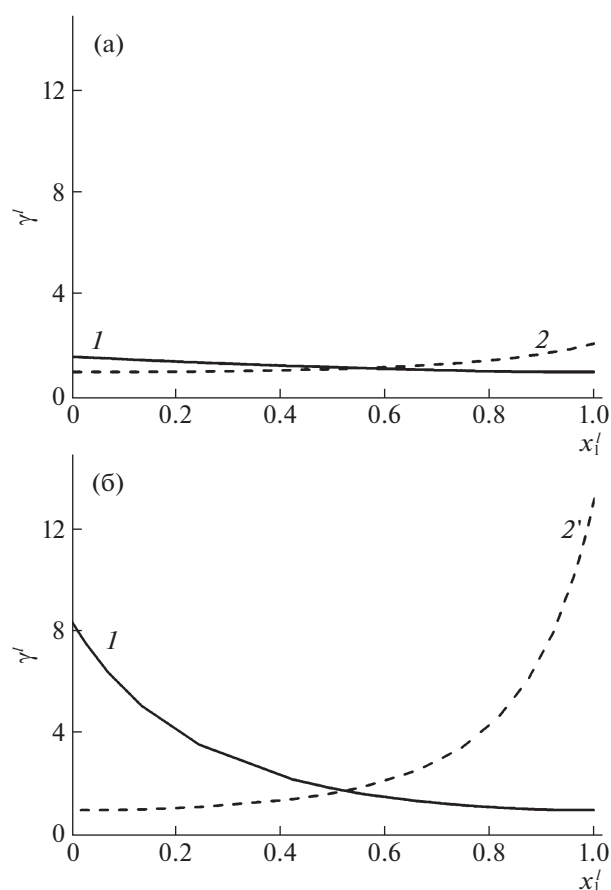


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности компонентов раствора вода (1)-метанол (2) (а) и вода (1)-ацетонитрил (2') (б) от мольной доли воды.

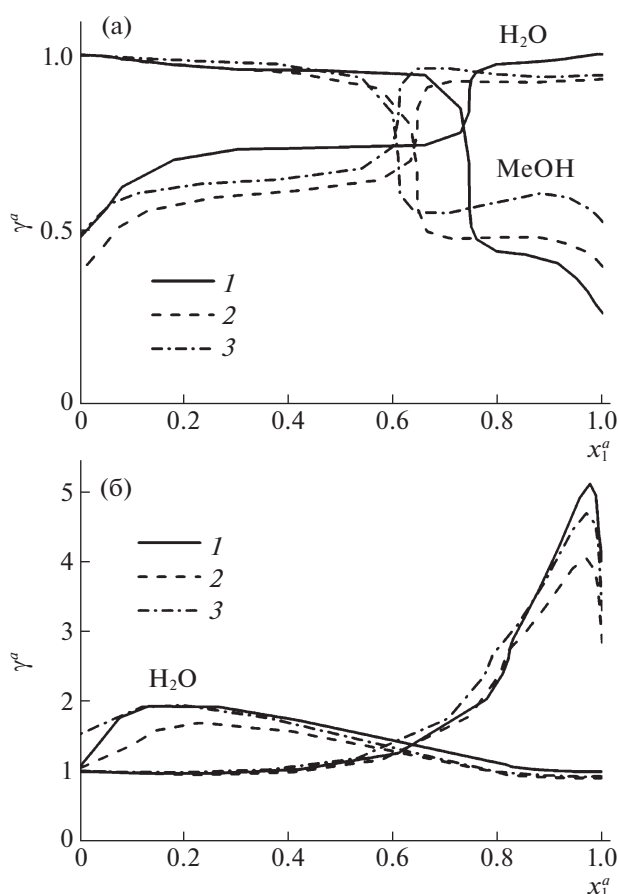


Рис. 4. Зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционных растворов вода–метанол (а) и вода–ацетонитрил (б) для ХНФ Chirobiotic R (2), Chirobiotic T (3).

тельно состояния идеального адсорбционного слоя.

Отклонения от идеальности для смеси H_2O –MeCN (рис. 4б) характеризуются значениями $\gamma^a > 1$, т.е. ведут к ослаблению адсорбции относительно состояния идеального адсорбционного слоя. В отличие от метанолсодержащих подвижных фаз на графиках зависимости γ^a от x^a нет ярко выраженной особенности в области адсорбционного азеотропа, причем вид этих графиков в диапазоне $x_1^a \in [0.2; 0.98]$ напоминает аналогичные кривые для жидкой фазы, где коэффициенты активности воды и ацетонитрила монотонно увеличиваются с уменьшением их концентрации (рис. 3б). Объяснение данного факта, по-видимому, связано с высотой адсорбционного слоя, достаточно большой для смеси H_2O –MeCN, чтобы его свойства в некоторой степени были близки свойствам объемной жидкости. За пределами указанного диапазона, т.е. вблизи чистых растворителей, энтропийный фактор, поддерживающий такую толщину

адсорбционной фазы для ацетонитрильных растворов, исчезает, ее толщина уменьшается и ход зависимостей $\gamma^a(x^a)$ искажается. Подобное поведение не наблюдается для водно-метанольных смесей, поскольку в этом случае формируется мономолекулярный адсорбционный слой.

Неидеальное поведение в исследуемых системах может быть связано с различными нарушениями модели идеального адсорбционного слоя, как со стороны твердого тела (энергетическая неоднородность поверхности), так и со стороны адсорбционной фазы. Анализ, проведенный в работе [12], показывает, что взаимодействия адсорбат-адсорбат скорее, чем взаимодействия адсорбат-адсорбент отвечают за форму графиков на рис. 4. Структурирование адсорбционного раствора на поверхности ХНФ представляется основной причиной наблюдаемых закономерностей. Для смеси H_2O –MeOH это структурирование приводит к тому, что коэффициенты активности, в объемной жидкости имеющие значения больше 1, в адсорбированном растворе становятся меньше 1. В случае смеси H_2O –MeCN также наблюдается существенное, до трехкратного, уменьшение величин γ при переходе от объемной жидкости к поверхностному раствору одинакового состава.

Таким образом, показано, что ХНФ с привитыми макроциклическими антибиотиками являются гидрофильными материалами, на поверхности которых формируется мономолекулярный адсорбционный слой в контакте со смесью H_2O –MeOH и полимолекулярный слой для смеси H_2O –MeCN. Рассмотренные ХНФ характеризуются качественно одинаковыми закономерностями адсорбции водно-органических смесей и незначительно отличаются только в количественных показателях этой адсорбции.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00240).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
2. Mallette J., Wang M., Parcher J.F. // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 3329; <https://doi.org/10.1021/ac100148b>
3. Gritti F., Guiochon G. // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. P. 4257; <https://doi.org/10.1021/ac0580058>
4. László K., Nagy G., Fóti G., Schay G. // *Period. Polytech. Chem. Eng.* 1985. V. 29. № 2. P. 73.
5. Казакевич Ю.В., Ларионов О.Г., Улогов В.О., Эльтеков Ю.А. // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 12. С. 3376.
6. Kazakevich Y.V., LoBrutto R., Chan F., Patel T. // *J. Chromatogr. A.* 2001. V. 913. P. 75; [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)01239-5](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)01239-5)

7. *Chan F., Yeung L.S., LoBrutto R., Kazakevich Y.V.* // *Ibid.* 2005. V. 1082. P. 158;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.05.078>
8. *Buszewski B., Bocian S., Felinger A.* // *Ibid.* 2008. V. 1191. P. 72;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.074>
9. *Asnin L., Horváth K., Guiochon G.* // *Ibid.* 2010. V. 1217. P. 1320;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.066>
10. *Cavazzini A., Nadalini G., Malanchin V. et al.* // *Anal. Chem.* 2007. V. 79. P. 3802;
<https://doi.org/10.1021/ac062240o>
11. *Cavazzini A., Nadalini G., Costa V., Dondi F.* // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1143. P. 134;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.090>
12. *Nikitina Y.K., Ali I., Asnin L.D.* // *Ibid.* 2014. V. 1363. P. 71;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.08.062>
13. *Poplewska I., Kramarz R., Piatkowski W. et al.* // *Ibid.* 2007. V. 1173. P. 58;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.09.076>
14. *Poplewska I., Kramarz R., Piatkowski W. et al.* // *Ibid.* 2008. V. 1192. P. 130;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.03.056>
15. *Ilisz I., Pataj Z., Aranyi A., Peter A.* // *Sep. Pur. Rev.* 2012. V. 41. P. 207;
<https://doi.org/10.1080/15422119.2011.596253>
16. *Guggenheim E.A., Adam N.K.* // *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* 1933. V. 139. № 837. P. 218;
<https://doi.org/10.1098/rspa.1933.0015>
17. *Schay G., Nagy L.G., Szekrenyesy T.* // *Period. Polytech. Chem. Eng.* 1960. V. 4. № 2. P. 95.
18. *Larionov O.G., Myers A.L.* // *Chem. Eng. Sci.* 1971. V. 26. P. 1025;
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(71\)80016-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(71)80016-7)
19. *Anderson T.F., Prausnitz J.M.* // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1978. V. 17. P. 552;
<https://doi.org/10.1021/i260068a028>
20. *Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P.* *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC.* Amsterdam: Elsevier, 1977. 380 p.
21. *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. 542 с.
22. *Knox J.H., Kaliszan R.* // *J. Chromatogr.* 1985. V. 349. P. 211;
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)83779-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)83779-1)
23. *Kazakevich Y.V., McNair H.M.* // *J. Chromatogr. Sci.* 1993. V. 31. P. 317;
<https://doi.org/10.1093/chromsci/31.8.317>
24. *Moreau C., Douheret G.* // *Thermochim. Acta.* 1975. V. 13. P. 385;
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(75\)85079-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(75)85079-9)
25. *Wakisaka A., Abdoul-Carime H., Yamamoto Y., Kiyozumi Y.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. V. 94. P. 369;
<https://doi.org/10.1039/A705777F>
26. *Kiselev A.V., Khopina V.V.* // *Trans. Faraday Soc.* 1969. V. 65. P. 1936;
<https://doi.org/10.1039/TF9696501936>