

## ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ

УДК 543.544 : (УДК 543.544 + 519.173)

В. М. НАБИВАЧ

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ МЕЖДУ ИНДЕКСАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СВЯЗНОСТИ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ УДЕРЖИВАНИЕМ

*Розглянуто кореляційні співвідношення між структурними параметрами і газохроматографічними індексами утримування поліхлорованих дібензфуранів і дібензодіоксинів, поліциклических ароматичних вуглеводнів та алкілнитробензолів.*

*Показано, що хроматографічне утримування точніше апроксимується багатofакторними рівняннями на основі ван-дер-ваальсових об'ємів та індексів молекулярної зв'язності перших п'яти порядків.*

*The correlation relationships between the structural parameters and gaschromatographic retention indices of polychlorinated dibenzofurans and dibenzodioxins, polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroalkyl benzenes were considered.*

*It has been shown that the chromatographic retention are approximated most exactly by multi-factor equations on the base of Van der Waals volumes and molecular connectivity indices of first five orders.*

Аналитические и физико-химические функции хроматографии гармонично сливаются при решении центральной задачи – идентификации разделяемых веществ. Химическая идентификация означает, в первую очередь, построение математической модели, которая отражает молекулярный механизм процесса или, по крайней мере, точно описывает эмпирическую зависимость между экспериментальными величинами.

В настоящее время многие вопросы идентификации решаются с помощью сорбционно-структурных корреляций между параметрами хроматографического удерживания и структурными характеристиками анализируемых веществ. При рассмотрении корреляций в системе структура – удерживание особенно важными являются различные способы перевода молекулярных структур в единые характеристические структурные дескрипторы, выраженные численными индексами. Для этой цели используют химическую теорию графов [1], согласно которой структурная формула со-

единения выражается математическим графом. Каждый молекулярный граф можно представить либо матрицей, либо полиномом, либо числовым индексом (топологическим индексом) [2].

Топологический индекс включает информацию о размере и форме молекулы, о соединении атомов и структурных групп и их взаимном положении. Таким образом, молекулярная топология представляет собой совокупность всей информации, содержащейся в химической структуре [3].

Наиболее популярным топологическим индексом в теоретической химии является индекс связности [4], являющийся основой современного способа топологического анализа под названием "молекулярная связность" [5]. Показано, что индексы молекулярной связности (ИМС) различных порядков позволяют создать топологические модели, достаточно полно отражающие хроматографическое поведение органических веществ различных классов [2, 6 – 10].

ИМС [4, 5] представляет собой численное описание структуры соединения и рассчитывается путем математической обработки параметров группировок атомов скелета молекулы, проводимой с учетом степени разветвления скелета, циклизации, ненасыщенности и содержания гетероатомов. Одним из существенных преимуществ индекса связности, по сравнению с многочисленными экспериментальными физико-химическими характеристиками, является то, что он определяется непосредственно из химической формулы (структуры) вещества. В топологическом понимании структурную формулу органического соединения составляет граф (углеродный скелет без атомов водорода), вершины которого соответствуют атомам, а ребра – связям между атомами. При этом для углеводородов существует прямое соотношение между валентностью вершины  $\delta_i$  и числом атомов водорода  $h_i$ , наличие которых подразумевается при вершине  $i$ :

$$\delta_i = 4 - h_i \quad (1)$$

В соответствии с уравнением (1) для метиленовой группы  $\delta = 4 - 2 = 2$ , для метильной группы  $\delta = 1$ , для четвертичного атома углерода  $\delta = 4$ .

С целью расширения сферы применения индекса связности для молекул, содержащих гетероатомы, введено понятие о валентной молекулярной связности [5], которое включает числа валентных электронов, занимающих  $\sigma$  – и  $\pi$ – орбитали и орбитали неподеленных пар каждого атома, за исключением связей с водородом. Валентная величина  $\delta^v$  равна:

$$\delta_i^v = Z_i^v - h_i, \quad (2)$$

где  $Z_i^v$  – число электронов валентной оболочки,

$h_i$  – число атомов водорода, связанных с атомом  $i$ .

В связи с этим валентная величина  $\delta^v$ , введенная в индекс молекулярной связности, несет информацию, относящуюся как к объемным, так и к электронным характеристикам.

Наиболее распространенным является индекс связности первого порядка, вычисляемый согласно следующему уравнению:

$${}^1\chi = \sum_{q=1}^K (\delta_i^v \delta_j^v)^{-1/2}, \quad (3)$$

где  $\delta_i^v, \delta_j^v$  – значения  $\delta^v$  для двух атомов связи;

$q; i, j$  – атомы молекулы, формально связанные рассматриваемой связью;

$K$  – общее число связей в молекуле.

Кроме индекса первого порядка, могут быть рассчитаны индексы связности последующих, более высоких, порядков. Индекс связности второго порядка рассчитывают по формуле:

$${}^2\chi = \sum_{q=1}^L (\delta_i^v \delta_j^v \delta_k^v)^{-1/2}, \quad (4)$$

где  $i, j, k$  – атомы молекулы, образующие две соседние связи;

$L$  – число двух соседних связей в молекуле.

Индексы связности третьего порядка делятся на два вида: линейный индекс (индекс цепи) и узловой индекс (индекс разветвления). Линейный индекс третьего порядка равен:

$${}^3\chi_p = \sum_{q=1}^M (\delta_i^v \delta_j^v \delta_k^v \delta_l^v)^{-1/2}, \quad (5)$$

где  $i, j, k, l$  – атомы молекулы, образующие цепь (линию) из трех соседних связей;

$M$  – число таких цепочек из трех соседних связей в молекуле.

Узловой индекс третьего порядка рассчитывают по формуле:

$${}^3\chi_c = \sum_{q=1}^N (\delta_i^v \delta_j^v \delta_k^v \delta_l^v)^{-1/2}, \quad (6)$$

где  $i, j, k, l$  – атомы трех соседних связей, образующие узел (структуру типа треноги);

$N$  – число таких структур в молекуле.

Аналогичный индекс четвертого порядка называется линейно-узловым индексом (в отличие от линейного индекса  ${}^4\chi_p$ ) и учитывает количество уз-

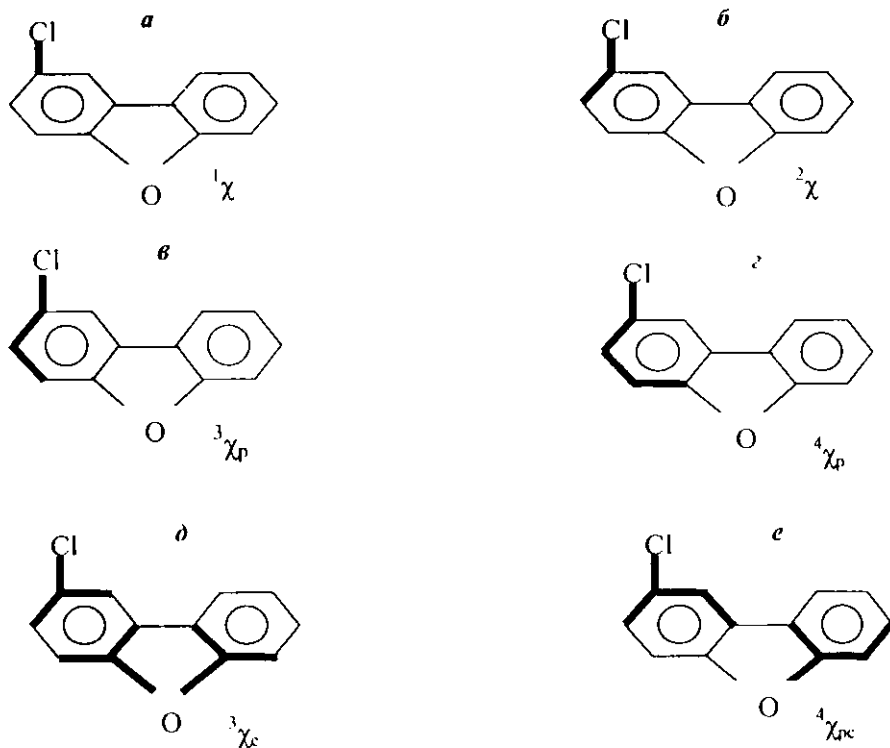
лов (разветвлений), включающих четыре соседние связи (изопентановая структура):

$${}^4\chi_{PC} = \sum_{q=1}^P (\delta_i^v \delta_j^v \delta_k^v \delta_l^v \delta_m^v)^{-1/2} \quad (7)$$

где  $i, j, k, l, m$  – атомы четырех соседних связей, включающие узел типа изопентана;

$P$  – число таких структур в молекуле.

Таким же образом рассчитывают индексы связности более высоких порядков, каждый из которых может быть представлен в виде линейного (цепного) и линейно-узлового индексов. Графическая иллюстрация расчета индексов связности различных порядков на примере 2-хлордибензофурана приведена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема расчета индексов молекулярной связности на примере 2-хлордибензофурана:

$a, б, в, г$  – линейные индексы 1–4-го порядков;  $д$  – узловой индекс 3-го порядка;  $е$  – линейно-узловой индекс 4-го порядка.

Индекс связности первого порядка учитывает парные взаимодействия соседних атомов в молекуле. Существенным недостатком индекса  $\chi^1$  является то, что он не различает *meta*- и *para*-изомеры ароматических соединений. Индексы связности высоких порядков, учитывающие не только ближайшие парные, но и отдаленные взаимодействия атомов в молекуле, обеспечивают более полное описание структурных особенностей изучаемых соединений.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны:

– 114 полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ), индексы удерживания которых были измерены на капиллярной колонке длиной 30 м с метилсиликоном DB-5 при программировании температуры в интервале 175–300°C со скоростью 6°C/мин [11];

– 40 полихлорированных дибензодиоксинов (ПХДД), индексы удерживания которых были измерены на капиллярной колонке длиной 60 м с DB-5 при программировании температуры в интервале 170–340°C со скоростью 2°C/мин [12];

– 39 полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), индексы удерживания которых были определены на капиллярных и насадочных колонках с OV-101 [13,14], OV-1701 [15], OV-17 [13], SE-52 [16, 17], ПФМС-6 [18];

– 19 алкилнитробензолов, индексы удерживания которых были измерены на капиллярной колонке длиной 30 м с OV-101 при 160°C [19].

Для определения ИМС перечисленных соединений согласно уравнениям (3)–(7) была разработана компьютерная программа расчета РИСК (расчет индексов связности и корреляции), основанная на системе управления базами данных *Microsoft Access 97* [21].

В качестве структурного дескриптора, кроме ИМС, использовали также ван-дер-ваальсовы объемы  $V_w$  соединений, значения которых рассчитывали согласно [22].

Сочетание  $V_w$  и ИМС различных типов и порядков позволяет достаточно полно описать структуру соединений и получить корреляционные уравнения, пригодные для предсказания величин индексов удерживания.

Для установления таких корреляций рассматривали все возможные линейно-регрессионные уравнения:

$$I = f(V_w, \chi^1, \chi^2, \chi^3, \chi_p^3, \chi_c^3, \chi_p^4, \chi_{pc}^4, \chi_p^5, \chi_p^6). \quad (8)$$

Физический смысл уравнения (8) трактуется следующим образом:

–  $V_w$  описывает размер молекул соединений;

– ИМС характеризуют тонкоструктурные особенности их формы.

## Результаты и их обсуждение

Данные статистической обработки уравнения (8) для ПХДФ, которые характеризуются максимальными коэффициентами корреляции, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты статистической обработки уравнения (8) для ПХДФ

Вид уравнения	Коэффициенты уравнений								Стандартное отклонение, е. и.	Коэффициент корреляции	
	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$b$			
$I = f(V_w)$	20.7								-364.2	34.5	0.992
$I = f({}^1\chi)$		468.5							-487.6	33.7	0.992
$I = f({}^3\chi_p)$				435.0					696.3	46.6	0.985
$I = f({}^1\chi, {}^3\chi_p)$		306.0		155.7					-94.5	26.4	0.995
$I = f(V_w, {}^1\chi, {}^3\chi_p)$	72.3	-1371.7		193.9					428.1	25.9	0.995
$I = f({}^1\chi, {}^3\chi_p, {}^3\chi_c)$		102.4		234.0	429.3				-486.3	25.8	0.995
$I = f(V_w, {}^1\chi, {}^4\chi_p, {}^4\chi_{pc})$	10.9	2938.7				-148.6	41.7	-1108.2		25.6	0.996
$I = f(V_w, {}^1\chi, {}^3\chi_p, {}^4\chi_p, {}^4\chi_{pc})$	-107.0	101.3		303.5		-79.4	-174.1	-321.0		25.5	0.996
$I = f(V_w, {}^1\chi, {}^3\chi_p, {}^3\chi_c, {}^4\chi_p, {}^4\chi_{pc})$	11.8	19.5		357.2	-67.4	93.8	-208.3	-203.1		25.5	0.996

Как видно из приведенных данных, в структурных моделях ПХДФ индекс связности первого порядка имеет существенные преимущества по сравнению с другими ИМС. Однофакторное уравнение вида

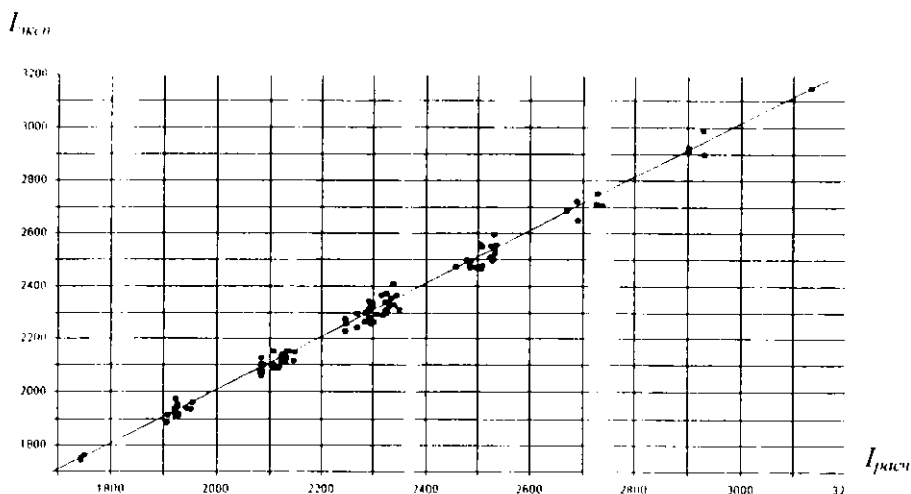
$$I = f({}^1\chi)$$

характеризуется коэффициентом корреляции 0,992, для аналогичных уравнений с другими ИМС коэффициент корреляции лежит в интервале 0,938–0,985. Высоким коэффициентом корреляции характеризуется также уравнение с  $V_w$  (таблица 1).

Двух- и трехфакторные уравнения позволяют повысить уровень корреляции до 0,995, а четырехфакторное уравнение  $I = f(V_w, {}^1\chi, {}^4\chi_p, {}^4\chi_{pc})$  – до 0,996.

Дальнейшее увеличение числа дескрипторов не влияет на уровень корреляции и крайне незначительно сказывается на величине стандартного отклонения.

График зависимости рассчитанных согласно приведенному четырехфакторному уравнению индексов удерживания ПХДФ от их экспериментальных значений имеет линейный характер (рисунок 2).



**Рис. 2.** Зависимость рассчитанных значений индексов удерживания ПХДФ от их экспериментальных величин.

Практическую пригодность полученного уравнения проверяли исключением отдельных значений индексов удерживания из общего массива. Затем определяли коэффициенты новых уравнений, аналогичных приведенным в таблице 1 полиномам, и рассчитывали значения индексов удерживания этих исключенных ПХДФ.

Сравнение рассчитанных и экспериментальных данных (таблица 2) свидетельствует о достаточной надежности предложенных уравнений и их пригодности для предсказания значений индексов удерживания ПХДФ: средняя величина отклонений рассчитанных величин от экспериментальных составляет 5 е. и., что не превышает 0,2%.

В случае ПХДД наибольший уровень корреляции обеспечивают ИМС  $^1\chi$  и  $^3\chi_p$ , а также  $V_w$  (таблица 3).

При этом двухфакторное уравнение на основе  $^1\chi$  и  $^3\chi_p$  характеризуется коэффициентом корреляции 0,998, а трехфакторное – 0,999.

Дальнейшее увеличение числа дескрипторов незначительно снижает величину стандартного отклонения (с 12,5 до 11,0 е. и.) и не влияет на уровень корреляции (таблица 3).

**Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений  
индексов удерживания ПХДФ**

Соединения	I <sub>эксп</sub>	I <sub>расч</sub>	Расхождение	
			Δ I, е. и.	%
2 – ХлорДБФ	1749	1746	3	0.2
2, 4 – ДихлорДБФ	1912	1908	4	0.2
2, 3 – ДихлорДБФ	1939	1947	-8	0.4
3, 4 – ДихлорДБФ	1959	1956	3	0.2
2, 4, 9 – ТрихлорДБФ	2082	2085	-3	0.1
1, 2, 8 – ТрихлорДБФ	2129	2130	-1	0.1
2, 3, 4 – ТрихлорДБФ	2148	2148	0	0
2, 4, 6, 8 – ТетрахлорДБФ	2254	2248	6	0.3
1, 2, 7, 8 – ТетрахлорДБФ	2322	2331	-9	0.4
1, 2, 4, 7, 9 – ПентахлорДБФ	2479	2485	-6	0.2
1, 2, 3, 6, 7 – ПентахлорДБФ	2540	2534	6	0.2
1, 2, 3, 4, 6, 7, 9 – ПентахлорДБФ	2913	2902	11	0.4

В качестве окончательного уравнения, описывающего большую часть влияния структуры на индекс удерживания, можно принять следующее четырехфакторное уравнение:

$$I = 15,4 V_w - 365,4 {}^1\chi + 302,9 {}^3\chi_p + 596,8 {}^3\chi_c + 1081,1;$$

$$r = 0,999; s = 12,0 \text{ е. и.}$$

Таблица 3

**Результаты статистической обработки уравнения (8) для ПХДФ**

Вид уравнения	Коэффициенты уравнений							Стандартное отклонение, е. и.	Коэффициент корреляции
	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>	b		
I = f(V <sub>w</sub> )	21,1						-357,1	35,3	0,990
I = f({}^1\chi)		473,8					-540,3	34,4	0,991
I = f({}^3\chi_p)			415,3				900,3	36,5	0,990
I = f({}^1\chi \cdot {}^3\chi_p)		248,7	204,0				118,6	14,5	0,998
I = f({}^1\chi \cdot {}^3\chi_p \cdot {}^1\chi_c)		20,4	285,8	515,5			824,8	12,5	0,999
I = f({}^1\chi \cdot {}^3\chi_p \cdot {}^3\chi_c \cdot {}^4\chi_p)		87,6	258,8	-33,1	4361		644,9	12,1	0,999
I = f(V_w \cdot {}^1\chi \cdot {}^3\chi_p \cdot {}^3\chi_c)	15,4	-365,4	302,9	596,8			1081,1	12,0	0,999
I = f(V_w \cdot {}^1\chi \cdot {}^3\chi_p \cdot {}^3\chi_c \cdot {}^4\chi_{рс})	24,6	-693,2	683,3	754,5		-371,9	1017,2	11,4	0,999
I = f(V_w \cdot {}^1\chi \cdot {}^3\chi_p \cdot {}^3\chi_c \cdot {}^4\chi_p \cdot {}^4\chi_{рс})	22,2	-543,3	667,9	-33,4	608,5	-395,2	702,0	11,0	0,999



Общий вид уравнений для ПАУ, имеющих наибольший уровень корреляции, и результаты их статистической обработки приведены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты статистической обработки уравнения (8) для ПАУ

Уравнение	Неподвижная фаза	Температура, °С	Число соединений	Коэффициент корреляции, r	Стандартное отклонение, е. и
$I = f({}^1\chi, {}^2\chi, {}^3\chi_c, {}^4\chi_{pc})$	OV-101	275	39	0,999	29,1
$I = f({}^1\chi, {}^2\chi, {}^3\chi_c)$	OV-17	275	37	0,998	39,1
$I = f(V_w, {}^1\chi, {}^3\chi_p, {}^4\chi_{pc})$	SE-52	70-320 (програм.)	26	0,999	29,5
$I = f(V_w, {}^1\chi, {}^3\chi_p, {}^4\chi_{pc})$	ПФМС-6	270	16	0,999	28,3
$I_{ПАУ} = f({}^1\chi, {}^2\chi, {}^3\chi_c)$	SE-52	50-250 (програм.)	36	0,998	4,8
$I_{ПАУ} = f(V_w, {}^1\chi, {}^3\chi_c)$	OV-1701	50-300	30	0,998	4,9
$I_{ПАУ} = f(V_w, {}^1\chi, {}^3\chi_c)$	OV-101	70-275 (програм.)	27	0,998	4,9

Как видно, существенное влияние на уровень корреляции оказывает ИМС 1-го порядка, который входит во все уравнения и описывает большую часть изменений величины ИУ. Следующим по значению является ИМС 3-го порядка  ${}^3\chi_c$ , характеризующий особенности строения и степень конденсированности ПАУ. Суммарный вклад ИМС  ${}^1\chi$  и  ${}^3\chi_c$ , оказывающих противоположное (по знаку) влияние на ИУ, заметно выше вкладов остальных дескрипторов.

Весьма специфична роль линейно-узлового ИМС  ${}^4\chi_{pc}$ . Если структурная модель ПАУ включает  $V_w$  и  ${}^1\chi$ , то вклад  ${}^4\chi_{pc}$  превышает вклад  ${}^1\chi$ . Если в структурной модели дескриптор  $V_w$  отсутствует, то вклад  ${}^1\chi$  значительно больше, чем  ${}^4\chi_{pc}$ . При этом в обоих случаях влияние этих ИМС противоположно по знаку:  ${}^1\chi$  вносит положительный вклад, а  ${}^4\chi_{pc}$  – отрицательный.

Полученные уравнения регрессии (таблица 4) свидетельствуют о наличии высокого уровня корреляции (в том числе, в условиях линейного программирования температуры колонки) между структурными характеристиками ПАУ и их хроматографическими индексами удерживания.

Для установления корреляции индексов удерживания со структурными параметрами алкилнитробензолов была предпринята попытка рассмотреть все возможные линейно-регрессионные уравнения типа (8).

Однако даже шестифакторное уравнение вида:

$$I = f(\chi^1, \chi_p^3, \chi_c^3, \chi_p^4, \chi_{pc}^4, \chi_p^5)$$

для всей совокупности алкилнитробензолов характеризуется невысоким коэффициентом корреляции (0,961), что не позволяет использовать его для прогнозирования индексов удерживания, так как величина стандартного отклонения составляет 28,6 е. и. Невысокий уровень корреляции объясняется влиянием алкильных заместителей на степень экранирования нитрогруппы, которая, в свою очередь, отражается на величине индексов удерживания алкилнитробензолов

Ранее показано [6–8], что основным фактором, влияющим на корреляционную зависимость, является степень экранирования функциональной группы или гетероатома, входящих в ароматическое кольцо. В соответствии с этим, совокупность исследованных алкилнитробензолов была разделена на две группы:

- 1 – нитробензол и алкилнитробензол с алкильными группами в положениях 3 и 4 (неэкранированные алкилнитробензолы);

- 2 – алкилнитробензолы с заместителями в положениях 2 и 6 (экранированные алкилнитробензолы).

Несмотря на известную условность такого разделения (в частности, при этом не учитывается величина алкильных групп), проявление стерических эффектов внутри перечисленных групп, а следовательно, и величина специфических сил взаимодействия с неподвижной фазой, имеет примерно одинаковый характер, что позволяет достигнуть более высокого уровня корреляции между хроматографическими и структурными характеристиками для каждой группы.

Приведенные ниже уравнения подтверждают высказанные соображения:

*экранированные алкилнитробензолы*

$$I = -452,7 \chi^1 + 289,2 \chi_p^3 + 548,7 \chi_c^3 + 334,8 \chi_p^4 - 502,9 \chi_{pc}^4 + 1211,2 \chi_p^5 + 1478,0;$$

$$r = 0,999 \quad s = 0,5 \text{ е.и.}$$

*неэкранированные алкилнитробензолы*

$$I = -4,4 \chi^1 + 388,6 \chi_p^3 + 280,7 \chi_c^3 - 181,0 \chi_p^4 - 201,2 \chi_{pc}^4 + 125,0 \chi_p^5 + 809,7;$$

$$r = 0,993 \quad s = 14,4 \text{ е. и.}$$

Анализируя состав и природу дескрипторов, входящих в уравнения регрессии, следует отметить, что роль ван-дер-ваальсового объема проявляется для алкилнитробензолов в меньшей степени, чем для других исследованных соединений.

## Выводы

На примере полихлорированных дибензофуранов и дибензодиоксинов, полициклических ароматических углеводородов и алкилнитробензолов показано, что реализация наибольшей эффективности корреляционных соотношений «структура–удерживание» тесно связано с многофакторными уравнениями, включающими ван-дер-ваальсов объем и индексы молекулярной связности первых пяти порядков.

Полученные уравнения регрессии могут быть использованы для прогнозирования индексов удерживания и последующей хроматографической идентификации соединений в сложных промышленных смесях.

## Список литературы

1. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. – М.: Мир. 1987. – 560 с.
2. *Kaliszan R.* // *CRC Crit/ Reviews Anal. Chem.* 1986. – V. 16 (№ 4). – P. 323–383.
3. *Trinajstić N.* // *Kemija u industrija.* 1984. – V 33 (№ 6). – S. 311–320.
4. *Randić M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1975. – V 97 (№ 23). – P. 6609–6615.
5. *Kier L. B., Hall L. H.* *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research.* N.Y.: Acad. Press. – 1976. – 256 p.
6. *Набивач В. М., Дмитриков В. П.* // *Усп. химии.* – 1993. – Т. 62 (№ 1). – С. 27–38.
7. *Набивач В. М.* // *Журн. физ. химии.* – 1994. – № 8. – С. 16–22; № 9. – С. 17–24.
8. *Набивач В. М.* // *Журн. физ. химии.* 1993. – Т. 67 (№ 4). – С. 821–826.
9. *Герасименко В. А., Набивач В. М.* // *Журн. аналит. химии.* – 1997. – Т. 52 (№ 1). – С. 28–35.
10. *Набивач В. М.* // *Журн. хроматогр. товариства.* – 2001. – № 2. – С. 3–19.
11. *Hale M. D., Hileman F. D., Mazer T. et al.* // *Anal. Chem.* / 1985. – V. 57 (№ 3). – P. 640–648.
12. *Needham M. D., Jurs P. C.* // *Anal. Chem. Acta.* – 1992. – V. 258 (№ 2). – P. 183–198.
13. *Grimmer G., Böhne H.* // *Chromatographia.* – 1976. – V. 9 (№ 1). – S. 30–40.
14. *Tuominen J., Wickström K., Pyyälä H.* // *J. High Resolut. Chromatogr.* – 1986. – V. 9 (№ 8). – P. 496–471.
15. *Blanco C. G., Blanco J., Bernàd P. et al.* // *J. Chromatogr.* – 1991. – V. 539 (№ 1). – P. 157–167.
16. *Beernaert H.* // *J. Chromatogr.* – 1979. – V. 173. – P. 109–119.
17. *Lee M. L., Vassilaros D. L., White C.M. et al.* // *Anal. Chem.* 1979. – V. 51 (№ 6). P. 768–774.
18. *Будычев З. Ю., Руденко Б. А.* // *Журн. аналит. химии.* 1985. – Т. 40 (№ 2). – С. 330–335.

19. *Герасимеко М. В., Герасименко В. А., Набивач В. М. и др.* // Журн. хроматогр. товариства. – 2002. – № 3. – С. 5–11.
20. *Герасименко В. А., Набивач В. М.* // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65 (№ 8). – С. 2261–2266.
21. *Коротченко А. В., Пугачева О. А., Герасименко М. В. и др.* // Кокс и химия. – 2002. № 8. – С. 26–30.
22. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. - V. 68 (№ 3). – P. 441–451.

*Украинский химико-технологический университет,  
49005, г. Днепрпетровск, пр. Гагарина, 8  
тел. (0562) 47-46-05  
e-mail: ugxtu@dict.dp.ua*

*Поступила в редакцию  
07.05.2003*