



УДК 543.5

## Описание элюирующей способности многокомпонентной подвижной фазы в ВЭЖХ обобщенным параметром

Долгоносов А.М.

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

Поступила в редакцию 28.12.2012 г.

### Аннотация

Метод динамической карты хроматографической системы, разработанный для оптимизации ионной хроматографии [2,3], предполагает описание элюирующей способности многокомпонентной подвижной фазы одним обобщенным параметром — сила элюента, или элюирующая сила, и представляет компоненты разделяемой смеси полосами, характеризующими равновесное и кинетическое поведение компонентов. В рамках предложенной ранее модели удерживания для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [6] в работе рассматривается возможность обобщения результата, полученного для силы многокомпонентных элюентов в ионной хроматографии.

**Ключевые слова:** высокоэффективная жидкостная хроматография, моделирование равновесия, метод динамической карты хроматографической системы, параметр конкурентной сорбции.

A method of dynamic map of chromatographic system, that is developed for ion chromatography optimization [2,3], is based on the description of eluting capacity of multicomponent mobile phase by a single generalizing parameter — eluent or eluting strength. According to this method each component of a mixture under separation can be graphically represented as a band characterizing its equilibrium and kinetic behavior. In this paper in frame of the earlier suggested retention model for high performance liquid chromatography (HPLC) [6], a possibility to extend the result, obtained for eluting strength of multicomponent mobile phase in ion chromatography, is considered.

**Keywords:** high performance liquid chromatography, modeling of equilibrium, method of dynamic map of chromatographic system, competition sorption parameter

### Введение

При хроматографическом анализе часто требуется выбрать условия разделения смесей, пользуясь различной зависимостью параметров удерживания компонентов от параметров хроматографической системы. Наглядное представление о поведении компонентов пробы при изменении параметров подвижной фазы (ПФ) дает карта хроматографического удерживания компонентов, на которую наносят их характеристики (см., например, [1]). В газовой хроматографии в качестве независимой переменной при построении карты удобно использовать температуру — единственный фактор, оперативно влияющий на удерживание аналитов. В ВЭЖХ

обычно в качестве независимой переменной при построении карты используют концентрацию элюирующей добавки (модификатора) в подвижной фазе. При использовании многокомпонентной ПФ часто рассматривают несколько осей абсцисс — по числу модификаторов, однако пользы от получающейся сложной картины немного.

Для ионной хроматографии, которая (при всех своих особенностях) является по типу динамического процесса вариантом ВЭЖХ, удастся найти *обобщенный параметр* для ПФ, называемый силой элюента [2,3]. Его введение обусловлено структурной особенностью закона равновесия ионного обмена, записанного в форме уравнения Никольского. Согласно этому уравнению существует инвариант, не зависящий от природы иона:

$$\text{inv} = \frac{K_{RA}}{\Gamma_A^{1/z_A}} = \frac{K_{RB}}{\Gamma_B^{1/z_B}} = \dots; \quad K_{AB} = \frac{K_{RB}}{K_{RA}}, \quad (1)$$

где  $K_{RA} \equiv K_A$  — константа обмена иона «А» на однозарядный ион сравнения (*опорный* ион) с индексом «R», который ниже для краткости опустим,  $\Gamma_A$  — коэффициент распределения иона,  $z_A$  — его заряд в атомных единицах. Соотношение (1) приводит к определению силы элюента  $\phi$ , которое отражает возможность математически эквивалентной замены элюента сложного состава однокомпонентным раствором с концентрацией, пропорциональной безразмерной величине

$$\phi = \frac{K_{i_n}}{\Gamma_{i_n}^{1/n}}, \quad (2)$$

где  $K_{i_n}$  — константа ионного обмена (на опорный ион)  $n$ -заряженной формы  $i$ -го компонента пробы,  $\Gamma_{i_n}^{1/n}$  — ее коэффициент распределения, взятый в степени  $1/n$  в соответствии с уравнением Никольского. Условие электронейтральности для неподвижной фазы (НФ) приводит к уравнению для силы элюента, которое содержит только параметры компонентов элюента (в пренебрежении малыми вкладами ионов пробы):

$$a_0 = \sum_{j,n} n a_{j_n} = \sum_{j,n} n \gamma_n c_{j_n} K_{j_n}^n \phi^{-n}, \quad (3)$$

где  $c_{j_n}$  и  $a_{j_n}$  — концентрации  $n$ -заряженной формы  $j$ -го компонента элюента соответственно в ПФ и НФ,  $\gamma_n$  — коэффициент активности  $n$ -заряженной формы (функция ионной силы ПФ) [4],  $a_0$  — емкость НФ. Таким образом, в ионной хроматографии сила элюента зависит от концентраций, зарядов, констант обмена и диссоциации компонентов элюента.

График характеристики удерживания  $Y(X)$  строят в логарифмах. По оси абсцисс откладывают логарифм силы элюента

$$X = \lg \phi, \quad (4)$$

а по оси ординат — логарифм отношения коэффициентов распределения выбранного иона и опорного иона:

$$Y = \lg(t'_i/t'_R) = \lg(\Gamma_i/\Gamma_R) \quad (5)$$

где  $t'_i = t_i - t_0$  — исправленное, или смещенное время удерживания — разность между временем удерживания  $t_i$  и «мертвым временем»  $t_0$ .

В распространенном случае «простого» компонента, когда аналит в рассматриваемых условиях характеризуется единственной ионной формой, зависимость  $Y(X)$  линейная. Логарифмируя (2), получим уравнение характеристики хроматографического удерживания простого компонента с зарядом  $z_i$ :

$$Y_i = z_i \lg K_i - (z_i - 1) X \quad (6)$$

Для общего случая полиморфного компонента, представленного набором ионных форм, зависимость  $Y(X)$  нелинейная и включает в себя константы реакций, приводящих к возникновению разных ионных форм этого компонента [2,3,5].

Графики зависимости  $Y(X)$  удобны для рассмотрения поведения компонентов пробы в разных условиях. Их совместное расположение на одном поле называют картой хроматографического удерживания (КХУ) [1]. Возможности КХУ по выбору условий эксперимента проявляются при нанесении на нее характеристик сразу всех компонентов пробы. Из уравнения (6) следует, что характеристики ионов с различными зарядами пересекаются (рис.1), и при переходе через точку пересечения порядок элюирования соответствующих компонентов изменяется. Становится очевидным, что вблизи точек пересечения характеристик различие в удерживании соответствующих веществ мало, и при такой силе ПФ они вряд ли разделятся. Поэтому на карте стараются найти участки без пересечений (с существенно различными ординатами характеристик компонентов) и соответствующие им значения силы элюента (например, на рис.1 при  $X = 0$ ).

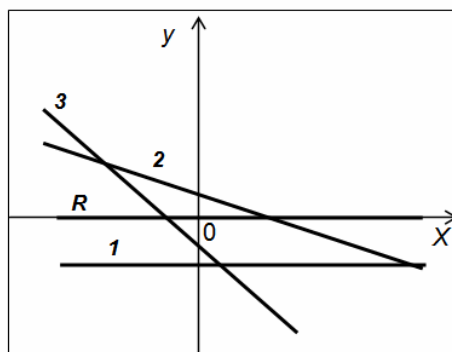


Рис. 1. Пример карты хроматографического удерживания с нанесенными на нее характеристиками типа (6) для опорного компонента («R») и ионов с зарядами, соответствующими указанным цифрам.

Связь (3) силы элюента с концентрациями его компонентов является одним из условий для выбора состава ПФ.

### Метод динамической карты хроматографической системы

Метод *динамической карты хроматографической системы* (ДКХС) [2,3] является развитием идеи КХУ для более полного учета степени близости хроматографического поведения компонентов пробы: вместо линии-характеристики компонента строится такая полоса компонента, что требуемое разделение компонентов отсутствует *только* в области пересечения их полос. На ДКХС каждый компонент пробы представлен полосой, средняя линия которой соответствует равновесному поведению компонента, т.е. совпадает с его линией на КХУ, а ширина полосы определяется кинетическими характеристиками и критерием разделения компонента (вывод соответствующих формул дан, например, в работе [5]).

На рис.2 приведена динамическая карта для некоторой хроматографической системы; каждая из полос на ней соответствует одному из исследуемых компонентов пробы, места перекрытия полос соответствуют элюентам, применение которых не дает разделения.

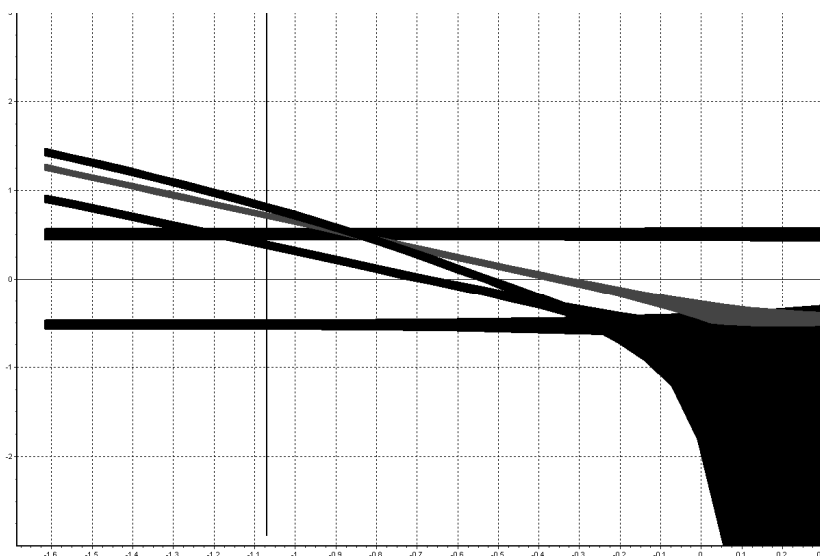


Рис. 2. Динамическая карта заданной хроматографической системы. Ось ординат  $Y$  соответствует (5). На оси абсцисс отложен логарифм силы элюента  $X$  (4). Показано сечение карты  $X = const$  для изократического режима с требуемым разделением компонентов пробы

Для компонентов с сопоставимыми концентрациями степень разделения  $R_{ik}$  с точностью до численной константы, близкой к 1, определяется как

$$R_{ik} = \frac{|t'_i - t'_k|}{\tau_i + \tau_k}, \quad (7)$$

где  $\tau_i$  — ширина пика на середине его высоты. Для осуществления требуемого разделения необходимо, чтобы минимальная степень разделения  $i$ -го компонента со своими соседями была бы не меньше задаваемой величины критерия разрешения пика  $R_i$ :

$$R_i \leq \min_k R_{ik} \quad (8)$$

Зоны пересечения полос на ДКХС соответствуют пикам на хроматограмме, не разделенным в необходимой степени. При выборе условий разделения пробы на ДКХС определяются *разрешенные* интервалы — интервалы на оси абсцисс, на которых нет пересечений полос, т.е. выполняется (8). Разные разрешенные интервалы соответствуют разным последовательностям выхода компонентов. Удобство (и преимущество) ДКХС при оптимизации заключается в отсутствии сложных процедур, так как минимальному времени анализа для выбранной последовательности выхода компонентов соответствует правая точка разрешенного интервала.

#### Соотношения и обозначения модели ВЭЖХ

При соблюдении некоторых простых ограничений понятие силы элюента можно ввести и в общей теории ВЭЖХ.

В работе [6] была найдена связь показателя удерживания аналита  $\ln y$  с характеристиками аналита (индекс  $i$ ), модификатора (индекс  $j$ ) и его долями:  $v$  - в ПФ и  $\theta$  - в НФ. Для случая однокомпонентного элюента эта связь (уточненная по сравнению с [6] на случай  $\kappa \sim 1$ ) выражается функцией:

$$\ln y_{i(j)} = \frac{\alpha_i - 1 - \kappa_j^{-1} \ln \alpha_i}{1 - \kappa_j^{-1}} \theta - \frac{\alpha_i - 1 - \ln \alpha_i}{1 - \kappa_j^{-1}} v - \frac{n_i}{n_j} \left( \ln \kappa_j - \ln \frac{\theta}{v} \right), \quad (9)$$

где индекс в скобке говорит о парциальной величине, относящейся к системе с одним модификатором; использованы следующие обозначения:

$$y_i = \Gamma_i / \Gamma_{0i},$$

$\Gamma_i$ ,  $\Gamma_{0i}$  — коэффициенты распределения компонента при текущем и нулевом содержании модификатора в ПФ, соответственно;  $\kappa_j$  — константа Генри сорбции модификатора (нормированная), полученная как предел отношения его доли в НФ к доле в ПФ при стремлении последней к нулю, связанная с обыкновенной константой

Генри определением:  $\Gamma_{0j} = \kappa_j \frac{a_{1j}}{c_{1j}}$ , где  $a_{1j}$  - емкость НФ по модификатору,  $c_{1j}$  -

концентрация чистого модификатора;  $\tilde{\alpha}_i$  — параметр (константа) конкурентной сорбции  $i$ -го компонента, определенный относительно некоторого произвольно взятого компонента (например, опорного компонента), при замене которого на  $j$ -й компонент, параметр подвергается преобразованию:

$$\alpha_i^{1/n_i} = \tilde{\alpha}_i^{1/n_i} / \tilde{\alpha}_j^{1/n_j}; \quad (10)$$

$n_i$  — стехиометрический показатель компонента, пропорциональный молекулярной площадке и, в конечном счете, обобщенному заряду  $Q_i$  молекулы [7]; эта величина для компонента, взятого в качестве опорного, принимается за единицу:

$$n_i = Q_i / Q_R; \quad n_R \equiv 1 \quad (11)$$

Ниже, в таблице, приведены численные значения параметров уравнения (9) для некоторых веществ, применяемых в качестве растворителей и модификаторов для обращенно-фазового варианта жидкостной хроматографии (ОФЖХ), которые были рассчитаны в работе [8].

Таблица. Обобщенные заряды  $Q$ , показатели  $n$ , конкурентные отношения к метанолу  $\alpha$  и нормированные константы Генри  $\kappa$  для некоторых веществ, применяемых в составе ПФ для ОФЖХ

Молекула	Масса, $m$ , Да	$Q$ , ат.ед.	$n$	$\alpha$	$\kappa$
Вода	18	2.83	0.505	$\ll 1^*$	1
Метанол ('R')	32	5.62	1	1	7.85
Ацетонитрил	41	7.87	1.41	0.769	34.1
Тетрагидрофуран	72	11.51	2.06	0.591	145

\* Величина, не определяемая в рамках рассматриваемой модели

### Сила элюента в ВЭЖХ

Переход к многокомпонентному элюенту осуществляется путем усреднения энергии сорбции аналита, что выражается в виде правила сумм для показателей удерживания  $\ln y$ :

$$\theta \ln y_i = \sum_j \theta_j \ln y_{i(j)}, \quad (12)$$

где  $\theta = \sum_j \theta_j$ . Прямое применение (12) неудобно, потому что получается сложное выражение с большим числом независимых переменных, которыми являются концентрации компонентов элюента [1,9].

Существует возможность введения силы элюента для важного случая *эффективного* элюента, когда  $(1-\alpha)^2 \ll 1$ , и величина  $1-\alpha + \ln \alpha \approx -\frac{1}{2}(1-\alpha)^2$  становится малой (например, данные таблицы, приведенные по отношению к метанолу, вполне удовлетворяют этому условию). Тогда удобна замена  $\alpha - 1 \approx \ln \alpha$  и верна следующая аппроксимация уравнения (9):

$$\ln y_{i(j)} \approx \theta \ln \alpha_i - \frac{n_i}{n_j} \left( \ln \kappa_j - \ln \frac{\theta}{v} \right) \quad (13)$$

Отметим, что на концах интервала изменения доли модификатора, когда мала разность  $\theta - v$ , приближение (13) выполняется с еще большей точностью.

Полученное уравнение обобщается на случай многокомпонентного элюента.

Для разделения индексов применим выражение (10) в виде  $\ln \alpha_i = \ln \tilde{\alpha}_i - \frac{n_i}{n_j} \ln \tilde{\alpha}_j$ :

$$\frac{1}{n_i} (\theta_x \ln \tilde{\alpha}_i - \ln y_{i(j)}) = \frac{1}{n_j} \left( \theta_x \ln \tilde{\alpha}_j - \ln \frac{\theta_j}{\kappa_j v_j} \right) \quad (14)$$

ет неопределенность, возникшую при восстановлении индексов у долей модификатора: то ли  $\theta_x = \theta_j$ , то ли  $\theta_x = \theta$ . Ответ на этот вопрос дает прием с представлением модификатора *однокомпонентного* элюента в виде множества модификаторов одной природы с одинаковыми долями в элюенте:  $\theta = \sum \theta_j = b\theta_j$ ,  $v = \sum v_j = bv_j$ . Подстановка этих соотношений в (12) дает  $\ln y_i = \ln y_{i(j)}$ ; подстановка же в (14) при  $\theta_x = \theta_j = \theta/b$  дает неустранимое присутствие параметра  $b$ , что лишено смысла, и только при  $\theta_x = \theta$  уравнение (14) не содержит этого параметра. *Итак, в уравнении (14) вместо  $\theta_x$  надо писать  $\theta$ .*

Так как правая часть (14) не зависит от параметров с индексом  $i$ , то сумма левой части по компонентам элюента должна дать инвариант, не связанный с индексами. Умножим обе части уравнения (14) на  $\theta_j$  и возьмем сумму по  $j$ . Обозначим сумму в левой части как  $\theta \ln \phi'$  и запишем в соответствии с (12):

$$\frac{1}{n_i} (\theta^2 \ln \tilde{\alpha}_i - \theta \ln y_i) = \theta \ln \phi' \rightarrow \frac{1}{n_i} (\theta \ln \tilde{\alpha}_i - \ln y_i) = \ln \phi' \quad (15)$$

где  $y_i$  — искомый коэффициент относительного удерживания аналита в системе с многокомпонентным элюентом,

$$\phi' = A\phi \quad (16)$$

— сила элюента, определяемая с точностью до постоянного множителя  $A = const$  аналогично силе элюента в ИХ. Ее логарифм согласно (14) равен сумме по компонентам элюента:

$$\ln \phi' = \sum \frac{\theta_j}{n_j} \ln \tilde{\alpha}_j - \frac{1}{\theta} \sum \frac{\theta_j}{n_j} \ln \frac{\theta_j}{\kappa_j v_j} \quad (17)$$

Заметим, что по определению для однокомпонентного элюента

$$y_j = \frac{\theta_j}{\kappa_j v_j} \quad (18)$$

В многокомпонентной ПФ величина  $y_j$  определяется индивидуальной изотермой только в случае отсутствия конкуренции между компонентами элюента, например, при их *малых содержаниях*, когда  $\theta_j \approx \kappa_j v_j \ll 1$  и  $\ln y_j \cong 0$ . В таком случае  $\theta \approx \sum \kappa_j v_j$  (растворитель  $O$  в сумму не входит:  $j \neq O$ ), и для силы элюента получим:

$$\ln \phi' \approx \sum \frac{\ln \tilde{\alpha}_j}{n_j} \kappa_j v_j, \quad j \neq O \quad (19)$$

Подстановка этих оценок в (15) дает простое выражение для случая малых заполнений:  $\ln y_i \approx \sum_j \kappa_j v_j \ln \alpha_i$ , что для  $\ln \alpha \approx \alpha - 1$  и  $n \equiv 1$  приводится к

выражению:  $y_i \approx \ln y_i + 1 \approx \sum \kappa_j v_j (\alpha_i - 1) + 1 = 1 - \theta + \tilde{\alpha}_i \beta$ , где  $\beta = \sum \frac{\kappa_j v_j}{\tilde{\alpha}_j}$ .

Таким образом, для случая низкого заполнения сила элюента определяется по (19), что может быть представлено в виде линейной комбинации модификаторов, подобно схеме из [1], в которой используются параметры растворимости Гильдебранда. Однако для случаев высокого заполнения модификатором межфазной поверхности — основной области, характерной для ВЭЖХ — это не так.

Представим уравнение (15) в виде:

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_{0i}} = \frac{\tilde{\alpha}_i^\theta}{(\phi')^{n_i}} \quad (20)$$

Отсюда найдем значение силы ПФ, соответствующее нулевой концентрации модификаторов ( $\theta \rightarrow 0$ ,  $\Gamma_i \rightarrow \Gamma_{0i}$ ):  $\phi' = 1$  — а для используемого на КХУ логарифма этой величины —  $X = \ln \phi' = 0$ .

Случай конкуренции компонентов ПФ при больших заполнениях сведем к предельному,  $\theta \equiv 1$ , исключая из рассмотрения сравнительно короткий интервал роста трудно определяемой величины  $\theta$ . Уравнение (20) при  $\theta \equiv 1$  принимает вид, эквивалентный уравнению ИХ (2):

$$\Gamma_i^{1/n_i} = \frac{K_i}{\phi} = \frac{AK_i}{\phi'} \quad (21)$$

где  $K_i = A^{-1}(\tilde{\alpha}_i \Gamma_{0i})^{1/n_i}$  — константа обмена  $i$ -го компонента на опорный компонент, которая для опорного компонента равна 1 по определению. Записывая  $K_R = A^{-1}(\tilde{\alpha}_R \Gamma_{0R})^{1/n_R} \equiv 1$  и учитывая, что  $n_R = 1$ ,  $\tilde{\alpha}_R = 1$ , получим

$$A = \Gamma_{0R} \text{ и } K_i = (\tilde{\alpha}_i \Gamma_{0i})^{1/n_i} / \Gamma_{0R} \quad (22)$$

Как было показано выше, построение КХУ производится по зависимостям типа (6), выводимым из уравнений для компонентов (2), (21). Простые компоненты, имеющие единственную форму с некоторым значением  $n_i$ , характеризуются прямой с соответствующим наклоном, как на рис.1. Для полиморфных компонентов, участвующих в протоллизе и поэтому зависящих от рН элюента, характеристики нелинейны, однако их расчет не представляет трудности (см., например, [2,3,5]).

Уравнение (15) должно быть справедливо для любых веществ, в том числе и для компонентов элюента:

$$\frac{1}{n_i} (\theta \ln \tilde{\alpha}_i - \ln y_i) = \ln \varphi' = \frac{1}{n_j} (\theta \ln \tilde{\alpha}_j - \ln y_j) \quad (23)$$

Рассмотрим правые уравнения (23). Разрешая их относительно суммарного заполнения НФ, с учетом (18) найдем уравнение для  $\varphi'$ :

$$\theta = \sum (\varphi')^{-n_j} \tilde{\alpha}_j^\theta \kappa_j \nu_j .$$

В предельном случае  $\theta = 1$  получим уравнение:

$$\sum (\varphi')^{-n_j} \tilde{\alpha}_j \kappa_j \nu_j = 1 \quad (24)$$

Решением этого уравнения должна быть величина  $\varphi' \gg 1$ , так как в противном случае,  $\varphi' \sim 1$ , доли модификаторов в ПФ малы и  $\theta \ll 1$ .

Для примера, рассмотрим ПФ с равными долями ( $\nu_j = 1/4$ ) компонентов, представленных в таблице. Элюирующая сила такой ПФ относительно метанола как опорного компонента согласно (24) равна 7.41, что в пересчете на ПФ с одним модификатором соответствует 94%-ному водному раствору метанола, 64%-ному раствору ацетонитрила или 72%-ному раствору тетрагидрофурана. По нашей оценке, возможный вклад воды в полученные величины составляет не более 1-2%.

Сравнив уравнения (24) и (3) (в виде  $a_0 = \sum \varphi^{-z_j} z_j K_j^{z_j} c_j$ ), получим, что расчет силы эффективных в ВЭЖХ многокомпонентных элюентов возможен с применением аппарата ионной хроматографии при следующих подстановках-аналогиях:

$$c_j \rightarrow \nu_j c_{1j}, \quad z_j \rightarrow n_j, \quad a_0 \rightarrow a_{1j} n_j = const, \quad K_j \rightarrow \Gamma_{0R}^{-1} (\tilde{\alpha}_j \Gamma_{0j})^{1/n_j} \quad (25)$$

Отметим, что для хроматографии в смешанной области, использующей одновременно механизмы ионного обмена и адсорбции, элюирующая способность ПФ характеризуется двумя независимыми составляющими: *ионообменной силой*  $\varphi_{ex}$  элюента (определяемой из уравнения (3)) и *неспецифической силой*  $\varphi'_{ns}$  элюента (определяемой из уравнения (24)). Для суммарного коэффициента распределения простого анализа получим

$$\Gamma_i = \frac{K_i^{z_i}}{\varphi_{ex}^{z_i}} + \frac{\tilde{\alpha}_i \Gamma_{0i}}{(\varphi'_{ns})^{n_i}} \quad (26)$$

и следствие (26) для опорного компонента:  $\Gamma_R = \frac{1}{\varphi_{ex}} + \frac{\Gamma_{0R}}{\varphi'_{ns}}$ . В этом общем случае КХУ строится в виде трехмерного графика с нанесенными на него поверхностями аналитов, соответствующими функции  $\frac{\Gamma_i}{\Gamma_R} (\varphi_{ex}, \varphi'_{ns})$ .

### Список литературы

1. Схунмакерс П., Оптимизация селективности в хроматографии / Пер. с англ. Под ред. В.А. Даванкова. М., Мир. 1989. 399 с.
2. Долгоносоев А.М., Ипполитова О.Д. // Журн. аналит. химии, 1993. Т.48, №8. С.1361-1372.



- 
3. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М., Наука. 1993. 222 с.
4. Колотилина Н.К., Долгоносов А.М. // Журн. неорг. химии, 1999. Т.44, №5. С. 698.
5. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Колотилина Н.К. Прямая и обратная задачи моделирования градиентной ионной хроматографии // Журнал аналитической химии. 2007. Т.62, №11. С.1162.
6. Долгоносов А.М. Характеристики адсорбции, конкурентной сорбции и сольватации для описания удерживания в жидкостной хроматографии. I. Модель системы с однокомпонентным элюентом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11, вып. 4. С.435.
7. Долгоносов А.М. Модель неоднородного электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М., Книжный дом ЛИБРОКОМ. 2009. 176 с.
8. Долгоносов А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М., КРАСАНД. 2012 (в печати).
9. Snyder L.R.; Poppe H. Mechanism of Solute Retention in Liquid-Solid Chromatography and the Role of the Mobile Phase in Affecting Separation. Competition *versus* "Sorptions" // J. Chromatogr. 1980. V.184. P. 363.
- 

**Долгоносов Анатолий Михайлович** — д.х.н., вед. научный сотрудник, лаб. сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, проф. Университета «Дубна», Москва

**Dolgonosov Anatoly M.** Dr. Chem., Lead. sci., Lab. of sorption methods, GEOKHI RAS; Prof. of 'Dubna' University, [amdolgo@mail.ru](mailto:amdolgo@mail.ru)