

В.И. Богилло, Т.Ю. Громовой

АДСОРБЦИЯ ФЕНОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ

Методом жидкостной хроматографии определены термодинамические функции адсорбции в области Генри для 15 замещенных фенолов из водных растворов на поверхности силикагеля Silasorb 600. Предложено уравнение для расчета энтальпии адсорбции из растворов на основании данных по адсорбции из газовой фазы и растворимости этих соединений. Получены количественные соотношения структура—активность между термодинамическими функциями адсорбции из растворов и дескрипторами молекул фенолов в шкале Абрахама.

Одними из наиболее важных токсичных органических примесей, обнаруживаемых в высоких концентрациях в таких компонентах экосистем, как воздух, природные и сточные воды, почвы, донные отложения и растительность, являются фенолы. Это связано с их широким использованием при обработке древесины, тканей и кож, в качестве пестицидов, исходных материалов или полупродуктов для получения многих гербицидов, фунгицидов, пестицидов, инсектицидов, фармацевтических препаратов и красителей. Кроме того, хлорфенолы образуются при разложении такого широко применяемого пестицида, как 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, при отбеливании бумажной пульпы хлором, при хлорировании питьевой воды и в процессах сжигания твердых отходов [1]. В природных процессах они образуются в тропосфере в результате реакций ароматических углеводородов из природных и промышленных источников с поверхностным озоном, радикалами HO^\bullet , RO^\bullet , NO_3^\bullet , Hal^\bullet , HalO^\bullet ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), тогда как в воде основным источником природных хлорфенолов служит хлорирование гуминовой кислоты, а в почвах — почвенные грибы в присутствии хлоропероксидазы, перекиси водорода и ионов Cl^- [2].

Адсорбция фенолов почвами и донными отложениями из воды определяет расстояние переноса, распределение и скорость стока этих соединений в окружающей среде. Кроме того, этот процесс оказывает значительное влияние на их токсичность и биодоступность. Поэтому измеренные или точно оцененные константы адсорбционного равновесия поверхность раздела фаз/вода (K_{SW}) важны для расчета скорости гибели и максимальной дозы фенолов, безвредной для здоровья человека и окружающей среды. Поскольку адсорбционный метод является одной из стадий водоподготовки, эти данные необходимы также для оценки эффективности существующих и разрабатываемых адсорбентов. В связи с трудоемкостью и

высокой стоимостью экспериментального определения значений K_{SW} для органических соединений различных классов, а также с возрастающим разнообразием этих соединений в объектах окружающей среды для расчета K_{SW} широко используются количественные соотношения структура—активность (КССА), связывающие экспериментально определенные значения K_{SW} с различными дескрипторами сорбируемых молекул.

В настоящей работе представлены полученные методом жидкостной хроматографии экспериментальные данные по термодинамике адсорбции ряда фенолов из их водных растворов на поверхности силикагеля как модельной минеральной составляющей почв и донных осадений и приведены найденные КССА для этой системы. Необходимо отметить, что хотя температурные зависимости коэффициентов распределения поверхность раздела фаз—раствор необходимы для моделирования распространения и гибели загрязнителей в окружающей среде с помощью масс-балансовых многофазных моделей, в литературе такие данные для фенолов отсутствуют.

В качестве сорбатов использовали коммерческие препараты фенолов (чистота $\geq 98\%$, Aldrich), формулы которых приведены в таблице. Хроматографический эксперимент выполнялся на жидкостном хроматографе Миллихром-4 (г. Орел, Россия) с автоматическим дозатором и с УФ-детектором (190—210 нм) при использовании коммерческих стальных микроколонок (64 мм×2.0 мм), заполненных сорбентом Silasorb 600 (Chemapol, Prague, Czech Republic) со средним размером частиц 4 мкм и удельной адсорбционной поверхностью $550 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Фазовое отношение для этой колонки (рассчитанное как $V_S/V_M = (V_U - V_M)/V_M$, где V_S — объем стационарной фазы, V_U — объем пустой колонки (201 мкл) и V_M — мертвый объем колонки, упакованной сорбентом (95 мкл)) составляло 1.12. Элюентом служила бидистиллированная деионизированная вода, объемная скорость

Кажущиеся свободные энергии адсорбции при 293 К (ΔG_{SW}), энтальпии адсорбции (ΔH_{SW}), кажущиеся энтропии адсорбции (ΔS_{SW}) и относительные энтропии адсорбции при 293 К (стандарт — фенол) ($\Delta\Delta S_{SW}$) замещенных фенолов из водных растворов на поверхности силикагеля и вычисленные доли его поверхности, заполненные пленкой молекул воды (α_b)

Заместители в AgOH	$-\Delta G_{SW}$	$-\Delta H_{SW}$	$-\Delta S_{SW}$	$-\Delta\Delta S_{SW}$	α_b^*
	кДж·моль ⁻¹		Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
H	-0.1	4.9	17.1	0	0.97
4-CH ₃	0.1	3.7	12.4	4.7	0.96
4-C ₂ H ₅	0.4	3.4	10.3	6.8	
4- <i>n</i> -C ₃ H ₇	0.6	3.3	9.3	7.8	
4-(CH ₃) ₃ C	0.8	2.0	3.9	13.2	0.94
2-Cl	0.9				
3-Cl	0.0				
4-I	0.9				
3-OH	-0.2	2.2	8.2	8.9	0.81
4-OH	-0.3	7.7	27.3	-10.2	
4-NO ₂	0.3	3.7	11.8	5.3	0.98
2-COOH	-0.1				
2-(CH ₃) ₃ C, 4-CH ₃	2.4				
4-CH ₂ CH(NH ₂)CO ₂ H	-1.4	3.2	-15.5	1.7	
2,4,6-Cl ₃	0.1				

* Значения α_b вычислены по уравнению (10) в предположении, что мольная энтальпия адсорбции воды из газовой фазы на поверхности силикагеля составляет 54 кДж·моль⁻¹.

ее потока через колонку составляла 50 мкл·мин⁻¹. Температура колонки поддерживалась с помощью жидкостного термостата при 20 ± 0.2 °С. Зависимости объема удерживания фенолов от температуры определялись при следующих температурах: 16.0, 22.9, 30.0, 37.6, 40.6, 42.5 и 48.5 °С. Константы равновесия (K_{SW}) и кажущиеся мольные свободные энергии адсорбции (ΔG_{SW}) в области Генри рассчитывались по следующим формулам [3]:

$$K_{SW} = v_l \tau V_M = k' V_M / V_S ;$$

$$\Delta G_{SW} = -RT \ln K_{SW}, \quad (1)$$

где v_l — объемная скорость подвижной жидкой фазы; τ — время удерживания вещества; k' — его объем удерживания; R — универсальная газовая постоянная; T — температура колонки, К.

Мольные энтальпии (ΔH_{SW}) и кажущиеся энтропии (ΔS_{SW}) адсорбции рассчитывали так:

$$\Delta H_{SW} = -R d(\ln K_{SW}) / d(1/T); \quad (2a)$$

$$\Delta S_{SW} = \frac{\Delta H_{SW} - \Delta G_{SW}}{T}. \quad (2b)$$

Погрешность определения значений ΔG_{SW} и ΔH_{SW} составляла 0.1 и 0.2 кДж·моль⁻¹, а ΔS_{SW} — 1.5 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

В таблице приведены рассчитанные из данных удерживания кажущиеся свободные энергии адсорбции при 293 К (ΔG_{SW}), энтальпии адсорбции (ΔH_{SW}), кажущиеся энтропии адсорбции (ΔS_{SW}) и относительные энтропии адсорбции при 293 К (стандарт — фенол) ($\Delta\Delta S_{SW}$) замещенных фенолов из водных растворов на поверхности силикагеля. Из полученных отрицательных значений энтальпий адсорбции следует, что адсорбция фенолов происходит с выделением тепла. Однако в отличие от энтальпий адсорбции органических соединений из газовой фазы на поверхности твердых материалов, которые равны или превышают по абсолютной величине энтальпии испарения соответствующих соединений (десятки кДж·моль⁻¹), полученные значения ΔH_{SW} лежат в интервале от 2 до 8 кДж·моль⁻¹. Введение в ароматическое ядро алкильных и NO₂-заместителей приводит к увеличению адсорбции этих замещенных фенолов по сравнению с фенолом и к снижению значения ΔG_{SW} . В отличие от свободных энергий адсорбции энтальпия адсорбции фенола ниже по сравнению с этими замещенными фенолами. В соответствии с

уравнением Гиббса-Гельмгольца ($\Delta G_{SW} = \Delta H_{SW} - T\Delta S_{SW}$) такой порядок снижения свободных энергий адсорбции в ряду фенолов может быть связан с положительной разницей между энтропиями адсорбции замещенных фенолов и незамещенного фенола. Из приведенных в таблице значений относительных энтропий адсорбции при 293 К (стандарт — фенол) замещенных фенолов следует, что все они положительны, причем значение $\Delta\Delta S_{SW}$ возрастает по мере увеличения объема алкильного заместителя в пара-положении ароматического ядра. Найдено, что кажущаяся энтропия адсорбции снижается по мере увеличения характеристического объема Мак-Гована молекулы фенола (V_X) [4]:

$$-\Delta S_{SW} = (0.4 \pm 0.1)V_X - 50 \pm 11; \quad r = 0.811. \quad (3)$$

Значительно худшая корреляция наблюдается между энтальпией адсорбции и этим объемом:

$$-\Delta H_{SW} = (0.4 \pm 0.2)V_X - 7.5 \pm 2.5; \quad r = 0.500. \quad (4)$$

Найдено также, что энтальпия адсорбции фе-

нолов на силикагеле зависит от дескрипторов шкалы Абрахама [5] для молекул фенолов следующим образом:

$$-\Delta H_{SW} = 1.0R_2 + 11\pi_2^H - 27\Sigma\alpha_2^H + 43\Sigma\beta_2^H - 14V_X - 4.8; \quad N = 8; \quad r = 0.948, \quad (5)$$

где R_2 — избыточная мольная рефракция соединения; π_2^H — его биполярность/поляризуемость; $\Sigma\alpha_2^H$ и $\Sigma\beta_2^H$ — его эффективные кислотность и основность в водородной связи.

Известно, что константы адсорбционного равновесия органических соединений в растворах или факторы емкости и объема удерживания этих веществ в жидкостной адсорбционной хроматографии снижаются при возрастании энергий взаимодействия растворителя с поверхностью твердого адсорбента и растворителя с органическим соединением [6]. Количественно эти эффекты можно описать, используя следующие модели процесса адсорбции вещества (а) из его раствора в растворителе (b) на поверхности адсорбента (с). Наиболее простая модель следует из очевидного уравнения для константы распределения $K_A^{b/a/c} = K_{SW}$:

$$K_{SW} = \frac{K_A^{a/c}}{K_S^{a/b}}, \quad (6)$$

где $K_A^{b/a/c}$, $K_A^{a/c}$ и $K_S^{a/b}$ — константы равновесия адсорбции вещества из раствора, его адсорбции из газовой фазы на поверхности адсорбента и растворения соответственно.

Логарифмирование и дифференцирование по $1/T$ обеих частей уравнения (6) приводит к следующему выражению:

$$\Delta H_A^{b/a/c} = H_A^{a/c} - H_S^{a/b}, \quad (7)$$

где $\Delta H_A^{b/a/c}$, $\Delta H_A^{a/c}$ и $\Delta H_S^{a/b}$ — мольные энтальпии адсорбции вещества из раствора, его адсорбции из газовой фазы на поверхности адсорбента и растворения соответственно.

Значения $-\Delta H_S^{a/b}$ можно оценить из температурных зависимостей констант Генри фенолов в воде [7], тогда как величины $\Delta H_A^{a/b}$ для адсорбции фенолов из газовой фазы на поверхности силикагеля могут быть рассчитаны при использовании уравнения (8) и его коэффициентов для поверхности кремнезема, приведенных в работе [8]:

$$\Delta H_A^{a/c} = K_H\alpha_e + \alpha_{S(H)}\Sigma\beta_2^H + \beta_{S(H)}\Sigma\alpha_2^H + \zeta_H, \quad (8)$$

где α_e — молекулярная деформационная поляризуемость соединения, Å³; K_H , $\alpha_{S(H)}$, и $\beta_{S(H)}$ —

коэффициенты, отражающие поляризуемость центров поверхности раздела фаз и их способность выступать в качестве протонодонора и протоноакцептора при образовании комплексов с водородной связью с адсорбируемым соединением; ζ_H — постоянная.

Оцененные таким способом по уравнению (7) значения $\Delta H_A^{b/a/c}$ для соединений X-ArOH (X = H, 4-CH₃, 4-(CH₃)₃C, 4-NO₂ и 3-OH) лежат в диапазоне от -12 до -40 кДж·моль⁻¹, что намного отрицательней экспериментальных величин $\Delta H_A^{b/a/c}$ для этих соединений (таблица). Следующей по сложности является решеточная модель адсорбции из растворов на поверхности твердых тел [9]. В терминах энтальпий равновесных стадий, включенных в термодинамический цикл адсорбции, уравнение этой модели для энтальпии адсорбции из раствора может быть записано следующим образом:

$$\Delta H_A^{b/a/c} = \frac{V_X^a}{V_X^b} \Delta H_A^{b/c} + \Delta H_S^{a/b} - \Delta H_A^{a/b} - \Delta H_A^{a/c}, \quad (9)$$

где $\Delta H_A^{b/c}$ — мольная энтальпия адсорбции растворителя из газовой фазы на поверхности адсорбента; $\Delta H_A^{a/b}$ — мольная энтальпия адсорбции вещества из газовой фазы на поверхности пленки растворителя, покрывающей поверхность твердого адсорбента; V_X^a и V_X^b — мольные объемы адсорбируемого вещества и растворителя, которые могут быть выражены через их характеристические объемы Мак-Гована.

Недостатком уравнения (9) является суммирование двух последних энтальпий адсорбции из газовой фазы на поверхности адсорбента и на поверхности пленки растворителя с единичными коэффициентами перед ними, тогда как адсорбция, в зависимости от энергии адсорбции растворителя на поверхности адсорбента, может осуществляться преимущественно на одной из них. Первый член правой части уравнения учитывает образование полости у поверхности при удалении адсорбированных молекул растворителя, объемом соответствующей адсорбируемой молекуле вещества. Поскольку мольный объем органических соединений может превышать мольный объем воды в 2—10 и более раз, наличие этого члена с единичным коэффициентом приводит в случае адсорбции большинства органических молекул из воды к значительным положительным величинам энтальпии адсорбции из растворов, что противоречит полученным в настоящей работе и

известным экспериментальным данным. Кроме того, если происходит адсорбция органического вещества на поверхности пленки растворителя, прочно связанной с поверхностью адсорбента, то член, отражающий образование полости в этой пленке, должен быть равен нулю (он входит в значение $\Delta H_S^{a/b}$), что не учитывает уравнение (9). С учетом этих соображений уравнение (9) может быть модифицировано следующим образом:

$$-\Delta H_A^{b/a/c} = (1 - \alpha_b) \frac{V_X^a}{V_X^b} \Delta H_A^{b/c} + \Delta H_S^{a/b} - \alpha_b \Delta H_A^{a/b} - (1 - \alpha_b) \Delta H_A^{a/c}, \quad (10)$$

где α_b — доля поверхности адсорбента, заполненная пленкой молекул растворителя.

Полученное уравнение (10) отличается от уравнения (9) наличием множителя α_b ($0 \leq \alpha_b \leq 1$), что позволяет в зависимости от адсорбционной способности растворителя по отношению к поверхности адсорбента учитывать адсорбцию вещества из газовой фазы на поверхности адсорбента ($\alpha_b \rightarrow 0$) или на поверхности пленки растворителя ($\alpha_b \rightarrow 1$).

Величину $-\Delta H_A^{b/c}$ для адсорбции воды на поверхности силикагеля можно оценить либо на основании дифференциальных теплот адсорбции воды на Аэросиле А50, полученных методом адсорбционной микрокалориметрии, которые снижаются при увеличении степени заполнения поверхности кремнезема от 60 до 38 кДж·моль⁻¹ [10], либо рассчитать по уравнению (8) [8]: $-\Delta H_A^{b/c} = 54$ кДж·моль⁻¹. Значения $\Delta H_A^{a/b}$ для адсорбции фенолов из газовой фазы на поверхности воды также могут быть рассчитаны при использовании коэффициентов уравнения (8), приведенных в работе [8].

Расчет энтальпий адсорбции фенолов из воды по уравнению (9) приводит к аномально высоким положительным значениям $\Delta H_A^{b/a/c}$ (от 120 до 310 кДж·моль⁻¹), что противоречит экспериментальным данным. В отличие от этой модели расчет значений $\Delta H_A^{b/a/c}$ по уравнению (10) с учетом коэффициентов α_b , приведенных в таблице, дает полное совпадение экспериментальных и предсказанных значений $\Delta H_A^{b/a/c}$. Найдено, что параметр α_b изменяется в достаточно узких пределах от 0.73 до 0.98 и возрастает при увеличении выбранного значения $-\Delta H_A^{b/c}$ от 38 до 60 кДж·моль⁻¹. Полученные высокие значения α_b могут указывать на то, что адсорбция фенолов из водного раствора происходит главным образом на

поверхности водной пленки, прочно связанной с поверхностью кремнезема. Снижение α_b при переходе к резорцину можно объяснить тем, что этот фенол по сравнению с другими соединениями из таблицы имеет максимальную протонодонорную способность в водородной связи ($\Sigma \alpha_2^H = 1.09$), превышающую протонодонорную способность воды ($\Sigma \alpha_2^H = 0.82$) и вытесняет ее из поверхностных комплексов с силанольными группами кремнезема. Таким образом, предложенное уравнение (10) удовлетворительно объясняет полученные знаки и диапазон изменения энтальпии адсорбции фенолов из водных растворов и позволяет на основании независимых данных по адсорбции соединений из газовой фазы и их растворимости в воде рассчитать эти величины.

Большое число равновесных процессов распределения органических соединений между двумя различными фазами в изотермических условиях, например, между газовой фазой и жидкими растворителями, между водой и органическими жидкостями, водой или воздухом и почвами или растительным материалом описываются с помощью линейных полипараметрических уравнений, включающих дескрипторы структуры органических соединений в шкале Абрахама [5] (они использованы ранее в уравнении (3)). В терминах мольной свободной энергии распределения можно записать следующее уравнение этого типа:

$$-\Delta G_i = rR_2 + s\pi_2^H + a\Sigma\alpha_2^H + b\Sigma\beta_2^H + vV_X + c, \quad (11)$$

где ΔG_i — мольная свободная энергия соответствующего распределения i ; r , s , a , b , v — коэффициенты, отражающие чувствительность данного распределения к вариации соответствующих дескрипторов структуры соединения; c — постоянная для данного типа распределения.

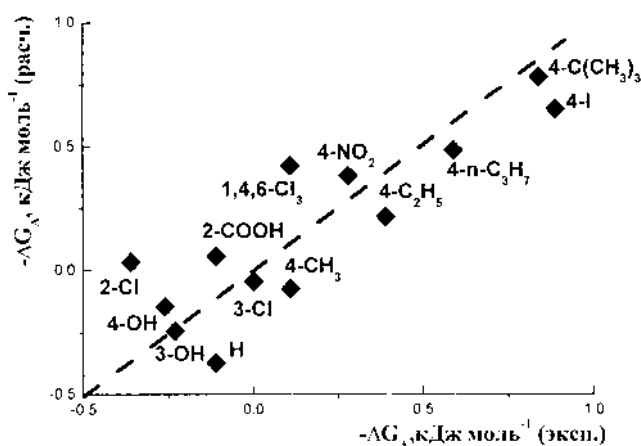
Уравнение (11) отражает вклады соответствующих дисперсионного (r), индукционного и диполь-дипольного (s) взаимодействий, образования водородной связи соединения с протоноакцепторными (a) и протонодонорными (b) группами фаз и образования полости в растворителе, соответствующей объему растворяемого вещества (v), в свободную энергию процесса, тогда как постоянная (c) зависит от выбора термодинамического стандартного состояния процесса и от единиц измерения коэффициента распределения.

Параметры в шкале Абрахама найдены в литературе для 13 фенолов из таблицы [5]. Их подстановка в уравнение (11) привела к следующему

линейному соотношению:

$$-\Delta G_{SW} = 0.75R_e + 0.38\pi_2^H - 0.46\Sigma\alpha_2^H + 0.11\Sigma\beta_2^H + 1.98V_X - 2.6; \quad r = 0.864. \quad (12)$$

Таким образом, свободные энергии адсорбции из воды снижаются, а адсорбция усиливается по мере возрастания избыточной мольной рефракции, биполярности/поляризуемости, мольного объема и протонакцепторной способности фенолов. Полученная зависимость между экспериментальными и предсказанными на основании уравнения (12) значениями ΔG_{SW} представлена на рисунке. Наиболее универсальным для расчета коэффициентов распределения поверхность раз-



Зависимость между экспериментальными и предсказанными на основании уравнения (12) значениями ΔG_{SW} для адсорбции фенолов из водных растворов на поверхности силикагеля.

дела фаз—водный раствор в настоящее время считается линейное соотношение между логарифмом этого коэффициента и логарифмом коэффициента распределения *n*-октанол—вода ($\log K_{OW}$), отражающего гидрофобную способность соединения [11]. Однако сопоставление полученных нами значений ΔG_{SW} с этим параметром фенолов приводит к соотношению, имеющему гораздо более низкий коэффициент корреляции (*r*) по сравнению с уравнением (12):

$$-\Delta G_{SW} = -0.5 + 0.3\log K_{OW}; \quad r = 0.666. \quad (13)$$

Недостатком уравнения (13) является пренебрежение вкладом диполь-дипольного и специфических взаимодействий в изменение значения ΔG_{SW} при вариации природы адсорбируемого фенола, в отличие от соотношения (12), учитывающего этот вклад.

Поскольку параметры шкалы Абрахама известны для ограниченного числа замещенных фенолов, то еще одним классом дескрипторов структуры молекул, которые можно использовать для оценки коэффициентов распределения поверхность раздела фаз/растворитель, являются различные теоретические квантовохимические и эмпирические дескрипторы, рассчитываемые, например, с помощью программы Chem3D Ultra 6.0 (Кембридж, Англия) [12]. Мы рассчитали с помощью этой программы для всех фенолов из таблицы следующие дескрипторы их молекул: максимальные отрицательный заряд на атоме кислорода ОН-группы (q_{\max}^-) и положительный заряд на атоме Н этой группы (q_{\max}^+), энергии высшей заполненной (HOMO) и низшей вакантной орбиталей (LUMO) (метод AM1), логарифмы констант Генри в воде ($\log K_H$), логарифмы коэффициентов распределения *n*-октанол/вода ($\log P$), мольные рефракции (*R*), площади поверхности молекул по Коннолли (S_C) и нашли, что максимально высокий коэффициент корреляции наблюдается при сопоставлении экспериментальных значений ΔG_{SW} со следующими дескрипторами:

$$-\Delta G_{SW} = 0.5 - 10.2|q_{\max}^-| + 0.022S_C; \quad r = 0.803. \quad (14)$$

Присутствие дескриптора S_C в уравнении (14) отражает возрастание степени адсорбции фенолов на поверхности кремнезема при увеличении размера их молекул, ведущего к возрастанию вклада дисперсионного взаимодействия с центрами поверхности и затрат энергии на образование полости, вытесняемой из объема растворителя. Возможное объяснение наличия параметра q_{\max}^- в этом уравнении с отрицательным знаком состоит в более выгодном образовании комплексов с водородной связью фенолов с молекулами воды в растворе, по сравнению с образованием таких комплексов на поверхности силикагеля.

Таким образом, приведенные в работе экспериментальные данные по термодинамике адсорбции ряда фенолов из их водных растворов на поверхности силикагеля и найденные соотношения структура—активность для этого процесса позволяют количественно оценивать влияние структуры соединений и температуры на положение адсорбционных равновесий этого типа в водных растворах.

РЕЗЮМЕ. Методом рідинної хроматографії визначено термодинамічні функції адсорбції в області Ген-

рі для 15 заміщених фенолів із водних розчинів на поверхні силікагеля Silasorb 600. Запропоновано рівняння для розрахунку ентальпії адсорбції з розчинів на підставі даних по адсорбції з газової фази та розчинності цих сполук. Отримано кількісні співвідношення структура—активність між термодинамічними функціями адсорбції з розчинів та дескрипторами молекул фенолів в шкалі Абрахама.

SUMMARY. Adsorption thermodynamic functions in Henry region have been determined for 15 substituted phenols from their aqueous solutions on silica gel (Silasorb 600) surface using the liquid chromatography method. The equation has been proposed to calculate the adsorption enthalpies from solutions on base of the adsorption data from gas phase and solubility of these compounds. The quantitative structure—activity relationships have been derived between the adsorption thermodynamic functions from solutions and descriptors for the phenols in Abraham scale.

1. *Ahlborg U.G., Thunberg T.M.* // CRC. Crit. Rev. Toxicol. -1980. -7. -P. 1—35.
2. *Hodin F., Boren H., Grimvall A.* // Water Sci. Technol. -1991. -24. -P. 403—410.
3. *Karger B.* Modern practice of liquid chromatography

Институт геологических наук НАН Украины, Киев
Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

- / Ed. J.J. Kirkland. -John Willey and Sons: New York, 1971. -Ch. 1.
4. *Abraham M.H., McGowan J.C.* // Chromatographia. -1987. -23, № 4. -P. 243—246.
 5. *Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S., Leo A.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. -1994. -P. 1777—1791.
 6. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. -М.: Химия, 1986.
 7. *Sander R.* Compilation of Henry's Low Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. -Vers. 3. -April 8, 1999.
 8. *Bazylevska M.S., Bogillo V.I.* // Role of interfaces in environmental protection / Ed. S. Barany. -NATO Sci. Ser. IV/24. -Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 2003. -P. 153—160.
 9. *Snyder L.R., Kirkland J.J.* Introduction to modern liquid chromatography. -New York: John Willey and Sons, Inc., 1979.
 10. *Bolis V., Cavenago A., Fubini B.* // Langmuir. -1997. -13, № 5. -P. 895—902.
 11. *Sabljić A., Gusten, H., Verhaar, H., Hermens J.* // Chemosphere. -1995. -31, № 11/12. -P. 4489—4514.
 12. *Site A.D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. -2001. -30, № 1. -P. 187—439.

Поступила 28.09.2005