

PŘEDPOVĚDI RETENČNÍCH INDEXŮ V PLYNOVÉ CHROMATOGRAFII BOJOVÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK

RETENTION INDEXES PREDICTION OF CHEMICAL WARFARE COMPOUND IN THE GAS CHROMATOGRAPHY

Bedřich UCHYTLIL
bedrich.uchytil@email.cz

Abstract

A Method for prediction of the retention indexes of chemical warfare agents was developed. The method concept uses calculated, so call false boiling points of different alkylphosphonates including silylesters. Method was used for evaluation of the experimental dates in building of the toxic compounds database of retention indexes of the Organisation for the Prohibition Chemical Warfare in the Hague. This method is possible used too for another compounds groups and for situations, when when mass spektrometry is not suitable for precise structure determination.

Key words

Retention indexes, false boiling points, chemical warfare agents and another compounds groups, retention indexes prediction, isomers diferentiation when mass spectrometry is not effective.

Úvod

Při kontrole chemického odzbrojení jsou provádějící laboratoře postaveny před úkol identifikovat bojové chemické látky zařazené zejména v příloze č. 1 Úmluvy o zákazu chemických zbraní [1]. Tento úkol je velmi náročný na přípravu standardů pro měření retenčních indexů, které nabývají v současné době většího významu jako údaj potvrzující, či zamítající interpretovanou strukturu z hmotnostní spektrometrie.

Potřebných standardů jsou tisíce, přitom některé nebyly dosud syntetizovány nebo jejich syntéza je tajena. Proto nabývají na významu různé korelační metody, umožňující odhadnout dopředu retenční index na základě jiných údajů, např. charakteristických vlnočtů v infračervené oblasti [2]. Je však zřejmé, že metoda infračervené spektrofotometrie není příliš výhodná, neboť vyžaduje nejdříve syntetizovat standard, aby bylo možné změřit infračervené spektrum, pokud se nepoužije kombinace metod GC/FTIR. V tom případě je již jednodušší změřit retenční index přímo.

Metody a postupy

Výhodnější korelační metoda je porovnání retenčního indexu studované látky s příslušnými homology. Jako příklad lze uvést, že pro předpověď RI látky O-isopropyl-methylfluorofosfonátu lze porovnávat rozdíl RI O-ethyl-methylfluorofosfonátu a O-propyl-methylfluorofosfonátu a rozdíl O-isopropyl-methylfluorofosfonátu od těchto standardů.

Další použitelná metoda je využití některých údajů z kvantových výpočtů molekul. Přestože rozvoj výpočetní techniky dosáhl takového stupně, že příslušné výpočty zvládne stolní

PC, je zde na závalu vysoká cena takového programu. V každém případě vzniká opět problém korelace konstant z kvantových výpočtů s experimentálními daty.

Již v prvých pracích Kovatse [3, 4, 5] a dalších autorů (viz např. [6-9]) bylo poukazováno na skutečnost, že retenční indexy na nepolárních stacionárních fázích jsou sice závislé na bodu varu [8, 9] hyperbolicky, ale za běžných podmínek lze najít úsek, kde jsou retenční indexy téměř lineárně závislé na bodu varu chromatografovaných látek. Rozdíl v retenčních indexech dvou isomerů lze vypočítat z rozdílů jejich bodů varu [8] dt_b podle rovnice:

$$dI \approx 5 \cdot dt_b$$

Významné je poukazování na skutečnost, že podobná substituce u podobně utvářených molekul způsobuje stejný přírůstek retenčního indexu [8].

Vzhledem k velmi rozdílným vlastnostem látek definovaných Úmluvou je používán lineární teplotní gradient při plynové chromatografii, který začíná při 40°C a při nárůstu teploty 10°C/min končí u 280°C. V tomto případě pro výpočet retenčních indexů není používán klasický Kovatsův vzorec [3] ale v souladu s výše uvedeným konstatováním vzorec aproximativní, kde se nevyskytují logaritmy redukovaných retenčních objemů (časů), ale přímo jednotky retenčních časů (ev. teplot) bez korekce na mrtvý objem kolony [9]:

$$I = 100 \cdot \frac{(T_{v,x} - T_{v,z})}{(T_{v,z+1} - T_{v,z})} + 100 \cdot z$$

kde $T_{v,x}$ je retenční čas analytu,
 $T_{v,z}$ je retenční čas nižšího uhlovodíku,
 $T_{v,z+1}$ je retenční čas vyššího uhlovodíku,
 Z = počet uhlíků nižšího parafinu.

Pokud nebylo možné změřit retenční čas s uhlovodíky lišící se o jeden atom uhlíku, používá se upravený vzorec:

$$I = \frac{100 \cdot (RT_x - RT_n) \cdot dC}{(RT_{x+n} - RT_n)} + 100 \cdot z$$

kde RT_x je retenční čas analytu,
 RT_{x+n} je retenční čas nejbliže vyššího CH,
 RT_n je retenční čas nejbliže nižšího uhlovodíku,
 dC je rozdíl počtu uhlíků v sousedních uhlovodících,
 z = počet uhlíků nižšího parafinu.

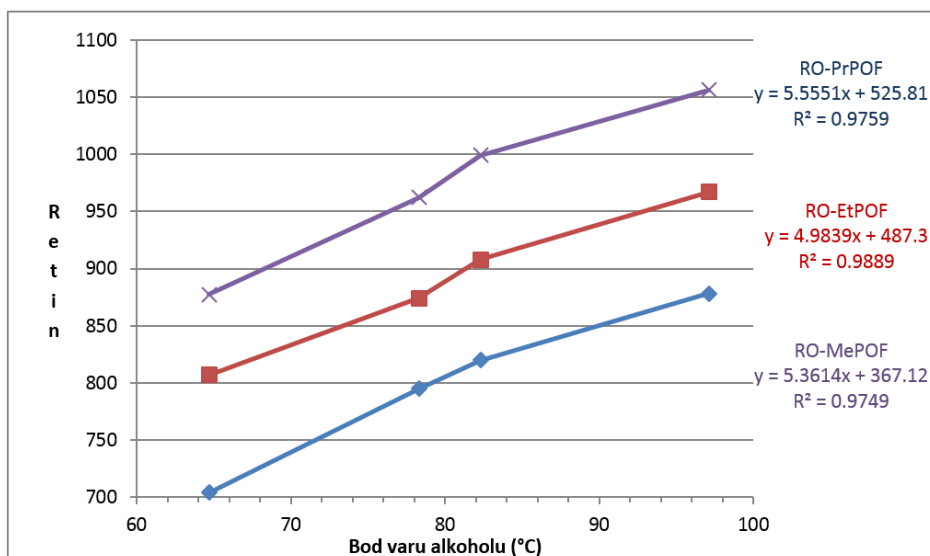
Plynová chromatografie je též používána pro stanovení destilační křivky petrochemických produktů tzv. simulovanou destilací.

Nabízí se proto myšlenka využít závislosti retenčních časů a retenčních indexů na bodu varu analyzovaných látek též obráceně pro stanovení retenčních indexů definovaných tříd sloučenin pomocí bodu varu buď analyzovaných látek, nebo částí částí molekul.

Pro řešení problému byly použity retenční indexy ze 24 laboratoří celého světa, naměřené v různých časech a na různých přístrojích, jak byly nabídnuty Organizaci pro zákaz chemických zbraní v Haagu. Předepsán byl teplotní program pro analýzu a kapilární kolona se stacionární fází HP-5MS. Navržená data byla hodnocena na Validační skupině (Validation group meeting – VGM) Organizace pro zákaz chemických zbraní.

Řešení problému nabízí praxe organické chemie, kde jsou body varu odhadovány pro netabelované látky aditivním způsobem na základě inkrementů pro prvky a různé funkční skupiny. Metoda sama není vhodná pro přesné výpočty, neboť velkou roli hrají zejména

u polárních skupin efekty indukční, stérické nebo vznik vodíkových můstků. Přesnost metody se zvyšuje, jestliže se při výpočtu vychází z experimentálně zjištěného bodu varu chemicky podobné látky, jejíž struktura se potom pouze obměňuje. Použitím bodu varu chemicky podobné látky dochází ke kompenzaci značné části výše zmíněných vlivů. Přesto je zřejmé z obr. 1, že isopropylesterová skupina vlivem stérického nebo jiného efektu způsobuje odchylku.



Pro všechny tři křivky má závislost v souladu s literaturou [8] konstantu úměrnosti ≈ 5 .

Obr. 1

Závislost retenčních indexů alkylovaných fluorofosfonátů na bodu varu alkoholu (Me-, Et-, isoPr- nebo Pr v příslušné esterové skupině)

Z obrázku 1 je zřejmé, že všechny tři křivky sledují stejnou závislost. Pokud se najde sloučenina, která poslouží jako základ pro všechny tři křivky, lze vytvořit křivku jedinou.

Výsledky a diskuse

Pro odhad retenčních indexů není nutné, aby získaný údaj byl přesný bod varu uvažované látky. Stačí, jestliže pro chemicky podobnou sérii látek budou body varu látek lineárně úměrné skutečným bodům varu a budou počítány stejným způsobem. Získaná hodnota je úměrná bodu varu, ale není rovna přesnému bodu varu. Proto pro rozlišení je dále nazývána „falešný bod varu“ (false boiling point, FBP).

Výchozí úvahy byly klíčem, který byl použit při posuzování správnosti retenčních indexů v databázi Organizace pro zákaz chemických zbraní v Haagu. Většina retenčních indexů byla nově změřena a nebyly k dispozici hodnoty z jiných laboratoří pro porovnání.

Nejvýhodnější by bylo nalézt skutečné body varu v literatuře popsanych látek a u nich provést korelaci. Literární rešerše v Beilsteinovi však neposkytla údaje o bodu varu pro všechny látky a bylo nutné přikročit k jejich odhadování.

Pro řešení byl použit následující koncept:

a) Základem jsou body varu látek s nejnižším bodem varu, chemicky podobných posuzovaným látkám. Výhodné by byly body varu alkylfosfonyldifluoridů. Body varu těchto látek nalezené v literatuře však byly zatíženy tak velkými hrubými chybami, že po korekci na stejný tlak by měl n-propylfosfonyldifluorid nižší bod varu než ethylfosfonyldifluorid, což je velmi hrubá chyba.

Byly proto použity body varu alkylfosfonyldichloridů z literatury (Kosolapoff [10]). Získané body varu neodpovídají údajům o bodu varu z Beilsteina (např. isopropylfosfonyldichlorid : b.v. (Beilstein) = 88°C/28 torr, b.v.(Kosolapoff) = 83°C/50 torr). Bylo však možné očekávat, že udané body varu v monografii Kosolapoffa byly změřeny jedním autorem a budou proto aspoň mezi sebou ve správné relaci, i když v absolutní hodnotě údaje o bodu varu nemusí být správné.

V použité literatuře (Kosolapoff [10]) byly body varu ethyl, n-propyl a isopropylfosfonyldichloridu udány pro tlak 50 torr, bod varu methylfosfonyldichloridu pro tlak atmosférický. Pomocí korelace mezi bodem varu příslušných alkoholů a bodem varu ethyl, n-propyl a isopropylfosfonyldichloridů byl vypočten bod varu pro methylfosfonyldichlorid za stejného vakua.

b) V další úvaze bylo předpokládáno, že jakákoliv polární funkční skupina bude mít větší vliv na bod varu než nepolární halogenové atomy a způsobí jeho zvýšení. Toto zvýšení bude úměrné bodu varu příslušných alkoholů. Proto k bodu varu základních látek (tj. alkylfosfonyldichloridů) byly přičítány body varu příslušných alkoholů za atmosférického tlaku, které lze nalézt v literatuře. V případě, že pro vyšší alkoholy byly nalezené body varu udány za sníženého tlaku, byly korelovány pomocí diagramu na tlak atmosférický.

Výsledky korelací pro jednotlivé vybrané třídy sloučenin jsou uvedeny v tabulce I.

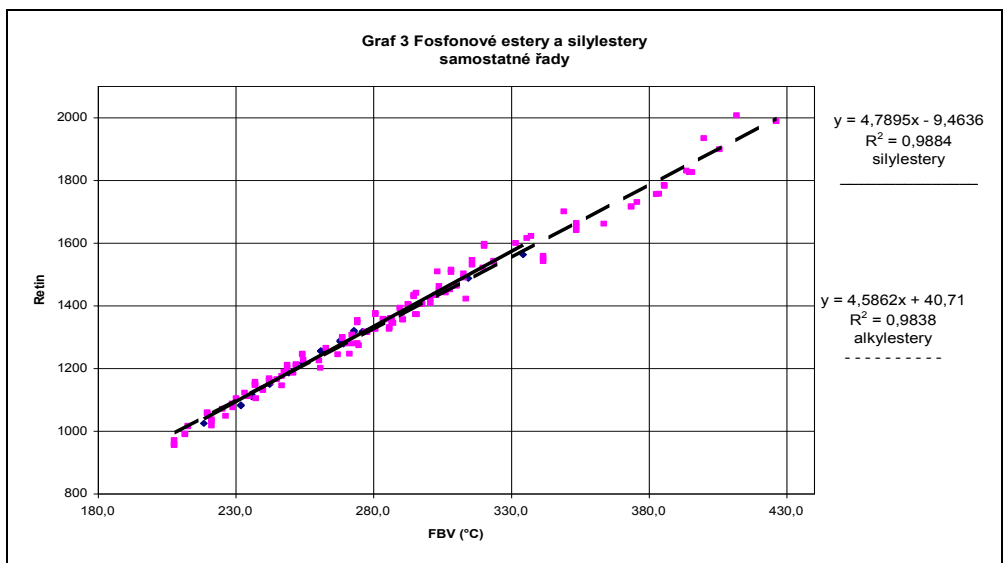
Tabulka I
Korelace pro jednotlivé třídy alkylfosfonových kyselin

Skupina látek	Korelace	R ²	Počet bodů	Střední kvadratická odchylka
Mono a disilyl estery	$y = 4,7895 * x - 98,4636$	0,9884	22	10,7
Alkylestery	$y = 4,5862 * x + 40,71$	0,9838	134	23,7
Silylderiváty s alkylestery společně	$y = 4,6021 * x + 36,28$	0,9846	156	21,8

Směrnice pro silylestery a alkylestery alkylfosfonových kyselin má hodnotu 4,8 a 4,6 a je v podstatě pro obě třídy sloučenin stejná. Korelace se liší zejména hodnotou konstanty, která pro silylestery má hodnotu v rozmezí 98,5, kdežto pro alkylestery má hodnotu 40,7.

Bylo proto možné vytvořit korelaci jedinou s velmi dobrou hodnotou koeficientu regrese, která zahrnuje všechny tři skupiny látek (dialkylestery, monosilyl-alkyl estery a disilylestery). Korelace je uvedena v tabulce I.

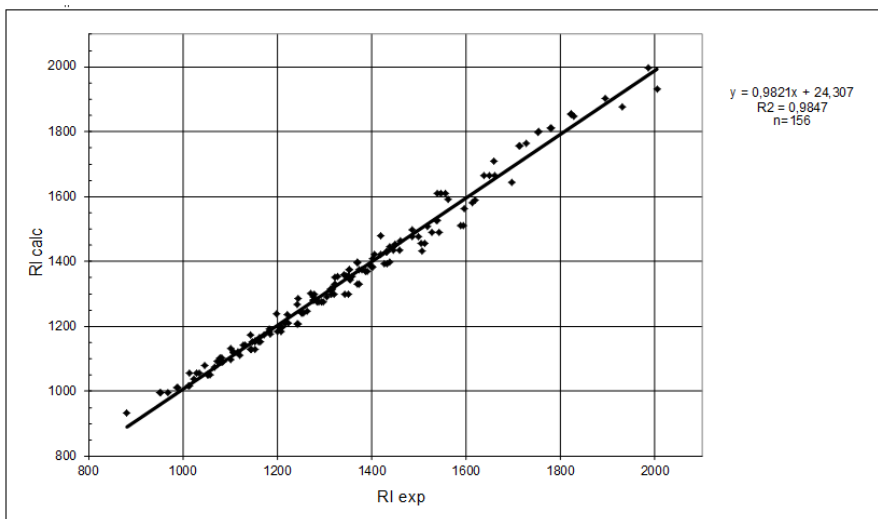
Graficky je výsledek ukázán na obr. 2.



(plná čára směrnice jsou silylestery, čárkovaná čára alkylestery)

Obr. 2
 Graf závislosti pro samostatné řady silylesterů a alkylesterů

Graf závislosti vypočteného retenčního indexu a experimentálně zjištěného indexu je ukázán na obr. 3. Směrnice této závislosti má mít hodnotu 1 nebo se jí co nejvíce blížit, a přímka má procházet počátkem.



Obr. 3
 Porovnání vypočtených a experimentálně zjištěných retenčních indexů

Pro mono a disilylestery má korelace mezi vypočtenými (y) a nalezenými (x) retenčními indexy tvar

$$y = 0,9884 * x + 14,35, \quad R^2 = 0,9884,$$

kdežto pro alkylestery má rovnice tvar

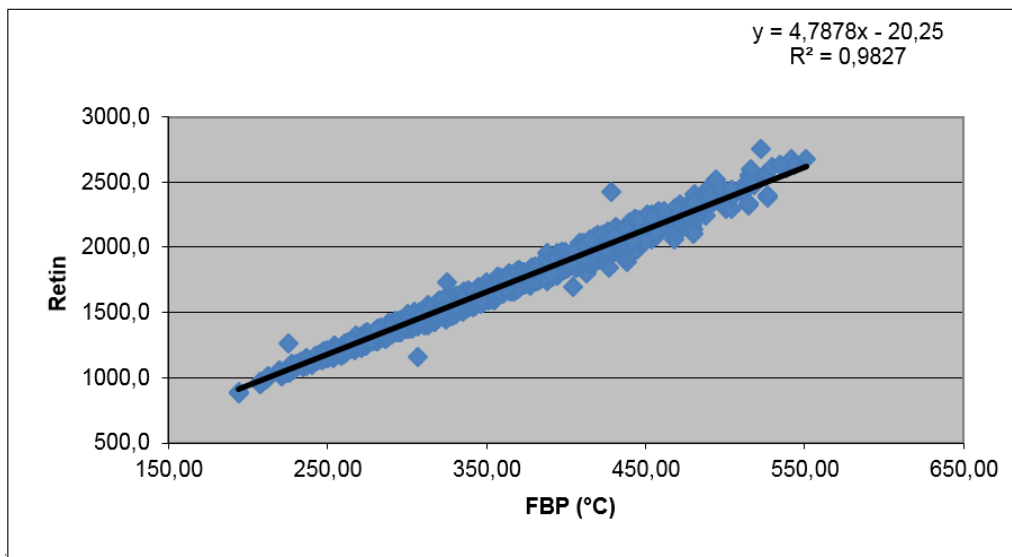
$$y = 0,981 * x + 26,16, \quad R^2 = 0,9831.$$

Opět lze provést jednu společnou korelaci, ze které obdržíme rovnici:

$$y = 0,9821 * x + 24,307 \quad R^2 = 0,9847, \quad n = 157$$

Hodnota směrnice přímky má ve všech případech hodnotu blízkou jedné a hodnota úseku na ose retenčních indexů 24,307 je proti hodnotám retenčních indexů (800–2100) malá. Lze tedy konstatovat, že regresní přímka téměř prochází počátkem.

Pro ilustraci je v obr. 4 uveden typický graf pro všechny alkylfosfonáty, tj. látky obecného vzorce $\equiv P=O$. Počet dat je přes 500. Podobně vypadají i grafy pro spojené třídy organofosforových látek jako látky typu sarin, typu V, typu tabun a řady dalších meziproductů obsahujících skupinu $\equiv P=O$. Grafy pak obsahují přes tisíce experimentálních bodů.



Obr. 4

Korelační graf pro predikci retenčních indexů pro všechny druhy alkylfosfonátů (methyl-, ethyl, isopropyl a propyl). VGM 27

Z obr. 4 je zřejmé, že většina bodů leží na přímce mimo několika, které mají velké odchylky retenčních indexů. Bylo nutné zjistit, zda se jedná o chybu ve stanovení retenčních indexů nebo o vliv chemické struktury molekuly.

Zpřesnění vyhodnocení

Při zpracování dat se mohou vyskytnout různé chyby, které způsobují nepřesnosti při hodnocení. Jsou to zejména:

- Personální chyba, tj. chyba při opisu nebo zadávání dat.
- Nepřesný nebo vadný údaj bodu varu příslušného alkoholu v literatuře.
- Značnou chybu mohou způsobit i data z období po padesátých letech, kdy jsou v literatuře udávány body varu při sníženém tlaku a pro nedostatek dalších údajů není možné tuto hodnotu převést na hodnotu bodu varu při 760 mm Hg.
- Svůj vliv má i alkylová skupina v příslušném alkoholu, která při rozvětvení se lépe sorbuje do stacionární fáze, zvyšuje retenční čas a tím i retenční index.
- Vada kolony, tj. stupeň jejího rozkladu. Stoupá tak polarita stacionární fáze kolony a to se projeví na retenčních indexech.

Korelační rovnici pro výpočet retenčního indexu z FBP lze obráceně použít též pro výpočet falešného bodu varu příslušného alkoholu (FBP GC), tzn. že z hodnoty retenčního indexu počítáme bod varu alkoholu tvořícího příslušný alkyl. Malá část výsledků pro dvě látky je uvedena v tab. II a III.

Tabulka II

Vypočtené hodnoty FBP GC (°C) pro 2,2-dimethyl-3-butanol (pinakolyllalkohol) jako zástupce rozvětvených alkoholů

Název 3,3-Dimethyl-2-butanol (Pinakolyllalkohol)	B.v. liter.(°C) 120		
Kód laboratoře	Vzorec	FBP GC	
06-4-0062	Pin MePOCl	130.4	
07-4-2055	Pin EtPOCl	133.5	
05-4-0025:a	Pin MePOF	130.8	
07-4-2102a	Pin isoPrPOCl	131.5	
07-4-0077:a	Pin PrPOF	128.6	
07-4-0110:a	Pin isoPrPOF	131.86	
18-4-0072:a	Pin isoPrPOF	131.42	
07-4-2102b	Pin isoPrPOCl	132.3	
05-4-0025:b	Pin MePOF	131.6	
není odkaz	Pin EtPOF	131.9	
07-4-0077:b	Pin PrPOF	129.2	
07-4-0110:b	Pin isoPrPOF	132.46	
18-4-0072:b	Pin isoPrPOF	132	
	Avg (FBP GC)	131.3	s 1.20 N =13

(s je směrodatná odchylka pro všech 13 údajů, n = počet řádek)

Tabulka III
Vypočtené hodnoty FBP GC (°C) pro n-butanol jako zástupce lineárních alkoholů

Název	B.v. liter. (°C)		
Butanol-1	117.6		
Kód laboratoře	Vzorec	FBP GC	
07-4-0229	Bu isoPrPOCl	116.9	
17-4-0199	Bu isoPrPOCl	118.2	
07-4-2060	Bu PrPOCl	116.6	
05-4-0019	Bu MePOF	116.3	
VUOS	Bu MePOF	116.9	
06-4-0023	Bu MePOF	115.7	
05-4-0028	Bu EtPOF	117.4	
18-4-0039	Bu EtPOF	117.6	
04-4-0144	Bu EtPOF	116.8	
15-4-0026	Bu EtPOF	117.6	
18-4-0009	Bu PrPOF	117.1	
05-4-0130	Bu PrPOF	116.7	
05-4-0126	Bu isoPrPOF	116.94	
18-4-0069	Bu isoPrPOF	116.55	
	Avg (FBP GC)	116.9	S=0.62 n=14

(s je směrodatná odchylka pro všech 14 údajů, n = počet řádek)

Při posuzování shody retenčních indexů byla OPCW povolena odchylka až ± 20 retenčních jednotek. Korelační rovnice mají hodnotu směrnice nižší než 5. Znamená to, že rozdíl bodu varu skutečného bodu varu a FBP GC by měl být do rozmezí 4 až 5 °C.

Část souhrnných výsledků je uvedena v tab. IV.

Z posledního sloupce tabulky IV je zřejmé, že rozdíly u lineárních alkoholů se pohybují v rozmezí do 1°C, u rozvětvených alkylů se rozdíly zvětšují s rostoucím stupněm rozvětvení. Jestliže je rozdíl vyšší než 5°C, dosahuje odchylka retenčního indexu hodnoty vyšší než 20, je-li odchylka vyšší než 10°C, je odchylka vyšší než 40.

Pro názornost vlivu rozvětvení alkylů jsou v tabulce IV řádky s rozdílem bodů varu vyšším než 5°C podbarveny zeleně, pro rozdíly vyšší než 10°C oranžově.

V tabulce IV je ve sloupci **FBP GC/760** bod varu alkoholu vypočtený z chromatografických dat, (**s**) je směrodatná odchylka všech výsledků FBP GC pro příslušný alkohol, (**n**) je počet experimentálních bodů. Hodnoty rozdílů FBP GC a skutečných bodů varů jsou bez barevného značení, jsou-li menší než 5, zeleně leží-li v rozmezí 5 až 10 a oranžově, jsou-li vyšší než 10.

Z výsledků tabulky IV je zřejmé, že hodnoty FBP GC se pro různé laboratoře a pro alkyly v různých látkách shodují a tento bod varu závisí na struktuře látky.

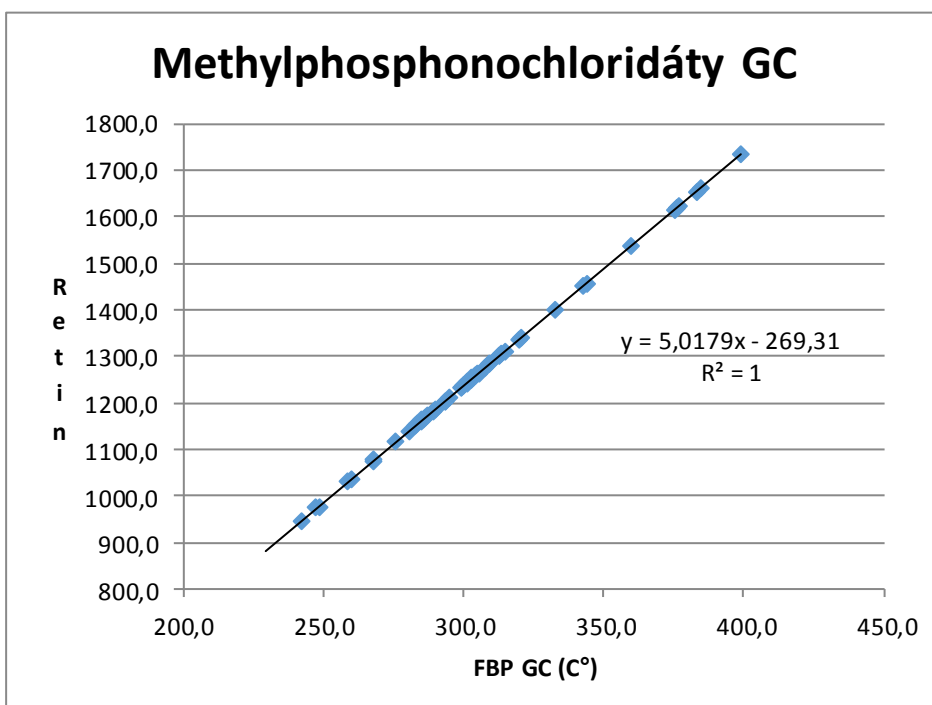
Tabulka IV
Tabulka FBP GC, tj. bodů varů alkoholů, vypočtených z retenčních indexů

Látka (radikál)	B.v. 760 mm Hg	F.B.P. GC/760	s	n	B.v.- FBP
Methanol	64,7	64,7	1,21	9	0
Ethanol	78,3	79,5	1,5	14	-1,2
Propanol-1	97,1	97,59	0,8	19	-0,49
Isopropylalkohol	82,3	85,9	1,18	15	-3,6
Allylalkohol	97,1	95,6	1,58	9	1,5
2-Methyl-1-propanol	107,5	109	0,71	20	-1,5
2-Methyl-2-propanol	82,5	95,36	x	1	-12,86
2.2-dimethyl-1-propanol	112,7	115,5	1,03	16	-2,8
2.2-Dimethyl-3-butanol	120	131,3	1,2	13	-11,3
Butanol-1	117,6	116,9	0,62	14	0,7
Butanol-2	99,5	106,2	0,96	9	-6,7
2-Methyl-2-butanol	102	117,4	1,05	2	-15,4
1.2-Dimethylpropanol(a)	113	119,6	0,8	11	-6,6
1.2-Dimethylpropanol(b)		120,1	0,8	6	x
3-Methylbutanol	131,5	127,9	1,17	9	3,6
2-Methylbutanol	128,8	128,7	0,92	12	0,1
3.3-Dimethylbutanol	143,4	139,2	1,2	8	4,2
3-Methylbut-2-enol	140	135	0,14	2	5
2-Ethylbutanol	146,3	146	1,2	7	0,3
Pentanol	137,8	136,5	0,81	14	1,3
1-Methylbutanol (a)	119,4	121,7	0,97	10	-2,3
1-Methylbutanol (b)	119,4	122,7	1,06	11	-3,3
1-Ethylpropanol	115,6	124,1	1,07	14	-8,5
4-Me-pentan-2-ol	115,5	128,1	0,68	10	-12,6
2-Methylpentanol	147,9	145,8	0,85	11	2,1
3-Methylpentanol	152,4	147,97	1,25	7	4,43
1.2-Dimethylbutanol (a)	133,4	137,9	1,45	10	-4,5
1.2-Dimethylbutanol (b)	133,4	139,28	1,28	9	-5,88
1.2-Dimethylbutanol [c]	133,4	139,3	1,12	9	-5,9
1,2-Dimethylbutanol (d)	133,4	139	1,41	2	-5,6
1-Ethyl-2-methylpropyl (a)	126,7	137,73	0,49	4	-11,03
1-Ethyl-2-methylpropyl (b)	126,7	138,2	0,59	10	-11,5
1.3-Dimethylbutanol (a)	131,6	130,2	1,25	10	1,4
1.3-Dimethylbutanol (b)	131,6	131,9	1,18	10	-0,3

Tabulka IV – pokračování

4-Methyl-1-pentanol	151,6	148,2	1,16	7	3,4
2,3-Dimethylpentanol	163,6	164,1	x	1	-0,5
1-Ethyl-2,2-dimethylpropanol(a)	135,8	147,6	1,13	8	-11,8
1-Ethyl-2,2-dimethylpropanol (b)	135,8	149	1,09	4	-13,2
1.3.3-Trimethylbutanol (a)	137,9	140,9	1,52	3	-3
1.3.3-Trimethylbutanol (b)	137,9	143,8	1,12	3	-5,9
1-Isopropyl-2-methylpropanol	138,5	150,9	1,61	7	-12,4
2.4.4-Trimethylpentanol	171,1	165,3	1,37	5	5,8
2-Propylpentanol	179	176,5	1,34	4	2,5
Hexanol	157,02	156,2	1,14	13	0,82
1-Methylpentanol (a)	139,7	140,3	1,17	9	-0,6
1-Methylpentanol (b)	139,7	141,6	0,97	9	-1,9

Jestliže aplikujeme do korelací při výpočtu retenčních indexů tyto vypočtené FBP GC, získáme naprosto ideální lineární závislost, uvedenou pro názornost na obr. 5. Tato závislost umožňuje s mnohem větší přesností posoudit správnost změřených retenčních indexů nebo posoudit chemickou strukturu u isomerů.



Obr. 5

Korelační graf pro výpočet retenčních indexů pomocí FBP GC

Závěr

Byla popsána metoda umožňující předpovídat retenční indexy látek speciálního určení na základě vypočtených, tzv. falešných bodů varu. Metoda sama umožňuje další zpřesnění a vytvoření korelačních grafů pro různé skupiny látek v jednom grafu.

Metodu lze použít též pro další skupiny látek a využít v případech, kdy u isomerů přesné určení struktury hmotnostní spektrometrií někdy selhává.

Résumé

A method, enabling description of retention indexes of compounds of special determination on the basis of calculated, so called false boiling points, was described. The method itself makes possible an additional improvement and creation of correlative graphs for various groups of compounds in one graph.

The method is also usable for other groups of agents, especially in cases, when precise determination of a structure of isomers by mass spectrometry sometimes fails.

Článek vznikl v rámci řešení projektu „VI20152020009 – Cílený aplikovaný výzkum nových moderních technologií, metod a postupů ke zvýšení úrovně schopností HZS ČR – CAVHZS“.

Literatura

- [1] Vyhláška č. 208/2008 Sb. Ministerstva průmyslu a obchodu ze dne 5. června 2008, kterou se provádí zákon o některých opatřeních souvisejících se zákazem chemických zbraní.
- [2] SÖDERSTRÖM, Martin, T., Raimo A. KETOLA a Olli KOSTIAINEN. Identification of some nerve agent homologues and dialkyl methylphosphonates by gas chromatography-Fourier transform infrared spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1995, **352**, 550–556. ISSN 1618-2642.
- [3] KOVÁTS, Erwin. Gas-chromatographische Charakterisierung organische Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. *Helvetica Chimica Acta.* 1958, **41**, 1915–1932. ISSN 0018-019X.
- [4] KOVÁTS, Erwin. Zusammenhänge zwischen Struktur und gas-chromatographischen Daten organischer Verbindungen. *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie.* 1961, **181**, 351–366.
- [5] WEHRLI, A. a Erwin KOVÁTS. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 3. Berechnung der Retentionsindices aliphatischer, alicyclischer und aromatischer Verbindungen. *Helvetica Chimica Acta.* 1959, **42**, 2709–2736. ISSN 0018-019X.
- [6] ETTRE, Leslie Stephen. *Anal. Chem.* 1964, **36(8)**, 31A, Editorial Material. ISSN 0003-2700.
- [7] SCHOMBURG, Gerhardt. Gas-chromatographische Retentiondaten und Struktur chemischer Verbindungen. *Journal of Chromatography.* 1964, **14**, 157–177.
- [8] PURNELL, Howard. *Plynová chromatografie*. Praha: SNTL, 1966. 463 s.
- [9] PACÁKOVÁ, Věra a Ladislav FELTL. *Retenční indexy v plynové chromatografii*. Praha, 1986. 231 s.
- [10] KOSOLAPOFF, Gennady Michael. *Organophosphorus Compounds*. 1. J.Wiley & Sons, 1950.