

# Revista de la Universidad del Zulia

Fundada en 1947  
por el Dr. Jesús Enrique Lossada



**Ciencias**  

---

**Exactas**  

---

**Naturales**  

---

**y de la Salud**  

---

**65**  
Aniversario

**Año 3 N° 6**  
Mayo - Agosto 2012  
Tercera Época  
Maracaibo- Venezuela

## Descriptores cromatográficos en fase normal de derivados feniluretanos de alcoholes polietoxilados

*Mónica Arias Jiménez<sup>1</sup>*  
*Roberto Bauza Fermín<sup>1</sup>*

### RESUMEN

---

Se evaluó el modelo lineal de descriptores cromatográficos propuestos por Snyder (1974:1384) y Jandera (1988a:417) para derivados feniluretanos de alcoholes polietoxilados con número de óxido de etileno (EON) de 4 y 18, empleando cromatografía de alta resolución en fase normal (HPLC-FN). Se estudiaron los descriptores en columnas ciano y amino en un rango del solvente polar (Solvente B) de 4 hasta 22 % v/v, en proporciones de fases móviles isopropanol/metanol/acetoneitrilo acuoso. Los descriptores del modelo interpretan con buena exactitud el comportamiento retentivo  $k'$  para EO bajos (desde 4 hasta 10 EO) pero el modelo se desvía para  $EO > 10$ . La columna amino presentó mayor selectividad  $\alpha$  que la columna ciano en condiciones óptimas de separación. Los valores experimentales de los descriptores del grupo terminal de los derivados resultaron muy bajos indicando que la participación de éste es mínima en la retención  $k'$ .

**PALABRAS CLAVE:** HPLC, Fase Normal, Descriptores, feniluretano, retención.

<sup>1</sup>Laboratorio de Instrumentación Analítica (LIA), Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Apartado Postal 526.  
E-mail: rbauza7@gmail.com

## Chromatography descriptors in normal phase of phenylurethanes derivatives of polyethoxylated alcohols

---

### ABSTRACT

Lineal model of chromatographic descriptors proposed by Snyder (1974:1384) y Jandera (1988a:417) was evaluated on phenyl polyurethane derivatives of polyethoxylated alcohols with ethylene oxide number (EON) of 4 and 18, using high performance liquid chromatography with normal phase (HPLC-NP). Descriptors on cyano- and amine-stationary phases with interval of polar solvent (solvent B) between 4 and 22 % v/v were evaluated with mobile phase isopropanol/methanol/ aqueous acetonitrile. The descriptors interpreted with good accuracy the retentive behavior  $k'$  for the lowest EO (from 4 to 10 EO) but deviations were observed for  $EO > 10$ . The cyano column presented higher selectivity  $\alpha$  than the amino column with optimal separation conditions. Experimental values of terminal group descriptors of derivatives were the lowest and consequently should be indicated minor retention of factor  $k'$ .

KEYWORDS: HPLC, normal phase, descriptors, phenylurethane, retention.

## Introducción

Los descriptores cromatográficos son parámetros que permiten cualificar el fenómeno de retención en un proceso cromatográfico facilitando establecer premisas para posibles estrategias de selectividad y en consecuencia de resolución en mezclas altamente complejas de separar. El caso particular del estudio de descriptores en alcoholes etoxilados es primordial debido a la complejidad de etoxímeros (polietoxilados) que se forman en la reacción de etoxilación de alcoholes.

Las separaciones cromatográficas de mezclas de alcoholes polietoxilados ha sido ampliamente documentada y referenciada. El uso particular de la cromatografía de gas para el análisis de surfactantes es limitado debido a la baja volatilidad de los altos oligómeros y a la necesidad de derivatizarlos para aumentar dicha propiedad (Ding y Tzing, 1998:79) Las separaciones de surfactantes no iónicos por HPLC, tanto en fase normal (HPLC-FN) (Alexander et al., 1985:289, Desbene et al., 1987:857; Escott et al., 1983:655; Holt et al., 1986:419; Levsen et al., 1985:135; Marquez et al., 1994:1147; Melander et al., 1979:129; Pilc y Sermon, 1987: 375; Rothman, 1982:283; Schreuder y Martijn, 1988:73; Zeman, 1986:223) como en sistemas de fase reversa (HPLC-FR) (Brossard, et al., 1992:149; Desbene, et al.,1989:305; Desbene,et al.,1996:209; Escott y Mortimer, 1991:423; Jandera, 1988a: 417; Jandera, 1990:297; Takeuchi, et al.,1988:482; Wang y Fingas, 1993:145, Zeman, 1986:223) se consideran métodos bien validados en sus diversas aplicaciones.

No obstante, muy poco se ha referenciado en descriptores de conductas de retención para derivados de estos compuestos (Jandera, 1984:13; Jandera, 1988a:361). En el caso particular de HPLC-FN los oligómeros etoxilados individuales eluyen en el orden del aumento del número de óxido de etileno (EON). Mientras que en fase reversa dependen de la serie homóloga y de la composición de la fase móvil.

Jandera et al estudiaron el efecto simultáneo del grado de polimerización, N, y de la concentración del solvente fuerte en una fase binaria tanto en HPLC-FR (Jandera, et al., 1998:299; Jandera y Rozkošna, 1986:325) como en HPLC-FN (Jandera, 1988b:361), Jandera, et al., 1997:21). En ambos sistemas el logaritmo del factor de retención  $k'$ , aumenta de manera lineal con el aumento del número de unidades repetidas del oligómero N (Lemr, et al., 2003:19).

Los alcoholes etoxilados comerciales contienen compuestos que difieren no sólo del EON sino también de las longitudes de las cadenas alquílicas (y sus conformaciones). Si se parte de la condición

de que las energías de retención son constantes, es posible describir la retención de tales co-oligómeros como una distribución bimodal por la ecuación (1) (Jandera, et al., 1998:299):

$$\text{Log}k' = \text{log}\beta + N_M \text{log}\alpha_M + N_E \text{log}\alpha_E \quad (1)$$

Aquí,  $k' = (V_R / V_O - 1)$ , donde  $V_R$  es el volumen de elusión y  $V_O$  es el volumen muerto,  $\text{log}\alpha_M$  y  $\text{log}\alpha_E$  caracterizan la selectividad de la separación de oligómeros adyacentes que difieren por una unidad repetida M (metileno) o una unidad estructural E (óxido etileno) mientras  $\text{log}\beta$  representa la contribución de la retención por los grupos terminales en la serie oligomérica. En sistemas en fase normal con fases móviles orgánicas binarias, conteniendo un solvente menos polar (A) y otro más polar (B), la dependencia de la retención de los co-oligómeros con la concentración  $\varphi$  del solvente B puede describirse por una simple ecuación (Jandera y Rozkošná, 1986:325):

$$\text{Log}k = a - m \text{Log} \varphi \quad (2)$$

Este modelo ya ha sido aplicado para describir las conductas de nonilfenol etoxilados en sílice no modificada y en fases enlazadas polares diol, ciano y amino (Pilc y Sermon, 1987:375); Wang y Fin-gas, 1993:145). No obstante, no se tiene información de la aplicación de este modelo a derivados de alcoholes polietoxilados con fenilisocianato (poliuretanos).

Lemr et al., (2003:19) evaluaron la influencia de la composición de la fase móvil (proporción acetonitrilo (ACN)/agua) en la separación de derivados del 3,5-dinitrobenzoil de alcoholes polietoxilados. Estos derivados mostraron una conducta irregular al compararlos con el modelo propuesto por Jandera (1988a: 417). Los autores concluyen que la solvatación de las cadenas oxietilénica juega un papel importante en esta desviación del modelo. En este trabajo se aplicará este modelo para evaluar cómo es la conducta cromatográfica de los poliuretanos en fase normal con columna enlazadas ciano y amino.

## 1. Materiales y reactivos

Las muestras de alcoholes polietoxilados comerciales se obtuvieron de la compañía Etoxil (Zulia–Venezuela) con valores nominales de EON 4 y 18.

Para la reacción de derivatización y fraccionamiento de las muestras, se emplearon los siguientes reactivos: Fenil isocianato al 98 % (v/v) de la Merck (CAS: 10-22-26-34-42). Isooctano (CAS: 0-300), y 2-propanol (CAS: 67-63-0) de la Fisher. Acetonitrilo (CAS: 75-05-8), y metanol (CAS: 67-56-1) de la Merck. Todos los solventes fueron grado HPLC. Asimismo, se empleó agua tridestilada y desionizada. Para el tratamiento de las muestras se emplearon los siguientes materiales: Sistemas de desgasificación de solventes con helio, membranas de filtración de 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro.

## 2. Instrumentos

Se emplearon los siguientes equipos: estufa marca Memmert, temperatura máxima 250 °C, cromatógrafo líquido modular marca Waters, constituido por: inyector universal modelo U6K, controlador de solventes modelo 600, distribuidor de solventes cuaternario, detector de arreglo de fotodiodos (PDA), modelo 996, computador PC 5500 con software Millenium, versión 2.0. El volumen  $V_M$  se determinó empleando n-hexano como el marcador de volumen muerto con un detector de índice de refracción. Este se empleó para el cálculo de los factores de capacidad,  $k' = (V_{R/M} - 1)$ , de los oligómeros individuales. Las separaciones HPLC se llevaron a cabo en las columnas: Lichrocart–NH<sub>2</sub> de 25 cm x 3,9 mm DI con partículas de 5  $\mu\text{m}$  y Lichrocart–CN de 25 cm x 3,9 mm DI con partículas de 5  $\mu\text{m}$ . Ambas de la Merck.

### 3. Metodología

#### 3.1. Reacción de derivatización

El derivado feniluretano se obtuvo de la reacción del alcohol polietoxilado con el fenil isocianato. Para la reacción se colocó en un vial 500 mg/L de alcohol con 800 mg/L de fenil isocianato y 1 mL de ACN, en un baño termostático a 60 °C por 90 min. Los derivados obtenidos se diluyeron con factor de 100 X en el solvente empleado.

#### 3.2. Modelo empleado en el estudio

La retención cromatográfica en fase normal, según el modelo de Snyder (1974:1384) y Jandera (1988a:417), puede explicarse como un fenómeno de competitividad entre las moléculas del soluto con la fase móvil en la superficie del adsorbente (fase estacionaria) y puede ser descrita por medio de la ecuación modificada de Jandera y Rozkošna (1986:325), según la ecuación 3.

La retención aportada por la serie oligomérica se evaluó a diferentes composiciones de fase móvil ( $n=3$ ) empleando isopropanol/isooctano/ACNac, donde ACNac es una solución de acetonitrilo con un 1 % v/v de agua tridestilada. En este caso se manipuló los porcentajes para que el ACNac participe como el componente B (*fuerte*) de la fase móvil. El término *fuerte* se mantendrá en el texto para señalar a la fase con mayor influencia en el factor de capacidad  $k'$ . Se evaluó la dependencia de la  $k'$  con respecto a las unidades etoxiladas (EO) y la proporción del solvente B ( $\varphi$ ). De esta dependencia se obtuvieron valores de  $a$  y  $m$  para las unidades etoxiladas individuales del derivado feniluretano.

El tratamiento parte del modelo de Snyder (1968:145; 1974:1384) que posteriormente fue modificado por Jandera et al (Jandera, 1984:13; Jandera, 1988a:417; Jandera, et al., 1997:21).

La adsorción competitiva depende del número de unidades estructurales repetitivas en el oligómero,  $n$ , y de la concentración  $\varphi$  de un solvente polar en fase móvil orgánica binaria. Esta retención puede aproximarse a una relación lineal similar a la ecuación 1:

$$\text{Log } k' = \log \beta + n \log \alpha \quad (3)$$

Que combinada con la ecuación (2) resulta:

$$\text{Log } k' = a_0 - m_0 \log \varphi + (a_1 - m_1 \log \varphi) n \quad (4)$$

Las constantes  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $m_0$  y  $m_1$  están relacionadas con la energía de adsorción de la unidad estructural repetida,  $Q_i$ , y el grupo terminar  $Q_o$  del surfactante, y por otro lado al área de la superficie del adsorbente  $A_i$  ocupada por una unidad oligomérica y por el grupo terminar.

Las gráficas de  $\log k'$  contra  $\log \varphi$  proporcionan las constantes  $m$  y  $a$ , de acuerdo a la ecuación 2 para cada número de etoxilados NE en función de la concentración del solvente más fuerte. Estas constantes se grafican en función de NE según las correlaciones lineales:

$$a = a_o + a_i N_E \quad (5)$$

$$m = m_o + m_i N_E \quad (6)$$

## 4. Resultados y discusión

A continuación se discuten los resultados obtenidos para EON = 4 y EON = 18. Se escogieron estas distribuciones para evaluar la influencia de baja y alta etoxilación.

### 4.1. Separación HPLC en fase normal

En la Figura 1 se muestran los cromatogramas en fase normal de los feniluretanos que se obtuvieron para extraer los tiempos de retención  $t_r$  y finalmente los  $k'$ . En la Figura 1A se muestra la separa-



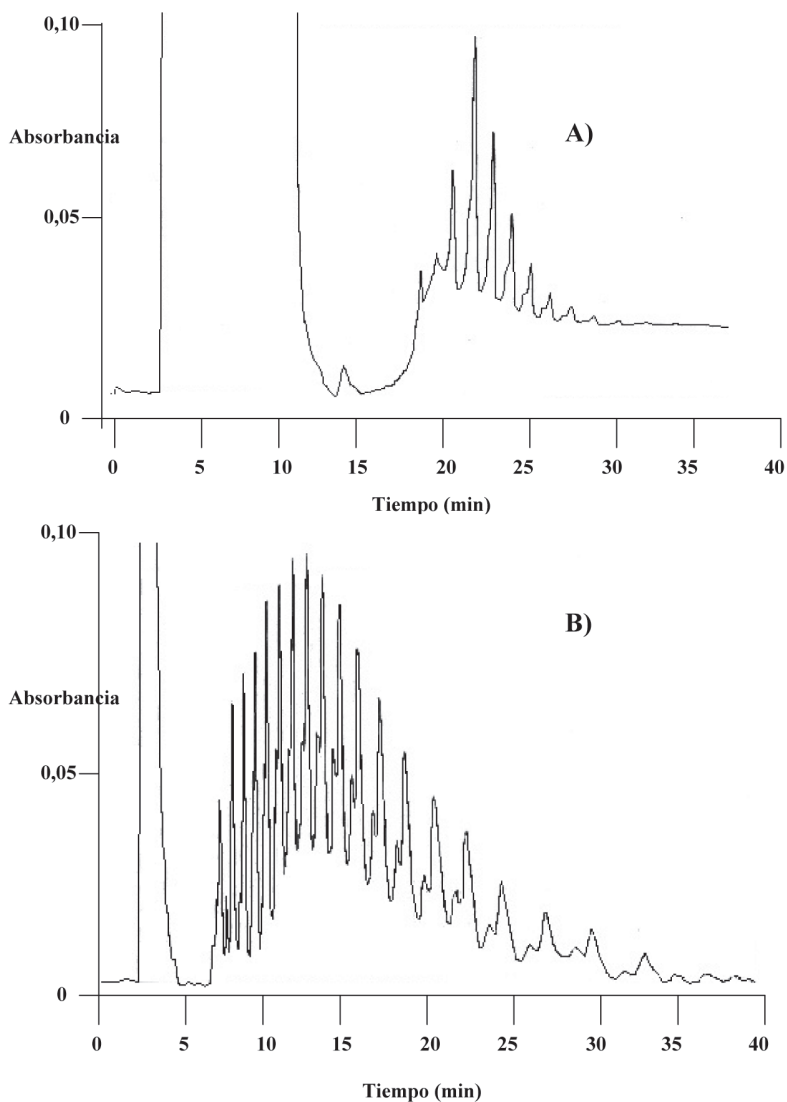


FIGURA 1: Cromatogramas HPLC en fase normal de derivados de feniluretanos. A) EON = 4. Columna ciano, 5  $\mu$ m, y B) EON= 18, columna amino. Condiciones cromatográficas: fase móvil: isopropanol/isooctano/ACNac 70/8/22 % v/v (en columna amino) detector PDA, 240 nm.

ción lograda en columna ciano de una mezcla de los derivados poliuretanos con  $EON = 4$  con fase móvil ternaria isopropanol/MeOH/acetoneitrilo acuoso. En la Figura 1B se observó una óptima separación con la misma mezcla ternaria en columna amino para el  $EON = 18$ . La mezcla ternaria se aproximó a una binaria manteniendo la proporción orgánica menos polar (isopropanol/MeOH) como un solvente A y la proporción orgánica polar (ACNac) como el solvente B, denominado  $\phi$  según el modelo planteado en este trabajo. Este tipo de aproximaciones ya ha sido reportada en la literatura con otros solventes (Jandera et al., 1997:1; Lemr et al., 2003:19) y permite aplicar el modelo de Jandera (Jandera, 1988a:417) a sistemas de solventes binarios. Diversos autores han observado una gran mejora en la separación cromatográfica de surfactantes no iónicos al adicionar una pequeña proporción de agua o de solución reguladora al modificador orgánico o solvente fuerte de la fase móvil. Referencias de esta influencia ya han sido reportadas en alquil fenol etoxilados (Marquez, et al., 1994:1147), alcoholes polietoxilados (Melander et al., 1979:129), y polietilenglicol (Alexander, et al., 1985:289), permitiendo así llevar a cabo estudios de retención cromatográfica de manera adecuada. Esto debido al aumento de las interacciones entre la fase móvil y cada uno de los oligómeros del compuesto.

#### 4.2. Influencia de la concentración del ACNac en la fase móvil, sobre $k'$

Para comprender la retención cromatográfica y explicar adecuadamente el comportamiento cromatográfico de los derivados en fase normal, se estableció una relación entre el factor de retención de la muestra o componentes de la muestra y la concentración del solvente modificador orgánico de la fase móvil, para así extrapolar por medio del modelo de correlación las tendencias del resto de las unidades repetitivas de la muestra. Se estudió la dependencia del factor de retención respecto a la concentración de ACNac en la fase móvil, tanto en una columna ciano como en una amino.

Para los derivados fenil uretano con EON 4 y 18, en la columna ciano se varió el contenido de ACNac en la fase móvil en una proporción de 10 a 24 % v/v, resultando 22% la concentración más adecuada para la separación de estos compuestos. Los parámetros  $a$  y  $m$  se calcularon en un rango de 4 hasta 22 % v/v del solvente fuerte, según la selectividad que mostró la columna.

#### 4.3. Retenciones $k'$ en fase normal para derivados de EON = 4

En la Figura 2 se muestran los resultados de la influencia del EO (Figura 2A) y de la proporción  $\phi$  (Figura 2B) en los valores de retención  $k'$  para un derivado EON = 4 en columna amino. Nótese en la Figura 2A como aumenta linealmente la retención a medida que aumenta el EO en el oligómero derivado y se hace más pronunciado este efecto a 4 % v/v ACNac en la fase móvil y menos pronunciado entre 6 – 10 % de este solvente. Esto presupone que a pequeñas proporciones del modificador polar, las interacciones, que promueve el adsorbente, aumentan y en consecuencia aumenta la selectividad hacia los derivados. Este argumento se puede apreciar ilustrativamente en la Figura 2B. Obsérvese que a pequeños oligómeros, el efecto del aumento de  $\phi$  (la escala x aumenta de derecha a izquierda) es inapreciable, manteniéndose constante la pendiente  $m$  (según la ec. 2).

De manera similar se evaluó el comportamiento del derivado EON = 4 en una columna ciano para observar la influencia del adsorbente en la selectividad y retención del derivado. En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos. En la Figura 3A se muestran las correlaciones lineales que presenta el derivado a medida que aumento el EO. Al comparar este perfil con el obtenido en amino (Figura 2A) observamos una retención similar pero, nótese que se ha acentuado la diferencia de sensibilidad observada en la columna amino (Figura 2A) y en consecuencia se está presentado un mecanismo selectivo que es más sensible en el rango 16–18 % v/v del solvente polar y menos pronunciado en el rango de solvente polar

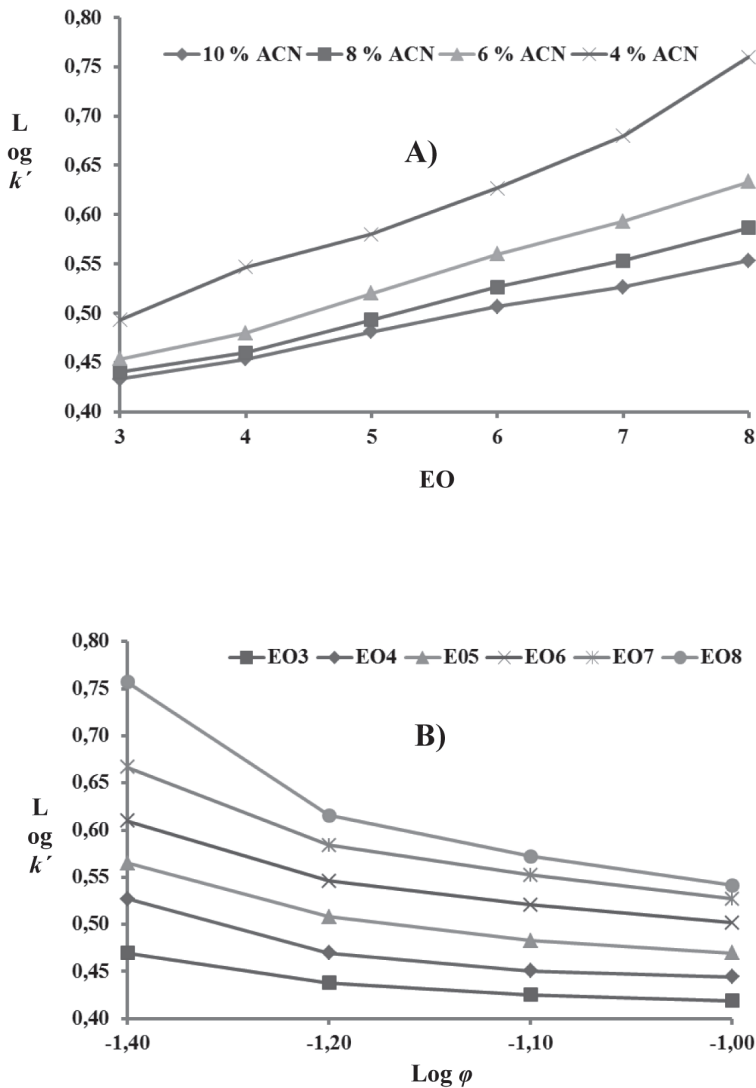


FIGURA 2: Influencia del A) número de etoxilación (EON = 4) y B) solvente ( $\phi$ ) en el factor de retención  $k'$  en columna amino según condiciones cromatográficas en Figura 1B.

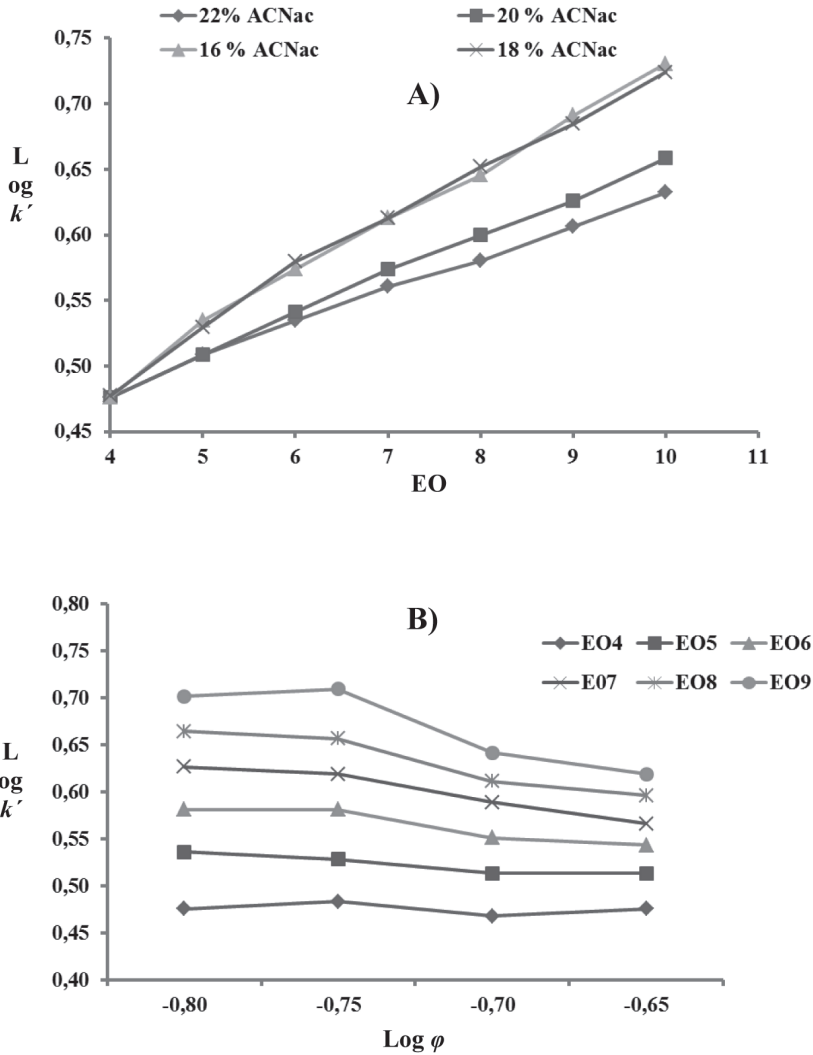


FIGURA 3: Influencia del A) número de etoxilación (EON = 4) y B) solvente ( $\phi$ ) en el factor de retención  $k'$  en columna ciano según condiciones cromatográficas en Figura 1B.

de 20 – 22 % v/v. En ambas situaciones (comparar Figuras 2A y 3A) es concluyente que a medida que disminuye  $\phi$  se permite que en el adsorbente haya mayores sitios activos interactuando con la parte oligomérica y en consecuencia la selectividad es exclusivamente aportada por la columna. Este fenómeno se puede observar en el modelo lineal  $\log k'$  contra  $\log \phi$  (Figura 3B). A bajos EO el modelo es lineal y se pierde esta condición a medida que aumenta el EO. Obsérvese igualmente que a bajo EO no es perceptible la influencia del  $\phi$  (similar a lo observado en columna amino, (ver Figura 2B), aumentando su influencia a medida que aumenta el EO en el rango de 16 – 18 % v/v del solvente polar. Es posible que esta marcada selectividad permita diferenciar entre la serie oligomérica y homóloga del derivado y el modelo lineal pueda explicar la bimodalidad (doblete) de pico que se observa pronunciadamente en la columna ciano.

#### 4.4. Retenciones $k'$ en fase normal para derivados de EON = 18

Se evaluó, de manera similar al EON = 4, el comportamiento del derivado para EON = 18 en columna amino y ciano. En las Figuras 4 y 5 se muestran los resultados obtenidos como función de correlaciones lineales. De manera similar al comportamiento del EON = 4 en columna amino, el derivado EON = 18 mostró una relación lineal entre el  $\log k'$  y el EO según Figuras 4 y 5, para un rango mayor del solvente polar debido al aumento de la retención. Se espera que un EON = 18 se retenga más que un EON = 4 y en consecuencia el primero necesitará mayor solvente polar para adecuar la  $k'$ . Es interesante comparar la influencia de los EO en la  $k'$  de ambos EON (4 y 18) en la columna amino (Comparar Figuras 2A y 4A). A baja proporción del solvente polar (4 % v/v) es más sensible el cambio de  $k'$  y en consecuencia la distribución es más sensible a los cambios del solvente, como ya ha sido explicado en el anterior apartado. Por otro lado, al igual que en EON = 4, el derivado EON = 18 pierde linealidad a bajos EO a medida que aumenta el  $\phi$  (Ver Figura 4B).

Los derivados EON = 18 se evaluaron igualmente por columna ciano. En la Figura 5 (A y B) se muestran los resultados de estos estu-

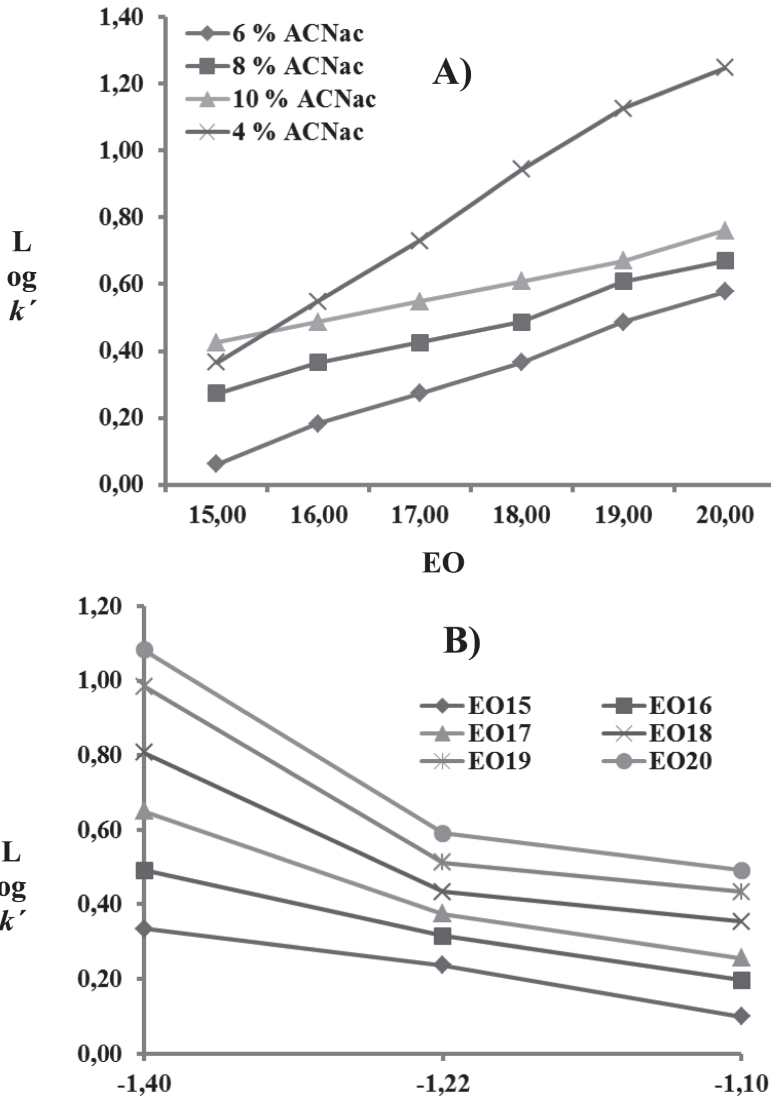


FIGURA 4: Influencia del A) número de etoxilación (EON = 18) y B) solvente ( $\varphi$ ) en el factor de retención  $k'$  en columna amino según condiciones cromatográficas en Figura 1A.

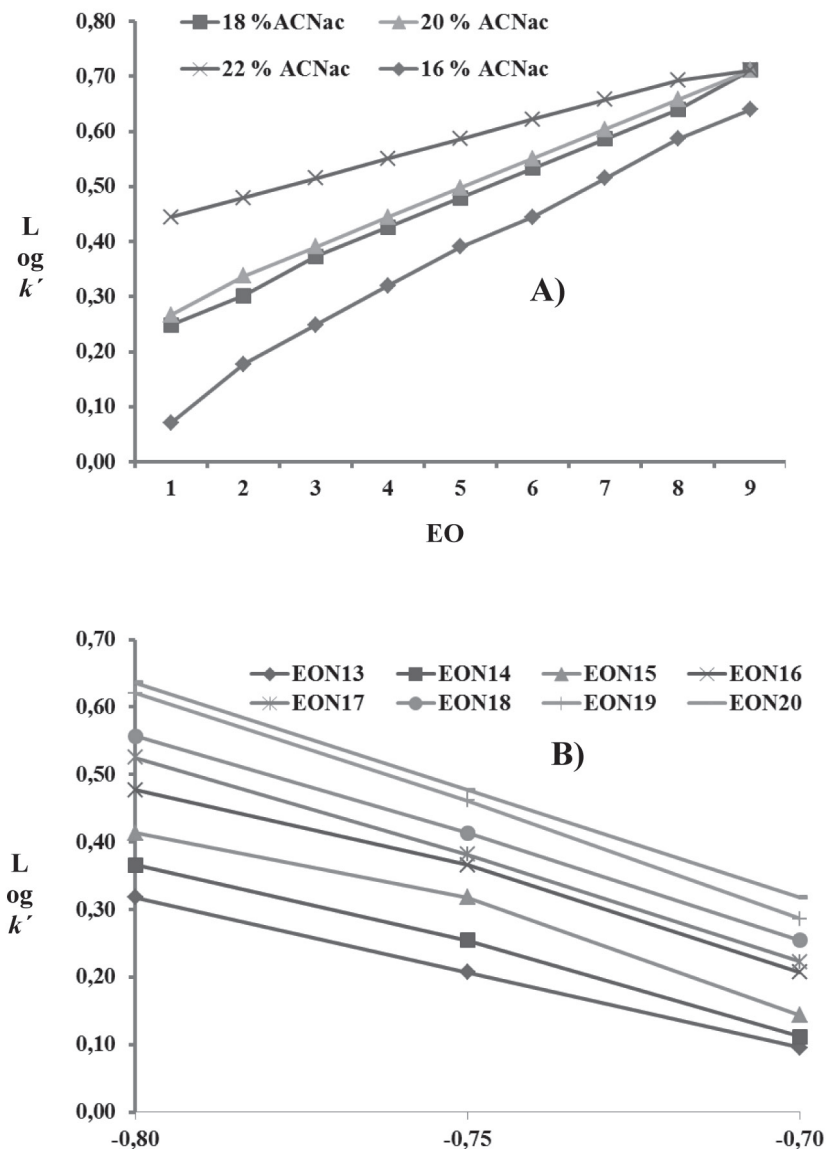


FIGURA 5: Influencia del A) número de etoxilación (EON = 18) y B) solvente ( $\phi$ ) en el factor de retención  $k'$  en columna cianopropil según condiciones cromatográficas en Figura 1A.



dios. Nótese en la Figura 5A como la diferencia de sensibilidad de la  $k'$  observada en la Figura 4A se minimiza a medida que aumenta el EO. La relación  $k'$  y  $\phi$  correlaciona mejor al modelo lineal propuesto por Snyder (1974:1384) y Jandera (1988a:417) para fase normal. La linealidad y casi paralelismo de las pendientes en la Figura 5 B, indican con seguridad que la selectividad se mantiene constante a medida que aumenta el EO.

#### 4.5. Contribución de la serie oligomérica y grupo terminar a la $\alpha$ y $k'$

De acuerdo a las ecuaciones 3–4 se puede establecer una relación lineal entre los parámetros  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $a_1$  y  $a_0$ , generados por el modelo lineal que relaciona  $\log k'$  con EO y  $\log \phi$ . En las Figuras 6 y 7 se presentan las relaciones halladas de los parámetros de correlación lineal antes mencionados. En la Figura 6A se observa cómo aumenta a medida que aumentamos el NE, esto es EO, en las Figuras 2–5. Se mantendrán los símbolos reseñados por el modelo original de Jandera (1988:417) para darle continuidad al modelo. En la Figura 6 y 7 se observan las contribuciones del parámetro  $a$  (pendiente superior) y del parámetro  $m$  (pendiente inferior) para un derivado EON = 4 en columna ciano (Figura 6A) y columna amino (Figura 6B). El mismo caso para EON = 18 en columna ciano (Figura. 7A) y amino (Figura 7B). De estas correlaciones se hallaron los parámetros  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $a_1$  y  $a_0$ . Estas relaciones se listan en la Tabla 1. En la Figura 6 A se observa como aumenta  $a$  a medida que aumenta el NE en una columna amino de acuerdo con lo observado en la Figura 2A. El parámetro  $a$  esta relacionado a la contribución de la energía de adsorción de la serie oligomérica. A medida que aumenta NE lo hará su contribución energética a la retención  $k'$ . Hay una contribución similar a la selectividad  $\alpha$  tanto del EON = 4 como el EON = 18 para columna CN ( $\alpha = 1,70 - 1,52$ , en Tabla 1).

Las correlaciones  $m$  permiten evaluar la participación del grupo terminar del derivado en la retención  $k'$  a través del parámetro  $\beta$ , según la ecuación (3). De las Figuras 7 A y B así como los parámetros  $\beta$  listados en la Tabla 1 es concluyente que el aporte del grupo

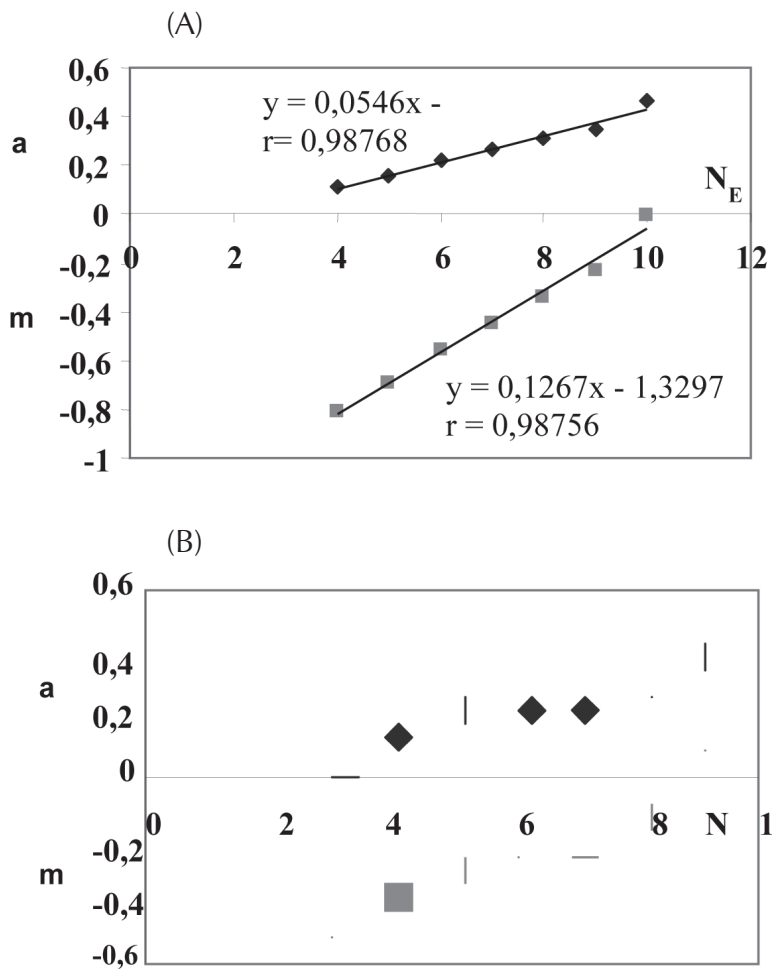


FIGURA 6: Influencia de NE en los parámetros de energía de adsorción (a/m) según su EON (EON = 4) en A) columna ciano y B) columna amino.

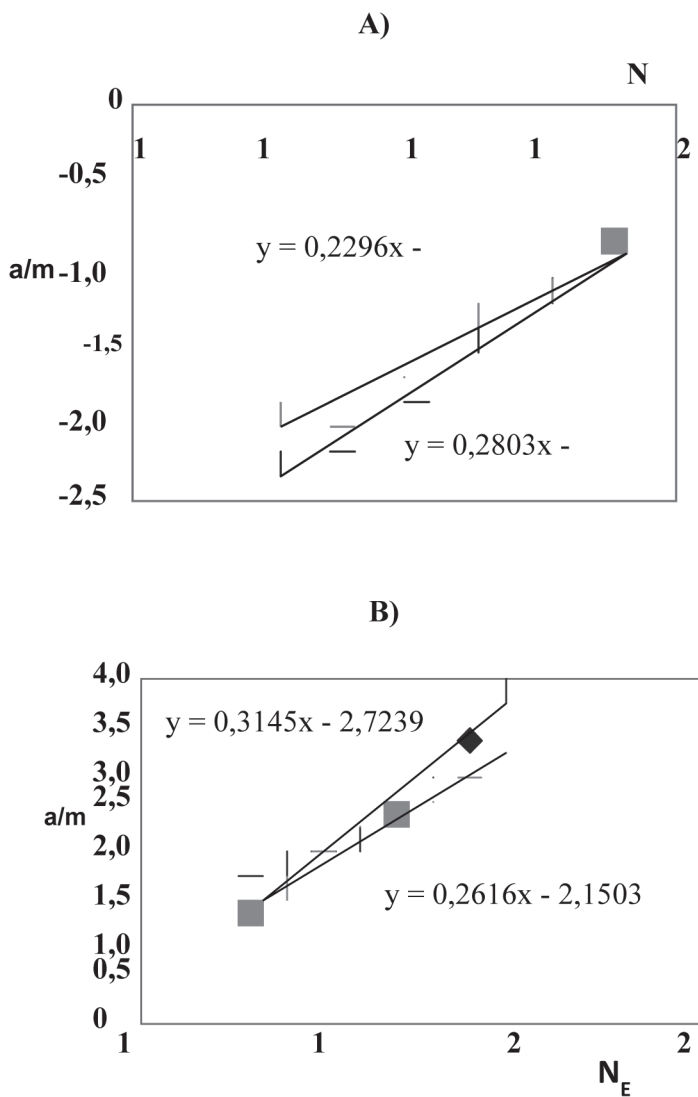


FIGURA 7: Influencia de NE en los parámetros de energía de adsorción (a/m) según su EON (EON = 18) en A) columna ciano y B) columna amino.

terminar es poco significativo, siendo la parte oligomérica la que contribuye mayormente a la retención  $k'$ .

## Conclusiones

El modelo lineal propuesto por Snyder (1974:1384) y Jandera (1988a:417) ha sido aplicado para evaluar la influencia de los parámetros  $EO$  y  $\phi$  en la retención  $k'$ , para adsorbentes polares amino y ciano. El modelo puede describir satisfactoriamente las retenciones de oligómeros de baja denominación, hasta  $EO$  10 aproximadamente y comienza a desviarse por encima de estos valores. Las correlaciones lineales halladas indican que hay una importante contribución de la serie oligomérica, siendo pequeña la contribución del residuo terminar que incluye el residuo isocianato y la serie homóloga del derivado etoxilado.

## Referencias

- Alexander, J.N.; McNally, M.E.; Rogers, L.B. (1985). "Liquid chromatographic fractionation of oligomers of nonylphenyl-oligo(ethylene glycol)", *J. Chromatogr. A* 318, 289-298.
- Brossard, S.; Lafosse, M.; Dreux, M. (1992). "Comparison of ethoxylated alcohols and polyethylene glycols by high-performance liquid chromatography and supercritical fluid chromatography using evaporative light-scattering detection", *J. Chromatogr. A* 591, 149-157.
- Desbene, P.L.; Desmazieres, B.; Basseler, J.; Minssieux, L. (1987). "Analysis of non-ionic surfactants used in tertiary oil recovery. Optimisation of stationary phase in normal phase partition chromatography", *Chromatographia* 24, 1, 857-861.

- Desbene, P.L.; Desmazieres, B.; Basseler, J.J.; Desbene A. (1989). "Analytical study of non-ionic surfactants used in enhanced oil recovery : Optimization of analytical conditions in reversed-phase partition chromatography", *J. Chromatogr. A* 461, 305-313.
- Desbene, P.L.; Portet, F.I.; Goussot, G.J. (1996). "Quantitative trace analysis of surfactant mixtures by reversed-phase high-performance liquid chromatography with refractometric detection", *J. Chromatogr. A* 730, 209-218.
- Ding, W.H.; Tzing S.H. (1998). "Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization", *J. Chromatogr. A* 824, 79-90.
- Escott, R.E.A.; Brinkworth, S.J.; Steedman, T.A. (1983). "The determination of ethoxylate oligomer distribution of non-ionic and anionic surfactants by high-performance liquid chromatography", *J. Chromatogr. A* 282, 655-661.
- Escott, R.E.A.; Mortimer, M. (1991). "Analysis of polyethylene glycol and derivatives by high-performance liquid chromatography using elevated temperatures and low-wavelength ultraviolet detection, and supercritical fluid chromatography", *J. Chromatogr. A* 553, 423-432.
- Holt, M.S.; McKerrell, E.H.; Perry, J.; Watkinson, R.J. (1986). "Determination of alkylphenol ethoxylates in environmental samples by high-performance liquid chromatography coupled to fluorescence detection", *J. Chromatogr. A* 362, 419-424.

- Jandera, P. (1984). "Reversed-phase liquid chromatography of homologous series: A general method for prediction of retention", *J. Chromatogr. A* 314, 13-36.
- Jandera, P.; Rozkošná, J. (1986). "Isocratic and gradient-elution liquid chromatography of styrene oligomers on silica gel", *J. Chromatogr. A* 362, 325-343.
- Jandera, P. (1988a). "Mechanism and prediction of retention of oligomers in normal-phase and reversed-phase HPLC", *Chromatographia* 26, 417-422.
- Jandera, P. (1988b). "Methods for characterization of selectivity in reversed-phase liquid chromatography : IV. Retention behaviour of oligomeric series", *J. Chromatogr. A* 449, 361-389.
- Jandera, P.; Urbánek, J.; Prokeš, B.; Churáček, J. (1990). "Comparison of various stationary phases for normal-phase high-performance liquid chromatography of ethoxylated alkylphenols", *J. Chromatogr. A* 504, 297-318.
- Jandera, P.; Petránek, L.; Kučerová M. (1997). "Characterisation and prediction of retention in isocratic and gradient-elution normal-phase high-performance liquid chromatography on polar bonded stationary phases with binary and ternary solvent systems", *J. Chromatogr. A* 791, 1-19.
- Jandera, P. Holcapek, M. Theodoridis, G. (1998). "Investigation of chromatographic behaviour of ethoxylated alcohol surfactants in normal-phase and reversed-phase systems using high-performance liquid chromatography-mass spectrometry", *J. Chromatogr. A* 813, 299-311.

- Lemr, K.; Sevcik, J.; Hlavac, J. (2003). "Retention of 3,5-dinitrobenzoyl derivatives of linear alcohol polyethoxylates in reversed-phase liquid chromatographic system with acetonitrile–water mobile phase", *J. Chromatogr. A*, 1021, 19-24.
- Levsen, K.; Wagner-Redeker, W.; Schäfer, K.H.; Dobbers P. (1985). "On-line liquid chromatography-mass spectrometry analysis of non-ionic surfactants", *J. Chromatogr. A* 323, 135-141.
- Marquez, N.; Anton, R.E.; Usubilaga, A.; Salager, J. (1994). "Optimization of HPLC Conditions to Analyze Widely Distributed Ethoxylated Alkylphenol Surfactants", *J. Liq. Chromatogr.* 17, 1147-1169.
- Martin, N. (1995). "Analysis of Non-ionic Surfactants by HPLC Using Evaporative Light-Scattering Detector", *J. Liq. Chromatogr.* 18, 1173-1194.
- Melander, W.R.; Nahum, A.; Horvath, Cs. (1979). "Mobile phase effects in reversed-phase chromatography: III. Changes in conformation and retention of oligo- (ethylene glycol) derivatives with temperature and eluent composition", *J. Chromatogr. A* 185, 129-152.
- Pilc, J.A.; Sermon, P.A. (1987). "Chromatographic separation of a wide range of ethoxylated non-ionic surfactants and their sulphonates using high-performance liquid chromatography", *J. Chromatogr. A* 398, 375-380.
- Rothman, A.M. (1982). "High-performance liquid chromatographic method for determining ethoxymer distribution of alkylphenoxypolyoxyethylene surfactants", *J. Chromatogr. A* 253, 283-288.

- Schreuder, R.H.; Martijn, A. (1988). "Determination of dodecylbenzenesulphonates and ethoxylated alkylphenols in liquid pesticide formulations by high-performance liquid chromatography", *J. Chromatogr.A* 435, 73-82.
- Snyder. L. (1968). "Principles of adsorption Chromatography". Marcel Dekker, New York. 145.
- Snyder, L. (1974). "Role of the solvent in liquid-solid chromatography. Review", *Anal Chem.* 46, 1384-1393.
- Soczewinski, E. (2002). "Mechanistic molecular model of liquid-solid chromatography: Retention-eluent composition relationships", *J Chromatogr. A*, 965 109-116.
- Takeuchi, T.; Watanabe, S.; Kondo, N.; Goto, M.; Ishii, D. (1988). "Improvement of the interface for coupling of fast atom bombardment mass spectrometry and micro high-performance liquid chromatography", *J Chromatogr. A* 435, 482-488.
- Wang, Z.; Fingas, M. (1993). "Rapid separation of non-ionic surfactants of polyethoxylated octylphenol and determination of ethylene oxide oligomer distribution by C1 column reversed-phase liquid chromatography", *J. Chromatogr.A* 637, 145-156.
- Zeman, I. (1986). "Application of bonded diol phases for separation of ethoxylated surfactants by high-performance liquid chromatography", *J. Chromatogr. A* 363, 223-230.