

## О КРИТЕРИЯХ ЭФФЕКТИВНОСТИ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*A. A. Жуховицкий и Н. М. Туркельтауб*

## I

Вопросы характеристики работы хроматографических установок и эффективности хроматографического разделения имеют принципиальное значение для развития этой важной области физико-химического анализа. Современная газовая хроматография располагает многими методами. В рамках каждого метода можно варьировать большое число параметров. Промышленные предприятия разных стран выпускают различные хроматографические установки, число типов которых достигает уже нескольких десятков.

Часто возникает необходимость сравнения различных методик и результатов анализа на этих установках с целью выбора оптимальных параметров опыта. Между тем, в литературе нет ясности относительно правильных путей оценки эффективности работы хроматографов, несмотря на большое число предложенных разными авторами критериев. Не всегда проводятся необходимые различия между характеристиками прибора и характеристиками разделения. Многие важные вопросы (например, роль отношения между количествами компонентов смеси) не подвергались достаточно детальному анализу.

В настоящей статье дается обзор предложенных характеристик эффективности в хроматографии, критическое сравнение их и рассматриваются пути их усовершенствования. При этом считается, что основные сведения по теории хроматографии читателю известны. Эти сведения можно найти в монографии Кейлеманса<sup>1</sup> и статье одного из авторов обзора, напечатанной ранее в этом журнале<sup>2</sup>.

Для правильной классификации предложенных в литературе критериев необходимо прежде всего решить вопрос о том, каково должно быть число критериев. В различных работах по этому поводу высказываются различные точки зрения. Число критериев должно определяться числом необходимых характеристик процесса и прибора. Прежде всего должна быть по данным выходной кривой, являющейся основным показателем хроматографического анализа, оценена степень разделения компонентов. Однако, как будет дальше показано, нельзя обойтись одним критерием для характеристики степени разделения. В зависимости от характера выходной кривой вводят три критерия, которые составляют одну группу, так как они все характеризуют степень разделения. Однако суммарный эффект разделения не характеризует достаточно детально различные стороны работы прибора.

Необходима характеристика селективности адсорбента (или растворителя), являющегося основным элементом хроматографического прибора. Критерии селективности составляют вторую группу хроматографических критериев. Разделение при заданной селективности лимитируется степенью размывания полос. Изменения параметров опыта (скорость потока газа, зерниение, давление, форма трубки и т. д.), а также характеристики дозатора и детектора существенно влияют на размывание полос.

Третья группа критериев характеризует свойства колонки, в основном не зависящие от сорбента, а определяемые кинетикой и динамикой процесса, а также свойства детектора и дозатора.

Эти критерии показывают, насколько удастся в данном приборе уменьшить размывание полос.

Все указанные группы критериев необходимы для характеристики степени разделения. Однако характеристики хроматографических приборов не сводятся к степени разделения. Важными являются такие характеристики, как сопротивление колонки потоку газа и время анализа. Автоматизация и регулирование процессов производства требуют уменьшения времени анализа.

Четвертая группа критериев должна характеризовать все качества хроматографической установки, включая степень разделения, сопротивление колонки потоку газа и продолжительность анализа.

Мы рассмотрим все четыре группы критериев в указанной последовательности.

Критерий степени разделения должен характеризовать чистоту фракций определяемую безразмерной величиной  $\vartheta$ , которая выражает долю основного компонента фракции. Эта величина должна быть найдена на основе наиболее характерных элементов выходной кривой.

В случае линейной изотермы выходная кривая компонента определяется тремя величинами: 1) положением максимума (например, удерживаемым объемом,  $v_g$ , рассчитанным на единицу площади трубы), концентрацией в максимуме  $c_m$  и параметром  $\beta$ , определяющим форму выходной кривой в соответствии с уравнением:

$$c = c_m e^{-\beta x^2}. \quad (1)$$

Здесь  $x$  отсчитывается от максимальной ординаты.

С величиной  $\beta$  связана так называемая ширина полосы  $\mu$  (расстояние между точками, в которых  $c = \frac{c_m}{e}$ ):

$$\mu = 2 \sqrt{\frac{1}{\beta}}. \quad (2)$$

В случае выходной кривой, характеризуемой только одним параметром, все остальные характеристики выражаются через эти три ( $v_g$ ,  $c_m$  и  $\beta$ ).

Очевидно, что величина  $\vartheta$  должна зависеть от разности  $v_g$  и не может зависеть от абсолютных значений  $v_g$ , так как степень разделения не изменяется при передвижении выходной кривой по оси объемов.

Величины  $\beta$  для соседних компонентов можно принять одинаковыми, так как в случае вихревой диффузии  $\beta$  вообще не зависит от природы компонента, а при всех других механизмах размывания значения  $\beta$  для близких веществ мало различаются между собой.

Степень разделения может зависеть от отношения величин  $c_{m_1}$  и  $c_{m_2}$  ( $\Phi = \frac{c_{m_1}}{c_{m_2}}$ ), но не от абсолютных величин  $c_m$ , так как при линейной изотерме  $\vartheta$  не меняется с концентрациями компонентов. Так как  $\vartheta$  — безразмерная величина, то она может зависеть от безразмерных комплексов.

Из рассмотренных трех элементов выходной кривой можно составить два безразмерных комплекса:  $\Phi$  и  $K = \Delta v_g \sqrt{\beta}$ .

Таким образом,

$$\vartheta = f(\Phi, K). \quad (3)$$

При этом следует подчеркнуть, что  $\Phi$  и  $c_m$  относятся к пикам чистых компонентов. Поэтому  $\Phi$  определяет отношение взятых веществ в разделяемой смеси.

Возникает задача определения величин  $K$  и  $\Phi$  по выходной кривой и оценка на их основе степени разделения.

В зависимости от полноты разделения, выходная кривая представляет различные возможности для решения этой задачи. В случае хорошего разделения  $\Delta v_g$  и  $\mu$  могут быть определены непосредственно из хроматограмм. В этом случае вместо  $K$  целесообразно ввести критерий<sup>3,4</sup>, отличающийся от этой величины некоторым множителем:

$$K_1 = \frac{\Delta v_g}{\mu_1 + \mu_2} = \frac{\Delta v_g}{2\mu}, \quad (4)$$

В случае неполного разделения невозможны измерения ни  $\Delta v_g$  (так как положения максимумов изменяются при наложении двух пиков), ни  $\mu$ . Если на выходной кривой имеется минимум, то в качестве основных элементов могут быть выбраны величины  $c_{min}$  (концентрация в минимуме) и  $c_m$ .

В литературе рассмотрены два критерия, построенные на этой основе<sup>5,6</sup>:

$$K_2 = \frac{c_{m_1} + c_{m_2}}{c_{min}}, \quad (5)$$

$$K_B = \frac{c_B - c_{min}}{c_B}, \quad (6)$$

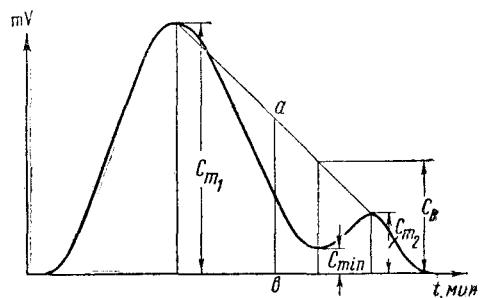


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая определение критериев  $K_2$  и  $K_B$

где  $c_B$  — концентрация в точке пересечения прямой, соединяющей два максимума, с ординатой, проведенной через точку минимальной концентрации (см. рис. 1).

Нетрудно показать, что при  $\Phi \approx 1$

$$K_B = \frac{K_2 - 2}{K_2}.$$

Наконец, в случае очень плохого разделения, когда на выходной кривой нет минимума, значения  $\Delta v_g$  и  $\mu$  могут быть рассчитаны из формы выходной кривой.

Для малых значений  $\Delta v_g$  выражение

$$c = c_{m_2} [\Phi e^{-\beta x^2} + e^{-\beta (x - \Delta v_g)^2}]$$

приводится к виду

$$\ln \frac{c_{m_2}}{c} = \beta x^2 - \ln \Phi - \ln \left( 1 + \frac{1}{\Phi} \right) - \frac{2x\beta \Delta v_g}{1+1/\Phi}. \quad (7)$$

Если  $\Phi$  известно, или если  $\Phi \approx 1$ , то из сравнения (7) и опытной выходной кривой могут быть определены  $\beta$  и  $\Delta v_g$  и рассчитан критерий  $K_1$ . Все рассмотренные критерии могут быть выражены через один из них. Так, можно показать, что при  $\Phi \approx 1$   $K_2 = 2e^{4K_1^2}$  и соответственно  $K_B = 1 - e^{-4K_1^2}$ .

Таким образом, в принципе из любой выходной кривой, если известно  $\Phi$ , может быть рассчитан критерий  $K_1$ . Так как  $\vartheta = f(K, \Phi)$ , то для сравнения различных методик или анализа влияния параметров следует поддерживать  $\Phi$  постоянным. Все соотношения упрощаются при  $\Phi = 1$ . В част-

ности, для этого случая, при больших  $\Delta v_g$ , легко получить количественную связь между  $\vartheta$  и  $K_1$ :

$$\vartheta = \frac{1}{4\sqrt{\pi} K_1} e^{-\frac{4K_1^2}{\alpha}}.$$

Если  $\Phi$  не одинаково в разных опытах, то сравнение критериев не дает правильной оценки отличия степени разделения. С этой точки зрения, наилучшим критерием является критерий, наименее зависящий от  $\Phi$ . Этим свойством обладает  $K_B$ . Критерий  $K_B$  имеет преимущество перед  $K_2$  не только потому, что  $K_B$  изменяется в более естественных пределах по сравнению с  $K_2$  ( $K_2$  изменяется от +1 до  $\infty$ , а  $K_B$  от 0 до 1), но и потому, что  $K_B$  мало зависит от  $\Phi$ . Ввиду этого использование  $K_2$  можно рекомендовать лишь в случаях, когда  $\Phi \approx 1$ . Отличие  $K_2$  от  $K_B$  видно из рис. 1. Вместо величины  $c_B - c_{\min}$  в  $K_2$  вводится удвоенная величина координаты  $ab$ , равной полусумме максимумов. Очевидно, что при  $\Phi \neq 1$  естественно сравнивать  $c_m$  не с  $ab$ , а с  $c_B$  или  $c_B - c_{\min}$ . С этой точки зрения, критерий  $K_B$  можно рассматривать как модификацию  $K_2$ , обладающую меньшей зависимостью от  $\Phi$ .

Можно рассмотреть модификацию  $K_1$  также приводящую к уменьшению зависимости этого критерия от  $\Phi$ . Пусть  $c_{m_1} > c_{m_2}$ . Тогда  $\mu$  следует изменять не между точками с концентрациями  $c_{m_i}/e$ , как это делается при расчете  $K_1$ , а между точками первого пика с концентрацией  $c_{m_i}/e$ . Полученный при этом критерий  $(K_1 = \frac{\Delta x}{\mu_1 + \mu_2})$  значительно меньше зависит от  $\Phi$ .

Для получения данного значения критериев, например  $K_1$  (т. е. заданной чистоты фракций), необходимо обеспечить определенные значения параметров хроматографического опыта.

Определим связь между  $K_1$  и этими значениями для простейшего случая  $\Phi = 1$ . Известно, что

$$\Delta x = \Gamma_2 L (m - 1). \quad (8)$$

Здесь  $m = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}$ ,  $\Gamma$  — коэффициент Генри при расчете адсорбированного количества на единицу объема трубы:

$$\mu_1 = 4\Gamma_1 \sqrt{\frac{DL}{\alpha}},$$

$$\mu_2 = 4\Gamma_2 \sqrt{\frac{DL}{\alpha}}. \quad (9)$$

Здесь  $\alpha$  — линейная скорость газа-носителя,  $D$  — эффективный коэффициент продольной диффузии, который мы считаем одинаковым для обоих компонентов,  $L$  — длина колонки.

Таким образом,

$$K_1 = \frac{1}{4} \frac{m-1}{m+1} \sqrt{\frac{L\alpha}{D}}.$$

Если значения  $A$  в уравнении  $\Gamma = Ae^{Q/RT}$  для обоих компонентов совпадают,  $\Delta Q \ll RT$  и  $\Gamma_1 = \Gamma_2$ , то<sup>7</sup>

$$K_1 = \frac{\Delta Q}{8RT} \sqrt{\frac{L\alpha}{D}},$$

$\frac{D}{\alpha}$  характеризует размывание полос в данном приборе. Как известно,

$\frac{2D}{\alpha} = H$ , где  $H$  — высота тарелки. Таким образом,

$$K_1 = \frac{1}{4} \frac{m-1}{m+1} \sqrt{\frac{2L}{H}}. \quad (10)$$

Следовательно, чтобы получить данное значение  $K_1$  (данную чистоту фракций), нужна определенная минимальная длина  $L$ :

$$L = 8K_1^2 \left( \frac{m+1}{m-1} \right)^2 H, \quad (11)$$

$$N = 8K_1^2 \left( \frac{m+1}{m-1} \right)^2, \quad (12)$$

где  $N = L/H$  — число тарелок.

Аналогичную формулу для критерия  $K_B$  вывел Рёк<sup>8</sup>:

$$N = \left( \ln \frac{4}{1-K_B} \right) \left( \frac{m+1}{m-1} \right)^2. \quad (13)$$

Мы видим, что при заданных значениях  $K_1$  (или  $K_B$ ) и  $H$  необходимая длина определяется множителем, который, в духе работы Пёрнелла<sup>9</sup>, будем называть коэффициентом селективности,  $K_c$ :

$$K_c = \frac{m-1}{m+1},$$

$K_c$  характеризует результаты однократного разделения. Значение этого коэффициента равно нулю для неразделяющихся веществ и стремится к единице при полном разделении.

Существенно для сравнения эффективностей различных методик, что значение коэффициентов Генри ( $\Gamma$ ) отвечает сорбции единицей объема трубы. Поэтому уменьшение абсолютного значения коэффициента  $\Gamma$  (например, за счет уменьшения количества растворителя) приведет к уменьшению  $K_c$ .

Действительно, пусть доля сечения, занятая растворителем составляет  $\chi_1$ , а доля свободного пространства  $\chi$ , тогда, как будет показано в разделе III этой статьи,

$$\Gamma = \chi + \Gamma_{ii} \chi_1.$$

Здесь  $\Gamma_{ii}$  характеризует сорбцию единицей объема растворителя. Отсюда

$$m = \frac{\chi + \Gamma_{ii} \chi_1}{\chi + \Gamma_{ii_2} \chi_1}. \quad (14)$$

Мы видим, что при малых значениях коэффициента Генри уменьшение  $\chi_1$  для заданного растворителя резко снижает значение  $m$  и, следовательно,  $K_c$ , и повышает требования к длине. Для больших значений  $\Gamma_{ii}$  в уравнении можно пренебречь  $\chi$  и

$$m = \frac{\Gamma_{ii_1}}{\Gamma_{ii_2}}$$

и, следовательно, коэффициент разделения  $K_c$  не зависит от количества взятой неподвижной фазы. Однако, если  $\chi$  и  $\Gamma_{ii}$  малы, то уменьшение  $\chi_1$ , приведет к резкому ухудшению разделения, так, при  $\chi_1 = 0$ ;  $m = 1$ ;  $K_c = 0$  и необходимая длина  $L \rightarrow \infty$ . Это обстоятельство, впервые под-

черкнутое Пёрнеллом, указывает на известные недостатки капиллярной хроматографии по сравнению с обычной газо-жидкостной.

Для иллюстрации рассмотрим два характерных примера, отвечающих газо-жидкостной и капиллярной хроматографии.

Пусть в обоих случаях используется одинаковый растворитель в качестве неподвижной фазы и величины истинных коэффициентов Генри соответственно равны 30 и 20. Для газо-жидкостной хроматографии  $\alpha = 0,5$  и  $x_1 = 0,1$ . Тогда

$$m = \frac{30 \cdot 0,1 + 0,5}{20 \cdot 0,1 + 0,5} = 1,4.$$

Для капиллярной хроматографии  $\alpha = 1$ ,  $x_1 = 10^{-2}$ , тогда

$$m = \frac{30 \cdot 10^{-2} + 1}{20 \cdot 10^{-2} + 1} = 1,1,$$

а значения  $K_c$  соответственно равны 0,17 и 0,045. Таким образом, во втором случае при одинаковом значении  $H$  потребуется большая длина.

Формулы (11) и (12) указывают необходимую длину или число тарелок  $L/H$  для получения заданного значения критерия  $K_1$ . При  $\Phi = 1$   $K_1$  однозначно определяет степень разделения  $\vartheta$ .

В общем случае, как указывалось выше,  $\vartheta = f(\Phi, K)$ . Естественно принять в качестве условия разделения в общем случае требование:

$$\Delta x > \frac{\mu_1 + \mu_2}{2}. \quad (15)$$

Однако при  $\Phi \neq 1$ , как указывалось выше, ширину полосы первого компонента, взятого в большем количестве, следует измерять при концентрации  $c_{m_2}/e$ :

$$\mu_2 = 4\Gamma_2 \sqrt{\frac{DL}{\alpha}}$$

и

$$\mu_1 = 4\Gamma_1 \sqrt{\frac{DL}{\alpha} \ln \frac{c_{m_1}e}{c_{m_2}}} = 4\Gamma_1 \sqrt{\frac{DL}{\alpha} (1 + \ln \Phi)}.$$

Учитывая соотношение (15):

$$\Gamma_2 L \left( \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} - 1 \right) > 2\Gamma_2 \sqrt{\frac{DL}{\alpha}} + 2\Gamma_1 \sqrt{\frac{DL}{\alpha} (1 + \ln \Phi)}.$$

После преобразования и подстановки  $H$  вместо  $2D/L$  получаем:

$$L > H \frac{2[1 + m \sqrt{1 + \ln \Phi}]^2}{(m - 1)^2}. \quad (16)$$

Требование (15) отвечает требованию  $K > 1/2$ . При  $\Phi = 1$  уравнение (16) соответствует уравнению (11).

Формула (16) отличается от формулы, выведенной Ван-Деемтером<sup>10</sup>, учетом величины  $\Phi$ .

На рис. 2 дана зависимость  $\frac{N_\Phi}{N_1}$  от  $\Phi$  при  $m$ , близком к 1.  $\frac{N_\Phi}{N_1}$  — это необходимое увеличение числа тарелок при переходе от равного количества взятых компонентов к соотношению между количествами компонентов,

равному  $\Phi$ . Интересно из сравнения (15) и (11) определить зависимость  $N_1$  от  $\Phi$  при данном значении  $\vartheta$ . Проведя такое сравнение, получим:

$$\frac{N_\Phi}{N_1} = \frac{[1 + m\sqrt{1 + \ln \Phi}]^2}{(1 + m)^2}. \quad (17)$$

$N_\Phi/N_1$  характеризует увеличение  $N_1$ , требуемое для перехода при данной степени разделения от  $\Phi = 1$  к  $\Phi > \Phi$ . Формула верна лишь в случаях

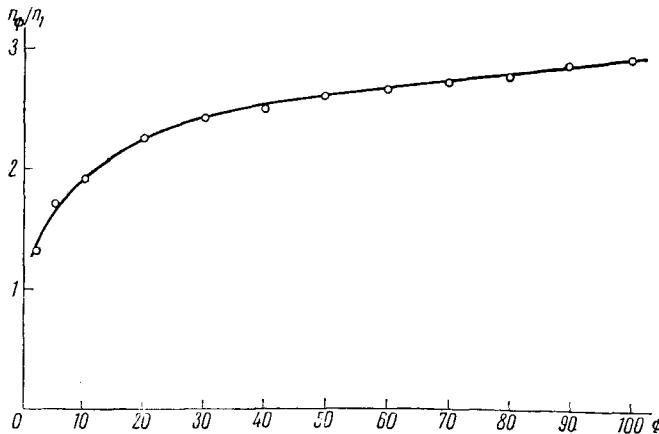


Рис. 2. Зависимость  $\frac{N_\Phi}{N_1}$  от  $\Phi$ .

хорошего разделения. Из формулы (17) видно, что увеличение  $\Phi$  существенно увеличит требования к  $N$ . Так, при  $m = 0,5$  и  $\Phi = 100$ ,  $N_\Phi/N_1 = 2,2$ .

Из формулы (17) следует, что увеличение  $N$  с ростом  $\Phi$  зависит от величины  $m$  и уменьшается с увеличением различия в адсорбируемости.

Лу Пей-чжан<sup>11</sup> в качестве критерия разделения для случая  $\Phi = 1$  и  $c_{m_1} = c_{m_2}$  принял  $\sqrt{\ln \frac{c_{m_1}}{c_{\min}}}$ , т. е.  $\ln \sqrt{\frac{N_2}{2}}$ . Лу Пей-чжан показал, что введенный им критерий является произведением двух множителей  $S$  и  $F$ :

$$\sqrt{\ln \frac{c_{m_1}}{c_{\min}}} = S \cdot F, \quad (18)$$

$S$  определяется статическими характеристиками колонки, а  $F$  — размыванием полосы, т. е. кинетикой и динамикой процесса.

В табл. 1 даны полученные Лу Пей-чжаном значения для  $S$  и  $F$  для разных вариантов хроматографии.

Здесь  $R$  — газовая постоянная,  $\gamma$  — градиент температуры,  $q$  — количество неподвижной фазы.

Такое разделение целесообразно, так как отделяет влияние параметров опыта ( $F$ ) от свойств адсорбента ( $S$ ).

### III.

Вторая группа критериев характеризует селективность колонки.

При рассмотрении критериев  $K$  выше уже было показано, что они выражаются как произведения множителей, зависящих раздельно от статических и кинетических характеристик. Этими свойствами обладают формулы

(10), (13) и (18). Селективность колонки во всех случаях характеризуется критерием:

$$K_c = \frac{m - 1}{m + 1}. \quad (19)$$

Очевидно, что  $K_c$  характеризует не сорбент, а колонку, так как  $m$  и  $K_c$ , как выше показано, уменьшаются с уменьшением количества сорбента.

ТАБЛИЦА 1

Вариант хроматографии	$S$	$F$
Проявительная адсорбционная	$\frac{V_{g_2} - V_{g_1}}{V_{g_2} + V_{g_1}}$	$\sim D^{0.5} \alpha^{0.5} L^{0.5}$
Газо-жидкостная	$\frac{V_{g_2} - V_{g_1}}{V_{g_1}^{0.5} + V_{g_2}^{0.5}}$	$2,75^{0.5} g^{0.42}$
Хроматермография	$\frac{Q_2 - Q_1}{\sqrt{VQ_1 + VQ_2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2R}} \sqrt{\frac{\alpha}{D_{\text{эфф}} \gamma}}$

Величина  $m$  непосредственно определяется из удерживаемых объемов по формуле:

$$m = \frac{v_{g_1}}{v_{g_2}}.$$

Наряду с критерием (19), в литературе имеется несколько других подобных критериев селективности. Так, Янак<sup>12</sup> предлагает рассматривать разницу удерживаемых объемов  $\Delta v_g = v_{g_1} - v_{g_2}$ . Это вряд ли рационально, так как важно относительное отличие удерживаемого объема, а не его абсолютное значение. Требование к  $\Delta v_g$  зависит от самой величины  $v_g$ , так как  $H$  пропорционально  $\Gamma$ , т. е. пропорционально  $v_g$ , и для малых значений  $v_g$  достаточна малая величина  $\Delta v_g$ . Следовательно, для плохо адсорбирующихся веществ предъявляются меньшие требования к  $\Delta v_g$  по сравнению с хорошо адсорбирующимися.

Отметим, кстати, что нельзя пользоваться всеми рассмотренными критериями, как и понятием  $v_g$ , в случае нелинейных изотерм.

В ряде работ<sup>1,13</sup> в качестве критерия селективности применяют непосредственно  $m$ .  $K_c$  имеет преимущество перед  $m$  не только вследствие того, что он меняется в более естественных пределах (от 0 до 1, а не от 0 до  $\infty$ ), но и вследствие того, что через него непосредственно, согласно формулам (10), (11) и (12), выражаются критерии разделения.

Часто критерии селективности строят не на основе отношения коэффициентов  $\Gamma$ , а на основе коэффициентов распределения  $\Gamma_i$ . Это представляется менее целесообразным, так как важна характеристика селективности не сорбента, а всей колонки. Это практически связано со способом определения коэффициента Генри по выходной кривой и, в частности, с вопросом о необходимости введения при расчете удерживаемого объема поправок на объем мертвого пространства. По этим вопросам нет ясности в литературе. Поэтому мы остановимся на коэффициентах Генри, которые можно получить из хроматографического опыта. Если ограничиться измерением  $v_g$ , то можно рассчитать лишь тот коэффициент Генри, который фигурировал в вышеприведенных формулах:

$$\Gamma = \frac{v_g}{w},$$

где  $w$  — объем колонки или длина, если  $v_g$  рассчитывается на единицу сечения.  $\Gamma$  характеризует емкость единицы объема колонки;  $\Gamma$  связано с  $\Gamma_n$ , который выражает емкость единицы объема растворителя.

Пусть, как и ранее,  $\alpha$  представляет собой долю свободного пространства,  $\alpha_1$  — долю, соответственно, занятую растворителем. В случае адсорбционной хроматографии:

$$\alpha_1 = 1 - \alpha$$

Тогда емкость единицы объема определится как

$$\alpha \cdot c + \alpha_1 \cdot \Gamma_n \cdot c \quad (20)$$

и, следовательно,  $\Gamma = \alpha + \alpha_1 \Gamma_n$ . Видно, что наименьшее значение  $\Gamma$  равно  $\alpha$ . Если  $\alpha_1$  стремится к нулю, то  $\Gamma$  примет для всех веществ универсальное значение  $\alpha$ .

Для определения величин  $\alpha$  и  $\Gamma_n$  недостаточно измерения  $v_g$ , а необходимо измерение удерживаемого объема практически неадсорбируемого компонента, например водорода или гелия,  $v_{g_0}$ . Тогда:

$$\alpha = \frac{v_{g_0}}{w}.$$

Из формулы (20) следует, что

$$\Gamma_n = \frac{\Gamma - \alpha}{\alpha_1} = \frac{\frac{v_{g_0}/w - v_{g_0}/w}{w_K}}{\frac{w_K}{w}}$$

$w_K$  — объем неподвижной фазы.

Таким образом,

$$\Gamma_n = \frac{v_g - v_{g_0}}{w_K}. \quad (21)$$

Иногда представляет интерес коэффициент Генри, рассчитанный на единицу объема адсорбента  $\Gamma_a$ :

$$\Gamma_a = \frac{v_g - v_{g_0}}{w_a}. \quad (22)$$

$w_a$  — объем адсорбента.

Наконец, иногда относят емкость носителя к единице объема свободного пространства:

$$\Gamma' = \frac{v_g - v_{g_0}}{w\alpha} = \Gamma_n \frac{\alpha_1}{\alpha} \quad (23)$$

Наиболее прямой и целесообразной характеристикой является  $\Gamma$ . Для расчета  $\Gamma$  нет необходимости измерять  $v_{g_0}$  и вычитать его из  $v_g$ . Целесообразно в расчетах использовать значения  $\Gamma$ .

Если возникнет несходимость в исследовании свойств растворителя или адсорбента, то следует использовать формулы (21) — (23). Если, например, измеряют теплострую адсорбции на основе температурной зависимости  $\Gamma$ , то получают заниженное значение.

#### IV

До настоящего времени предложены два критерия, характеризующие величину размывания полосы в колонке.

Наиболее принятым в литературе критерием является высота теоретической тарелки  $H$  или число теоретических тарелок  $N^{14}$ . Другим критерием

является эффективный коэффициент продольной диффузии,  $D$ . Известно, что между этими критериями имеет место следующее соотношение:

$$H = \frac{2D}{\alpha}.$$

Следовательно, эти критерии эквивалентны.

Расчет величины  $H$ , как и  $D$  делается на основе измерения  $v_g$  и  $\mu$ . Заменяя  $\Gamma$  на  $v_g/L$ , получим известное соотношение:

$$\frac{D}{\alpha} = \frac{1}{16} L \left( \frac{\mu}{v_g} \right)^2$$

откуда

$$H = \frac{1}{8} L \left( \frac{\mu}{v_g} \right)^2$$

или число теоретических тарелок:

$$N = \frac{L}{H} = 8 \left( \frac{v_g}{\mu} \right)^2$$

Расчет  $H$  и  $N$  может производиться еще многими эквивалентными способами, обзор которых приведен Глюкауфом<sup>3</sup>, Штруппе<sup>15</sup>.

Часто при расчете  $v_g$  и даже  $\mu$  делают излишнюю поправку на удерживаемый объем мертвого пространства. Такая поправка оправдана лишь в том случае, если мертвый объем локализован вне слоя.

Концепция теоретических тарелок имеет преимущество общности, так как она не связана ни с каким конкретным механизмом размывания. Однако эта формальная общность приводит к ряду ошибочных толкований. Так как высота тарелки не содержит коэффициента селективности, то эта величина не способна охарактеризовать разделительной силы прибора. В этом отношении величина  $D$  имеет преимущество перед  $H$ , так как физический смысл ее ясен и не оставляет поводов для ошибочных толкований.

В связи с рассматриваемым кругом вопросов ошибочно считать, что уменьшается  $H$  (или увеличение  $N$ ) всегда приводит к улучшению разделения. Действительно, уменьшение количества растворителя в случае, когда контролируемым процессом является внутренняя диффузия, всегда приводит к уменьшению  $H$ . Однако при этом, как указывалось выше, уменьшение критерия селективности и число тарелок, необходимое для разделения, согласно формуле (10) увеличивается.

Рассмотрим как изменяется критерий разделения  $K_1$  (и, следовательно, чистота фракций  $\vartheta$ ) при уменьшении количества нанесенного растворителя для газо-жидкостной и капиллярной хроматографии. Для этого необходимо проанализировать изменения критерия селективности  $K_c$  и высоты тарелки  $H$  с увеличением количества растворителя. Мы рассмотрим наиболее типичный для газо-жидкостной хроматографии случай наложения вихревой и внутренней диффузии<sup>2</sup>.

В этом случае

$$H = A + Cx$$

Здесь  $A$  выражает вихревую диффузию и не зависит от количества нанесенного вещества

$$C = \frac{8}{\pi^2} \frac{\Gamma' \delta^2}{(1 + \Gamma')^2 D_{ik}}.$$

Здесь  $\delta$  — толщина пленки,  $D_{ik}$  — коэффициент внутренней диффузии,  $\Gamma'$  выражается через  $x$  и  $x'$  по уравнению (23).

Для расчета зависимости  $\alpha$  от  $\delta$  определим объем растворителя в единице объема слоя. Эта величина равна:

$$\frac{1-\alpha}{4/3\pi r^3} \cdot 4\pi r^2 \delta.$$

Первый множитель передает число шариков в единице объема, второй — объем слоя растворителя на них.

Рассчитанная величина  $\frac{3(1-\alpha)}{r} \delta$  и представляет искомое значение  $\alpha_1$ , так как расчет велся на единицу площади и на единицу объема слоя.

Таким образом,

$$C \propto \frac{Z\delta^3}{(1+M\delta)^2}$$

и

$$H = A + \frac{Z\delta^3}{(1+M\delta)^2} \quad (24)$$

Здесь  $Z$  и  $M$  — постоянные.

Для вычисления  $K_1$  необходимо определить  $m = f(\delta)$ .

Из вышеизложенного следует:

$$m = \frac{\alpha + 3 \left( \frac{1-\alpha}{r} \right) \delta \Gamma_1}{\alpha + 3 \left( \frac{1-\alpha}{r} \right) \delta \Gamma_2}.$$

Если  $\Gamma_1 = \Gamma_2 + \Delta\Gamma$  и  $\Delta\Gamma$  мало, то

$$m = 1 + \frac{3(1-\alpha)\delta}{r} \Delta\Gamma \quad \text{и} \quad K_c = \frac{3(1-\alpha)\delta}{r} \frac{\Delta\Gamma}{\Gamma}.$$

Таким образом,

$$K_1 = \frac{\delta(1+M\delta)}{\sqrt{A(1+M\delta)^2 + Z\delta^3}}$$

Видно, что  $K_1$  проходит через экстремум. Это особенно ясно при малых  $\Gamma$ , когда  $\mu \rightarrow 0$ . Тогда

$$K_1 = \frac{\delta}{\sqrt{A + Z\delta^3}}$$

Таким образом, хотя увеличение количества нанесенного вещества всегда приведет к уменьшению числа тарелок, при малых  $\delta$  оно целесообразно, так как выигрыш в селективности будет больше, чем потеря в увеличении размывания.

## V

Вопрос о целесообразности общего критерия качества хроматографической установки, включающего эффективность разделения, сопротивление потоку и время анализа, представляется спорным.

Попытки создания общих критериев сложных приборов и машин делались ранее. Обычно, однако, такие критерии не удерживались долго в литературе. Целесообразно раздельно отвечать на различные

вопросы (например, об экспрессности), а не давать общую характеристику. Все же при сравнении различных хроматографических методик нельзя ограничиваться лишь сравнением эффективности разделения.

Голей<sup>16</sup>, желая описать преимущества капиллярной хроматографии по сравнению с газо-жидкостной, ввел так называемый показатель работы колонки  $PJ$ .

Идея вывода Голея заключается в следующем. Так как этот показатель должен устанавливать соотношение, в которое будет входить перепад давления, то естественно искать выражение для оптимальных условий (минимальная высота тарелки  $h$ ), включающее основные характеристики опыта (перепад давления  $\Delta p$ , ширину полосы и т. п.). Известно, что перепад давления выражается уравнением:

$$p_1^2 = p_0^2 + \frac{16\eta}{r^2} p_0 L \alpha$$

Здесь  $p_0$  и  $p_1$  — давления на выходе и на входе,  $\eta$  — вязкость,  $r$  — радиус капиллярной колонки,  $v_0$  — скорость на выходе,  $L$  — длина колонки.

С другой стороны, рассматривается полуширина полосы ( $\Delta t_x$ , выраженная в секундах) при условии, что скорость газа-носителя отвечает минимуму высоты тарелки.

Учитывая лишь продольную и динамическую диффузию, Голей выражает высоту тарелки формулой:

$$H = 2 \frac{D}{\alpha} + \frac{1 + 6\Gamma' + 11\Gamma'^2}{24(1 + \Gamma')^2} \cdot \frac{\alpha r^2}{D}$$

Из выражения  $\frac{\partial H}{\partial \alpha} = 0$  получаем:

$$H_{\min} = \left( \frac{1 + 6\Gamma' + 11\Gamma'^2}{3(1 + \Gamma')^2} \right)^{1/2} r \quad (25)$$

Отметим, кстати, что наименьшая высота тарелки в капиллярной хроматографии определяется радиусом капилляра. Учитывая уравнение (25), Голей получает выражение для  $\Delta t_x$ :

$$\frac{\Delta t_x^2}{t_x^2} = \frac{144 \ln 2 (p_1^2 - p_0^2) (p_1^2 + p_0^2) \eta \alpha p_0 h}{(p_1^3 - p_0^3) r^2}$$

Введя время удерживания неадсорбирующегося компонента:

$$t_a = \frac{(p_1^3 - p_0^3) r^2}{24 \eta \alpha^2 p_0^2},$$

Голей получает выражение, связывающее вязкость с рассмотренными величинами:

$$\eta = \frac{1}{64 (\ln 2)^2} \left( \frac{\Delta t_x}{t_x} \right)^4 \frac{t_a}{C_K} \frac{16}{27} \frac{(p_1^3 - p_0^3)^3}{(p_1^4 - p_0^4)^2}$$

Здесь

$$C_K = \frac{8}{3} \frac{1 + 6\Gamma' + 11\Gamma'^2}{(1 + \Gamma')^2}$$

Приближенно,

$$C_K = \frac{4}{3} \left( 1 + 15 \frac{\Gamma}{1 + \Gamma} \right)$$

Далее, приближенно допускаем, что

$$\frac{(p_1^3 - p_0^3)^3}{(p_1^4 - p_0^4)^2} = \Delta p = p_1 - p_0$$

Наибольшая ошибка при этом, в случае большой величины  $\Delta p$  составляет 40%:

$$\eta \cdot 1/3 \cdot 2^{10} (\ln 2)^2 \simeq \frac{\Delta t_x^4 \cdot t_a \Delta p}{t_x^3 \left( t_x - \frac{15t_a}{16} \right)}$$

Эту величину, пропорциональную вязкости, Голей называет показателем работы колонки:

$$PI = \frac{\Delta t_x^4 \cdot t_x \cdot \Delta p}{t_x^3 (t_x - t_a^{15/16})} \quad (26)$$

Так как  $PI$  растет с шириной полосы, то переход от оптимальной скорости к реальным скоростям и возникновение дополнительных неучтенных размывающих факторов (например, внутренней диффузии) приведет лишь к увеличению  $PI$ .

Выражение  $PI$  можно переписать следующим образом:

$$PI = \left( \frac{\Delta t_x}{t_x - t_a} \right)^2 \frac{(t_x - t_a)^4 t_a}{t_x^4 (t_x - t_a^{16/16})} t_x \Delta p$$

Первый множитель характеризует размывание в колонке, следовательно, величину, обратную эффективности работы колонки; третий множитель характеризует цену, которую надо заплатить за эту эффективность, так как он определяет затраченную работу, а также время анализа.

$PI$  имеет размерность вязкости и в оптимальных условиях равен ей (в случае гелия  $PI=0,08$  пуаза). Чем больше величина показателя, тем хуже работает колонка (велико  $\frac{\Delta t_x}{t_x - t_a}$  или время анализа, или затрачиваемая работа).  $PI$  не зависит от размеров колонки, а только от природы растворителя. Расчет  $PI$  для колонок газожидкостной хроматографии показывает, что полученные величины на 4 порядка больше, чем минимальная, в то время как для капиллярной хроматографии величина  $PI$  лишь на два порядка больше этой величины.

Решение задачи сравнения различных методик, данное Голсем, нам не представляется удачным. Прежде всего, не следует сравнивать методики в условиях, отвечающих минимуму высоты теоретической тарелки. Методики следует сравнивать при условиях, отвечающих оптимальному значению разделения, т. е., например, величины  $K_1$ .

Выбор условий, отвечающих минимуму значения  $H$ , означает постоянство длины слоя. Действительно, из уравнения (10) непосредственно следует, что при  $L$ -пост.  $K_1$  максимально тогда, когда  $H$  имеет минимальное значение. Отметим, кстати, что сохранение постоянной длины часто принято в работах, в которых изучаются вопросы выбора параметров<sup>17</sup> и<sup>18</sup>.

Выбор величины работы в качестве основной характеристики приводит к выражению, в котором участие различных характеристик (время анализа, сопротивление) является более или менее случайным.

Недостатки критерия Голея могут быть проиллюстрированы примерами, в которых разделение ухудшается при уменьшении величины  $Pl$ .

Так, например, как известно, при увеличении температуры разделение ухудшается, между тем  $PI$  также уменьшается.

Сравнение различных методик следует производить в условиях наиболее благоприятных для них, при сохранении постоянным какого-либо требования, диктуемого практикой.

В качестве таких требований прежде всего следует рассмотреть ограничение времени анализа ( $t$ ) и, во вторую очередь, сопротивление ( $\Delta p$ ).

Наиболее характерным является задание определенного времени анализа. Это в особенности имеет место при использовании хроматографических методов в промышленности.

Из уравнения (10) при учете связи между временем анализа и длиной слоя  $t = \frac{L\Gamma}{\alpha}$  получим:

$$K_1 = \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{\frac{t\alpha}{1H}}$$

Выразив  $H$  через  $a$ , получим:

$$K_1 = \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{\frac{t}{\Gamma \left( \frac{A}{\alpha} + \frac{B}{\alpha^2} + C \right)}}$$

Из этого уравнения видно, что при заданном времени анализа  $K_1$  растет со скоростью ( $\alpha$ , следовательно, с длиной слоя). Однако этот рост не беспрепятствен. Существует наибольшее, предельное значение  $K_1$  ( $K_{\max}$ ), которое можно осуществить за заданное время.

При  $\alpha \rightarrow \infty$

$$K_{\max} = \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{\frac{t}{\Gamma C}} \quad (27)$$

Сравнивать разные методики следует по величине  $K_{\max}$ . Таким образом, выбор методики определяется величиной

$$v_{I-II} = \frac{K_{I-II}^I - K_{\max}^I}{K_{\max}^I} \quad (28)$$

Анализ этого критерия показывает, что для хорошо адсорбирующихся веществ, для которых  $K$  несущественно или вообще не уменьшается при переходе к капиллярной хроматографии, последний множитель в уравнении (28) решает вопрос в пользу капиллярной хроматографии по сравнению с газо-жидкостной.

Отметим, что из уравнения (27) следует выражение минимального времени, позволяющего получить заданное значение  $K_1$ :

$$t_{\min} = \frac{8K_1^2 \Gamma C}{K_c^2} \quad (29)$$

Уравнения, подобные (28), обсуждали Пернелл<sup>7</sup> и Лойд, Айерс и Карасек<sup>19</sup>.

Если задается сопротивление, то постоянным должно быть произведение  $La = M_1$  ( $M_1$  — постоянная величина).

Тогда из уравнения (10) следует, что

$$K_1 = \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{\frac{M_1}{\alpha H}}$$

или

$$K_1 = \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{\frac{M}{A\alpha + B + C\alpha^2}}$$

Таким образом, в рассматриваемом случае  $K_1$  уменьшается с ростом  $a$ :

$$K_{\max} = \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{\frac{M_1}{B}}$$

Для сравнения методов определяют величину

$$\nu_{I-II} = \frac{K_c^I}{K_c^{II}} \sqrt{\frac{B_{II}}{B_I}}$$

В общем случае следует указывать и время (главным образом), и сопротивление. Поэтому в каждом конкретном случае можно построить произведение:

$$t^n \Delta p^m = M_2,$$

для которого требуется сохранение заданного значения. При этом  $n+m=1$ .

Тогда аналогичным образом, используя уравнение (10), получим:

$$K_1 = \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{\frac{M_2}{\Gamma^{n+m}} \cdot \frac{1}{A\alpha^{m+n} + B\alpha^{m+n} C\alpha^{m+n}}}$$

В этом случае оптимальная скорость не равна 0 или  $\infty$ , как в ранее рассмотренных, а существует некоторая оптимальная скорость (и, следовательно, длина слоя), дающие наибольшие значения  $K_1$ .

Отметим, что весь проведенный анализ вопросов сравнения различных методик делался для случая, когда отношение концентраций компонентов близко к единице ( $\Phi=1$ ).

В общем случае рассматриваемые соотношения должны содержать  $\Phi$ .

Рассмотрим несколько иллюстраций сделанных выше выводов о применении различных критериев работы хроматографических приборов.

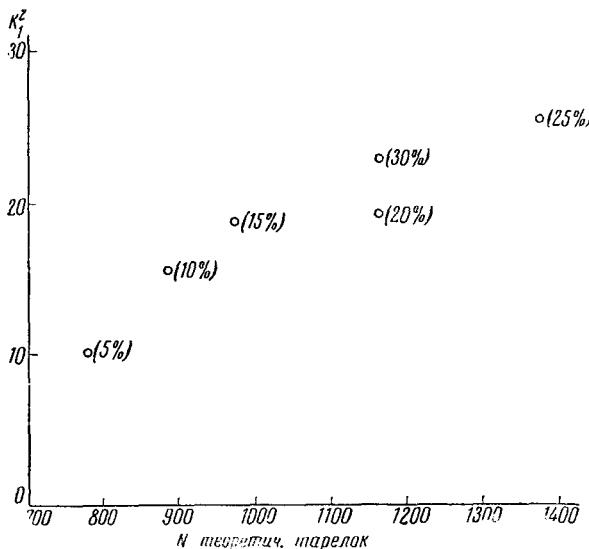


Рис. 3. Зависимость  $K_1^2$  от  $N$  для смеси гексан — гептан

Как указывалось ранее, большое число тарелок в капиллярной хроматографии, по сравнению с газо-жидкостной, не означает, вообще говоря, лучшего разделения, так как уменьшение количества растворителя связано с уменьшением коэффициента селективности.

ТАБЛИЦА 2

Наименование	Газо-жидкостная хроматография																				
	Диатомит с 20% дибутилфталата							Диатомит с 25% дибутилфталата							Диатомит с 25% вазелинового масла						
	L, см	v, см <sup>3</sup> /мин	v <sub>g</sub> , см <sup>3</sup>	μ, см <sup>3</sup>	N	K <sub>1</sub>	L, см	v, см <sup>3</sup> /мин	v <sub>g</sub> , см <sup>3</sup>	μ, см <sup>3</sup>	N	K <sub>1</sub>	L, см	v, см <sup>3</sup> /мин	v <sub>g</sub> , см <sup>3</sup>	μ, см <sup>3</sup>	N	K <sub>1</sub>			
Пропан	200	17,5	61,5	3,7	1500	3,4	1000	25	156	12,5	860	5,0	1000	25	166	15,0	680	6,1			
Бутан			97,7	6,9	1070				330	22,8	1200				412,5	25	1500				

Таблица 3

Наименование	Капиллярная хроматография																														
	В петролейном эфире:																														
	10% дибутилфталата					20% дибутилфталата					5% вазелинового масла					8% вазелинового масла				15% вазелинового масла											
	L, см	v, см <sup>3</sup> /мин	v <sub>g</sub> , см <sup>3</sup>	μ, см <sup>3</sup>	N	K <sub>1</sub>	L, см	v, см <sup>3</sup> /мин	v <sub>g</sub> , см <sup>3</sup>	μ, см <sup>3</sup>	N	K <sub>1</sub>	L, см	v, см <sup>3</sup> /мин	v <sub>g</sub> , см <sup>3</sup>	μ, см <sup>3</sup>	N	K <sub>1</sub>	L, см	v, см <sup>3</sup> /мин	v <sub>g</sub> , см <sup>3</sup>	μ, см <sup>3</sup>	N	K <sub>1</sub>							
Пропан	3200	0,8	6,0	0,2	5200		4500	0,5	8,7	0,3	4650		4700	0,1	5,3	0,1	15700		4700	0,1	7,8	0,4	33600		4700	0,6	9,0	0,1	11300		
						14,5					3,4					14,5					12,0					2,0					
Бутан				6,7	0,2	4600					44,2	0,4	4300				5,6	0,1	17400				8,2	0,4	37000				10,0	0,3	6200

Табл. 2 и 3 иллюстрируют это положение. Смысл приводимых величин указан в таблицах.

Мы видим, что несмотря на то, что число тарелок в капиллярной хроматографии значительно (на порядок) больше чем в газо-жидкостной, критерий  $K_1$  меньше. Например, для системы пропан — бутан на диатомите, пропитанном вазелиновым маслом, число тарелок для пропана равно 680. Для капиллярной хроматографии при том же растворителе число тарелок в 50 раз больше (33600), а критерий разделения меньше. В случае газо-жидкостной хроматографии  $K_1 = 6,1$ , а в случае капиллярной — 2,0. Это является следствием уменьшения коэффициента селективности  $K_c$  в капиллярной хроматографии по сравнению с газо-жидкостной.

Возрастание коэффициента селективности с толщиной пленки в капиллярной хроматографии проявляется в увеличении критерия  $K_1$  с количеством нанесенного растворителя. Так, при переходе концентрации дибутилфталата в петролейном эфире (в смеси, которая наносится на капилляр) от 10 к 30% критерий разделения  $K_1$  изменяется от 1,5 до 3,4.

Увеличение коэффициента разделения приводит при данном количестве растворителя к возрастанию коэффициента селективности, поэтому замена дибутилфталата на вазелиновое масло при газо-жидкостной хроматографии приводит к такому увеличению  $K_1$ , которое не может объясняться лишь увеличением числа тарелок.

Роль коэффициента селективности по сравнению с высотой тарелки проявляется по-разному для различных смесей.

На рис. 3 изображена зависимость  $K_1^2$  от  $N$  для смеси гептан — гексан на силиконовом масле, нанесенном на целике. Число тарелок рассчитывалось для гептана. Рядом с каждой точкой указан процент растворителя.

Согласно уравнению (12) при постоянном коэффициенте селективности  $K_1^2$  пропорционально  $N$ . Мы видим, что для данной смеси это соотношение более или менее выполняется. Для смесей толуол — октан и метилциклогексан — толуол, разделение которых ставит большие требований к селективности, это соотношение совершенно не выполняется (рис. 4).

Различие числа тарелок достигалось варьированием растворителей, которые обозначены около каждой точки. Мы видим, что  $K$  резко убывает при малом изменении числа тарелок, так как в этом случае разделение определяется главным образом селективностью, а не числом тарелок.

Малая толщина пленки в капиллярной хроматографии, обусловливая уменьшение селективности, приводит одновременно к существенным преимуществам. Роль внешней и внутренней диффузии в размывании полосы определяется отношением путей внешней и внутренней диффузии. Для хорошо адсорбирующихся веществ в капиллярной хроматографии контролирующим процессом является внешняя массопередача. По-

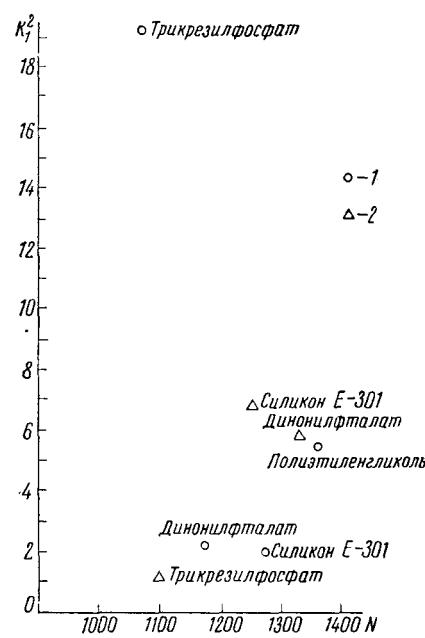


Рис. 4. Зависимость  $K_1^2$  от  $N$  для смесей: 1 — толуол — октан и 2 — метилциклогексан — октан

этому для хорошо адсорбирующихся веществ  $H$  и  $N$  не зависят от величины  $\Gamma_i$ . Для плохо сорбирующихся веществ контролирующим процессом является внутренняя диффузия.  $H$  растет и  $N$  убывает с  $\Gamma_i$ . Уменьшение  $N$  с уменьшением  $\Gamma_i$  и в этом случае приводит к уменьшению  $K_1$ . Однако для хорошо адсорбирующихся веществ увеличение  $\Gamma_i$ , уменьшение температуры или увеличение толщины пленки приводят к большему улучшению разделения по сравнению с плохо сорбирующимися.

Проведенный анализ и приведенный материал показывают, что вопросы выбора методик и параметров опытов должны основываться на рассмотрении критериев разделения, учитывающих как статические, так и кинетические характеристики, которые в ряде случаев приводят к противоположным требованиям.

Задача отыскания экстремума критерия разделения требует задания определенных условий. Наиболее отображающим требования практики является задание времени анализа. Рассмотрен общий случай, при котором учитываются как ограничения времени анализа, так и сопротивления.

При заданном времени анализа критерий разделения растет с увеличением скорости, достигая некоторого предельного значения. При заданном сопротивлении величина критерия падает со скоростью, также до некоторого оптимального значения. В первом случае целесообразно применение больших скоростей, во втором — малых. В первом случае кинетические характеристики колонок определяются внутренней, во втором — продольной диффузией.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Кейлеманс, Хроматография газов, ИЛ, Москва, 1959.
2. А. А. Жуховицкий, Усп. химии, **28**, 1201 (1959).
3. Е. Глесскаф, Trans. Faraday Soc., **51**, 34 (1955).
4. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Усп. химии, **26**, 992 (1957).
5. Н. Рёсек, Chem. Ing. Technik, **28**, 489 (1956).
6. Н. М. Туркельтауб, А. А. Жуховицкий, Зав. лаб., **1957**, 1023.
7. Н. М. Туркельтауб, А. А. Жуховицкий, Сборник «Хроматография, ее теория и применение», Изд. АН СССР, 1960, стр. 291.
8. Н. Рёсек, Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe. Darmstadt. Steinkopf, 1957.
9. J. H. Rignell, J. Chem. Soc., **1960**, 1268.
10. J. van. Deemter, F. Zuiderveld, A. Klinkenberg, Chem. Engin. Sci., **5**, 271 (1956).
11. Лу Пей-чжан, Газовая хроматография, Труды Первой всесоюзной конференции, Москва, Изд. АН СССР, 1960, стр. 172.
12. J. J.lapak, Chem. listy, **47**, 817 (1953); Сборн. чехослов. хим. работ, **19**, 684 (1954).
13. A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips, D. T. Price, J. Chem. Soc., **1955**, 1480.
14. A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., **50**, 679 (1952).
15. H. G. Stippere, Gas. Chromatographie, 1958, Berlin 1959, стр. 28.
16. M. J. E. Golay, Gas. Chromatography, London, 1958, стр. 36.
17. Н. М. Туркельтауб, А. А. Жуховицкий, Хроматография, ее теория и применение. Труды Всес. совещания по хроматографии. Изд. АН СССР, Москва, 1960, стр. 291.
18. J. C. Giddings, Anal. Chem., **32**, 1707 (1960).
19. K. J. Loyd, B. O. Ayers, F. W. Karasek, Anal. Chem., **32**, 698 (1960).

Всес. н.-и. геологоразведочный  
нефтяной институт