

УДК 543.544 : 541.49

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕСТАБИЛЬНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. Т. Иванова, Л. А. Франгулян

Дан обзор современного состояния газохроматографического анализа нестабильных и реакционноспособных веществ, систематизированный по типу характерных для них реакций — таких, как гидролиз, окисление, термическая и каталитическая деструкция, изомеризация. Обсуждены требования к газу-носителю, твердому носителю, неподвижной фазе, предъявляемые при анализе таких соединений. Рассмотрены особенности качественного и количественного анализа, а также используемой аппаратуры.

Библиография — 218 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	345
II. Анализ легкогидролизуемых веществ	346
III. Использование реакций гидролиза для аналитических целей	352
IV. Анализ легкоокисляемых веществ	354
V. Анализ веществ, подверженных реакции термической и каталитической деструкции и изомеризации	357
VI. Идентификация нестабильных соединений и количественная интерпретация хроматограмм	360
VII. Особенности аппаратуры, применяемой при анализе нестабильных соединений	363

1. ВВЕДЕНИЕ

Газовая хроматография является наиболее универсальным методом для решения различных аналитических задач. Однако применение ее при анализе нестабильных веществ в обычном варианте невозможно из-за повышенной реакционной способности анализируемых соединений. Поэтому при анализе нестабильных веществ необходимы методические модификации, заключающиеся либо в устранении причин, вызывающих эти реакции, либо в проведении последних до колонки или в колонке.

Одна из тенденций развития газовой хроматографии — разработка специальных методов, позволяющих применять ее для анализа нестабильных соединений.

В литературе имеется несколько обзоров, работ по хроматографическому анализу, которые включают, в частности, сведения по анализу малостабильных соединений¹⁻⁴. Однако в них в основном даются только отдельные сведения для определенных классов веществ, объединенных по общности строения молекул. Нам представляется наиболее целесообразным рассмотреть газохроматографический анализ нестабильных соединений, систематизировав их по типу характерных для них реакций, — таких, как гидролиз, окисление, термическая и каталитическая деструкция, изомеризация.

Для предотвращения протекания перечисленных выше реакций при хроматографическом анализе необходимо принимать специальные меры по подготовке газа-носителя, подбору твердого носителя, неподвижной

фазы, аппаратуры и т. д. Прежде всего, предъявляются повышенные требования к природе и чистоте газа-носителя, в частности к содержанию в нем кислорода и влаги. При анализе нестабильных соединений большое внимание уделяется выбору твердого носителя на основе диатомиита и политетрафторэтилена. Свойства и строение твердых носителей подробно описаны в работе⁵. С другой стороны, подбор носителя при анализе легкогидролизуемых, окисляемых, термически и каталитически активных соединений имеет свои особенности. Важными характеристиками носителя являются удельная поверхность, механическая прочность, величина рН поверхности, адсорбционная и каталитическая активность. Именно его химические свойства (кислотность или щелочность) в значительной степени определяют ошибку качественного или количественного анализа. Для устранения химической, каталитической или адсорбционной активности носителя его подвергают модифицированию посредством термической, кислотной или щелочной обработки, покрытия поверхности сплошной пленкой инертного материала, дезактивации адсорбционно-активных центров введением небольших добавок адсорбционно-активных веществ, химического превращения гидроксильных полярных групп в неполярные. Успешно используются инертные полимерные сорбенты на тефлоновой основе.

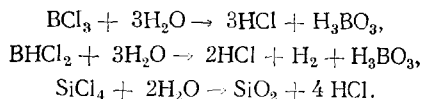
Неподвижная фаза прежде всего не должна растворять кислород, быть химически инертной к анализируемым веществам, гидрофобной. Особые требования при анализе рассматриваемых соединений предъявляются к материалу колонки, дозатора и детектора, к режиму проведения анализа. Для предотвращения распада термически неустойчивых соединений используют малый процент пропитки неподвижной фазы, твердые носители с малой поверхностью, вакуум, низкие температуры, применяются короткие колонки и высокие скорости газа-носителя.

В ряде случаев нестабильность некоторых соединений дает возможность провести их анализ по стабильным продуктам реакций, характерных для этих соединений; реакции протекают в колонке или до нее (метод реакционной хроматографии). Этим же методом проводится анализ стабильных соединений в нестабильных продуктах при предварительном проведении реакции с нестабильным соединением с целью его удаления и последующего разделения стабильных соединений.

Газохроматографическое исследование самих реакций нестабильных веществ (гидролиз, окисление, изомеризация и т. д.) представляет отдельную проблему и в данной работе не рассматривается.

II. АНАЛИЗ ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Одной из больших групп веществ, для анализа которых применяется газовая хроматография, являются соединения, подверженные гидролизу. К таким веществам относятся: хлориды металлов; хлорсиланы и органохлорсиланы; гидриды бора; фториды хлора, брома, йода, алкилированные продукты бора, алюминия, бериллия, галлия. В качестве примеров гидролиза можно привести следующие реакции:



Видно, что в результате гидролиза выделяются газообразные вещества (типа HCl , H_2) и твердые продукты (двуокись кремния, борная кислота). Протекание таких реакций в газохроматографической аппаратуре недопустимо, ибо, с одной стороны, это искажает количественный

результат, а с другой стороны, приводит к коррозии аппаратуры (HCl) и образованию твердого осадка, забивающего дозатор, детектор, соединительные капилляры. Кроме того, выпадение твердого осадка на неподвижной фазе ухудшает разделение и изменяет хроматографические характеристики анализируемых веществ.

Имеется большое число работ, посвященных прямому газохроматографическому анализу легкогидролизуемых продуктов. Первые публикации по этому вопросу относятся к 1957—1960 гг.^{6, 7}, далее число их значительно увеличилось⁸⁻¹⁵. В табл. 1 представлены основные группы

ТАБЛИЦА 1

Условия газохроматографического анализа легкогидролизуемых веществ

Анализируемые вещества	Носители и неподвижные газы	Газ-носитель и требования к нему	Детектор	Ссылка на литературу
Гидриды бора	Целит 545, хромосорб W, хроматон N, эмбасел, парафиновое масло, трикрезилфосфат, октоил S, силиконовое масло 702, OV-17, SE-30, E-301, OV-1, апезон L	Гелий, азот; содержит не более $1 \cdot 10^{-3}\%$ кислорода, не более $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л воды	Катарометр, пламенно-фотометрический	6—13
Хлориды металлов BCl_3 , SiCl_4 , SnCl_4 , TiCl_4 , PCl_3 , TaCl_5 , NbCl_5	Целит 545, тефлон, хромосорб AW-HMDS, графит, прогретый в токе Cl_2 , стерхамол, силиконовые масла: DC-703 DC-550, XE-60, Kel-F, апезон L, <i>n</i> -предельные углеводороды, парафин, эвтектическая смесь BiCl_2 — PbCl_2	Гелий, азот, водород с содержанием воды до $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л	Катарометр, термомонный детектор (ТИД), детектор электронного захвата (ДЭЗ)	
Хлорсиланы и органохлорсиланы	Инфузорная земля, черепица, целит 545, ИИЗ-600, стерхамол, ИИЗ-600, обработанный DMDXC, сфероохром, хроматон NAW; нитробензол, бензофенон, жидкий парафин, вазелиновое масло, диэтил и дибутилфталаты, трикрезилфосфат, силиконовые масла: НФ-М50150, DC-703, ПФМС-4, Ф-169, ФС-16, ОЕ-4178, SF-96, DC-LS K-3-0295, СКТФТ-50, E-301	Гелий, азот, аргон с содержанием воды до $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л	По электропроводности, катарометр, пламенно-ионизационный детектор (ПИД)	23 36
Агрессивные неорганические газы	Фторопласт, твердый полимер Kel-F, силикагель, NaF, LiF, Kel-F _ж , галкарбоновое масло, диметиловый эфир триэтиленгликоля, хлорфторуглеводороды	Гелий, азот, аргон	Катарометр из никеля, термистор с покрытием из тефлона	37—45

веществ, легко подвергающихся гидролизу. Для проведения прямого газохроматографического количественного анализа такого типа соединений необходима тщательная осушка газа-носителя до содержания в нем воды в количествах, не влияющих на результаты анализа.

Осушители, используемые в газовой хроматографии, представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, наибольшим высушивающим эффектом обладает пятиокись фосфора. Кроме того, для удаления влаги используют метод конденсации паров воды при температуре жидкого азота. В боль-

ТАБЛИЦА 2
Сравнительная высушивающая способность различных веществ

Осушитель	Остаточная концентрация водяных паров при 25° С (в мг/л)
CaCl ₂ плавный	0,36
CaCl ₂ гранулированный	0,14—0,25
Al ₂ O ₃	0,03
Mg(ClO ₄) ₂ ·3H ₂ O	0,002
Mg(ClO ₄) ₂ безводный	0,0005
Молекулярные сита	0,0005
Пятиокись фосфора	0,000025

шинстве работ, связанных с анализом легкогидролизуемых продуктов, высушивание осуществляется комплексом осушительных систем. Так, в работах ^{46, 47} при анализе неорганических гидридов осушку осуществляли путем последовательного пропускания газа-носителя азота через систему из пяти последовательных колонок, заполненных гранулированной медью, силикагелем марки КСК, активной гранулированной окисью алюминия, молекулярными ситами типа 5А и жидкой эвтектической смесью натрия и калия. После прохождения через эту систему в азоте оставалось до $8 \cdot 10^{-5}\%$ воды. Однако в работе ⁷ свободный от кислорода азот для анализа боргидридов высушивали только перхлоратом магния, считая эту осушку достаточной.

При анализе неорганических агрессивных газов использовали осушку молекулярными ситами 5А (колонка из никеля диаметром 12,5 мм, длиной 107 см), предварительно активированными термообработкой (при 300—325° С и остаточном давлении менее 1 мм рт. ст.) в течение двух часов. Авторы ⁴⁸ утверждают, что такая активация дает возможность работать без повторной активации в течение нескольких месяцев, причем содержание воды в газе понижается до величины $< 5 \cdot 10^{-4}\%$. Предложен также газохроматографический способ определения остаточной влаги в газе-носителе путем конденсации воды при -78° , с последующим удалением ее реакцией с гидридом кальция и фиксацией образовавшегося водорода. Была проверена осушительная способность силикагеля КСК, ангидрона, молекулярных сит 5А, 4А, пятиокиси фосфора ⁴⁹. Наилучшая осушка, предельно допустимая, например, при анализе хлорсиланов, достигнута с помощью пятиокиси фосфора ($5 \cdot 10^{-3}$ мг/л). Для увеличения срока службы осушительной колонки с Р₂О₅ (Р₂О₅ наносится на кусочки пемзы) следует перед этой колонкой ставить какой-либо другой осушитель: молекулярные сита, ангидрон или силикагель. В работах ^{50, 51} осушку осуществляли на трех колонках (длиной 100 см, диаметром 40 мм), изготовленных из стекла и заполненных молекулярными ситами 5А. Содержание влаги в азоте, выходящем из хроматографической колонки, было менее $5 \cdot 10^{-4}$ мол.%, что допустимо для анализа четыреххлористого германия и трихлорсилана.

Таким образом, наиболее эффективным осушителем при анализе легкогидролизуемых соединений можно считать специальным образом активированные молекулярные сита 5А и пятиокись фосфора. О тщательности осушки газа-носителя целесообразно судить на основе хроматограммы легкогидролизуемых продуктов, например, трихлорсилана ⁵². В случае присутствия влаги в количествах, превышающих $5 \cdot 10^{-4}$ мол.%, на хроматограмме появляются два пика, принадлежащие трихлорсилану и продукту его гидролиза — хлористому водороду. При недостаточной осушке сорбент досушивали пропусканием через колонку паров трихлорсилана.

При осушке газа-носителя следует учитывать стремление содержания влаги в системе газ-носитель — сорбент к равновесию. Поэтому точка росы в газе-носителе не характеризует влажность всей системы в целом — наиболее важный параметр.

Рассмотрим ряд приемов осушки. Так, для предотвращения разложения треххлористого бора в хроматографе систему ввода пробы покрывают тефлоном, а соединения между ней, колонкой и детектором выполняют из тефлоновых трубок¹⁵. Газ-носитель тщательно сушат с помощью молекулярного сита и ловушки, охлаждаемой смесью ацетона со льдом, и добавляют в него 1% треххлористого бора*.

В ряде случаев газовую систему хроматографа сушат веществами более легкогидролизуемыми, чем анализируемое соединение. Например, перед анализом метил-β-цианэтилдихлорсилана после продувки колонки сухим гелием в прибор вводят несколько раз трихлорсилан или четыреххлористый кремний⁵³. Анализ алкилированных продуктов бора осуществляют после того, как всю систему продувают газом-носителем при температуре 150° и выше, и затем многократно пропускают через колонку бороводороды⁵³. При анализе же легкогидролизуемых соединений, например треххлористого бора, окончательное досушивание проводят тем же соединением, которое анализируют^{54, 55}.

Интересной представляется предложенная в работе⁵⁶ схема с циркуляцией газа-носителя. Авторы показали, что прохождение через колонку 1,5 л газа-носителя со скоростью 50 мл/мин и концентрацией воды $1 \cdot 10^{-4}\%$ вызывает разложение 0,002 мл образца бис-изопропилбензолхрома. Применение же циркуляции газа-носителя позволяет снизить содержание в нем влаги за счет его взаимодействия с первыми порциями хроматографируемого вещества. Использование ступенчатой хроматографии при анализе легкогидролизуемых продуктов также представляет большой интерес. В этом случае гидролиз не сказывается на результатах количественного анализа⁵².

Как уже отмечалось, к твердому носителю при анализе легкогидролизуемых и агрессивных соединений предъявляются особые требования. Прежде всего, необходимо удалить физически адсорбированную влагу, которая приводит к мгновенному гидролизу анализируемых веществ. Однако осушка не должна удалить воду, которая служит для дезактивации активных центров носителя⁵⁷. Так**, было отмечено, что при анализе треххлористого бора на целите (хроматоне), предварительно высушенном в вакууме при 300°, происходит полная необратимая адсорбция треххлористого бора. При этом пик HCl не наблюдался, что свидетельствует об отсутствии влаги как в системе, так и на твердом носителе. Частичное же удаление воды с активных центров твердого носителя приводило к резкому увеличению времени удерживания треххлористого бора (форма пика была очень асимметрична). Поэтому при осушке твердого носителя необходимо выбирать оптимальные условия.

Для снятия адсорбционной активности носителя используют различные способы. Наряду с отмеченными выше общепринятыми приемами, наиболее эффективным способом модифицирования твердого носителя является обработка его анализируемыми веществами. При анализе первичных аминов предварительно проводят многократные

* На наш взгляд, охлаждение газа-носителя, как описано выше, не рационально, ибо осушительная способность молекулярных сит весьма высока, а в ловушке может образоваться туман, который препятствует полной осушке газа-носителя.

** Н. И. Иванова, Л. Д. Пригожина, С. В. Сявцилло, Г. В. Авдонин, Л. А. Франгулян, Процессы в хроматографических колонках, М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, вып. 26, 1975, стр. 65.

запуска анализируемой смеси, после чего становится возможным проведение количественного анализа⁵⁸. При исследовании влияния необратимой адсорбции на результаты анализа *n*-бутанола было показано, что ошибка определения *n*-бутанола значительно уменьшается с увеличением числа последовательно проведенных анализов. Если же затем десорбировать прочно адсорбированные соединения путем прогрева твердого носителя в потоке газа-носителя, то при повторных анализах снова необходимо насыщение⁵⁹.

При анализе легкогидролизуемых хлорсиланов, органохлорсиланов использовали ИНЗ-600, модифицированный метилхлорсиланами. Показано, что лучшим модификатором является диметилдихлорсилан^{52, 60-62}. Анализ треххлористого бора осуществляли на немодифицированном

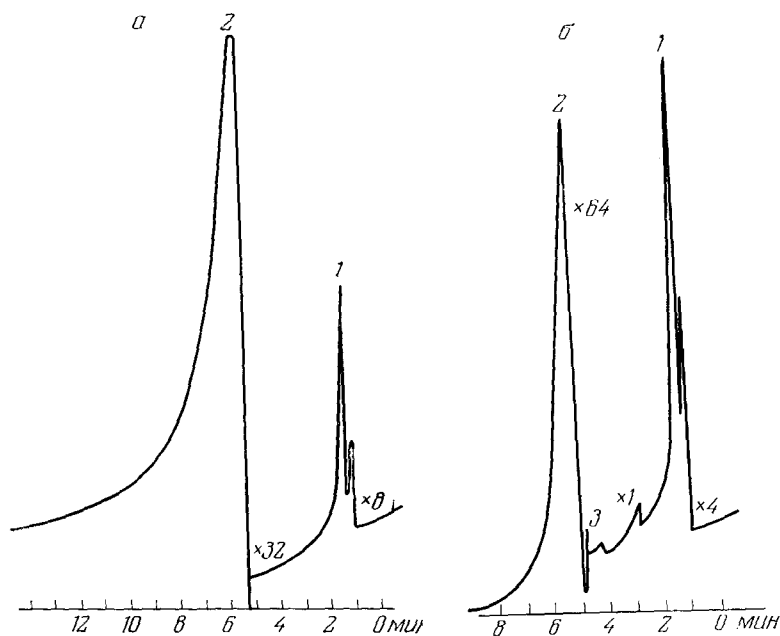


Рис. 1. Хроматограмма BCl_3 на необработанном (а) и обработанном BCl_3 (б) хроматоне N.

1 — HCl , 2 — BCl_3 , 3 — COCl_2

целите 545⁵⁵. При дальнейшей работе оказалась необходимой дополнительная обработка твердого носителя треххлористым бором для получения воспроизводимых количественных результатов. Методика обработки была следующая: твердый носитель высушивали в вакууме при температуре 200° в течение трех часов, затем его обрабатывали парами треххлористого бора один час, отдували не адсорбировавшийся на поверхности треххлористый бор потоком сухого газа-носителя и наносили неподвижную фазу (избегая контакта с воздухом). На рис. 1 представлены две хроматограммы треххлористого бора, полученные на необработанном и обработанном носителе.

Модифицирование твердого носителя происходит также при добавлении в газ-носитель веществ сходной природы. При анализе аминов рекомендуют добавлять к газу-носителю какой-либо летучий амин или аммиак⁶³. В работе¹⁵ в газ-носитель для дополнительной осушки добавляли треххлористый бор в количестве одного процента. По-видимому, в данном случае треххлористый бор является также модификатором поверхности носителя.

Авторы работы⁶⁴ утверждают, что диатомитовые носители типа целита 545, хромосорба непригодны для анализа хлористого водорода и хлора даже после их промывки кислотой. Дальнейшие исследования показали неправомочность такого заявления⁶⁵⁻⁶⁹. Однако обычные силанизированные диатомитовые носители не всегда позволяют разделить агрессивные смеси. Для разделения таких смесей используют носители на основе полимерных материалов, большая часть которых имеет гидрофобную поверхность, невысокую адсорбционную и каталитическую активность. Широкое применение нашли носители на основе политетрафторэтилена⁵, которые выпускаются отечественной промышленностью под названием фторопласт, полихром-1 или -2. За рубежом аналогичные материалы выпускаются под названием тефлон (США), флюон (Англия), алгофлон (Италия), хостафлон (ФРГ), сорефлон (Франция). В работе⁷⁰ описаны способы получения эффективного тефлонового носителя (полихром-1, полихром-2) и показана возможность использования его для разделения галогенидов и оксигалогенидов Р, Si, Ge, Sr, Ti, As. Носители фторопластового типа используются также для анализа агрессивных неорганических газов (фторидов хлора, фторокси хлора, фтористого водорода, хлористого водорода и хлора)⁷¹⁻⁷⁵.

Для анализа легкогидролизуемых соединений используется в основном газожидкостная хроматография. Только в нескольких работах применена газоадсорбционная хроматография (ГАХ). Для анализа хлоридов металлов используют графит, нагретый предварительно в токе хлора и затем вакуумированный¹⁸. Исследования⁷⁶⁻⁷⁸ показали, что ГАХ с применением карбохромов и силохромов является наилучшим методом для разделения структурных и пространственных изомеров элементоорганических соединений элементов IVб группы. Имеются работы по анализу реакционноспособных веществ на графитированной саже⁷⁹. Кроме того, используют искусственный алмаз в качестве твердого адсорбента для анализа фтористого водорода, хлористого водорода, фтора, трехфтористого хлора⁸⁰, а фториды щелочных металлов KF, RbF, CsF применяют для разделения SF₄, SOF₂, COF₂, SO₂F₂⁸¹.

При анализе легкогидролизуемых нестабильных веществ неподвижная фаза должна не быть гигроскопичной и не содержать гидроксильные группы; она должна обладать термической стабильностью в условиях газо-хроматографического опыта и не должна вступать в реакцию с анализируемыми соединениями. Перед нанесением неподвижной фазы на твердый носитель ее высушивают. При анализе метилхлорсиланов неподвижную фазу предварительно перегоняли над фосфорным ангидридом и хранили над безводным сульфатом натрия⁸². Высококипящие жидкости, используемые в качестве неподвижных фаз, высушивают путем вакуумирования при соответствующих температурах. В ранних работах при анализе хлорсиланов и органохлорсиланов использовали в качестве неподвижной фазы нитробензол^{23-29, 81-83}. Однако, несмотря на хорошую селективность этой фазы по отношению к хлорсиланам, она обладает высокой летучестью ($T_{\text{кип}} = 210^\circ\text{C}$); ее использование возможно только при комнатной температуре и в течение непродолжительного времени, так как разделительная способность колонки ухудшается по мере уноса неподвижной фазы.

В дальнейшем все чаще стали использовать неподвижные фазы на основе кремнийорганических жидкостей, которые обладают гидрофобностью, термической стабильностью и имеют различную полярность в зависимости от природы заключенного в ней радикала^{25-35, 84, 85}. Было проведено испытание алкил-, арил- и фторсодержащих полисилоксано-

вых жидкостей в качестве неподвижных фаз для анализа органохлорсиланов. Показано, что разделительная способность по отношению к метилхлорсиланам возрастает с увеличением полярности неподвижной фазы. Сравнительно высокую селективность проявляют жидкости, в молекулах которых содержатся фторированные радикалы, например, жидкость ФС-16. По селективности она близка к таким органическим неподвижным фазам, как диэтил- и дибутилфталаты. При анализе более высококипящих соединений органохлорсиланов используют жидкости ПФМС-4, ПФМС-6, а также силиконовые каучуки и эластомеры. Силиконовое масло 703 использовали для анализа треххлористого бора, диборана, дихлорборана, моноклордиборана, в то время как гликоли, смазка апьезон, фталаты, сульфиды и фосфаты вступали в реакцию с этими соединениями⁵⁴.

Анализу чрезвычайно легко гидролизуемого треххлористого бора посвящено небольшое число работ, причем с весьма противоречивыми данными. В работе⁵⁶ авторы считают, что треххлористый бор связывается в нелетучий комплекс с ПМС-100, что противоречит работам^{54, 57, 58}, где полиорганосилоксановые жидкости используют в качестве неподвижных фаз при анализе этого соединения. Авторами данного обзора показано, что гидрофобность и реакционная инертность силиконовых жидкостей дала возможность использовать такие из них, как ВКЖ-94, ПМС-100, Е-301, для анализа треххлористого бора, гидридов бора и алкилированных продуктов бора*. Анализ легкогидролизующихся гидридов бора осуществляется в большинстве случаев на силиконовых неподвижных фазах⁶⁻¹³. Показана невозможность использования в качестве неподвижных фаз жидкостей с ненасыщенными соединениями и с соединениями, содержащими гидроксильные группы⁶.

Однако часто, несмотря на тщательный подбор неподвижной фазы и ее подготовку, осуществить анализ удастся не сразу. Описанный выше прием, заключающийся в высушивании системы путем пропускания через нее наиболее легкогидролизующего компонента перед анализом, применим и для досушивания неподвижной фазы. При анализе хлоридов металлов, для разделения четыреххлористого титана и треххлористой сурьмы, кроме общепринятых силиконовых неподвижных фаз^{22, 57, 58}, использовали эвтектическую смесь $\text{BiCl}_3\text{—PbCl}_2$ с $T_{\text{пл}}=217^\circ$.

Таким образом, ассортимент неподвижных фаз при анализе легкогидролизующихся веществ ограничен. Поэтому подбор их для анализа различных групп веществ строго индивидуален.

III. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

Реакции гидролиза могут быть использованы при анализе легкогидролизующихся соединений в следующих случаях: 1) при невозможности прямого определения; 2) при детектировании негидролизующихся коррозионно неактивных веществ; 3) с целью повышения чувствительности путем применения детекторов, селективных к продуктам гидролиза.

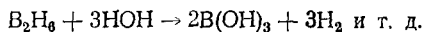
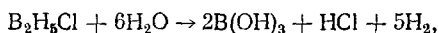
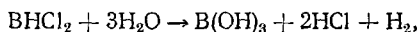
Для анализа металлоорганических соединений элементов I—IV групп (литий-, натрий-, калий-, магний-, кальций- и алюминийорганических соединений) используют реакцию гидролиза с целью превращения этих веществ в стабильные летучие соединения, которые затем подвергаются газохроматографическому анализу. Так, определение виниллития проводили по продукту его гидролиза — этилену⁸⁹. В работах⁹⁰⁻⁹⁵ ис-

* Н. Т. Иванова, Л. Д. Пригожина, С. В. Сявцилло, Г. В. Авдонин, П. А. Франгулян, Сб. Успехи газовой хроматографии, Казань, вып. IV, ч. 1, 1975, стр. 75.

пользовали реакцию гидролиза для анализа калий-, литий- и натрий-органических соединений. При анализе комплексов йодистых фенил- и *m*-толилкальция с диоксаном и фенилкальция в растворе тетрагидрофурана использовали газожидкостную хроматографию продуктов их гидролиза (C_6H_6 и $C_6H_5CH_3$)⁹⁶. Этилмагниийодид подвергали гидролизу фосфорной кислотой в реакторе, а затем газообразные продукты реакции вводили в хроматографическую колонку⁹⁷.

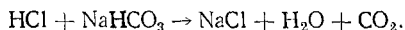
Описаны варианты анализа триалкилалюминиевых соединений, основанные на взаимодействии их с реагентами, содержащими гидроксильную группу, которая приводит к образованию соответствующих углеводов⁹⁸. Быстрый анализ алюминий- и цинкалкилов C_1 — C_5 осуществляли по газообразным продуктам их гидролиза^{99, 100}. Предложен метод определения (*изо*- OC_4H_9) Al (*изо*- C_4H_9)₂ и (*изо*- OC_4H_9)₂ Al (*изо*- C_4H_9) в триизобутилалюминии по продукту гидролиза — спирту¹⁰¹. Анализ алкилалюминиевых соединений осуществляли по продуктам их гидролиза^{102, 103}.

Так как гидролизу подвержены вещества, содержащие активный водород, то исходя из этого возможно количественное газохроматографическое определение, например, $B-H$ -, $Si-H$ -связей. Разработан быстрый метод количественного определения общего содержания связи $B-H$ в хлорборанах и гидридах бора, основанный на гидролизе этих продуктов с последующей фиксацией водорода детектором по теплопроводности на термисторах¹⁰⁴.

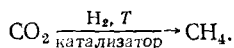


Приводится методика определения гидридного водорода в соединениях бора и гидроксильного — в спиртах¹⁰⁵. Определение $Si-H$ -связи проводят методом газовой хроматографии по водороду после гидролиза веществ в присутствии KOH ¹⁰⁶.

В работе¹⁰⁷ проведено определение диборана и дихлорборана в водороде, азоте и треххлористом боре при использовании реакции гидролиза. В этой же работе¹⁰⁷ приведены схема прибора и методика эксперимента. Кроме того, возможно проведение реакции с продуктами гидролиза HCl . Хлористый водород в смеси с ацетиленом и 1,1-дихлорметаном определяли по CO_2 , образующемуся по реакции¹⁰⁸:



Эту же реакцию можно провести с хлористым водородом, выделившимся после гидролиза соответствующих соединений, причем схему реакции можно продолжить следующим образом:



Это дает возможность повысить чувствительность определения путем использования более чувствительного пламенно-ионизационного детектора¹⁰⁹.

При анализе легкогидролизуемых реакционноспособных веществ возникает проблема определения в них примесей органических и неорганических стабильных соединений. Определение примесей требует либо использования высокочувствительных детекторов, либо концентрирования примесей, либо проведения реакции с этими примесями с

целью повышения чувствительности анализа. При использовании высокочувствительных ионизационных детекторов типа ТИД, ДЭЗ, ПИД не допускается попадания в детектор основного элементоорганического вещества, так как это приводит к выходу его из строя. Так, микропримеси хлорированных углеводов метанового ряда в треххлористом боре определяли термоионным детектором после связывания BCl_3 в комплекс с дифениламином, который (в количестве 20%) наносили на ИНЗ-600¹¹⁰. Некоторые хлорорганические и неорганические вещества в треххлористом боре определяли при помощи ТИД, также связывая их в нелетучий комплекс⁸⁶. Используя комплексообразующие свойства треххлористого мышьяка с трикрезилфосфатом, с помощью ПИД определяли в нем органические примеси. При этом в начальный участок колонки помещали хромосорб W с 15% трикрезилфосфата, а остальную часть колонки заполняли хромосорбом с 10% ПЭГ-400¹¹¹. Кроме того, используют метод отвода основного вещества при выходе его из колонки до детектора. Примеси CCl_4 , C_6Cl_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ в треххлористом арсине определяли с помощью ПИД, причем AsCl_3 отводили до детектора¹¹².

IV. АНАЛИЗ ЛЕГКООКИСЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Следующая группа веществ, для анализа которых необходимо использовать газовую хроматографию,— это вещества, подверженные окислению кислородом воздуха. К ним относятся гидриды бора, кремния, фосфора, мышьяка, теллура, селена, а также алкилпроизводные бора, алюминия, галлия и кремния. Однако в большинстве своем вещества, подверженные окислению, способны также и взаимодействовать в той или иной степени с водой. В табл. 3 приведены примеры взаимодействия гидридов с водой и кислородом.

Реакция окисления проходит с образованием воды и твердого оксида металла, т. е. с разложением вещества. Поэтому для проведения хроматографического анализа таких веществ необходимы специальные меры для предотвращения реакции окисления. При газохроматографическом анализе окисление продуктов возможно за счет кислорода, содержащегося в газе-носителе, адсорбированного на твердом носителе и растворенного в неподвижной фазе. Кроме того, окисление продукта возможно вне хроматографа в момент отбора и ввода пробы. Выпускаемые отечественной промышленностью газы, используемые в качестве газов-носителей, гелий, азот и аргон содержат примесь кислорода в количестве 0,001—0,003; 0,1—1 и 0,003—0,4% соответственно. Поэтому для проведения корректного анализа необходим подбор газа-носителя с наименьшим содержанием кислорода, а также, где это необходимо, дополнительная очистка от кислорода.

При анализе гидридов кремния, германия, мышьяка и фосфора газ-носитель очищали от влаги и кислорода при помощи целой системы⁴⁶: гранулированная медь, силикагель КСК, активная гранулированная окись алюминия, молекулярные сита 5А, эвтектическая смесь натрия и калия. Это позволило очистить азот от примеси кислорода до $1 \cdot 10^{-3}\%$. Следует отметить, что в большинстве своем продукты, склонные к окислению, подвергаются и гидролизу. Поэтому, как правило, всегда применялась система из осушительных и очистительных от кислорода колонок. В другой работе⁴⁷ авторы считали достаточной для анализа гидридов кремния, германия, фосфора и мышьяка очистку от кислорода только на колонке с гранулированной медью.

Было показано, что очистка используемого технического гелия от присутствия в нем примеси кислорода необходима, так как наличие

последнего (0,003%) снижает чувствительность определения фосфина примерно на порядок. Очистку гелия от кислорода проводили при температуре 300°С на колонке длиной 1 м, диаметром 3 см, заполненной гранулированным хромо-никелевым катализатором. Предварительно катализатор восстанавливали в токе водорода до полного удаления выделившейся воды. В табл. 4 представлены результаты калибровки хроматографа по методу Ловелока по фосфину с очисткой гелия от кислорода и без нее. Как видно из табл. 4, площадь пика при одной и той же концентрации фосфина (0,08%) почти на порядок больше при условии дополнительной очистки гелия от кислорода. Очевидно, что чем ниже концентрация вещества, тем опаснее наличие кислорода в газе-носителе; это особенно сказывается при анализе примесей. С помощью такой очистки удалось реализовать чувствительность по арсину (прямым методом), равную $5 \cdot 10^{-3}\%$.

Кроме того, для поглощения кислорода из газового потока предложено использовать MnO , полученный из ацетата марганца¹¹³. Это, по данным авторов, позволяет снизить концентрацию кислорода в азоте до $10^{-7}\%$.

Однако, в газе-носителе всегда присутствует какое-то остаточное количество кислорода. Для предотвращения реакции или уменьшения процента разложения анализируемого вещества применяется метод уменьшения времени контакта. Так, при разделении⁷ гидридов бора от B_2 до B_5 использовали азот, свободный от кислорода и влаги, колонку длиной 50 см при температуре 34,5°С, целит 545 с 30% силикона 702. Путем обратного пропускания разделенных компонентов через хроматографическую колонку установили, что в условиях анализа соединения B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 совершенно не разлагаются, а B_3H_4 разлагается за каждый проход через колонку на 10%. На наш взгляд, для анализа гидридов бора осушка ангидроном,

ТАБЛИЦА 3

Взаимодействие гидридов с водой и кислородом

Группа периодической системы	Элемент	Взаимодействие с водой		Взаимодействие с кислородом	
		характер взаимодействия	пример реакции	характер взаимодействия	пример реакции
III, IV	B, Si	Разложение с выделением H_2	$SiH_4 + 4H_2O \rightarrow 4H_2 + Si(OH)_4$	Разложение со взрывом	$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$
IV, V	Sn, Sb, P, As, Ge N	He реагирует Присоединение ионов H^+	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	сплошное окисление	$4AsH_3 + 6O_2 \rightarrow 2As_2O_3 + 6H_2O$
VI	O, S, Se, Te	слабая окислительная диссоциация	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	—	—
VII	F, Cl, Br, I	сильная кислотная диссоциация	$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$	слабое взаимодействие	$2H_2Se + 3O_2 \rightarrow 2SeO_2 + 2H_2O$

предложенная в данной работе, недостаточна, и за счет этого может происходить разложение B_5H_{11} .

Рассмотренная в предыдущем разделе схема с циркуляцией газа-носителя, несомненно, представляет интерес и для очистки его от кислорода⁵⁶. Газ-носитель очистится от кислорода при введении первых проб, содержащих легкоокисляемые анализируемые соединения. Реакционная

ТАБЛИЦА 4

Влияние очистки газа-носителя
от кислорода на результаты анализа

Концентрация (расчетная) фосфина, %	Площадь пиков фосфина, см ²	
	с очисткой	без очистки
3,87	38,4	28,6
2,38	23,8	15,5
1,51	15,2	8,6
0,77	7,6	2,38
0,28	2,88	0,35
0,16	1,54	0,16
0,08	0,81	0,08

способность анализируемых продуктов не одинакова, и поэтому нужно индивидуально подходить и к выбору осушителей, и к выбору системы очистки от кислорода^{114, 115}.

При анализе триалкилборов обращалось внимание на их чрезвычайно высокую реакционную способность по отношению к влаге и кислороду и требовалось «полное» отсутствие последних^{114, 115}. Однако известно, что триметилбор устойчив к воде, но окисляется на воздухе, триэтилбор и трипропилбор менее легко гидролизуются по сравнению

с бороводородами и триэтилалюминием¹¹⁶. Одним из авторов данного обзора¹¹⁷ было проверено влияние очистки газа-носителя от кислорода хромо-никелевым катализатором на разложение триэтилбора. Опыты показали незначительное отклонение в результатах анализа на содержание основного продукта (97,0% с очисткой от кислорода и 96,9 — без очистки). Поэтому «полное отсутствие» кислорода и влаги при анализе боралкилов необязательно. Вполне возможно использование технического гелия с осушкой над пятиокисью фосфора без дополнительной очистки от кислорода.

Требования к твердому носителю при анализе веществ, склонных как к гидролизу, так и к окислению (бороводороды, алкилированные продукты бора, алюминия, галлия, гидриды кремния) и веществ, подверженных только окислению (гидриды фосфора, мышьяка, теллура, селена) различны. В первом случае, помимо мер по осушке, описанных в предыдущем разделе, требуется провести обезгаживание носителя с целью удаления физически адсорбированного кислорода. Кроме того, примеси в твердом носителе могут служить катализаторами окисления. Поэтому, как правило, при анализе таких продуктов используют твердые носители типа целит 545⁹, эмбацел^{10, 11}, хромосорб W^{12, 13}. Во втором случае возможно применение газоадсорбционной хроматографии. Так, в работах^{118, 119} проводили исследование адсорбции гидридов кремния, мышьяка, германия и фосфора на активированном угле марки БАУ в интервалах температур от 0 до 100°С. Показано, что вещества не разлагаются в этом интервале температур, а адсорбция носит физический характер. Это дает право использовать уголь БАУ как адсорбент при анализе указанных выше гидридов.

Необходимым условием использования газоадсорбционной хроматографии является тщательное освобождение адсорбента от физически адсорбированного кислорода путем вакуумирования при повышенных температурах и тщательная очистка газа-носителя от кислорода для того, чтобы исключить его адсорбцию твердым носителем. В работе⁷⁹ графитированную сажу предварительно обрабатывали водородом при 1000°. Этот процесс должен был ограничить число активных центров, образованных поверхностными кислородными комплексами, которые

всегда присутствуют на поверхности адсорбентов. В этом случае сажа является инертным носителем.

Разделение легкоокисляемых продуктов проводится на полимерных сорбентах. Полисорб-1 использовали для определения арсина и фосфина в отходящих газах фосфорных печей и как примесей в ацетилене^{120, 121}. Что касается требований к неподвижной фазе, то они аналогичны упо-

ТАБЛИЦА 5

Условия хроматографического анализа веществ, подверженных окислению

Анализируемые вещества	Носители и неподвижные фазы	Газ-носитель и требования к нему	Детектор	Ссылка на литературу
Гидриды бора, кремния, германия, фосфора, мышьяка, селена, теллура, олова	Целит, хромосорб W, эмбацел, силиконовые жидкости, апьезоны, уголь БАУ, полисорб-1	Гелий, азот, аргон, очищенные от H_2O и O_2 до $1 \cdot 10^{-3} \%$	Катарометр, ПИД, ПФД	6, 10, 13, 46, 47, 53, 79, 113, 117, 118, 121—124
Алкилированные продукты бора, алюминия, галлия, олова, кремния	Огнеупорный кирпич, полихром-1, кизельгур, стерхамол, целит, силиконовые жидкости	То же	Катарометр	113—116

мянутым ранее и, кроме того, неподвижная фаза не должна растворять кислород. Способ подготовки — нагревание в вакууме и затем стабилизация колонки. Для анализа легкоокисляемых веществ в качестве неподвижных фаз рекомендуются в основном силиконовые жидкости, апьезон^{10, 12, 13, 53, 113, 122—124}.

В некоторых случаях реакция окисления основного продукта не мешает анализу, например, при определении стабильных неокисляемых примесей в легкоокисляемом соединении. Так, в работе¹²⁵ при определении углеводородов в арсине смесь пропускали через трубку с нагретой до 130° медью, где происходило связывание арсина, а примеси разделяли затем на хроматографической колонке и фиксировали с помощью ПИД. Кроме того, иногда используют метод отвода основного реакционноспособного вещества до детектора, как это описано в работе¹²⁶, а стабильные примеси фиксируют детектором. Используют также концентрирование путем применения двух колонок с отделением на первой из них гидрида кремния, бора или германия от органических примесей, которые улавливают в охлажденной ловушке и затем разделяют на второй колонке: гидриды отводят и подвергают термическому разложению¹²⁷.

В табл. 5 приведены условия, необходимые для проведения хроматографического анализа веществ, подверженных окислению.

V. АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВ, ПОДВЕРЖЕННЫХ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Хроматографический анализ веществ, склонных к реакциям термической и каталитической деструкции, возможен при соблюдении ряда условий, предотвращающих протекание этих реакций. К ним относятся использование пониженных температур испарителя, колонки и детектора, применение инертных каталитически неактивных твердых носителей и неподвижных фаз, тщательный подбор материала дозатора, колонки, чистота газа-носителя. Что касается требований к газу-носителю, то они аналогичны изложенным выше. В отличие от реакций гидролиза

и окисления, происходящих, как правило, мгновенно, реакции каталитической и термической деструкции и изомеризации проходят в течение некоторого времени. Поэтому при анализе таких веществ важно обратить внимание на продолжительность анализа.

Метод газовой хроматографии нашел применение при анализе термически нестойких веществ. Известно, что дихлорборан и монохлордихлорборан разлагаются при комнатной температуре¹²³. Поэтому для разделения смеси дихлорборана, монохлордихлорборана, хлористого водорода, треххлористого бора и водорода применяли температуру 0°, колонку длиной 10 м, диаметром 6 мм, которая заполнялась хромосорбом W с силиконовым маслом в качестве неподвижной фазы. В работе¹⁰⁷ предложено определять диборан и дихлорборан в водороде, азоте и треххлористом боре при температурах ниже нуля. Проба водород — диборан или водород — дихлорборан — треххлористый бор направляется в колонку длиной 25 см, заполненную кварцевым песком и охлажденную до температуры —173°, где происходит конденсация диборана (или треххлористого бора, дихлорборана); водород, не конденсируясь, проходит далее через гидролизную колонку (молекулярные сита, обработанные этиловым спиртом) и фиксируется детектором. После этого с конденсационной колонки снимается охлаждение, и проба диборана (или треххлористый бор — дихлорборан) направляется в гидролизную колонку, где разлагается с выделением водорода, который поступает в детектор. Это позволило с высокой чувствительностью определять диборан и дихлорборан.

Карбонилы металлов $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ являются легкоокисляемыми и термически нестойкими соединениями. Однако при использовании пониженной температуры и малого процента пропитки неподвижной фазы удалось провести их анализ методом газожидкостной хроматографии. Для анализа пентакарбонилжелеза и тетракарбонилникеля с $T_{\text{кип}} = 102$ и 42°C соответственно использовали колонку длиной 2 м, диаметром 6 мм, заполненную молибденовым стеклом с 0,5% полиметилэтилсилоксановой жидкости (ВКЖ-94) при температуре 30°C ¹²⁹. Карбонилы хрома, молибдена и вольфрама разделяли при температуре 76°C на колонке (3 м × 3 мм), заполненной 10% 1,2,3-трис-2-цианэтоксипропана на диазолиде¹³⁰.

Как правило, термически нестабильные вещества одновременно подвержены и гидролизу, и окислению. Поэтому для анализа их хроматографическим методом необходим комплексный подход, включающий меры и против гидролиза, и против окисления. К такому типу продуктов относятся алкилированные производные бора, алюминия, галлия. В работах^{53, 114} показана возможность применения газохроматографического анализа для изучения каталитических реакций обмена между бортриалкилами и для установления скорости этих реакций. Это удалось осуществить путем применения больших скоростей газа-носителя. Известно, что боралкилы при относительно низких температурах отщепляют олефины по реакции:



Поэтому при анализе этих продуктов очень важен подбор температуры дозатора и колонки. В работе³⁷ утверждается, что эта реакция не играет существенной роли при газохроматографическом анализе. Авторы обзора¹¹⁷ определили максимально допустимую температуру испарителя; для трипропилбора она равна 100° ($T_{\text{кип}} = 160^\circ\text{C}$), для триэтилбора — 80° ($T_{\text{кип}} = 96^\circ\text{C}$). Анализ этих продуктов проводится в режиме программирования. Метилдибораны определяли при 0°C ¹³¹.

Для веществ, подверженных термической и каталитической деструкции и полимеризации важны не только температурные параметры, но и подбор твердого носителя, его обработка. Предложена газохроматографическая методика анализа метил- β -цианэтилдихлорсилана с $T_{кип} = 210^\circ \text{C}$, являющегося чрезвычайно реакционноспособным веществом, которое легко гидролизуетс^я водой, а также полимеризуетс^я при повышенных температурах и в присутствии ряда металлов³⁵. Для предотвращения разложения вещества в металлическом дозаторе хроматографа, которое вызывало невоспроизводимость получаемых хроматограмм, в дозатор вставляли стеклянную трубку так, чтобы ее конец входил в начало хроматографической колонки; температура дозатора не превышала 150° , ибо уже при 180° наблюдалось разложение. Перед анализом колонку продували сухим газом-носителем при 200° в течение двух часов, затем дополнительно сорбент осушали введением нескольких проб трихлорсилана подряд; стабилизация колонки осуществлялась введением проб анализируемого вещества.

В работе¹³² предложен прямой газохроматографический метод анализа триэтилалюминия и триэтилгаллия, которые являются легкоокисляемыми и термически нестабильными соединениями. Известно, что температура кипения триэтилалюминия $186,6^\circ \text{C}$; уже при $120\text{--}125^\circ$ в инертной атмосфере он начинает разлагаться. Авторы предлагают способ отбора и дозирования этих продуктов в хроматограф вне контакта с воздухом, но не указывают температурный предел испарителя и не приводят количественных данных, что не позволяет судить о надежности этой методики. В большинстве работ для анализа алюминийорганических соединений используется метод реакционной хроматографии⁹⁹⁻¹⁰³.

Основными условиями при подборе твердого носителя являются его полная каталитическая инертность, применение модифицированных носителей¹³³, стабилизация сорбента пропусканием через колонку соединений, подобных анализируемому. Так, при анализе бис-этилбензолмолибдена колонку предварительно модифицировали пропусканием бис-ареновых комплексов хрома, проводили 3-5 анализов, после чего снова колонку модифицировали¹³⁴.

Интересен пример, предложенный при анализе фосфорорганических соединений, склонных к изомеризации¹³⁵. К неподвижной фазе добавляли ингибитор изомеризации, что позволяло осуществить газохроматографический анализ этих веществ. Примерно на таком же принципе основано разделение дихлорборана и монохлордиборана, проведенное в работе⁵⁴, при температуре 40° на колонке, заполненной хромосорбом с 30% *n*-гексадекана, насыщенного треххлористым бором. Так как было известно, что дихлорборан и монохлордиборан наиболее устойчивы в присутствии треххлористого бора, насыщение неподвижной фазы последним позволило осуществить это разделение⁵⁴.

Уменьшение времени пребывания нестойкого вещества в колонке, несомненно, должно улучшить результаты хроматографического анализа. В работе¹³⁶ изучалось влияние твердого носителя, процента неподвижной фазы, ее природы и времени нахождения пробы в колонке (т. е. скорости газа-носителя) на разложение гидроперекиси изопропилбензола. Было показано, что трикрезилфосфат (ТКФ), который обладает меньшим кислотным числом, является в качестве неподвижной фазы наилучшим; в качестве твердого носителя использовали поваренную соль и силинизированный хромосорб W; показано, что разложение уменьшается с увеличением процента неподвижной фазы и скорости газа-носителя. Исходя из процента разложения, были подобраны условия

разделения смеси изопропилбензола, ацетофенона и гидроперекиси изопропилбензола. При анализе гидроперекиси, как правило, используют стеклянные колонки, высокие скорости газа-носителя и пониженные температуры. Так, гидроперекись *n*-бутила разделяли при 40—60° С, скорости гелия 120 мл/мин на стеклянной колонке (целит с 30% динонилфталата) и вводе пробы непосредственно в колонку¹³⁷. Смесь, содержащую гидроперекись изопропилбензола, анализировали на хромосорбе, обработанном диметилдихлорсиланом (ДМДХС) с 1,5% ТКФ при 80° С; после предварительной продувки колонки в течение 8 часов при 100° и введении 15—16 проб гидроперекиси в хроматограф разложения гидроперекиси изопропилбензола не наблюдалось¹³⁸. Гидроперекись этилбензола анализировали на хроматоне, обработанном ДМДХС с 5% дистеарата полиэтиленгликоля (ПЭГ) при скорости азота 210 мл/мин¹³⁹.

Мы специально остановились на приемах, используемых при анализе органических перекисей, которые являются термически и каталитически нестабильными, так как аналогичные приемы применяются и при анализе элементоорганических соединений. Например, в случае ГЖХ-анализа алкилртутных соединений показано, что $RHgX$ и R_2Hg хорошо разделяются на стеклянных и металлических колонках, когда масса пробы равна 10^{-5} г: при уменьшении массы пробы до 10^{-8} г на стальной колонке наблюдается разложение $RHgX$ ¹⁴⁰. Аналогичные опыты показали, что стабильные по $MgHgX$ пики можно получить при увеличении массы хроматографируемой пробы¹⁴¹. При изучении реакции пиролиза диборана⁷ использовали ГЖХ на короткой колонке (длина 40 см, целит с 30% силикона 702) для предотвращения длительного нахождения нестабильных гидридов, в колонке.

VI. ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕСТАБИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ХРОМАТОГРАММ

Известно несколько способов идентификации соединений. Это идентификация на основе хроматографических параметров, т. е. определение зависимости времени удерживания от природы вещества и нахождение связи объема удерживания с числом однотипных групп или атомов (аналогично зависимостям, наблюдаемым в гомологических рядах органических соединений), препаративное выделение с последующим использованием физико-химических методов анализа и хромато-масс-спектрометрия. Использование хроматографических зависимостей (зависимость объема удерживания от числа атомов, от температуры кипения) трудно осуществимо, ибо для большей достоверности требуется определение объема удерживания на неподвижных фазах разной полярности при разных температурах. Это, однако, не всегда возможно, так как при анализе нестабильных веществ число возможных неподвижных фаз и температурные интервалы ограничены. Кроме того, чрезвычайная реакционная способность продуктов может искажать измеряемые объемы удерживания в случае взаимодействия пробы с твердым носителем и материалом колонки.

Однако попытки найти зависимости, которые способствовали бы идентификации такого рода веществ, предпринимались. Например, с помощью ГЖХ исследовано поведение алкоксидхлорсиланов $Cl_nSi(OR)_{4-n}$ (где $n=1,2,3$ или 4, $R=Me, Et, Pr, Bu$) при температурах 50—90, 80—120, 150—190 и 160—200° соответственно на колонках (1 м×3 мм), заполненных различными слабо полярными и полярными неподвижными фазами на ресорбе и хезасорбе^{142, 143}. При применении в качестве неподвижной фазы фторсиликона ФС-16 получена линейная

зависимость теплоты растворения от температуры кипения алкоксилорсиланов, что можно использовать для идентификации этих соединений. В работах ^{144, 145} определены индексы удерживания алкил-, арил-, алкиларил- и хлорарилхлорсиланов. Показано, что величины индексов удерживания веществ на неполярной неподвижной фазе удовлетворительно коррелируют с их температурами кипения. Измерены ¹⁴⁶ объемы удерживания декаборана и его 1- и 2-галогензамещенных $B_{10}H_{13}X$, где $X=Cl, Br, I$ при 141, 151 и 161° С. Из этих данных и удельных объемов удерживания пентадекана и эйкозана вычислены индексы удерживания. В качестве сорбента использовали хромосорб W с 3% силиконового масла QF-1. Показано, что карбовакс 20М, полиэфир, ненасыщенные соединения реагируют с анализируемыми веществами.

Для гидридов бора от B_2 до B_{10} вычислены индексы удерживания на колонке с 6% OV-17 на хромосорбе. Найдено, что индексы приблизительно линейным образом зависят от числа атомов В в молекулах гидрида бора. Это позволило идентифицировать в смеси гексаборан, что впоследствии подтверждено масс-спектрометрически ¹⁴⁷. Получены линейные зависимости логарифма абсолютного объема удерживания ($\lg V_g^{abc}$) от числа атомов для гидридов кремния от Si_2 до Si_8 и логарифма относительного объема удерживания ($\lg V_g^{ota}$) от числа атомов германия для гидридов германия, а также сн-чкогерманов ¹⁴⁷. Данные для хлоридов металлов противоречивы. Так, авторы ¹⁴⁸ нашли, что зависимость $\lg V_g^{abc}$ от температуры кипения для тетрахлоридов $Si-Ti$ носит нелинейный характер, а в работах ^{149, 150} получена линейная зависимость $\lg V_g^{abc}$ тетрахлоридов металлов от обратной абсолютной температуры колонки ($1/T$), температуры кипения и молекулярной рефракции. Противоречивы данные также и по оловоорганическим соединениям. При изучении хроматографических свойств Me_4Sn, Et_4Sn, Bu_4Sn на восьми неподвижных фазах найдено, что зависимости $\lg V_g$ от $1/T$ и числа атомов углерода в молекуле линейны ¹⁵¹, а в работе ¹⁵² установлена нелинейная зависимость $\lg V_g$ для соединений типа R_nSn от суммарного числа углеродных атомов.

Так как при анализе нестабильных веществ не всегда возможно варьировать температуру и природу неподвижной фазы, что необходимо при качественном анализе, то наиболее достоверным является препаративное выделение неизвестных соединений с последующей идентификацией выделенного соединения по данным ИК-спектров, масс-спектров и т. д. Для идентификации примесей в дифенилди-хлорсилане и фенилтрихлорсилане применяли препаративную хроматографию с анализом выделенных соединений при помощи ИК-спектров ¹⁵³. Идентификацию некоторых соединений, полученных при прямом синтезе метилхлорсиланов, производили путем препаративной газовой хроматографии с последующим изучением физико-химических констант, элементного состава и ИК-спектров ¹⁵⁴. Хромато-масс-спектрометрия использована для идентификации триалкилборанов ¹⁵⁵ и бороводородов ¹⁵⁶.

Специфичность хроматографического анализа нестабильных соединений накладывает свой отпечаток и на количественную интерпретацию хроматограмм. При количественном анализе используют метод абсолютной калибровки, нормировки без введения калибровочных коэффициентов и реже — метод внутреннего стандарта. При проведении абсолютной калибровки необходимо приготовление искусственных смесей. Для веществ, обладающих высокой упругостью пара и температурой кипения до 100° С, используют вакуумную систему приготовления калибровочной смеси. Этот метод, предложенный для приготовления калибровочной смеси карбонил никеля и железа ¹²⁹, может быть мо-

дифицирован в зависимости от реакционной способности продукта. Аналогичную систему можно изготовить целиком из стекла, а металлические краны заменить кранами из стекла и тефлона^{50, 51}. В ней можно предусмотреть сразу несколько колб, в которых готовятся калибровочные смеси. Для веществ, склонных к окислению со взрывом, чаще всего смеси готовят в металлических баллончиках, контролируя состав по давлению. Естественно, что материал баллона не должен реагировать сготавливаемой смесью. И, наконец, для калибровки используют метод экспоненциального разбавления, предложенный Ловелом¹⁵⁷.

При калибровке сернистых соединений использован метод сочетания проницаемости и экспоненциального разбавления, причем показано, что использование одного метода экспоненциального разбавления с вводом пробы в сосуд с помощью шприца не позволяет получить результат с ошибкой эксперимента меньше 5%¹⁵⁸. Сочетание же методов позволило достичь относительного стандартного отклонения, не превышающего 1%. При приготовлении калибровочных смесей легкогидролизуемых соединений есть опасность внести ошибку за счет гидролиза веществ во время приготовления смеси. При исследовании возможности расчета содержания малых концентраций легкогидролизуемых метил- и фенилхлорсиланов методом нормирования без калибровочных коэффициентов определена ошибка и установлены пределы применимости указанного метода¹⁵⁹. Показано, что при анализе микропримесей метилтрихлорсилана (МТХС) в диметилхлорсилане (ДМХС) до 0,75% систематическая абсолютная погрешность, связанная с учетом коэффициентов, не превышает 0,10%; это значит, что при анализе товарных кремнийорганических мономеров, содержащих 98—99% основного продукта, концентрации примесей можно рассчитывать с достаточной точностью методом нормирования без учета калибровочных коэффициентов. Расчет методом нормировки по площадям без применения калибровочных коэффициентов использовался различными авторами при анализе хлорсиланов³¹, метил-β-цианэтилдихлорсилана¹⁵, алкилированных продуктов бора и треххлористого бора¹¹⁷.

При абсолютной калибровке легкогидролизуемых веществ можно подавлять гидролиз примеси, приготовив ее калибровочную смесь в более легко гидролизуемом веществе. Особенно это важно при определении микропримесей. Так, готовились смеси SiCl_4 в треххлористом боре с содержанием SiCl_4 от 0,01 до 0,08%; при этом ошибка анализа составила около 10 отн.%. Метод абсолютной калибровки использовали при анализе смесей P , PCl_3 , POCl_3 , PSCl_3 ¹⁶⁰ (относительная ошибка определения колеблется в пределах $\pm 6\%$), при анализе алкилхлорсиланов и хлоралкильных производных¹⁶¹, при анализе метилхлорсиланов^{29, 162}.

При анализе реакционноспособных веществ метод внутреннего стандарта используется реже из-за трудности подбора вещества для внутреннего стандарта и введения его в смесь. В качестве примера использования метода внутреннего стандарта приведем лишь работы^{34, 163}, где при анализе метилхлорсиланов в качестве внутреннего стандарта использовали эфир (ошибка анализа составляет 2%), а при анализе продуктов хлорирования *n*-пропилтрихлорсилана в качестве внутреннего стандарта применяли *n*-пропилтрихлорсилан. На наш взгляд, более правомерно использование в качестве внутреннего стандарта вещества аналогичного строения с близкими свойствами.

Для получения точных количественных результатов целесообразно применять для анализа нестойких веществ с известным молекулярным весом детектор по плотности, который не требует калибровки. Количе-

ственный анализ коррозионных галоидных газов был осуществлен при помощи изготовленного из никеля плотномера Мартина¹⁶⁴.

Здесь следует также отметить, что при анализе реакционноспособных веществ можно, используя их способность к взаимодействию с каким-либо веществом или термическую нестойкость, проводить после колонки перед детектором реакцию с целью фиксирования инертного вещества или инертной смеси в детекторе и калибровки прибора по продуктам реакции. В опытах по анализу летучих неорганических гидридов ряда элементов IV—VI групп периодической системы (SiH_4 , GeH_4 , AsH_3 , PH_3 , H_2S и т. д.) после хроматографической колонки поместили печь длиной 10—15 см, диаметром 1,5 см для разложения гидридов до водорода при 1000°C ¹⁶⁵. Это позволило авторам повысить чувствительность определения, а также (при условии полной конверсии) избежать калибровки прибора по гидридам, используя для этой цели водород. Аналогичным образом калибровали прибор после разложения фенилхлорсиланов^{165, 166}. Используя реакцию гидролиза хлорсиланов до HCl и проводя ее перед детектором с последующим превращением в CO_2 по схеме: $\text{HCl} + \text{NaHCO}_3 = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, можно также калибровать прибор не по легкогидролизуемым веществам, а по стабильному углекислому газу. В работе³⁷ предложена методика анализа соединений F_2 , ClF , ClF_3 , ClF_5 по продуктам их реакции с кремнием, в результате которой образуются SiF_4 и Cl_2 ($\text{Si} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4$; $\text{Si} + 4\text{ClF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{Cl}_2$ и т. д.).

Это интересно и с точки зрения количественной интерпретации, так как калибровка по одному компоненту дает, несомненно, меньшую ошибку, чем по четырем разным (конечно, если есть уверенность в полноте протекания всех реакций). В работе¹⁶⁷ карбонил железа фиксировали пламенно-ионизационным детектором после конверсии по схеме $\text{Fe}(\text{CO})_5 \xrightarrow{T} \text{Fe} + 5\text{CO}$ и превращения CO в метан; свинцовоорганические соединения после разделения на колонке пропускали через трубку с никелевым катализатором и детектировали метан, образовавшийся из разделяемых веществ на катализаторе¹⁶⁸. Во всех описанных случаях процедура калибровки упрощается и может быть проведена с высокой точностью, однако схема хроматографического прибора становится гораздо сложнее, требуется расчет (или подбор) оптимальных параметров реактора, а также тщательный контроль за условиями протекания реакции.

VII. ОСОБЕННОСТИ АППАРАТУРЫ, ПРИМЕНЯЕМОЙ ПРИ АНАЛИЗЕ НЕСТАБИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Анализ легкогидролизуемых, агрессивных и токсичных соединений продвигает дополнительные требования к материалам дозирующих устройств, кроме того, необходима защита вводимой пробы от воздействия окружающей среды.

Универсального дозирующего устройства в хроматографии не существует; для различных видов проб имеется несколько возможностей дозирования, из которых следует выбрать оптимальную. Наиболее распространенными материалами, используемыми при конструировании систем ввода пробы и дозирования в хроматографическом анализе расматриваемых соединений являются тефлон, полиэтилен, стекло, никель, нержавеющая сталь, монель.

Простым и достаточно надежным является дозирование с помощью шприца, позволяющее в зависимости от конструкции вводить пробу объемом от нескольких микролитров до десятков миллилитров. Возмож-

ность применения микрошприца для дозирования агрессивных легкогидролизуемых соединений определяется применяемыми для его изготовления материалами и конструктивными решениями, обеспечивающими полную герметичность. Изложенным требованиям в значительной степени отвечают шприцы фирм США и ГДР, которые, в частности, находят применение при дозировании металлоорганических соединений^{169, 170}.

Авторами данного обзора* при анализе весьма реакционноспособных и токсичных соединений использован герметичный шприц объемом до 10 мкл с тефлоновым поршнем, изолированный от внешней среды и обеспечивающий локализацию пробы при случайном разбивании стеклянного цилиндра.

Для отбора проб, не допускающих контакта с воздухом, например, органических соединений некоторых металлов, предложена¹⁶⁹ система, состоящая из стеклянной кюветы емкостью 50 мл с двумя отводами, продуваемой азотом. После ввода иглы в кювету через пробку до набора продукта производилась продувка шприца азотом. Это гарантировало сохранность пробы в шприце до момента ввода ее в испаритель хроматографа. При переносе шприца к хроматографу игла его оставалась погруженной в эластичную пробку, что исключало контакт продукта с воздухом. Проба вводилась при одновременном прокалывании пробки на игле и резиновой мембраны узла ввода хроматографа. Аналогичный прием герметизации иглы шприца использовали при введении в хроматограф жидких алкилированных продуктов бора⁵³, алюминия и галлия¹³², метил-β-цианэтилдихлорсилана³⁵. Отбор проб триэтилбора и трипропилбора проводили в инертной атмосфере или в токе инертного газа¹¹⁷. Одна из разновидностей дозатора для ввода жидких и твердых проб описана в работе¹⁷¹.

При отборе газообразных проб в большинстве случаев используется вакуумная система отбора и ввода пробы. Одна из таких систем использована при анализе трихлорсилана, четыреххлористого германия, гидридов мышьяка, фосфора, германия и кремния^{46, 50, 51}; аналогичная система, с незначительными модификациями, использована при анализе фтора и фторидов хлора^{37, 38}, алкилированных продуктов бора⁵³, карбониллов металлов¹²⁹. При анализе ряда агрессивных неорганических газов, например окислов азота, HCl, фторсодержащих (кроме HF), используются различные системы из стекла, включающие в себя многоходовые краны и дозирующие объемы¹⁷²⁻¹⁷⁴ (в том числе и для работы при вакууме до 10^{-3} мм рт. ст.)¹⁷⁵⁻¹⁷⁷. При этом принимаются меры для исключения уплотнительной смазки путем использования кранов из стекла и тефлона⁵⁰. С помощью таких систем осуществляется дозирование проб величиной от нескольких миллилитров¹⁷⁵ до 10^{-5} моль¹⁷⁷. Ввод в хроматограф проб легкогидролизующихся агрессивных и токсичных веществ, как например органохлорсиланов, гидридов бора, хлоридов бора и кремния, часто осуществляется с помощью разбиваемых стеклянных ампул.

Предложено¹⁷⁸ устройство для ввода весьма малых проб (0,001—10 молей) газов или паров с помощью запаянной стеклянной трубочки, верхняя, разбиваемая часть которой выполнена в виде полусферы и имеет оттяжку для перепаивания. Запаянная трубка составляет нижнюю часть наружной трубки из пирекса (внутренним диаметром 15 мм, с полированной внутренней поверхностью), надвигаемой на цилиндрический корпус тефлонового дозатора, в который через капилляр подается

* См. сноску на стр. 352.

газ-носитель. При соприкосновении капилляра с верхней частью запаиваемой трубки последняя разбивается, и проба выдувается потоком газа-носителя через боковой ввод дозатора непосредственно в хроматограф. При анализе органохлорсиланов, треххлористого бора и других продуктов использован герметичный ампульный дозатор, в который помещается стеклянная запаиваемая ампула с пробой вещества¹⁷⁹. Дозатор непосредственно связан с испарителем хроматографа. Ампула разбивается штоком, управляемым дистанционно с помощью электромагнита; после этого проба вносится в испаритель потоком газа-носителя. Чистка дозатора от осколков стекла производится через специальное отверстие после проведения 25—30 анализов.

Системы дозирования, в которых используется стекло, не пригодны для ввода проб, содержащих фтористый водород и высокотоксичные вещества. Кроме того, в случае отбора проб из систем, находящихся под избыточным давлением, стекло неприменимо вследствие его невысокой механической прочности. Металлический кран-дозатор из коррозионно-стойкого материала с тефлоновым уплотнением позволяет осуществлять ввод проб реакционноспособных и высокотоксичных газов из баллончика, причем предусматривается продувка крана и трубопровода сухим инертным газом при помощи системы вентиляей¹⁰⁷. Аналогичным способом можно осуществить отбор пробы непосредственно из технологической линии, если это позволяют условия. Для циклического ввода жидких гидролизующихся проб, в частности, в промышленный хроматограф, разработан золотниковый дозатор с пневмоприводом, в котором пластина из нержавеющей стали приводится в движение пневматическим устройством по определенному циклу¹⁸⁰. Пластина, перемещаясь между неподвижными пластинами из фторопласта, осуществляет при совпадении соответствующих сквозных каналов ввод пробы в колонку или продувку ее газом-носителем. Аналогичная система была использована также при дозировании хлоридов металлов и фосфорсодержащих соединений^{181, 182}.

В ряде работ^{48, 54, 183—186} приводится описание методов ввода проб с помощью специальных систем газовых трубопроводов и запорных устройств, позволяющих изменять направление потока газа-носителя и вводить пробу непосредственно в хроматограф. Так, для дозирования смесей хлора и фтористого водорода была использована система, состоящая из отрезков полиэтиленовых капиллярных трубок диаметром 0,38 мм и запорных устройств¹⁸⁵. Трубки с помощью никелевых капилляров подсоединялись к Т-образному гнезду, изготовленному из монеля. Для изменения направления газовых потоков трубки перекрывались прижатием их к твердой пластине с помощью пяти бронзовых винтов. Прокладки между винтом и трубкой из металла или тефлона защищали трубки от смятия. Открытие и перекрывание газовых потоков в трубках в различных сочетаниях позволяет последовательно осуществлять прохождение газа-носителя через байпас в хроматограф с одновременным отбором пробы в дозирующий объем, отсчету пробы и ввод ее в колонку. Величина дозы определяется длиной соответствующего отрезка полиэтиленовой трубки (при длине 50 мм доза составляет $6,5 \cdot 10^{-3}$ мм).

Аналогичная по принципу действия система предложена для отбора под вакуумом проб агрессивных галогенсодержащих газов из технологического потока⁴⁸. Управление газовыми потоками ведется бессальниковыми игольчатыми вентилями, изготовленными из бронзы с никелированием внутренних поверхностей. Пайка газовой схемы выполняется серебряным припоем. Работоспособность таких вентиляей сохраняется,

по данным авторов, в течение 12—18 месяцев непрерывной эксплуатации, после чего система целиком заменяется на новую. Одна из разновидностей описанных систем с запорными клапанами, управляемыми сжатым воздухом, применена для ввода проб смесей хлорфторпарафинов с шестифтористым ураном. В качестве материалов использованы никель, монель и тефлон¹⁸⁶. Последние системы имеют определенные преимущества перед многоходовыми кранами и золотниковыми дозаторами с точки зрения надежности работы и обеспечения герметичности, хотя и требуют большого числа операций по управлению ими.

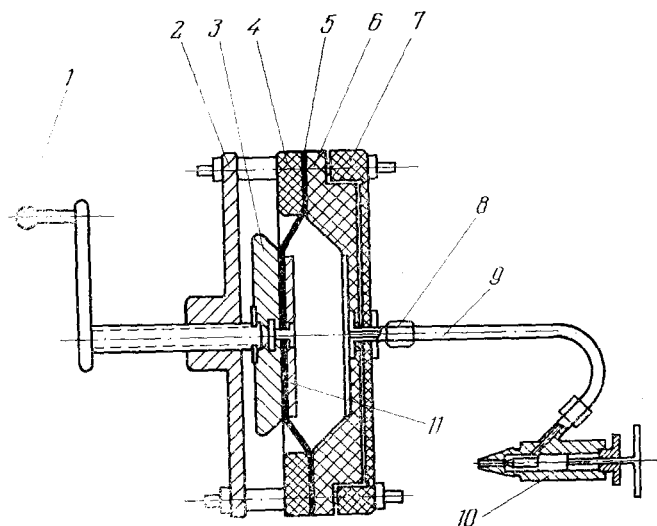


Рис. 2. Газовый пробоотборник

1 — ходовой винт, 2 — кронштейн, 3 — плунжер, 4, 7 — фланцы, 5 — мембрана, 6 — корпус, 8 — штуцер, 9 — капилляр, 10 — вентиль, 11 — жесткий центр

В ряде случаев, в частности при производственном контроле технологического процесса, отобранную пробу необходимо транспортировать на некоторое расстояние для проведения ее хроматографического анализа. При этом приходится пользоваться пробоотборниками, обеспечивающими представительность пробы, ее сохранность и возможность ввода в хроматограф. Один из вариантов пробоотборника для серусодержащих газов (H_2S , SO_2 и др.), объемом 10 мл, изготовленного из тефлона, описан в работе¹⁸⁷. Предложен* переносный пробоотборник для агрессивных, токсичных и легкогидролизуемых газовых сред с объемом рабочей камеры 250 см³ (рис. 2). Устройство позволяет отбирать пробу из газовых систем, находящихся под избыточным давлением или разрежением. Тефлоновый корпус пробоотборника вместе с эластичной мембраной зажат между текстолитовыми фланцами. Мембрана связана с плунжером жестким центром. Перемещение мембраны производится ходовым винтом с ручкой, находящимся в направляющем кронштейне. Штуцер пробоотборника соединен с запорным вентилем полиэтиленовым капилляром. Для отбора проб, содержащих соединения, диффундирующие через тефлон, использована модификация пробоотборника с сильфоном из нержавеющей стали, заменившим мембранный блок.

* См. Информационный листок НИИТЭХИМ, М., 1972, № 2.

Выбору материалов колонок, как правило, предшествует тщательный анализ поведения возможных материалов в различных условиях¹⁸⁸. Например, тефлон полностью инертен и может применяться при разделении любых веществ, в том числе HCl, HF и др., но при температуре не выше 200° С. Стекло и кварц, как и тефлон, не являются каталитически активными, в то время как при использовании металлических колонок могут проявляться каталитические эффекты, особенно при высоких температурах, и в большей степени, чем у стекла и тефлона, явления сорбции на поверхности. Недостатки металлических колонок компенсируются их высокой стойкостью к нагреванию, лучшей теплопроводностью и технологичностью изготовления. Таким образом, выбор материала колонок зависит от природы анализируемого вещества, условий анализа и технологии изготовления колонки. Стекло, несмотря на присущие ему недостатки, во многих случаях является единственным материалом, пригодным для изготовления колонок при анализе химически нестойких соединений. Так, например, исследования, проведенные с медью, нержавеющей сталью, тефлоном и стеклом при хроматографическом анализе смесей двуокиси азота с воздухом, показали невозможность использования других материалов, кроме стекла, вследствие сорбции, происходящей на поверхности колонок¹⁸⁹. Стеклянные колонки оказались незаменимыми также при анализе примесей хлористого водорода, хлора^{172, 190}, галогенированных углеводородов¹⁷³, органических соединений бора, бериллия, алюминия, фосфора, цинка, олова¹⁶⁹, фосфатов, аминов, триазидов¹⁹¹, определении хлорорганических примесей в четыреххлористом германии и углеводородах^{50, 51}. Замена тефлоновых колонок на стеклянные при анализе продуктов разложения тетраэтилпирофосфата позволила повысить чувствительность определения в пять раз¹⁹².

При хроматографическом анализе галогенных и интергалогенных соединений, фторидов, хлоридов металлов, как правило, используются колонки из монеля и никеля^{40, 184, 184, 193, 194}. В большинстве же случаев колонки изготавливают из нержавеющей стали, учитывая ее большую доступность и меньшую стоимость по сравнению с никелем и монелем. В частности, колонки из нержавеющей стали нашли применение при анализе гидридов мышьяка и фосфора, хлор- и броморганических соединений, органических соединений фосфора, олова и ряда других¹⁷⁰.

Вследствие большой инертности окислов циркония предложено использовать их в качестве покрытия внутренних стенок газопроводов и хроматографических колонок при анализе агрессивных веществ. Для этого изготовленные из циркония детали протравливают окисляющими растворами и выдерживают во влажном CO₂ при температуре 450° С. Последний процесс можно проводить непосредственно в хроматографе, пропуская вместо газа-носителя влажный CO₂¹⁹⁵. Отмечается высокая стойкость и полная химическая инертность полученной защитной пленки. Широкое распространение в качестве материала для изготовления хроматографических колонок получил тефлон, в частности для анализа фторида ксенона¹⁸³, галогенов и их бинарных соединений¹⁸⁶, неорганических галогенных соединений¹⁸⁵, сероводорода и ряда серосодержащих соединений¹⁸⁷.

Вопросы детектирования реакционноспособных соединений частично рассмотрены в работе¹⁹⁷. Отмечается, что переход от применения газовой хроматографии в анализе углеводородов к ее применению для анализа неорганических и органических соединений, обладающих высокой реакционной способностью, требует нового подхода к решению проблемы детектирования этих соединений, особенно когда необходи-

мо обеспечение высокой чувствительности. При этом для детектирования таких соединений часто требуются детекторы как универсального, так и селективного характера, которые должны быть изготовлены из коррозионно-стойких материалов. Особое внимание следует обратить на защиту чувствительных элементов.

Одним из первых для анализа реакционных газовых смесей был применен детектор по теплопроводности. С его помощью осуществлен анализ ряда неорганических агрессивных газов, некоторых алкилированных соединений, хлоридов металлов и др. Так, с помощью катарометра определяли концентрацию двуокиси азота в воздухе с порогом детектирования 10^{-4} об. %¹⁸⁹, примеси MeGaCl , Me_2AlCl , H_2 , CH_4 в триметилгаллии¹⁹⁸, анализировали смеси хлора с фторидами хлора, фтора, урана, брома, ксенона (с нижним пределом детектирования 0,1 об. %). галогены и их соединения^{38, 40, 48, 183, 193, 196, 199, 200}, хлорсиланы и органохлорсиланы^{52, 201}, неорганические хлориды и металлоорганические соединения^{160, 182, 202}. Для получения максимальной чувствительности катарометра в качестве газа-носителя используется гелий или водород²⁰², однако некоторые исследователи предпочитают воздух или фреон-12¹⁹⁴.

Чувствительные элементы детектора в основном изготавливаются из спирально свитой вольфрамовой проволоки, обладающей высокой механической прочностью. Однако вольфрам легко окисляется следами кислорода при высоких температурах нити, а также подвержен влиянию коррозионно-активных сред. В целях повышения стойкости плечевых элементов практикуется их золочение или покрытие тефлоном^{40, 181, 182, 200}. Правда, покрытие нитей тефлоном снижает чувствительность детектора примерно в 4 раза, но при этом обеспечивается их высокая стойкость в агрессивных средах. Золочение не оказывает существенного влияния на чувствительность детектора. Платиновые спирали реагируют с фторидами и разрушаются также в присутствии хлоридов алюминия, галлия, циркония¹⁸. При детектировании фторидов хлора и брома, фтористого водорода, фтора использовались плечевые элементы из никелевой проволоки, корпус катарометра изготавливали из нержавеющей стали или стекла^{38, 183, 193, 196, 199}. При определении микропримесей в Me_3Ga в количествах $2 \cdot 10^{-3}$ вес. % корпус детектора был изготовлен из тантала¹⁹⁸. Таким образом, применение катарометра при надлежащем выборе материалов для изготовления его элементов и соблюдение специальных мер защиты, как правило, дает возможность проводить хроматографический анализ разнообразных реакционных соединений в широком диапазоне концентраций.

Однако применение в качестве газа-носителя весьма дорогого и дефицитного гелия, а также постоянный контакт чувствительного элемента с анализируемыми соединениями не дают возможности при использовании катарометра повысить чувствительность анализа. Этих недостатков лишен детектор по плотности, в котором в качестве газа-носителя применяется азот или аргон. Кроме того, при анализе веществ, содержащих компоненты с известными молекулярными весами, градуировочная характеристика хроматографа может быть получена расчетным путем, что чрезвычайно облегчает работу с нестойкими соединениями. Наиболее успешно, по литературным данным, детектор по плотности применяется для анализа органохлорсиланов^{180, 203-205}, при этом достигнута чувствительность $3,1 \cdot 10^3$ мв·мл/мг, что примерно на два порядка выше чувствительности катарометра при газе-носителе азоте и на порядок ниже — при газе-носителе гелии. Этот детектор рекомендуется как наиболее подходящий при анализе кремнийорганических мономеров²⁰⁵.

Разработан¹⁸⁰ и применен промышленный хроматограф с детектором по плотности для анализа примесей на потоке в органохлорсиланах в количестве 0,1% при пороге детектирования 10^{-3} — 10^{-4} об.%. Известно также применение плотномера с газом-носителем аргоном для детектирования HF, H₂O и SiF₄²⁰⁶, ClF₃, AsF₅, Cl₂, Br₂F₅ и др., при определении молекулярного веса ряда соединений^{186, 193, 207}, причем в работе¹⁹³ он применялся вместе с катарометром, а при анализе смесей хлоридов алюминия, галлия, ниобия и циркония успешно заменил катарометр, платиновые спирали которого разрушались в среде анализируемых продуктов¹⁸.

С помощью пламенно-ионизационного детектора (ПИД) анализировали хлор- и фторорганические соединения, алкилхлорсиланы, металлоорганику и другие весьма реакционноспособные соединения^{52, 208–212}, причем в ряде случаев ПИД применялся в паре с селективными детекторами — термоионным и пламенно-фотометрическим^{170, 213, 214} (при анализе металлоорганических соединений, гидридов мышьяка и фосфора). При помощи ПИД определяли, например, хлорорганические примеси в HCl в количестве $(1–1,5) \cdot 10^{-4}$ вес.%;¹⁷² алкилхлорсиланы детектировались с порогом чувствительности 10^{-3} об.%, что в 40–50 раз меньше пороговой чувствительности для этих соединений катарометра с газом-носителем гелием⁵². Однако отмечается, что работа ПИД при анализе алкилхлорсиланов была ненадежной вследствие отложения на электродах продуктов разложения — SiO₂ и ржавчины.

Определенный интерес представляет анализ с помощью ПИД неорганических галогенных соединений¹⁸⁵. Детектор был сконструирован таким образом, чтобы газ-носитель вводился непосредственно в водородное пламя, что существенно усилило ионизацию. Выбор конструкции и подбор положения электродов позволили получить оптимальную в данных условиях стабильность и чувствительность детектора, которая составила для галогенов 40,8–77,2 мл·мв/мкг, что намного ниже чувствительности по бензолу (1310 мл·мв/мкг), но значительно выше, чем у плотномера (около 3 мл·мв/мкг). Авторы предпочли ПИД катарометру и плотномеру вследствие невозможности использования последних в сочетании с капиллярными колонками. Опыт эксплуатации показал высокую стойкость платиновых электродов ПИД против коррозии, в то время как горелка после длительного употребления подвергалась коррозии. Высокая линейная динамическая область детектирования (10^7 – 10^8), малая чувствительность к колебаниям расхода газа-носителя, давления и температуры, возможность детектирования многих классов соединений, деструкция высокотоксичных веществ при сгорании и другие преимущества в значительной степени способствуют широкому применению ПИД при хроматографическом анализе. Однако отложение в ПИД продуктов деструкции при анализе нестабильных соединений, увеличивающее шумы детектора, и нечувствительность к некоторым соединениям (хлорсиланы, окислы азота, аммиак и другие не содержащие углерод или бедные им вещества) усложняют его применение для анализа рассматриваемых в настоящем обзоре соединений.

В отличие от катарометра, плотномера и ПИД, детектор электронного захвата (ДЭЗ) и термоионный детектор относятся к разряду селективных. Например, ДЭЗ оказался наиболее подходящим для анализа металлоорганических соединений в малых количествах ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/сек), неорганических хлоридов¹⁸¹, летучих соединений фтора¹⁸⁴. С помощью ДЭЗ SiCl₄ определяли в количестве $1,5 \cdot 10^{-6}$ %; PCl₃ в POCl₃— 10^{-7} %; PSCl₃ в PCl₃— 10^{-4} %. При анализе примесей в

соединениях, не захватывающих электроны, практикуется применение ДЭЗ в сочетании с катарометром¹⁸¹. Анализ реакционных газов предъявляет требования по защите радиоактивных источников. При этом источник можно обдувать дополнительным потоком инертного газа¹⁸¹, либо использовать специальный закрытый источник¹⁸⁴.

Термоионный детектор (ТИД) в основном известен как наиболее чувствительный к соединениям, содержащим галогены и (особенно) фосфор. С его помощью определяли хлорорганические примеси в четыреххлористом германии с чувствительностью $8 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ мол.%, что на 1—2 порядка превышает чувствительность ПИД⁵⁰ и в трихлорсилане с чувствительностью $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ мол.%⁴³; показана возможность хроматографического определения органохлорсиланов с порогом чувствительности $10^{-5}\%$ ²¹⁵. Исследования чувствительности ТИД, вмонтированного в хроматограф «Хром-35» к органохлорсиланам и алкилированным соединениям олова и свинца, показали, что наибольшая чувствительность получается при использовании в качестве источника ионов соли цезия²¹⁶. При этом показания детектора по отношению к соединениям кремния положительные, а для соединений олова и свинца — отрицательны. Чувствительность ТИД при положительных показаниях уменьшается в ряду P, Si, Br, Cl, а при отрицательных — возрастает в ряду Pb, S, Sn. ТИД был применен и для анализа соединений бора²¹⁷. Установлено, что для получения стабильной работы детектора необходимо повысить температуру пламени, в связи с чем была использована тугоплавкая соль $PbCl_2$, поскольку в условиях анализа борсодержащих соединений чувствительность детектора намного сильнее зависит от скорости потока водорода, чем, например, для соединений фосфора.

В ряде случаев ТИД использовался в сочетании с другими типами детекторов. В комбинации его с ПИД достигнута чувствительность $8 \cdot 10^{-7}$ — $2 \cdot 10^{-10}$ г/сек при анализе гидридов фосфора и мышьяка, хлор- и борорганических соединений, органических соединений олова и фосфора¹⁷⁰. При этом оба детектора были смонтированы в одном корпусе, изготовленном из стекла. При анализе фосфатов и азотсодержащих соединений фосфора рекомендуется совместное использование ТИД и детектора по электропроводности¹⁹¹.

Однако наряду с высокой селективностью следует отметить сравнительно небольшой линейный диапазон ТИД (до 10^3), что ограничивает возможности его использования для определения концентраций в широком диапазоне. Наиболее существенным недостатком натриевого ТИД является его низкая стабильность, обусловливаемая в значительной степени качеством щелочной соли, которая испаряется в пламени горелки; поэтому ТИД поверхностной ионизации, несмотря на их несколько меньшую чувствительность, более предпочтительны.

Эмиссионный пламенно-фотометрический детектор (ПФД) также относится к разряду селективных, причем его селективность может меняться в довольно широких пределах путем изменения длины волны и ширины полосы пропускания. В работе¹⁹⁷ рассмотрены вопросы применения ПФД для детектирования разнообразных агрессивных органических и неорганических соединений. Представляется целесообразным отметить использование ПФД для анализов гидридов бора с пределом обнаружения $0,7$ нг^{13, 156}, а также возможность определения серусодержащих соединений в количествах $10^{-7}\%$ ¹⁸⁷. Как и другие селективные детекторы, ПФД целесообразно применять в сочетании, например, с ПИД при анализе органических соединений фосфора, олова, свинца, а также некоторых азотсодержащих соединений^{213, 214, 218}.

Рассмотренные примеры свидетельствуют о широких возможностях применения различных детекторов для хроматографического анализа большого круга органических и неорганических соединений, обладающих высокой реакционной способностью. Разнообразие требований к методикам и чувствительности анализа, к эксплуатационным и конструктивным особенностям приборов, разнообразие классов анализируемых соединений, а также условий проведения анализа не позволяют дать в настоящем обзоре однозначных рекомендаций по целесообразности применения того или иного детектора при анализе какого-либо конкретного соединения. Необходимый выбор и сочетание наиболее оптимальных систем разделения и детектирования в каждом, отдельном случае позволит исследователю сделать правильный выбор способа решения стоящих перед ним задач; это возможно лишь при тщательном предварительном изучении аппаратуры, а также химизма протекающих при разделении реакций и возможных побочных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Анваер, Ю. С. Другов, Ж. аналит. химии, 26, 1180 (1971).
2. В. А. Черноплекова, В. М. Сахаров, К. И. Сакодинский, Успехи химии, 42, 2274 (1973).
3. R. Dijkstra, E. A. M. F. Dahich, Z. analyt. Chem., 181, 399 (1961).
4. В. А. Черноплекова, Сб. Газовая хроматография, вып. 13, НИИТЭХИМ, М., 1970, стр. 20.
5. В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, К. И. Сакодинский, Твердые носители в газовой хроматографии, «Химия», М., 1975.
6. L. I. Kaufman, I. E. Todd, W. S. Koski, Analyt. Chem., 29, 1032 (1957).
7. K. Barer, A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips, J. Inorg. and Nucl. Chem., 15, 316 (1960).
8. L. H. Hall, W. S. Koski, Am. Chem. Soc., 84, 4205 (1962).
9. L. I. Kuhns, R. S. Braman, I. E. Graham, Analyt. Chem., 34, 1700 (1962).
10. N. I. Blay, R. I. Pace, R. Z. Williams, J. Chem. Soc., 1962, 3417.
11. G. Schomburg, Angew. Chem. Internat. Ed., 1, 556 (1962).
12. E. I. Sowinski, J. H. Suffet, Analyt. Chem., 44, 2237 (1972).
13. E. I. Sowinski, J. H. Suffet, J. Chromatogr. Sci., 9, 632 (1971).
14. V. Abe, Japan Analyst, 9, 795 (1960).
15. I. di Aldo, J. Chromatogr., 76, 207 (1973).
16. В. А. Крылов, И. А. Зеляев, Труды по хим. и химич. технологии, вып. 4 (35), Горький, 1973, стр. 115.
17. Г. Парисакис, Д. Врантис-Пискос, И. Контаяннакос, Х. Маркантонакос, Научн. тр. Национального Афин. политехн. ин-та, 1969—1970, Афины, 1972, стр. 313.
18. E. Stumpp, Z. analyt. Chem., 242, 225 (1968).
19. I. Wilke, A. Losse, J. Chromatogr., 18, 482 (1965).
20. V. Vrandi-Pison, G. Paricsakis, Там же, 22, 449 (1966).
21. A. Roy Keller, Там же, 5, 225 (1961).
22. R. S. Juvet, F. M. Wach, Analyt. Chem., 32, 290 (1960).
23. K. Friedrich, Chemistry and Industry, 2, 47 (1957).
24. In Chung-Chien, Acta Chim. Sinica, 25, 420 (1959).
25. K. Kawadzumi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 1961, p. 64.
26. I. Joklik, Coll. Czech. Chem. Commun., 26, 2079 (1961).
27. B. Lengjel, Acta Chim. Acad. Scient. Hung., 37, 37 (1963).
28. Н. М. Туркельтауб, В. Т. Шемятенкова, А. А. Айништейн, С. В. Сявцилло, Сб. Труды комиссии по анал. химии АН СССР, вып. 13, М., «Наука», 1963, стр. 284.
29. А. Д. Снегова, Л. К. Марков, В. А. Пономаренко, Ж. аналит. химии, 19, 610 (1964).
30. Н. М. Туркельтауб, А. А. Айништейн, С. В. Сявцилло, Сб. Газовая хроматография, вып. 2, НИИТЭХИМ; М., 1964, стр. 118.
31. H. Rotzsche, Z. anorg. allg. Chemie, 328, 79 (1964).
32. Г. В. Авдонин, З. И. Алексеева, В. Н. Детинова, В. Д. Меркулов, Л. А. Нечаева, Н. А. Паламарчук, С. В. Сявцилло, В. Е. Тренина, С. Г. Ягодина, Пласт. массы, 1967, № 3, 56.
33. K. R. Burson, T. C. Kenner, Analyt. Chem., 41, 870 (1969).
34. Н. Д. Румянцева, В. А. Дроздов, Труды Моск. химико-технол. ин-та, им. Д. И. Менделеева, вып. 71, 1972, стр. 280.
35. Н. Т. Иванова, Г. Г. Лоскутникова, С. В. Сявцилло, Сб. Успехи газовой хроматографии, вып. 3, Казань, 1973, стр. 179.

36. Е. Н. Король, Е. П. Лебедев, Научно-техн. сб. Промышленность синтетического каучука, № 11, 1973, стр. 19.
37. В. Ф. Суховерхов, Л. Г. Подзолко, В. Ф. Гаранин, Ж. аналит. химии, 30, 330 (1975).
38. G. Iveson, Product Group U. K. Atomic Energy Author (Rept.), № 82, 1961, p. 24.
39. A. Engelbrecht, E. Nachbaur, J. Chromatogr., 15, 228 (1964).
40. L. G. Spears, N. Hackerman, J. Gas Chromatogr., 6, 392 (1968).
41. J. W. Robson, W. B. Askew, J. Chromatogr., 7, 409 (1962).
42. H. Runge, Fresenius Zeitschr. für analyt. Chemie, 189, 111 (1962).
43. A. G. Hamlin, G. Iverson, Analyt. Chem., 35, 2037 (1963).
44. O. Pitak, Chromatographia, 1970, 29.
45. O. Pitak, Там же, 1969, 462.
46. Г. Г. Девярых, А. Д. Зорин, А. М. Амелеченко, С. Б. Лихманов, А. Е. Ежелева, ДАН СССР, 156, 1105 (1964).
47. А. Д. Зорин, И. Л. Агафонов, Н. В. Ларин, В. М. Кедяркин, И. А. Фролов, Н. М. Карабанов, В. В. Балабанов, Т. С. Кузнецова, Сб. Методы получения и анализа веществ особой чистоты, «Наука», М., 1970, стр. 146.
48. Г. Ивенсон, А. Хамлин, «Газовая хроматография, Тр. III Междунар. симп. по газ. хроматогр. в Эдинбурге, «Мир», М., 1964, стр. 427.
49. Н. М. Туркельтауб, Б. М. Лускина, Н. А. Паламарчук, Ж. аналит. химии, 22, 1089 (1967).
50. Н. Х. Аглиулов, И. А. Фещенко, Г. Г. Девярых, Там же, 23, 575 (1968).
51. Н. Х. Аглиулов, В. В. Лучинкин, Г. Г. Девярых, Там же, 23, 951 (1968).
52. Н. А. Паламарчук, С. В. Сявцилло, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Тр. II Всесоюз. конф., «Наука», М., 1964, стр. 303.
53. G. Schomburg, Z. analyt. Chem., 170, 285 (1959).
54. H. W. Myers, R. F. Putnam, Analyt. Chem., 34, 664 (1962).
55. С. А. Айнштейн, С. В. Сявцилло, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Тр. II Всесоюз. конф., «Наука», М., 1964, стр. 270.
56. А. Д. Зорин, В. А. Умилиш, В. К. Ванчагова, Заводск. лаб., 40, 787 (1974).
57. А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов, Ю. С. Никитин, Кинетика и катализ, 11, 500 (1970).
58. S. Häntzsch, J. Gas Chromatogr., 6, 228 (1968).
59. V. Kysky, Analyt. Chem., 35, 1748 (1965).
60. Н. Т. Иванова, Л. А. Домочкина, А. А. Айнштейн, С. В. Сявцилло, Сб. Газовая хроматография, вып. 13, НИИТЭХИМ, М., 1970, стр. 55.
61. Н. А. Паламарчук, С. В. Сявцилло, Н. М. Туркельтауб, В. Т. Шемятенкова, Труды комиссии по аналит. химии АН СССР, вып. 13, «Наука», М., 1963, стр. 277.
62. Н. А. Паламарчук, Канд. дис., Рига, Отделение химических и биологических наук АН ЛатвССР, 1965.
63. N. Knight, Analyt. Chem., 1958, 2030.
64. J. P. A. Bleumer, G. W. A. Rynders, Separat. Sci., 1966, № 1, 41.
65. В. Я. Дудоров, Н. Х. Аглиулов, Ж. аналит. химии, 25, 162 (1970).
66. М. Ф. Прокопьева, В. К. Букина, Узб. хим. ж., 1967, 4, 51.
67. М. Ф. Прокопьева, В. К. Букина, А. А. Шеметихина, Ж. аналит. химии, 9, 1098 (1966).
68. В. Н. Ткачева, А. А. Шеметихина, В. К. Букина, Сб. Новые сорбенты для хроматографии, вып. 16, НИИТЭХИМ, М., 1971, стр. 85.
69. Ю. С. Другов, Методы анал. и контр. произв. в хим. пром., 1970, № 4, 5.
70. V. V. Braznikov, L. I. Moseva, K. I. Sakodinskii, Chromatographia, 7, 306 (1970).
71. В. В. Бражников, К. И. Сакодинский, Ж. прикл. химии, 10, 2247 (1970).
72. R. A. Nasty, Mikrochim. Acta, 1971, 348.
73. А. А. Аратскова, А. А. Балаухин, Д. А. Калмановская, Заводск. лаб., 37, 911 (1971).
74. S. Bursa, I. Kosmider, Chem. Analyt., 17, 63 (1972).
75. R. Aubeau, G. Blandenet, F. Leccia, Chromatographia, 5, 240 (1972).
76. Г. Н. Бортников, И. А. Долова, Н. С. Вязанкин, Н. В. Ковалева, В. И. Рудась, Я. И. Яшин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 557.
77. G. N. Bortnikov, A. V. Kiselev, N. S. Vyasankin, Ia. I. Iashin, Chromatographia, 4, 14 (1971).
78. Г. Н. Бортников, Канд. дис., М., МГУ, 1974.
79. A. di Corcia, P. Ciccioli, F. Bruner, J. Chromatogr., 62, 128 (1971).
80. R. P. Hirschmann, T. L. Mariani, Там же, 34, 78 (1968).
81. R. P. Hirschmann, H. L. Simon, L. R. Anderson, W. B. Fox, Там же, 50, 118 (1970).
82. T. Farzo, F. Till, I. Till, Magyar. Kemiai Folyoirat, 68, 327 (1962).
83. M. Wurst, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 2038 (1965).
84. А. Н. Понов, В. М. Горбачев, Э. И. Горговин, Изв. СО АН СССР, Химия, 1966, № 11, 17.
85. B. Gingjel, G. Garzo, T. Szekely, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 37, 37 (1963).

86. И. А. Зеляев, Г. Г. Девярых, Н. Х. Аглиулов, Ж. аналит. химии, 24, 1081 (1969).
87. Н. Х. Аглиулов, И. Л. Агафонов, В. В. Лучинкин, М. В. Зуева, И. А. Фещенко; В. Г. Рачков, И. А. Зеляев, Сб. Методы получения и анализа веществ особой чистоты, «Наука», М., 1970, стр. 152.
88. G. Parissakis, D. Vrant-Piskou, I. Kontoyannakos, Z. anal. Chem., 254, 188 (1971).
89. W. S. Leonhardt, R. C. Morrison, C. W. Kamienski, Analyt. Chem., 38, 466 (1966).
90. R. A. Finnegan, Tetrahedron Letters, 27, 1303 (1962).
91. R. A. Finnegan, Там же, 28, 429 (1963).
92. R. A. Finnegan, Там же, 28, 851 (1963).
93. H. L. Hsieh, J. Polymer Sci., 3, 163 (1965).
94. D. F. Hoeg, I. F. Forrette, D. I. Lusk, Tetrahedron Letters, 29, 2059 (1964).
95. E. Gil-Av, I. Shabtai, C. r., 260, 562 (1965).
96. В. А. Черноплекова, Н. И. Шевердина, Буй Тхи Хонг, Сб. Новые сорбенты для хроматографии, вып. 16, НИИТЭХИМ, М., 1971, стр. 105.
97. M. A. Molinari, I. Lombardo, O. A. Lires, G. I. Videla, Anal. Asoc. quim. Argent, 48, 223 (1960).
98. T. R. Crompton, Analyt. Chem., 39, 1464 (1967).
99. B. I. Philipp, W. L. Mudry, S. C. Watson, Там же, 45, 2298 (1973).
100. T. R. Crompton, V. M. Reid, Analyst, 88, 713 (1963).
101. В. И. Аносова. Промышленность синтетического каучука, Изд-во ЦНИИТЭНефтехим., М., вып. 1, 1966, стр. 34.
102. R. Dijkstra, E. Danmen, Fresenius Zeitschr. für analyt. Chemie, 181, 399 (1961).
103. Н. А. Паламарчук, С. В. Сявцилло, Е. Г. Тушева, Ю. В. Авдонин, Г. Б. Сахаровская, Сб. Новые сорбенты для хроматографии, вып. 16, НИИТЭХИМ, М., 1971, стр. 107.
104. F. R. Putnam, W. H. Myers, Analyt. Chem., 32, 486 (1962).
105. S. Lysyj, R. C. Greehough, Там же, 35, 1657 (1963).
106. J. Frane, F. Mikes, Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 363 (1966).
107. Н. Т. Иванова, Л. Д. Пригожина, С. В. Сявцилло, Г. В. Авдонин, Л. А. Франгулян, Деп. 352/74, Черкасское отд. НИИТЭХИМ, 1975, РЖХим, 1975, 6Г492.
108. Г. М. Гальперн, Г. А. Гудкова, Н. В. Новорусская, Л. Г. Киреев, Л. Н. Кларк, Заводск. лаб., 34, № 3, 282 (1968).
109. А. А. Жуховицкий, Н. Т. Иванова, О. А. Сухоруков, Там же, 31, 9, 1070 (1965).
110. Н. Т. Иванова, С. В. Сявцилло, Л. Д. Пригожина, Л. А. Домочкина, Г. Г. Тушева, Сб. Научн. труды по газовой хроматографии, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, вып. 20, М., 1973, стр. 83.
111. Н. П. Кузнецова, В. А. Федоров, А. А. Юшкин, Ж. аналит. химии, 27, 821 (1972).
112. В. В. Лебедев, А. Д. Молодык, Л. Н. Морозова, Н. М. Коренчук, Заводск. лаб., 38, № 5, 525 (1972).
113. C. R. McLlwrick, C. S. G. Philips, J. Phys. E. Sci. Instrum., 6, 1208 (1973).
114. G. Shomburg, R. Köster, D. Henneberg, Angew. Chem., 72, 141 (1960).
115. C. R. Seely, I. Oliver, Analyt. Chem., 31, 1933 (1959).
116. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, М., 1953, стр. 859.
117. Н. Т. Иванова, Н. А. Вислых, С. В. Сявцилло, В. Н. Сирятская, Деп. 122/73, Черкасское отделение НИИТЭХИМ, 1974; РЖ Метрология и измерительная техника, 1974, № 5, 532959.
118. А. Д. Зорин, С. Г. Чеснокова, Тр. по хим. и хим. технол., вып. 2, Горький, 1968, стр. 71.
119. В. И. Морозов, В. В. Ефремов, Я. Д. Зельвенский, Тр. Московского хим.-техн. ин-та, вып. 79, 1974, стр. 175.
120. М. Н. Борисова, О. Г. Воробьев, Н. П. Кушнир, Тр. Ленингр. н.-и. и проектного ин-та основн. хим. пром., вып. 11, 1973, стр. 123.
121. L. Chelmi, Chim. anal., 1972, № 3, 212.
122. K. Borer, C. S. G. Philips, Proc. Chem. Soc., 1959, 189.
123. N. I. Blay, I. Williams, J. Chem. Soc., 1960, 424.
124. M. Kraus, S. Amid, Israel Atomic Energy Commiss. (Repts), 1968, p. 102.
125. А. Д. Зорин, Т. С. Кузнецова, Ж. аналит. химии, 27, 1434 (1972).
126. А. Д. Молодык, Г. В. Бондарь, Л. Н. Морозова, Заводск. лаб., 38, № 2, 129 (1972).
127. А. Д. Зорин, И. А. Фролов, Н. Т. Карабанов, В. М. Кедяркин, В. В. Балабанов, Т. С. Кузнецова, А. Н. Гурьянов, Ж. аналит. химии, 25, 389 (1970).
128. H. W. Meyers, R. F. Putnam, Inorg. Chem., 2, 655, 1963.
129. Н. Т. Иванова, Н. Е. Полушкина, С. В. Сявцилло, Сб. Газовая хроматография, вып. 12, НИИТЭХИМ, М., 1970, стр. 92.
130. I. Ogata, I. Ikeda, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 1972, 200.
131. G. R. Seely, I. P. Oliver, D. M. Ritter, Analyt. Chem., 31, 1993 (1959).
132. Г. Н. Бортников, Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, В. С. Андреевичев, Заводск. лаб., 35, № 12, 1445 (1969).

133. R. S. Barrat, R. Belcher, W. I. Shephen, P. C. Uden, *Analyt. Chim. Acta*, 57, 447 (1971).
134. В. А. Умилиш, И. Н. Тютяев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 6, 1262.
135. В. В. Помазанов, Л. В. Нестеров, Авт. свид. СССР, № 459725, Бюлл. изобр., 1975, № 5, стр. 120.
136. М. Л. Влодавец, К. А. Гольберт, Е. Я. Червинская, Н. В. Перовская, Л. П. Терновская, *Нефтехимия*, 5, 613 (1965).
137. А. Ф. Шушунова, О. Д. Гернет, М. К. Щенникова, Т. Н. Шувалова, Тр. по хим. и хим. технологии, вып. 1, Горький, 1972, стр. 96.
138. П. П. Рубан, А. Н. Король, Заводск. лаб., 37, № 7, 772 (1971).
139. И. Маргитфальви, В. Н. Сапунов, Н. Н. Лебедев, Изв. ВУЗов, химия и хим. технология, 15, 1751 (1972).
140. S. Nishi, J. Horimoto, *Japan Analyst*, 17, 75 (1968).
141. G. L. Vaughan, M. H. Carter, N. L. Wolf, R. G. Zepp, *J. Chromatogr.*, 76, 471 (1973).
142. А. П. Крешков, Э. А. Кириченко, А. Б. Марков, Изв. ВУЗов, химия и хим. технология, 16, 908 (1973).
143. А. П. Крешков, Э. А. Кириченко, Б. А. Марков, *Ж. аналит. химии*, 30, 345 (1975).
144. А. А. Айништейн, Т. И. Шулятьева, Там же, 27, 816 (1972).
145. А. А. Айништейн, Канд. дис., М., ВНИГНИ, 1966.
146. J. Stuchlik, *J. Chromatogr.*, 81, 142 (1973).
147. C. S. G. Phillips, P. L. Timms, *Analyt. Chem.*, 35, 117 (1974).
148. L. Tohyama, K. Oiozai, *Z. analyt. Chem.*, 271, 117 (1974).
149. В. В. Бражников, К. И. Сакодынский, *Ж. прикл. химии*, 43, 2247 (1970).
150. В. В. Бражников, А. А. Махина, К. И. Сакодынский, Сб. Газовая хроматография, вып. 7, НИИТЭХИМ, М., 1967, стр. 106.
151. Д. А. Вяхирев, О. П. Черешня, Труды по хим. и хим. технол., вып. 1, Горький, 1971, стр. 121.
152. В. А. Черноплекова, К. И. Сакодынский, В. М. Сахаров, *Ж. физ. химии*, 46, 1502 (1972).
153. А. А. Айништейн, Т. И. Шулятьева, Г. Г. Баранова, С. В. Сявцилло, Сб. Научн. труды по газовой хроматографии, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, вып. 19, М., 1973, стр. 64.
154. J. Cermak, I. France, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 30, 3278 (1965).
155. G. A. O. Schomburg, *Z. analyt. Chem.*, 170, 285 (1959).
156. E. I. Sowinski, I. H. Suffet, *Analyt. Chem.*, 46, 1218 (1974).
157. В. В. Бражников, К. И. Сакодынский, Сб. Газовая хроматография, вып. 10, НИИТЭХИМ; М., 1969, стр. 5.
158. F. Bruner, C. Canulli, M. Possanzini, *Analyt. Chem.*, 45, 1790 (1973).
159. А. А. Айништейн, Н. А. Паламарчук, С. В. Сявцилло, Сб. Методы анализа и контроля производства в химической промышленности, вып. 11, НИИТЭХИМ, М., 1969, стр. 25.
160. М. М. Каревская, А. Н. Береснев, В. А. Петрунин, *Ж. прикладн. химии*, 45, 2074 (1972).
161. Н. Д. Румянцева, В. А. Дроздов, Сб. Научно-техн. конф. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева. Тезисы докладов, М., 1969, стр. 35.
162. Н. М. Туркельтауб, Н. А. Паламарчук, В. Т. Шемятенкова, С. В. Сявцилло, *Пласт. массы*, 1961, 51.
163. T. Oiwa, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 84, № 5, 409 (1963).
164. J. F. Ellish, *Analyt. Chim. Acta*, 22, 27 (1960).
165. Я. Франц, М. Вурст, Тр. I Всесоюзн. конф. по газовой хроматографии, Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 289.
166. J. France, M. Wurst, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 25, 701 (1960).
167. К. Э. Деринг, Д. Шнеллер, А. В. Виденхейт, Сб. Газовая хроматография, Дзержинск, 1966, стр. 306.
168. N. L. Soulages, *J. Gas Chromatogr.*, 6, 356 (1968).
169. P. Longi, R. Mazzocchi, *Lachimia e l'Industria*, 48, 718 (1966).
170. I. Janak, V. Svojanovsky, M. Dressler, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, 33, 740 (1968).
171. N. Wong, D. Schwartz, *J. Chromatogr. Sci.*, 7, 569 (1969).
172. Л. И. Вирин, Г. В. Модлир, Р. В. Джагацпаян, Заводск. лаб., т. 32, № 2, 1966, 152.
173. H. Beckman, A. Bevenue, *J. Chromatography*, 12, 109 (1963).
174. D. Malcolm-Lawes, D. Urch, Там же, 44, 609 (1969).
175. A. Davis, A. Lawson, *J. Phys. (Sci. Instrum)*, 3, 471 (1970).
176. М. Форысь, Я. Гавловски, *Chem. Anal. (Polska)*, 15, 1053, 1970.
177. M. Richardson, *J. Cryst. Growth*, 21, 12 (1974).
178. R. Back, N. Friswell, J. Boden, J. Parsons, *J. Chromatogr. Sci.*, 7, 708 (1969).

179. П. И. Командрина, Н. И. Пережогин, П. К. Желтиков, Авт. свид. СССР, № 166536; Бюлл. изобр. 1964, № 22, 71.
180. Г. В. Авдонин, Э. И. Алексеева, Н. А. Паламарчук, С. В. Сявцилло, Л. А. Франгулян, В. Д. Меркулов, Химич. пром., № 5, 1972, 356.
181. В. В. Бражников, К. И. Сакодынский, Тр. по химии и химической технологии, вып. 3, Горький, 1969, стр. 110.
182. В. В. Бражников, К. И. Сакодынский, Сб. Газовая хроматография, вып. 5, НИИТЭХИМ, М., 1967, стр. 119.
183. D. N. Aleinikov, D. N. Sokolov, B. L. Korsoonsky, F. I. Dubovitsky, J. Chromatogr., 89, 365 (1974).
184. O. Pitak, Chromatographia, 7, 304 (1969).
185. Т. Филлипс, Д. Оуэнс, Газовая хроматография, Тр. III Междунар. симп. по газовой хроматогр. в Эдинбурге, «Мир», М., 1964, стр. 399.
186. I. Millon, W. Pappas, C. Weber, J. Chromatogr. Sci., 7, 181 (1969).
187. R. Stevens, J. Mulik, A. O. Keffe, K. Krost, Analyt. Chem., 43, 827 (1971).
188. Г. Роцше, Сб. Руководство по газовой хроматографии, «Мир», М., 1969, стр. 102.
189. D. Kuroda, Sci. and Ind., 43, 361 (1969).
190. M. Fillipescu, M. Aurdain, Rev. Chim., 11, 478 (1960).
191. R. Greenhalgh, W. Cochrane, J. Chromatogr., 70, 37 (1972).
192. I. Crossly, J. Chromatogr. Sci., 8, 426 (1970).
193. Дж. Эллис, Г. Ивесон, Сб. Газовая хроматография, ИЛ, М., 1961, стр. 278.
194. R. Z. Harris, Ref. Analyt. Abstr., 13, 1074 (1966).
195. H. Zimmermann, Пат. ФРГ 1257455, С. А., 68, 92712Р, (1970).
196. K. Asai, D. Isai, J. Midzutani, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 74, 368 (1971).
197. В. В. Бражников, Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии, «Наука», М., 1974.
198. К. К. Фукин, В. Г. Резников, Г. С. Кузнецова, И. А. Фролов, Заводск. лаб., 39, № 8, 933 (1973).
199. K. Asai, D. Isai, Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 74, 1107 (1971).
200. I. Lysyi, P. Newton, Analyt. Chem., 35, 90 (1963).
201. H. Rotsche, Z. anorg. allgem. Chem., 324, 197 (1963).
202. G. Riley, J. Amick, RCA Rev., 31, 396 (1970).
203. M. Wurst, Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. und Biol., 1966, № 2, 373.
204. M. Wurst, Coll. Czech. Chem. Commun., 34, 3297 (1969).
205. M. Wurst, Gas-Chromatographie. Vorträge des V Symposiums über Gas-Chromatographie, Akademie-Verlag Amb. H. Berlin, 1965, s. 587.
206. I. G. Linden, I. Steggerda, Analyt. Chim. Acta, 41, 355 (1968).
207. I. Serpinet, O. Rochefort, Bull. Soc. chim. France, 1968, 4297.
208. O. Grubner, A. Goldin, Analyt. Chem., 45, 944 (1973).
209. Н. М. Туркельтауб, Н. А. Паламарчук, Тр. Всесоюзн. научн.-иссл. геол.-развед. нефт. ин-та, вып. 64, «Недра», М., 1970, стр. 143.
210. B. Lengyel, G. Garzo, D. Fritz, J. Chromatogr., 24, 8 (1966).
211. D. Fritz, G. Garzo, T. Szekeley, F. Tüll, Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem. Geol. und Biol., 1966, № 2, 363.
212. L. Letal, Talanta, 10, 583 (1963).
213. W. A. Aue, H. H. Hill, J. Chromatogr., 70, 158 (1972).
214. W. A. Aue, H. H. Hill, Там же, 74, 311 (1972).
215. Н. Т. Иванова, С. В. Сявцилло, Л. Д. Пригожина, Сб. Научн. труды по газовой хроматографии, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, вып. 20, М., 1973, стр. 80.
216. M. Dressler, V. Martini, I. Ianak, J. Chromatogr., 59, 429 (1971).
217. R. Greenhalgh, P. Wood, Там же, 82, 410 (1973).
218. A. T. Blades, J. Chromatogr. Sci., 10, 693 (1972).