

УДК 543.544.25

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЭЛЮЕНТАМИ

А. В. Гарусов, М. С. Вигдергауз

Рассмотрены особенности применения в качестве подвижных фаз в элюционной газовой хроматографии газов и паров органических соединений, а также их добавок к обычным газам-носителям. Описаны способы подготовки элюентов и детектирования, а также обсуждена роль элюента как фактора, позволяющего регулировать величину удерживания сорбата и форму хроматографической зоны. Показаны значительные достоинства газов и паров органических соединений как элюентов в препаративной хроматографии.

Библиография — 100 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	928
II. Подготовка элюента	932
III. Детектирование	933
IV. Сорбенты	935
V. Форма пиков и удерживание	937
VI. Определение физико-химических свойств	939
VII. Препаративная хроматография	941

I. ВВЕДЕНИЕ

В элюционном варианте газовой хроматографии подвижная фаза (газ-носитель) выполняет, как правило, лишь роль транспортирующего агента; концентрация в ней анализируемого сорбата определяется давлением его насыщенного пара при рабочей температуре и природой сорбента. Однако уже в 1956—59 гг. появились первые работы по газовой хроматографии с органическими элюентами и с органическими добавками к обычным газам-носителям¹⁻¹⁰. В этих работах было показано, что переход к органическим и смешанным элюентам позволяет существенным образом изменять картину хроматографического разделения веществ; таким образом, природа подвижной фазы становится фактором, в значительной степени определяющим как удерживание хроматографической зоны, так и форму регистрируемого пика.

Наряду с ролью транспортирующего агента органические элюенты и добавки могут выполнять следующие «активные» функции: 1) блокирование активных центров твердых носителей (полярные элюенты) с получением симметричных зон полярных сорбатов; 2) адсорбцию на поверхности адсорбента и образование жидкого слоя, изменяющего коэффициент распределения сорбата в системе подвижная фаза — сорбирующая среда и, следовательно, величину удерживания (обычно в сторону уменьшения); 3) растворение в неподвижной жидкости и образование бинарной неподвижной фазы, состав которой определяет удерживание сорбатов; 4) сдвиг фазового равновесия сорбата в системе подвижная фаза — сорбирующая среда вследствие неидеальности подвижной фазы (наиболее сильно это проявляется при повышении дав-

ления)*; 5) образование с нелетучими веществами (в частности, с металлами) летучих производных, которые могут транспортироваться вдоль колонки; 6) повышение в некоторых случаях чувствительности детекторов к анализируемым веществам.

Перечисленные особенности органических элюентов позволяют расширить возможности газовой хроматографии как метода анализа полярных и высококипящих соединений.

Следует отметить и другие достоинства органических элюентов: 1) легкость конденсации (что обуславливает возможность их использования в препаративной хроматографии без необходимости применения низкотемпературного охлаждения ловушек); 2) доступность углеводородных газов на нефтехимических предприятиях (что делает выгодным использование этих газов в качестве элюентов при производственном контроле).

В качестве элюента или его составной части могут служить пары летучей при избранных рабочих условиях неподвижной жидкости, причем анализ может осуществляться как в режиме циркуляционной хроматографии^{7,8}, так и при непрерывном насыщении (перед колонкой) газа-носителя, парами⁹. Таким образом, диапазон используемых неподвижных фаз расширяется в сторону более летучих.

В табл. 1 приведены данные по условиям проведения хроматографического процесса с органическими или смешанными элюентами. Впервые метан и его смесь с водородом в качестве газов-носителей применил в 1956 г. Тарамассо^{1,2}. В ряде случаев это оказалось удобным и экономически выгодным при проведении производственного контроля (разумеется, если принимаются соответствующие меры безопасности), что подтверждено в дальнейшем в работе¹². Кроме того, применение в качестве газа-носителя метана вместо азота увеличивает чувствительность катарометра вследствие более высокой теплопроводности метана.

В 1959 г. Дюмазерт⁵ предложил проводить хроматографический процесс в парах этанола, которые в существенной степени влияли на характер сорбции анализируемых веществ в колонке и, следовательно, на удерживание и форму концентрационных зон. Таким образом, элюент перестал быть только транспортирующим агентом; природа элюента стала фактором, влияющим на фазовое равновесие. Годом раньше Найт⁶ показал, что введение в обычные газы-носители небольших количеств полярных органических добавок обеспечивает получение симметричных пиков полярных сорбатов и, таким образом, позволяет ослабить требования к адсорбционной инертности твердых носителей, поскольку полярные добавки блокируют их активные центры. Дальнейшие работы в этом направлении проведены Акманом с сотр.¹⁴⁻¹⁶. Органические добавки с целью повышения чувствительности ионизационных детекторов к неорганическим газам использованы в 1960 г.³⁹, а с целью образования летучих аддуктов с металлами — в 1971 г.⁴⁰.

Данный обзор посвящен рассмотрению возможностей использования органических элюентов и органических добавок к газам-носителям в аналитической и препаративной хроматографии, а также при физико-химических измерениях. Основное внимание будет уделено экспериментам при обычных давлениях. Что касается флюидной хроматографии⁴¹⁻⁵⁶, являющейся весьма мощным средством увеличения подвижности низколетучих сорбатов, то ниже будут рассматриваться лишь некоторые аспекты, поскольку этому методу посвящены обзоры^{40-42, 45, 47}.

* Указанные явления наблюдаются и при использовании парового элюента. Обзор соответствующих работ дается в¹¹.

Условия разделения веществ в потоке органических элюентов или их примесей к обычным газам-носителям

Вещество	Элюент	Сорбент	Температура колонки, °C	Детектор	Ссылка
Природный газ (C_1-C_4)	метан, метан с примесью водорода	<i>n</i> -гексадекан, динилфталат на целите	25	катарометр	1,2
Метан	ацетилен	древесный уголь	25	катарометр	3
Низшие спирты, вода, аллила- мины	гелий, насыщенный смесью воды с <i>n</i> -гексиламином	диизодецилфталат, трикрезилфосфат, триэтиленгликоль, β , β' -оксидипро- пионитрил, полипропиленгликоль, си- ликон DC-550 на огнеупорном кирпиче	25—60	катарометр	4
Кислоты C_2-C_5	этанол	парафиновое масло и стеариновая ки- слота на огнеупорном кирпиче	100—110	катарометр	5
Азот, этилен, пропан	метан	силикагель, дибутилфталат на силика- геле	75	катарометр	6
Ацетон, <i>n</i> -гептан, толуол, <i>n</i> -гек- сан, <i>n</i> -октан, бензол, цикло- гексан, метилциклогексан	гелий с добавкой паров растворителя	метанол, анилин на огнеупорном кир- пиче C-22	20—150	катарометр	7,8
Углеводороды C_4-C_8 , кислород- содержащие соединения	гелий с добавкой паров раствори- теля	<i>n</i> -октан, <i>n</i> -декан на огнеупорном кир- пиче C-22	30,60	катарометр	9
Углеводороды C_5-C_7 , спирты C_1-C_5	метан, этан, этилен, <i>n</i> -пентан	β , β' -оксидипропионитрил, параплекс, UCON-LB-550-X-апиезон L, диизоде- цилфталат на хромосорбе W	100	катарометр	12
Изоалкены	водород, азот с добавкой паров растворителя	метанол, этанол, ацетон, метилэтилке- тон, диоксан на твердом носителе	28—45	катарометр	13
Легучие жирные кислоты C_2-C_6	гелий с добавкой паров муравьиной кислоты	этилформат, этилацетат, <i>n</i> -гексан, циклогексан, этиленгликольсебаццинат на хромосорбе W; порapak QS, хро- мосорб-101	160—200	ПИД	14—16
Кислород, аргон, неон, гелий	азот с добавкой паров <i>изо</i> - C_5	молекулярные сита 5 Å	—	ПИД	17
Метан, пропан, <i>n</i> -декан, <i>n</i> -геп- тан	метан, смесь метана и пропана	<i>n</i> -декан, <i>n</i> -гептан на твердом носителе	—	катарометр	18
<i>n</i> -Пентан, изопентан, гексан, 2- метилпентан, 2,2-диметилбутан	метан, этан	сквалан на целите	25,50	катарометр	19
Толуол- <i>n</i> -пропанол, 1,2-дихлор- этан, бензол, четыреххлористый углерод	азот, водород с добавкой паров бен- зола, 1,2-дихлорэтана	толуол, <i>n</i> -пропанол, 1,2-дихлорэтан, бензол, четыреххлористый углерод на флуоне, галопорте, тefлоне-6	30—65	ПИД	20
Барбитураты	азот с добавкой паров муравьиной кислоты	апиезон L на хромосорбе	185	ПИД	21

Пентан, гексан, гептан, бензол, толуол, этанол, пропанол, изобутанол, ацетон, вода	азот с добавкой паров <i>n</i> -октана, <i>n</i> -нонана, -декана, гексанола, дибутилфталата	этанол, пропанол, изобутанол, гептан, октан, бензол, <i>n</i> -ксилол на хромосорбе и ИНЗ-600	40—180	катарометр	22, 23
Изопропилбензол	неорганический газ-носитель с добавкой паров растворителя	диоктилфталат на твердом носителе	—	—	24
Углеводороды C ₁ —C ₇ , кислородсодержащие соединения	пары метанола, этанола, изопропанола, гептана, гексана, этилацетата, <i>n</i> -бутилхлорида, хлороформа, дихлорэтана	диоктилфталат на хромосорбе WAW, порapak S и Q, активированная окись алюминия, силикагель, диэтиленгликольсабицинат, силиконовое масло, полиэтиленгликоль на огнеупорном кирпиче С-22	80, 140—230	катарометр, УФ-ячейка	25—30
Углеводороды C ₈ —C ₁ , алифатические спирты C ₄ —C ₆	смеси этанола, с метанолом, гептаном, бензолом, гексаном, изооктаном	апиэзон L на ИНЗ-600	135, 160	катарометр	31
Свободные жирные кислоты C ₂ —C ₁₈ , алифатические амины C ₃ —C ₁₈ , этилендиамин, этаноламин	пары этанола, гептана	хромосорб GAW, пористые стеклянные шарики, Corning GLC-100	125—200	ПИД	32
Углеводороды C ₈ —C ₁ , амины, изомеры эфиров гераниевой кислоты галогеналкены, свободные жирные кислоты	водяной пар с добавкой паров муравьиной кислоты или гидразингидрата	полиэтиленгликоль, полидиметилполисилоксан СКТВ на хромосорбе А и хроматоне	120—175	ПИД, плотномер, электронозахватный детектор	33, 34
Ацетон, метанол, этанол, диэтиловый эфир	пары фреонов, муравьиной кислоты, метанола	изоамиловый спирт, высоковакуумная смазка на целите-545	50, 70	катарометр	35
Азот, аргон, углекислый газ, сернистый ангидрид	неорганический газ-носитель с добавкой паров изоамилового, гексилового спиртов	силикагель	—	ПИД	36
Ароматические углеводороды	пары фреона-116	полиэтиленгликольадипинат, <i>n</i> -бутиламин на сферохроме	130	катарометр	37
Азотсодержащие соединения	водяной пар с добавкой пара органического вещества (этанол, пентан—этиленовая фракция)	силикон OV-1 на хромосорбе	235	ПИД	38
	азот с добавкой паров аммиака, полиэтиленамина, тетраэтиленпентамина, тетра-(гидроксилэтил) этилендиамина				

Поскольку данный обзор ограничен рассмотрением элюционной газовой хроматографии, за пределами рассмотрения останутся фронтальный и вытеснительный варианты, где подвижной фазой обычно служат газы и пары органических соединений и, в частности, хроматография без газа-носителя⁵⁷ (за исключением имеющего отношение к тематике обзора вопроса подготовки смешанной подвижной фазы).

II. ПОДГОТОВКА ЭЛЮЕНТА

Введение органических добавок в газ-носитель осуществляется следующими способами: 1) пропусканием потока газа-носителя через трубку или сосуд с адсорбентом или твердым носителем, пропитанным летучей органической жидкостью; 2) барботированием газа-носителя через слой жидкости; 3) пропусканием его над слоем жидкости или 4) путем ввода порции летучего растворителя в дозатор хроматографа.

Так, в работе⁹ газ-носитель пропускали через сосуд с силоселем, пропитанным соответствующим летучим растворителем, причем с целью обеспечения полноты насыщения газа температура сосуда на несколько градусов превышала рабочую температуру колонки; после контакта с растворителем газ охлаждался до рабочей температуры и поступал в хроматографическую колонку.

В работе Нонаки³² для испарения смеси воды с муравьиной кислотой использован модифицированный испаритель хроматографа. Обычно насыщение газа-носителя парами муравьиной кислоты достигается пропусканием его потока над слоем концентрированной муравьиной кислоты¹⁴⁻¹⁶.

Практически полное насыщение газа-носителя парами органической жидкости происходит при барботировании его через слой жидкости^{37,58}. В работе⁵⁸ описана установка для вакантнохроматографического изучения констант фазового равновесия, в которой использовался сатуратор для насыщения газа-носителя органическим сорбатом путем барботаж. В качестве сатуратора применялось устройство, конструкция которого описана в работе⁵⁹.

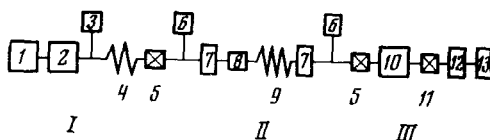
С целью создания в колонке подвижной зоны летучей жидкой фазы авторы^{23, 24, 35} вводили растворитель непосредственно в колонку через дозатор. Для получения индивидуальных парообразных элюентов применялись испарители различных конструкций. Так, в работе³¹ система генерирования включала два нагреваемых до 200° С стальных цилиндрических бачка. В первом из них происходило испарение жидкости; образовавшиеся пары поступали во второй бачок, служивший демпфером и снабженный манометром и вентилем тонкой регулировки. Далее пары через обогреваемый капилляр проходили в колонку.

На рис. 1 изображена схема установки, в которой в качестве элюента использовали пар органического вещества (CCl_4 , бензол и этанол)²⁶. Установка состоит из трех частей: газогенератора, колонки и конденсатора органического элюента. После вакуумирования системы емкость 1, содержащая органический растворитель, подогревалась до соответствующей температуры (80—110° С); давление паров при этой температуре достигало 1—2 кг/см², и пар подавался в разделительную колонку. Расход органического элюента контролировался входным и выходным давлением колонки при помощи игольчатого вентили. Давление в колонке и температура газогенератора ограничивались уровнем помех нулевой линии. Хроматографическую систему перед включением кондиционировали несколько часов с целью достижения равновесия. Благодаря вакуумированию система работала обычно при пониженном дав-

лении. Расход органического элюента рассчитывался в результате деления мертвого объема разделительной колонки на время удерживания несорбирующегося компонента.

Принципиальная схема прибора, обычно используемого для генерирования паров органических элюентов во флюидной хроматографии^{45,47,48},

Рис. 1. Принципиальная схема хроматографической установки с органическим паровым элюентом: I — газогенераторная часть, II — разделительная колонка, III — конденсатор органического парового носителя. 1 — генератор пара, 2 — буферная емкость, 3 — манометр, 4 — гидравлическое сопротивление, 5 — игольчатый вентиль, 6 — манометр, 7 — детектор, 8 — испаритель, 9 — колонка, 10 — охлаждаемая ловушка, 11 — запорный вентиль, 12 — ловушка с CaCl_2 , 13 — вакуумный насос



приведена на рис. 2⁴⁷. Жидкая подвижная фаза находится под давлением азота в изготовленном из нержавеющей стали резервуаре 4, откуда поступает в нагреватель 8, в котором она доводится до температуры, близкой к критической. Элюент нагревается до рабочей температуры в кондиционирующей трубке 10, смонтированной вместе с хроматографи-

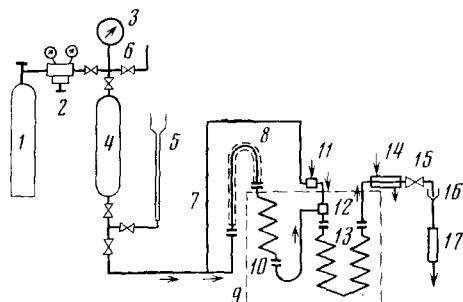


Рис. 2. Схема прибора для хроматографии со сверхкритическими жидкостями: 1 — газовый баллон, 2 — редуктор, 3 — манометр Бурдона, 4 — резервуар, 5 — воронка, 6 — клапан, 7 — боковая линия, 8 — подогреватель, 9 — воздушный термостат, 10 — кондиционирующая трубка, 11 — пневматический инжектор, 12 — тройник, 13 — хроматографическая колонка, 14 — капиллярная трубка, 15 — игольчатый клапан, 16 — дегазатор, 17 — детектор

ческой колонкой 13 в воздушном термостате 9. Давление в приборе регулируется давлением азота в резервуаре 4 и игольчатым клапаном 15. В более поздних работах тех же авторов⁴⁷ давление создавалось с помощью насоса.

III. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ

Органические элюенты (кроме некоторых^{1, 2, 36}) значительно снижают чувствительность катарометра (К) и исключают возможность применения для анализа пламенно-ионизационного детектора (ПИД) — двух наиболее широко используемых в традиционной газовой хроматографии детекторов. В хроматографии с органическими элюентами ПИД может применяться или при введении в обычный газ-носитель небольших количеств органических добавок³⁸, которые создают незначительный фоновый ток, или при условии, что детектор не регистрирует органическое вещество (например, при использовании в качестве элюента паров чистой муравьиной кислоты³⁴, а также их добавки в обычный газ-носитель^{14-16, 21}), или в специальных случаях, как, например, при анализе неорганических газов^{47, 60} в качестве газа-свидетеля.

Катарометр, несмотря на указанное выше ограничение, широко применяется в этом варианте хроматографии как вследствие того, что реа-

лизуется достаточная разность теплопроводности элюента и сорбата, так и вследствие отсутствия альтернативы. На рис. 3¹² показано влияние природы газа-носителя и его расхода на чувствительность катарометра.

Для повышения чувствительности обычно используемого катарометра необходимо увеличить ток, пропускаемый через детектор, что при низкой теплопроводности органических паров невозможно. В последние годы появились работы⁶¹⁻⁶³, в которых предлагается усовершенство-

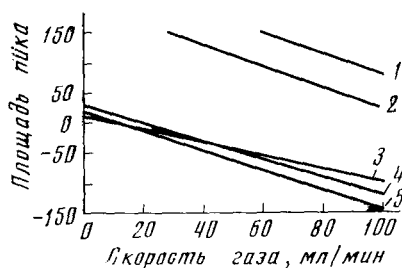


Рис. 3

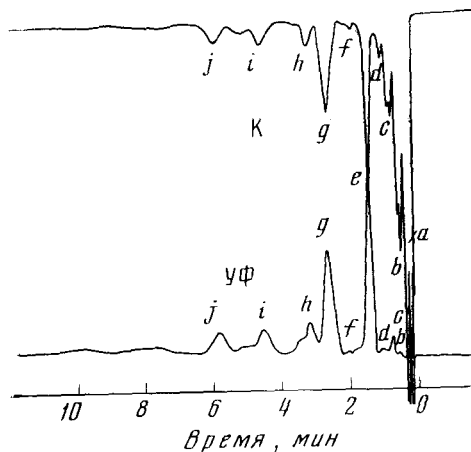


Рис. 4

Рис. 3. Влияние расхода различных газов-носителей на чувствительность катарометра к н-пентану ($t_K = 100^\circ\text{C}$): 1 — водород, 2 — гелий, 3 — этан, 4 — метан, 5 — азот

Рис. 4. Комбинация двух детекторов; сорбат — 0,2 мл бензина; колонка с 20 масс. % диоктилфталата, $t_K = 120^\circ\text{C}$

ванный вариант катарометра с постоянной температурой нитей. Предлагаемый вариант свободен от этих недостатков, и применение элюентов с низкой теплопроводностью даже повышает его чувствительность⁶¹.

В работах Тсуды с сотр.^{25, 27-30}, наиболее продуктивно работающих в области хроматографии с применением органических элюентов в качестве детектора используется ультрафиолетовая ячейка, известной особенностью которой является избирательная чувствительность к ароматическим соединениям. Широко используется УФ-ячейка и во флюидной хроматографии. В работе³³ показана возможность ее успешного использования до 290 атм без понижения давления перед входом в УФ-ячейку. Но, как указано выше, ее применение ограничено вследствие селективности.

Несмотря на то, что в литературе описаны случаи применения плотномеров³³ и электронозахватного детектора³⁴ катарометр и УФ-ячейка, видимо, останутся в ближайшее время наиболее пригодными детекторами для этого варианта газовой хроматографии.

В работе²⁷ приведен сравнительный анализ результатов, полученных с помощью УФ-ячейки и катарометра для случая их последовательного включения. Детекторы работали в линейном диапазоне; ширина зарегистрированных пиков на половине высоты при определенном расходе парообразного элюента (этанола) приблизительно одинакова. Чувствительность детекторов к веществам, содержащим одно бензольное кольцо, приблизительно одинакова; к многоядерным ароматическим соедине-

ниям более чувствительна УФ-ячейка (в ~ 10 раз). Минимально детектируемое УФ-ячейкой количество вещества — $10 \div 100$ нг. Известная двухканальная схема с двумя детекторами, один из которых универсальный, а другой селективен по отношению к исследуемому классу соединений, пригодна и для случая парообразных элюентов. На рис. 4²⁷ даны хроматограммы для одной и той же смеси веществ, полученные с помощью этих двух детекторов. Отношение высот пиков одного и того же вещества на УФ- и К-хроматограммах равняется 1,4; 0,1 и 15 для производных бензола, олефинов или кетонов и нафталина соответственно. Пики *b*, *d* и *f* относятся к олефинам или кетонам, пики *c*, *e*, *g*, *h*, *i* и *j* — к производным бензола, а пик *a* — к насыщенному углеводороду.

Ионизационные детекторы мало чувствительны к неорганическим газам. Если в поток газа-носителя добавить органическое вещество и после этого в детектор ввести неорганический газ, то ток ионизации снижается в большей степени, чем при введении постоянного газа в поток чистого носителя³⁹. На этой основе разработаны методы хроматографического определения неорганических газов ионизационными детекторами^{17, 36, 39, 60, 64–67} (с чувствительностью $0,5 \cdot 10^{-4}\%$ к H_2 , O_2 , CH_4 и $1 \cdot 10^{-4}\%$ — к азоту³⁹).

Для флюидной хроматографии еще не создан универсальный детектор, отвечающий ее требованиям. При применении детекторов традиционной хроматографии необходимо перед входом в детектор понижать давление до атмосферного, что ведет к конденсации подвижной фазы или к ее дегазации. Как уже указывалось, большинство авторов используют УФ-ячейку. В работах^{44, 54} предложены детекторы, не требующие понижения давления после хроматографической колонки.

IV. СОРБЕНТЫ

При работе с органическими и смешанными элюентами возможно применение всех тех жидких фаз и адсорбентов, которые используются в обычной хроматографии с неорганическими газами-носителями. Более того, в случае полярных органических элюентов и добавок ослабляются требования к инертности твердых носителей, а также происходит расширение набора возможных жидких фаз за счет легколетучих растворителей. Данные о применении жидких фаз и адсорбентов приведены в табл. 1.

Отмечая, что органические элюенты и добавки влияют на времена удерживания анализируемых веществ и форму пиков, авторы работ^{14–16, 21, 26, 30, 31, 38, 68–74} придерживаются различных точек зрения относительно их влияния на механизм взаимодействия сорбата с сорбентом. Общепринятым является мнение об образовании тонкой жидкой пленки парообразного элюента на поверхности адсорбента, что приводит к изменению сорбционных свойств. В случае же газо-жидкостного варианта выделяются четыре фактора, которые считаются ответственными за изменение механизма взаимодействия жидкой фазы с сорбентом: 1) образование жидкой пленки на поверхности жидкой фазы, 2) образование бинарных жидких фаз, 3) временная модификация твердого носителя молекулами паровой фазы, 4) взаимодействие в газовой фазе сорбата с элюентом.

При использовании органических элюентов имеют место все перечисленные выше факторы, но роль каждого из них может быть оценена лишь при учете конкретных условий эксперимента: температуры, давления, природы жидкой фазы или адсорбента и элюента.

Березкин с сотр.³¹ анализировали смеси спиртов и углеводородов в потоке паров этанола, гептана, а также азота при использовании в качестве жидкой фазы апиезона L. При высокой температуре колонки (160°С) азот и пары этанола давали практически идентичные характеристики удерживания. Это связано с тем, что при повышенной температуре пленка элюента на поверхности жидкой фазы не образуется, а образования бинарной жидкой фазы не происходит, поскольку этанол практически не растворяется в апиезоне. Это же свидетельствует о том, что при данных условиях взаимодействие в газовой фазе не оказывает существенного влияния на удерживание. В случае гептана, наоборот, происходит изменение удерживаемых объемов вследствие растворения гептана в апиезоне L и образования бинарной жидкой фазы с модифицированными сорбционными свойствами.

Увеличение или уменьшение удерживания пропанола, октана, толуола в парах этанола и бензола при более низкой температуре (125°С) и при использовании в качестве неподвижных фаз полиэтиленгликоля, диоктилфталата и силикона по сравнению с удерживанием этих сорбатов в потоке азота объяснено в работе²⁶ образованием поверхностного слоя сконденсированного элюента, препятствующего процессу массопередачи, а также растворением небольшого количества элюента в неподвижной жидкости. Следует отметить, что эти объяснения во многом противоречивы и наблюдаемые явления требуют более детального изучения. Значения удерживаемых объемов, полученные в работах^{26, 31}, даны в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Отношение удерживаемых объемов сорбатов с различными газами-носителями и жидкими фазами к удерживаемым объемам с газом-носителем — азотом^{26, 31}

Жидкая фаза	Полиэтиленгликоль		Диоктилфталат		Силикон		Апиезон L	
Газ-носитель	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆	C ₂ H ₅ OH	n-C ₇ H ₁₆
Этанол	—	—	—	1,7	—	1,9	—	—
n-Пропанол	0,9	1,0	0,8	1,2	0,7	1,4	—	—
n-Бутанол	—	—	—	—	—	—	0,9	1,7
n-Пентанол	—	—	—	—	—	—	1,0	1,5
n-Гексанол	—	—	—	—	—	—	1,0	1,3
n-Октан	0,7	0,8	0,8	1,0	0,5	1,3	0,9	1,1
Толуол	0,7	0,9	0,7	1,0	0,6	1,1	—	—
n-Нонан	—	—	—	—	—	—	1,0	1,2
n-Декан	—	—	—	—	—	—	1,0	1,3

Процесс, происходящий в колонке, во многом определяется температурой. В случае использования в качестве неподвижной фазы летучих растворителей путем частичной конденсации их на инертном носителе в колонке, изменение температуры колонки меняет не только коэффициент распределения сорбата в системе газ — жидкость, но и толщину поверхностной пленки элюента, т. е. количество неподвижной фазы^{7, 8, 22, 23, 35}.

В случае слабой растворимости жидкой фазы и элюента образуется тонкая жидкая пленка на поверхности жидкой фазы (по данным работы³⁰ толщина пленки составляет ~2—10 молекул при использовании в качестве пара-носителя этанола и в качестве адсорбента окиси алюминия, при температуре колонки 100—150°С); в случае же наличия взаимной растворимости происходит образование бинарной фазы. Поскольку толщина пленки обусловлена сорбционной способностью подложки, естественно, что пленка будет толще на адсорбенте, нежели

на твердом носителе; в то же время адсорбент будет существенно влиять на удерживание и форму пиков.

Существенное влияние на хроматографический процесс давление начинает оказывать лишь при его значительном повышении. Характеристики удерживания хотя и несколько меняются при изменении давления, но не настолько, чтобы значительно повлиять на картину хроматографического разделения. Так, по данным²⁶, при увеличении давления в 7 раз (от 100 до 700 мм рт. ст.) удерживание октана и толуола увеличивается в 1,3 раза, а удерживание пропанола остается неизменным. Иная картина наблюдается с увеличением давления при конденсации парообразного элюента на поверхности адсорбента. По данным работы⁷⁵ (элюент — водяной пар, адсорбент — окись алюминия, температура колонки 170°С), при увеличении давления от 1,6 до 7,2 атм происходит резкое уменьшение удерживания — для высококипящих парафинов в десятки раз, для полярных сорбатов, растворимых в воде, существенно слабее. Аналогичный эффект имеет место и для случая органического парового элюента^{12, 28, 30}.

Во флюидной хроматографии флюид очень сильно влияет на удерживание, сдвигая фазовое равновесие в сторону подвижной фазы. Во флюид-жидкостной хроматографии такие неподвижные жидкости, как апиэзон М и UCON-50-HB-2000, элюируются из колонки за несколько минут⁴⁹, что вызывает необходимость использования в качестве неподвижных фаз высокомолекулярных жидкостей. Вместо этого можно воспользоваться как насыщением подвижной фазы парами неподвижной жидкости, так и прививкой жидкой фазы к твердому носителю^{44, 50, 51, 53}.

Что касается флюид-адсорбционной хроматографии, то в ней тоже при определенных условиях наблюдается образование жидкой пленки с одновременным увеличением коэффициентов распределения⁴⁵.

V. ФОРМА ПИКОВ И УДЕРЖИВАНИЕ

Применение парообразных элюентов позволяет в ряде случаев существенно улучшить разделение за счет улучшения формы пиков разделяемых компонентов и возможности регулирования селективности хроматографической колонки. В обычной хроматографии форма пиков обуславливается в основном действием двух факторов: влиянием активных адсорбционных центров носителя, приводящим к размытию тыла пиков, и диффузией в подвижной фазе, влияющей на суммарное размытие. Использование парообразных элюентов делает пики более узкими и симметричными вследствие подавления адсорбционных центров и уменьшения диффузионного размытия, так как диффузия в системах пар — пар меньше, чем в системах пар — газ.

Изменение удерживания веществ в случае применения парообразных элюентов обуславливается образованием бинарных неподвижных фаз или поверхностных пленок элюента, а также образованием более летучих, чем исходные сорбаты, соединений (в частности, при анализе металлов)^{40, 76-81}. Так, например, добавка в гелий (газ-носитель) паров хлористого алюминия позволила анализировать хлориды металлов, имеющих температуру кипения вплоть до 2000°С (при $t_k = 150-500^\circ\text{C}$) и ранее не анализировавшихся с помощью газовой хроматографии⁷⁶.

В табл. 3, 4 и на рис. 5 и 6³⁰ приведены данные, показывающие влияние природы газа-носителя на удерживаемые объемы и хроматографическое разделение. При применении паров этанола и окиси алюминия в качестве газа-носителя и адсорбента соответственно удерживае-

ТАБЛИЦА 3

Отношение удерживаемых объемов сорбатов с различными газами-носителями к удерживаемым объемам с газами-носителями азотом или гелием ²⁸

Жидкая фаза	Газ-носитель	Сорбат	Отношение удерживаемых объемов
Диоктилфталат 20 масс. %	CCl ₄ , He	этилбензол, <i>n</i> -декан	1,7—1,6
Силикон, 25 масс. %	CCl ₄ , N ₂	<i>n</i> -пропанол, <i>n</i> -октан, толуол	1,2—0,9
	C ₂ H ₅ OH, N ₂	То же	0,7—0,5*
	C ₆ H ₆ , N ₂	То же	1,4—1,1*
Порapak S	CCl ₄ , He	<i>n</i> -гексан, циклогексан, бензол	0,18—0,15
Порapak Q	CCl ₄ , N ₂	бензол	0,4
Оксид алюминия	C ₂ H ₅ OH, N ₂	бензол	0,01

* Данные работы ²⁹.

ТАБЛИЦА 4

Влияние газа-носителя (и жидкой фазы) на абсолютные удельные удерживаемые объемы ¹²

Сорбат	Жидкая фаза — 15% UCON-LB-550-X Oil на хромосорбе W 60—80 меш			Жидкая фаза — 15% апиэзона на хромосорбе W 60—80 меш		
	He	N ₂	CH ₄	He	N ₂	CH ₄
<i>n</i> -Пентан	5,9	5,8	4,8	6,0	5,2	3,9
<i>n</i> -Гексан	10,6	10,0	9,6	11,2	10,0	9,2
<i>n</i> -Гептан	19,2	18,2	18,0	22,0	18,7	19,7
1-Гексен	7,8	9,1	10,0	9,9	9,5	8,7
Циклогексан	20,3	17,8	17,5	20,7	20,0	19,7
Этилциклогексан	52,4	51,1	50,8	67,7	64,5	64,5
Циклогексен	19,9	20,6	24,1	23,2	22,2	21,2
Бензол	22,3	21,4	20,6	19,8	18,7	17,8
Толуол	42,6	38,8	39,8	41,0	39,2	31,8
<i>n</i> -Ксилол	75,1	74,1	72,7	81,9	78,0	78,0
<i>o</i> -Ксилол	91,1	88,0	87,6	96,6	92,4	92,0
Изопропилбензол	102,5	101,4	99,8	103,9	102,6	100,7
Метанол	3,5	3,6	2,6	1,7	1,2	0,8
Этанол	5,9	5,9	5,3	3,5	2,6	1,9
<i>n</i> -Пропанол	10,9	10,3	10,1	6,9	6,1	4,8
<i>n</i> -Бутанол	18,8	17,8	19,7	14,2	13,1	12,0
<i>n</i> -Пентанол	38,7	36,5	38,5	30,6	30,9	28,4
Изопропанол	5,9	5,2	5,7	5,6	3,9	2,9
Изобутанол	15,6	15,1	13,6	12,5	9,6	9,6
Изопентанол	30,9	29,7	28,5	25,4	23,1	22,2
<i>трет</i> -Бутанол	6,6	6,7	6,1	6,0	5,2	4,8
<i>втор</i> -Бутанол	13,3	12,7	12,3	12,1	8,3	7,7

мый объем бензола составляет одну сотую часть от удерживаемого объема бензола при использовании азота в качестве газа-носителя с тем же адсорбентом.

В качестве иллюстрации влияния полярной органической добавки (муравьиной кислоты) на форму пиков и четкость разделения на рис. 7 ¹⁵ приведены хроматограммы разделения летучих жирных кислот C₂—C₆ на колонке с силиконом. На рис. 8 ^{12, 28, 82} показана зависимость величины ВЭТТ от скорости потока элюентов различной породы. С ростом молекулярной массы элюента, т. е. с уменьшением коэффициентов диффузии смеси сорбат — элюент (коэффициенты диффузии углеводородов — этана, бутана, бензола в гелии — 0,6—0,8 см²/сек при 120—190° С,

в парах же хлороформа, четыреххлористого углерода, дихлорэтана при тех же температурах — $\sim 0,1 \text{ см}^2/\text{сек}^{28}$) происходит смещение минимума ВЭТТ в область меньших линейных скоростей потока элюента.

Возможно также применение многокомпонентных парообразных элюентов, причем в качестве компонентов в подобных смесях могут использоваться не только пары органических веществ, но и перманент-

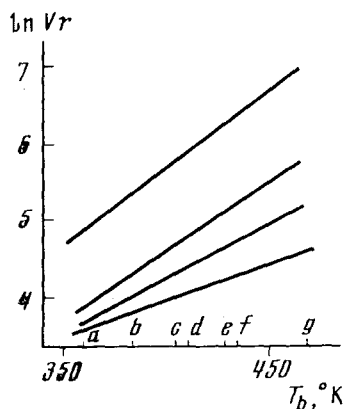


Рис. 5

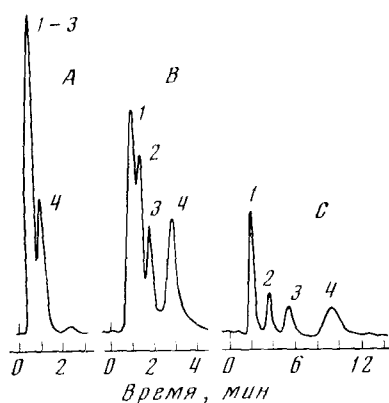


Рис. 6

Рис. 5. Влияние природы газа-носителя на удерживаемые объемы на колонке с активированной окисью алюминия. Пар-носитель: 1 — *n*-гексан, 2 — *n*-бутилхлорид, 3 — этилацетат, 4 — этанол; сорбаты: *b* — толуол, *d* — этилбензол, *f* — *n*-пропилбензол, *c* — хлорбензол, *e* — бромбензол и *g* — идибензол; $t_K = 150^\circ \text{C}$, расход пара 200 мкл/мин , чувствительность УФ-детектора 0,32 или 0,16 ОД. Удерживаемые объемы даны с учетом перепада давления в колонке; колонка длиной 75 см с активированной окисью алюминия

Рис. 6. Хроматограмма, полученная при использовании в качестве элюентов паров этанола (А), этилацетата (В) и *n*-гексана (С). Колонка длиной 75 см с активированной окисью алюминия (100–300 меш), температура колонки 150°C . Количество пробы — 1–3 мкл этанола, содержащего 1% бензола (1), толуола (2), этилбензола (3) и *n*-пропилбензола (4)

ные газы, водяной пар, аммиак и др. Подобный подход позволяет регулировать селективность хроматографической системы (неподвижная жидкость + парообразный элюент) путем подбора состава элюента. Так, когда элюентом служила смесь паров этанола и воды³⁰ (этот метод впервые предложен в работе³⁷) при анализе смеси α - и β -нафтолов на колонке с силикагелем время удерживания нафтолов увеличивалось на 5–8 минут по сравнению со случаем применения в качестве газа-носителя паров чистого этанола. Подобные эффекты наблюдались также при использовании паров смесей этанола с метанолом, изоктаном, бензолом³⁰ и гексаном²⁵.

Влияние природы и состава элюента на удерживание сорбатов иллюстрируется данными рис. 9³⁰.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Органические элюенты могут широко использоваться при определении физико-химических свойств веществ. Основной газохроматографических методик определения физико-химических констант служит взаимодействие между сорбатом, жидкой фазой и газом-носителем, и поэтому увеличение числа веществ, используемых в качестве газа-носителя, значительно расширяет круг исследуемых взаимодействий.

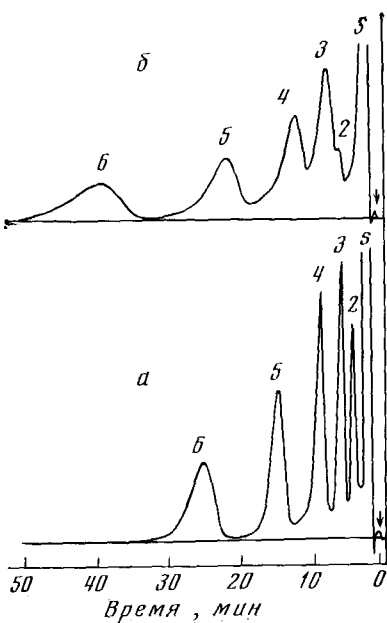


Рис. 7

Рис. 7. Хроматограммы смеси кислот C_2-C_6 с добавкой (а) и без добавки (б) муравьиной кислоты в газ-носитель. Колонка с силиконом, $t_k = 138^\circ C$, расход гелия $8 \text{ см}^3/\text{мин}$; s — пик ацетона; цифры у пиков обозначают число атомов углерода

Рис. 8. Зависимость эффективности колонки (ВЭТТ) от линейной скорости потока u и от природы газа-носителя: 1 — водород, 2 — гелий, 3 — метан, 4 — азот, этан, этилен; $t_k = 100^\circ C$; 5 — четыреххлористый углерод, $t_k = 90^\circ C$; 6 — азот, 7 — гелий 81

Рис. 9. Влияние природы газа-носителя на время удерживания. Пар-носитель: 1 — бензол, 2 — смесь 10% бензола с этанолом, 3, 6 — смесь 1% этанола с изоктаном, 4, 7 — этанол и 5, 8 — смесь 1% воды с этанолом; расход — $200 \text{ мкл}/\text{мин}$; А — фенол, В — о-крезол, С — м-крезол, Д — п-диизопропилбензол, Е — его примесь, G — кумол, F — его примесь; 1 и 2 — адсорбент силикагель К-923, длина колонки 50 см, внутренний диаметр 3 мм, $t_k = 140^\circ C$; 3—8 — адсорбент HS-Pellumina, длина колонки 1 м, внутренний диаметр 2 мм, $t_k = 150^\circ C$

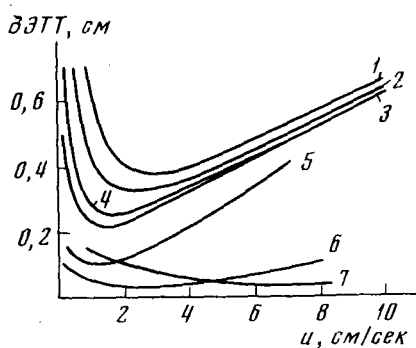


Рис. 8



Рис. 9

Применение органических элюентов в соответствующих системах оставляет без изменения существующие методики определения коэффициентов диффузии^{26, 83-85}, вириальных коэффициентов и коэффициентов активности^{9, 18-20, 22, 86-93}. Так, в работах Кобаяши с сотр.^{18, 89-93} исследовалось равновесие газ — жидкость в многокомпонентных системах, включающих газообразные и жидкие углеводороды, а также определяли коэффициенты диффузии⁸⁵ до 136 атм. Использование органических элюентов позволяет упростить или модифицировать некоторые из физико-химических методов (например, определение молекулярных масс⁹⁴⁻⁹⁶ или теплоты десорбции³⁰) и создать новые, например, для определения констант комплексообразования⁸⁷.

В частности, при образовании жидкой пленки на поверхности адсорбента определение теплоты десорбции в хроматографии с органическим элюентом требует модификации методики, существующей в традиционной хроматографии⁹⁷. В работе Тсуды с сотр.³⁰ высказано предположение о существовании в этом случае зависимости между теплотой десорбции и температурой кипения индивидуального компонента, аналогичной закону Трутона, и исходя из этого получена приближенная формула для расчета теплоты десорбции:

$$\Delta H = K_2 T_b,$$

где $K_2 = K_1 T_n$, T_b — температура кипения индивидуального вещества, °K; T_n — температура колонки, °K; K_1 — определяется из наклона прямой

$$\ln V_R = K_1 T_n + A_1 \quad (V_R \text{ — удерживаемый объем}).$$

Используя полученное уравнение, авторы подтвердили наличие жидкой пленки на адсорбенте, а также сделали вывод о предпочтительности использования паров этанола при анализе высококипящих смесей.

VII. ПРЕПАРАТИВНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Применению органических элюентов в препаративной газовой хроматографии посвящено лишь несколько работ^{33, 37, 98–100}, хотя достоинства их применения (как и водяного пара⁴¹) совершенно очевидны, ибо наряду с возможностью модифицирования сорбционных свойств неподвижной фазы парообразные элюенты обеспечивают практически полное улавливание разделяемых продуктов.

Тсуда и Ишини⁹⁸ с целью увеличения полноты улавливания бензола добавляли к газу-носителю (азоту) поток паров толуола, который конденсировался в охлаждаемой ловушке вместе с выходящим из колонки бензолом. Полнота улавливания бензола зависела от соотношения потоков азота и толуола и от скорости их прохождения через колонку и в оптимальных случаях превышала 90%.

Вигалок и соавт.^{99, 100} осуществили препаративное разделение *m*- и *n*-килолов на колонке с модифицированным синтетическим цеолитом при 200°С в потоке паров бензола. Достигалось практически полное улавливание выделенных продуктов высокой степени чистоты (до 99% после удаления бензола). Естественно, что для улавливания не требовалось использования низких температур.

Вигдергауз и Марьяхин³⁷ применяли в препаративной хроматографии наряду с водяным паром смеси его с парами различных органических веществ. Смешанные элюенты после выхода из колонки (длина 3,2 м, внутренний диаметр 20 мм) полностью конденсировались вместе с выделяемыми веществами в ловушках, охлаждаемых проточной водой. Представляет интерес вариант, при котором в качестве элюента применяется смесь водяного пара и паров углеводородов³⁷. Изменение состава такого элюента позволяет регулировать селективность и разделяющую способность препаративной колонки. Кроме того, в ловушке образуется водный и углеводородный слой, и выделяемые вещества (в зависимости от степени растворимости) могут концентрироваться в одном из них.

Фреоны в препаративной газовой хроматографии использовали авторы работы³³, которые на колонке длиной 15 м, внутренним диаметром 10 мм с полиэтиленгликолем на хромосорбе А разделяли изомеры гераниевого эфира. Другой вариант³³ предусматривал работу с азотом

в качестве газа-носителя и ввод небольших количеств фреона в газовый поток непосредственно перед поступлением в ловушку.

В связи со значительным прогрессом в области повышения производительности препаративных хроматографических установок и переходом от препаративной хроматографии к полупромышленным и промышленным хроматографическим процессам применение в качестве элюентов паров органических соединений, главным образом, доступных индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций, может служить основой дальнейших успехов в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Taramasso, *Termotecnica*, 10, 203 (1956).
2. M. Taramasso, *La Ricerca Scientifica*, 26, 3 (1956).
3. S. A. Greene, H. E. Roy, *Anal. Chem.*, 29, 569 (1957).
4. G. R. Schultze, W.-J. Schmidt-Küstev, *Z. anal. Chem.*, 170, № 1, 232 (1959).
5. C. Dumazert, C. Ghiglione, *Bull. soc. chim. France*, 1959, 615.
6. H. S. Knight, *Anal. Chem.*, 20, 2030 (1958).
7. R. S. Porter, J. F. Johnson, *Nature*, 183, 392 (1959).
8. R. S. Porter, J. F. Johnson, *Ind. Eng. Chem.*, 52, 691 (1960).
9. A. Kwanles, G. W. A. Rijnders, *Gas Chromatographie*, 1958, ed. by D. H. Desty, Butterworths, London, 1959, p. 125; Газовая хроматография, «Наука», М., 1961, стр. 120.
10. L. J. Schmauch, R. A. Dinerstein, *Preprints, Dir. Petrol. Chem. Soc.*, 4, № 3, 119 (1959).
11. М. С. Вигдергауз, Ш. М. Рахманкулов, *Успехи химии*, 44, 377 (1975).
12. K. L. Wagaman, T. G. Smith, *J. Chromatogr. Sci.*, 9, 241 (1971).
13. O. Grubner, L. Duskova, *Coll. Gzech. Chem. Commun.*, 26, 3109 (1961).
14. R. G. Ackman, R. D. Burgher, J. C. Sipos, *Nature*, 200, 777 (1963).
15. R. G. Ackman, R. D. Burgher, *Anal. Chem.*, 35, 647 (1963).
16. R. G. Ackman, *J. Chromatogr. Sci.*, 10, 560 (1972).
17. М. Гайер, М. Н. Лагашкина, Б. П. Охотников, Е. П. Фесенко, Газовая хроматография, «Наука», М., 1964, стр. 421.
18. K. T. Koopce, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, 9, 494 (1964).
19. R. L. Pecsook, M. L. Windsor, *Anal. Chem.*, 40, 1238 (1968).
20. P. E. Barker, A. K. Hilmi, *J. Gas. Chromatogr.*, 5, 119 (1967).
21. B. Welton, *Chromatographia*, 3, 211 (1970).
22. А. И. Бельфер, *Нефтехимия*, 12, 435 (1972).
23. А. И. Бельфер, В. С. Гавричев, в сб. *Успехи газовой хроматографии*, Казань, вып. 2, стр. 106.
24. Kishimoto, *Japan. Anal.*, 21, 1643 (1972).
25. T. Tsuda, K. Ito, D. Ishii, Там же, 22, 1554 (1973).
26. T. Tsuda, N. Tokoro, D. Ishii, *J. Chromatogr.*, 46, 241 (1970).
27. T. Tsuda, D. Ishii, Там же, 96, 171 (1974).
28. T. Tsuda, D. Ishii, Там же, 87, 554 (1973).
29. T. Tsuda, K. Ito, D. Ishii, *Japan Anal.*, 23, № 1, 7 (1974).
30. T. Tsuda, H. Yanagihara, D. Ishii, *J. Chromatogr.*, 101, 95 (1974).
31. В. Г. Березкин, Э. А. Кязимов, М. Н. Агаева, *Азерб. хим. ж.*, 1973, № 1, 69.
32. A. Nonaka, *Anal. Chem.*, 45, 483 (1973).
33. В. А. Кузовкин, Б. А. Руденко, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 1910.
34. Б. А. Руденко, М. А. Байдаровцева, В. А. Кузовкин, В. Ф. Кучеров, *J. Chromatogr.*, 104, 271 (1975).
35. В. С. Мирзоянов, А. Н. Береснев, Т. С. Бурылина, *Ж. физ. химии*, 47, 208 (1973).
36. W. C. Askew, *Anal. Chem.*, 44, 633 (1972).
37. Р. Х. Марьяхин, М. С. Вигдергауз, *Авт. свид. СССР № 466450* (1973); *Бюлл. изобр.*, 1975, № 13, 93.
38. N. D. Greenwood, H. E. Nursten, *J. Chromatogr.*, 92, 323 (1974).
39. V. Willis, *Nature*, 184, 894 (1959).
40. T. Fujinaga, T. Kuwamoto, Sh. Murai, *Talanta*, 18, N 4, 429 (1971).
41. М. С. Вигдергауз, В. И. Семкин, *Успехи химии*, 40, 1073 (1971).
42. T. Fujinaga, Sh. Murai, *Chem. (Japan)*, 21, 1171 (1966).
43. T. Fujinaga, Sh. Murai, Там же, 908, (1970).
44. J. L. Cashaw, R. Segura, A. Zlatkis, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 363 (1970).
45. T. H. Couw, R. E. Jentoft, *J. Chromatogr.*, 68, 303 (1972).
46. M. Novotny, W. Bertsch, A. Zlatkis, Там же, 61, 17 (1971).

47. Дж. Ридндерс, Дж. Блемер, М. ван Кревелен, Успехи хроматографии, «Наука», М., 1972, стр. 65.
48. T. Doran, Gas Chromatogr. 1972, ed. S. G. Perry, 1973, p. 133.
49. N. M. Karayannis, A. H. Corwin, E. W. Barker, E. Klesper, J. A. Walter, Anal. Chem., 40, 1736 (1968).
50. J. J. Kirkland, J. J. Destefano, J. Chromatogr. Sci., 8, 309 (1970).
51. I. Halasz, I. Sebestian, Angew. Chem., Int. Ed., 8, 453 (1969).
52. D. Bartmann, G. M. Schneider, J. Chromatogr., 83, 135 (1973).
53. R. E. Jentoft, T. H. Coww, Anal. Chem., 44, 681 (1972).
54. A. B. Broerman, Пат. США, 3496763 (1970). Chem. Abst., 72, P96418c (1970).
55. G. Schemburg, Ber. Bunsenges. phys. chem., 77, № 3, 219 (1973).
56. D. Bartman, G. M. Schneider, Там же, 77, № 3, 220 (1973).
57. М. Л. Сазонов, в сб. Итоги науки и техники, Хроматография, М., Изд-во ВИНТИ, т. 1, 1974, стр. 62.
58. Р. Х. Марьяхин, Автореф. канд. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1971.
59. П. Бенедек, Ф. Раткович, Газовая хроматография, Труды Всесоюзн. конф., Дзержинск, 1966, стр. 425.
60. M. C. Gupta, M. Mathur, K. Chandra, S. N. Bhattacharya, J. Chromatogr., Sci., 11, 373 (1973).
61. V. S. Shijman, G. D. Galpern, G. N. Gordadze, D. K. Zhestkov, A. A. Shachrai, J. Chromatogr., 104, 311 (1975).
62. В. С. Шифман, Д. К. Жестков, Г. Д. Гальперн, Зав. лаб., 38, 540 (1972).
63. R. T. Witterbrodd, Chromatographia, 5, 454 (1972).
64. J. E. Lovelock, Nature, 187, 49 (1960).
65. R. Berry, Там же, 188, 578 (1960).
66. R. Lesser, Angew. Chem., 72, 776 (1960).
67. Г. Гнаук, Газовая хроматография в 1961 г., Гостоптехиздат, М., 1963, стр. 64, 68.
68. B. Karger, A. Hartkopf, Anal. Chem., 40, 215 (1968).
69. A. Nonaka, Japan, Anal., 20, 416 (1971).
70. A. Nonaka, Там же, 20, 422 (1971).
71. R. L. Martin, Anal. Chem., 33, 347 (1961); 35, 116 (1963).
72. D. E. Martire, Там же, 38, 244 (1966).
73. R. L. Pecsok, A. de Yllana, A. Abdul-Karim, Там же, 36, 452 (1964).
74. L. H. Phifer, H. K. Plummer, Jr., Там же, 38, 1652 (1966).
75. Ш. Р. Рахманкулов, М. С. Вигдергауз, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 587.
76. Т. С. Зварова, Радиохимия, 15, 542 (1973).
77. T. Fujinaga, T. Kuwamoto, Sh. Murai, Anal. Chem. Acta, 71, № 1, 141 (1974).
78. T. Fujinaga, T. Kuwamoto, Sh. Murai, T. Yamada, Mem. Fac. Sci. Kyoto Univ., Ser. Phys., Astrophys., Geophys. and Chem., 34, № 3, 327 (1974).
79. T. Fujinaga, T. Kuwamoto, S. Murai, K. Sigiura, Там же, 34, № 3, 309 (1974).
80. T. Fujinaga, T. Kuwamoto, Sh. Murai, Там же, 34, № 3, 301 (1974).
81. T. Fujinaga, T. Kuwamoto, Sh. Murai, K. Kamada, K. Sigiura, Там же, 34, № 3, 321 (1974).
82. Препаративная газовая хроматография, ред. А. Златкис, В. Преториус, М., «Мир», 1974, стр. 85.
83. V. R. Choudhary, J. Chromatogr., 98, 491 (1974).
84. М. С. Вигдергауз, А. В. Гарусов, Авт. свид. СССР № 480012, (1973); Бюлл. изобр., 1975, № 29, 135.
85. A. Tzi-Chiang, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, 15, 328 (1970).
86. М. С. Вигдергауз, Р. И. Измайлов, Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ, «Наука», М., 1970.
87. R. J. Laub, R. L. Pecsok, J. Chromatogr., 98, 511 (1974).
88. C. F. Chueh, W. T. Ziegler, Am. Inst. Chem. Engr., J., 11, 508 (1965).
89. F. I. Stalcup, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, 8, 564 (1963).
90. F. I. Stalcup, R. Kobayashi, Am. Inst. Chem. Eng. J., 9, 121 (1963).
91. K. Asano, T. Nakahara, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, 16, 16 (1971).
92. L. D. Van Horn, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, 12, 294 (1967).
93. S. Masukawa, R. Kobayashi, J. Gas Chromatogr., 6, 257 (1968).
94. J. C. Parson, Anal. Chem., 36, 1849 (1964).
95. И. А. Ревельский, Р. И. Бородулина, Т. М. Совакова, Нефтехимия, 6, 319 (1966).
96. И. А. Ревельский, Р. И. Бородулина, Т. М. Совакова, Ж. физ. химии, 41, 1172 (1967).
97. A. B. Littlewood, Gas Chromatographie, N. Y.—London, Acad. Press, 1970, ch. 3.
98. T. Tsuda, D. Ishii, Japan Anal., 22, 379 (1973).
99. Р. В. Вигалок, Н. Ш. Мулюкова, М. С. Вигдергауз, в сб. Успехи газовой хроматографии, вып. 3, Казань, 1973, стр. 182.
100. Р. В. Вигалок, Р. Х. Марьяхин, З. С. Замалеева, Р. Н. Лобашева, Н. Ш. Хатыпова, М. С. Вигдергауз, в сб. Успехи газовой хроматографии, вып. 4, ч. 2, Казань, 1975, стр. 364.