

АНАЛИЗ И РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗОЛЬНОГО РЯДА МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В. И. Даль и В. М. Набивач

Бурное развитие газо-жидкостной хроматографии после ее открытия в 1952 г. Джеймсом и Мартином объясняется большой точностью анализа, быстротой и надежностью разделения, возможностью широкой автоматизации методов хроматографии газов и производственных процессов.

Разделение исследуемой смеси в газо-жидкостной хроматографии вызывается различием скоростей движения компонентов смеси вдоль слоя стационарной фазы, что приводит к образованию отдельных зон или полос. Отсюда основными объектами теории газовой хроматографии являются скорости движения полос и зависимость ширины полос от различных параметров опыта¹⁻²². Существуют три группы теорий, объясняющих закономерности движения и размывания полос. К первой группе относится теория теоретических тарелок²³⁻³³, рассматривающая хроматографическую колонку как совокупность большого числа одинаковых секций (теоретических тарелок), в каждой из которых устанавливается равновесие между жидкостью и газом. В действительности такое равновесие не достигается ни на какой длине. Вторая группа объединяет кинетические теории³⁴⁻³⁹, согласно которым хроматографическое разделение трактуется на основе рассмотрения движения молекул. При этом макроскопические характеристики не принимаются во внимание. Третья группа теорий носит название «теория скоростей» или «теория макроскопических постоянных»⁴⁰⁻⁴⁶ и представляется наиболее рациональной. Размывание полос в данном случае описывается на основе применения макроскопических характеристик: коэффициентов диффузии, коэффициентов массопередачи и т. п.

Исследование зависимости между отдельными факторами, влияющими на эффективность разделения, посвящены многочисленные статьи и монографии^{47-72, 235}.

Известны работы многих авторов по применению газовой хроматографии для разделения и анализов различных классов органических соединений: предельных и непредельных углеводородов⁷³⁻⁸⁴, галоидсодержащих соединений⁸⁵⁻⁸⁸, фенолов⁸⁹⁻⁹², серусодержащих соединений⁹³⁻⁹⁵, жирных кислот и их эфиров⁹⁶⁻⁹⁹, амино- и нитросоединений¹⁰⁰⁻¹⁰⁵, смазочных масел¹⁰⁶⁻¹⁰⁷, пиридиновых оснований^{108, 109}, продуктов нефтепереработки¹¹⁰⁻¹¹³, низкокипящих газов¹¹⁴⁻¹¹⁶ и др.¹¹⁷⁻¹²¹.

Наиболее сложные по составу и трудно разделимые смеси относятся к области нефтяной и нефтехимической промышленности. К их числу принадлежат ароматические углеводороды, анализу и разделению которых посвящен ряд работ¹²²⁻¹⁴⁶.

Растущее производство искусственных материалов требует неуклонного повышения эффективности способов получения исходного сырья, в том числе *p*-ксилола. В этой связи разделение и анализ изомеров ксилола при помощи газо-жидкостной хроматографии представляется точным и перспективным методом, дающим возможность разделить вещества с разностью температур кипения 0,1° и менее.

Укажем на отдельные работы по разделению изомеров ксилола.

Изучая влияние стационарной фазы на селективность разделения различных углеводородов, в том числе ароматических, Кейлеманс, Квантес и Зааль¹⁴⁷ нашли, что высокой селективностью по отношению к ароматическим соединениям обладает пикрат флюорена. Это объясняется, по-видимому, образованием молекулярного комплекса или непрочного продукта присоединения растворителя к растворенному веществу в растворе пикриновая кислота — флюорен. Влияние температуры на разделение *m*- и *p*-ксилола изучил Фауген¹⁴⁸, который определил, что понижение температуры опыта от 140 до 60° улучшает разделение этих углеводородов. Енц и Бергман¹⁴⁹ исследовали зависимость между относительным временем удерживания и относительным давлением пара для смеси ароматических углеводородов, содержащей изомеры ксилола. Уайтхем¹⁵⁰ проводил анализ промышленных ксилолов на колонке, содержащей в качестве стационарной фазы пикрат флюорена. Златкис, О'Брайен и Шолли¹⁵¹ выполнили анализ ароматических углеводородов, применив в качестве стационарной фазы бензилдифенил. Лэнгер, Заан и Пантацоплос¹⁵² использовали для разделения изомеров ксилола различие в их поведении при взаимодействии электронов донорно-акцепторного типа, при котором играют роль силы «переноса заряда»¹⁵³. С этой целью авторы применили тетрагалоидфталаты, содержащие много электроотрицательных заместителей в ароматическом ядре. Благодаря образованию комплексов ароматических соединений с замещенными тетрагалоидфталатами^{154, 155} удалось добиться выделения *m*-ксилола раньше, чем *p*-ксилола, в противоположность обычному порядку. Златкис, Линг и Кауфман¹⁵⁶ предложили ряд новых полярных соединений, в частности, 1-галоиднафталины, для использования их в качестве стационарных фаз, способных разделить *m*- и *p*-ксилол. Полное разделение изомеров ксилола осуществил Скотт¹⁵⁷ на колонке эффективностью в 30 000 теоретических тарелок и длиною более 15 м. Анализ ксилолов в смеси ароматических углеводородов проделали Франц и Иокл¹⁵⁸ на приборе, названном ими спектрохроматографом, представляющем комбинацию газо-жидкостной хроматографии и УФ-спектрофотометрии. Голей¹⁵⁹ достиг разделения *m*- и *p*-ксилола на капиллярной колонке длиною 45 м, на стенки которой был нанесен диэцилфталат. Кондон¹⁶⁰ для аналогичного разделения использовал капиллярную колонку длиною 52 м, эффективность ее составила 100 000 теоретических тарелок. Дести, Голдап и Свэнтон¹⁶¹ установили, что ароматическое нитросоединение 7,8-бензохинолин дает лучшее разделение ксилолов, чем ранее применявшиеся стационарные фазы: сквалан, тритолилфосфат, бензилдифенил и др. Авторы провели параллельное разделение бензола, толуола, этилбензола и ксилолов на колонке с 20% 7,8-бензохинолина на кизельгуре и на капиллярной колонке длиною 12 м, на стенки которой был нанесен 7,8-бензохинолин. Результаты опытов показаны на рис. 1 и 2. Сведения о применении различных стационарных фаз для разделения изомеров ксилола имеются в ряде других работ^{162—164}.

Условия и параметры опытов по анализу и разделению углеводородов бензольного ряда сведены в таблицу (см. стр. 1356).

Можно указать также на некоторые интересные анализы и разделения при помощи капиллярных колонок высокой эффективности^{165—171}. Златкис и Кауфман¹⁷² описали капиллярную колонку из найлона длиною 1,6 км и внутренним диаметром ~0,2 см, которая имела эффективность выше 1 млн теоретических тарелок.

Для количественного и качественного определения ароматических углеводородов применяются различные детектирующие устройства¹⁷³. Наряду с широко используемой ячейкой для определения теплопроводности^{150, 151 174—176} часто применяются микропламенный детектор^{171—186} и его различные модификации^{187—189}, ионизационное детектирование, вклю-

чающее измерение ионизации, вызываемой β -лучами 190 , измерение плотности газов 191 , ионизационный детектор $^{192-196}$, детектирование при помощи поглощения света исследуемыми веществами, проходящими через кювету, помещенную в УФ-луч света 197 , пламенно-ионизационный детектор 198 , метод ИК-спектроскопии в паровой фазе $^{199-201}$ и другие $^{202-204}$.

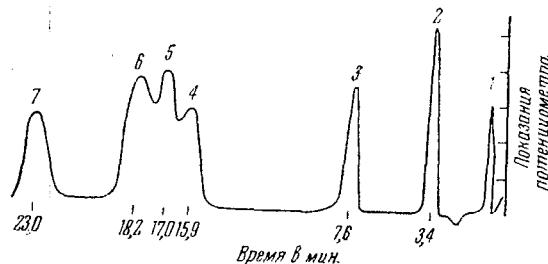


Рис. 1. Разделение ароматических углеводородов на наполненной колонке 161 ; 1 — воздух, 2 — бензол, 3 — толуол, 4 — этилбензол, 5 — *p*-ксиолол, 6 — *m*-ксиолол, 7 — *o*-ксиолол

Для анализа ароматических углеводородов зарубежные фирмы выпускают ряд хроматографических приборов, отличающихся главным образом типом детектирующего устройства, способом забора газа, регулировкой скорости потока и конструктивными деталями $^{205-214}$. В хроматографе, изготовленном английской фирмой Шендон $^{215}, 216$, применяется в



Рис. 2. Разделение ароматических углеводородов на капиллярной колонке 161 ; 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — *p*-ксиолол, 5 — *m*-ксиолол, 6 — *o*-ксиолол

качестве детектора прибор, предложенный Скоттом 177 . Чувствительность прибора, составляющая $10^{-3}\%$, не зависит от температуры опыта, которая может достигать 375° . Лондонская фирма В. Г. Пай и Компани 217 (W. G. Rue & Co) рекламирует аргоновые хроматографы с ионизационным детектором, предложенным Левлоком 192 . Предел определения прибора достигает 10^{-11} молей, чувствительность его в десятки тысяч раз больше чувствительности детектора, основанного на измерении теплопроводности. На хроматографе американской фирмы Барбер-Кольман Компани 218 , у которого ионизационный детектор содержит в качестве источника ионизации тритий, разделение и анализ смеси бензола, толуола, этилбензола и ксиолов осуществляется за 15 минут.

Намечающаяся в настоящее время тенденция распространить методы газо-жидкостной хроматографии на область более высоких температур, например, до 300° и даже до 500° $^{219-225}$ позволит выделять близкокипящие фракции для последующего анализа другими методами $^{226}, 227$.

Для preparативного разделения небольших смесей ароматических углеводородов сконструированы колонки увеличенного диаметра $^{129}, 228$. Аткинсон и Тьюи 229 на колонке длиною 3 м и внутренним диаметром 2 см

Разделение ароматических углеводородов методом газо-жидкостной хроматографии

Состав разделяемой смеси	Размеры колонки, см и температура опыта, °C	Стационарная фаза	Скорость потока газа—носителя	Величина пробы	Эффективность колонки в т.ч. статических тарелках	Разделительный коэффициент* для <i>m</i> -ксилол/ <i>p</i> -ксилол	Ссылка на литературу
Бензол, толуол, этилбензол, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилол	183×0,4 80°	динонилфталат 31%	N ₂ 20 мл/мин	10 м.л			122
Ацетон, <i>n</i> -октан, изононан, бензол, этилбензол, толуол, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилол	150×0,6 120°	пикрат флюорена 28%	N ₂ 33 мл/мин				147
Бензол, циклогексан, этилбензол, толуол, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилол	330×0,4 78,6°	парафиновый во.к 25%	N ₂ 42 мл/мин	0,5 мг	2000	1,008	126
Парафины, этилбензол, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилол	830×1,27 110°	пикрат флюорена	N ₂ 13,3 мл/мин	0,5 мл	2000		150
Бензол, толуол, этилбензол, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилол	244×0,6 50°	1-хлорнафталин 15%	H ₂ 220 мл/мин		2500	1,060	156
Толуол, этилбензол, декан <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилол	889×0,5 95°	ди- <i>n</i> -пропилтетрахлорнфталат 7%	Не 84,8 мл/мин	0,7 м.л	7500	0,962	152
Бензол, толуол, этилбензол, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилол	500×0,5 100°	бензилдифенил 15%	Не 100 мл/мин	0,005 м.л	9500	1,032	151
Бензол, толуол, этилбензол, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилол	1200×0,025 78,5°	7,8-бензолхинолин	N ₂ 0,7 мл/мин	1 мг	14600	1,030	161
Бензол, толуол, этилбензол, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилол	1524×0,22	дibenзоат поли- этиленгликоля 5%	Ar	75 мг	30000		157
Этилбензол, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилол	4572×0,025 70°	дидецилфталат 0,4	0,43 мл/мин		50000	1,021	159
Циклопентан, метилцикlopентан, циклогексан, метилициклогексан, бензол, толуол, этилбензол, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ксилол	5234×0,025 90°	полипропилен- гликоль	Ar 0,5 мл/мин	100 м.л	100000	1,035	160

* Разделительный коэффициент выражается отношением удерживаемых объемов газа двух компонентов при температуре опыта и характеризует легкость разделения этих компонентов.

разделили компоненты 30 г образца с чистотою выше, чем 99,8% по весу. Автоматизация системы ввода образца 230 – 231 и синхронизация ее с выделением необходимых фракций 232 – 234 создадут условия для практического получения компонентов трудно разделимых смесей методом газо-жидкостной хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Туркельтауб, Ж. Анал. химии, **5**, 201 (1950).
2. А. А. Жуховицкий, О. В. Золстарева, Б. А. Соколов, Н. М. Туркельтауб, ДАН, **77**, 435 (1951).
3. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Б. А. Соколов, ДАН, **88**, 859 (1953).
4. Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман Т. В. Георгиевская, О. В. Золстарева, А. И. Карымова, ЖФХ, **27**, 1827 (1953).
5. Н. М. Туркельтауб, Нефт. хоз., **1954**, № 4, 72.
6. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Е. В. Вагин, В. П. Шварцман, ДАН, **96**, 303 (1954).
7. Н. А. Фукс, Усп. химии, **25**, 845 (1956).
8. Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман, В. В. Наумова, А. А. Жуховицкий, ЖФХ, **30**, 417 (1956).
9. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Усп. химии, **26**, 992 (1957).
10. D. H. James, C. S. G. Phillips, J. Chem. Soc., **1953**, 1600.
11. D. H. James, C. S. G. Phillips, там же, **1954**, 1086.
12. G. Dijkstra, J. G. Kerpfer, J. A. Schools, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **74**, 805 (1955).
13. P. E. Porter, C. H. Deal, F. H. Stross, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2999 (1956).
14. A. I. M. Keulemans, Gas chromatography, New York, Reinhold Publ. Corp., 1957.
15. Лу Пэй-Чжан, Гуань Юй-дэ, Кан Тань, Acta focalica sinica, **1**, 146 (1956).
16. M. J. E. Golay, Nature, **180**, 435 (1957).
17. C. H. Bosanquet, G. O. Morgan, Vapour phase chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1957, стр. 35.
18. D. Ambrose, A. I. M. Keulemans, J. H. Purcell, Anal. Chem., **30**, 1582 (1958).
19. D. Vennapu, C. Kemball, Petrol. Ref. **37**, 255 (1958).
20. T. Takeuchi, J. Fuel. Soc. Japan **37**, 506 (1958).
21. F. G. Glüeckauf, Gas chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 69.
22. E. Bauer, H. Röck, Angew. Chem., **71**, 407 (1959).
23. A. I. P. Martin, R. L. M. Syngle, Biochem. J., **35**, 1958 (1941).
24. L. C. Craig, J. Biol. Chem., **155**, 519 (1944).
25. S. W. Mayer, E. R. Tompkins, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2866 (1947).
26. A. T. James, A. I. P. Martin, Biochem. J., **50**, 679 (1952).
27. E. Glüeckauf, Trans. Faraday Soc., **51**, 34 (1955).
28. C. G. S. Phillips, Gas chromatography, London, Butterworths, 1956.
29. K. Olah, G. Schay, Acta chim. Acad. Sci. Hung., **14**, 453 (1958).
30. Gas chromatographie, Vorträge und Material, Berlin, 1958.
31. С. Е. Бреслер, ДАН, **90**, 205 (1953).
32. P. Jaulmes, R. Mestres, C. r., **248**, 2752 (1959).
33. A. I. M. Keulemans, Gas chromatography, Second Edition, New York, Reinhold Publ. Corp., 1959.
34. Н. Н. Тунецкий, Е. П. Чернева, ЖФХ, **24**, 1350 (1950).
35. Я. В. Шевелев, ЖФХ, **31**, 960 (1957).
36. J. C. Giddings, H. Eyring, J. Phys. Chem., **59**, 416 (1955).
37. A. Klinkenberg, F. Sjenitzer, Chem. Eng. Sci., **5**, 258 (1956).
38. I. Bevnon, S. Clough, D. Crooks, G. Lester, Trans. Faraday Soc., **54**, 705 (1958).
39. J. C. Giddings, Nature, **184**, 357 (1959).
40. L. Lapidus, H. Amundson, J. Phys. Chem., **56**, 984 (1952).
41. I. I. van Deemter, F. I. Zuiderweg, A. Klinkenberg, Chem. Eng. Sci., **5**, 276 (1956).
42. Н. Н. Тунецкий, ДАН **99**, 577 (1954).
43. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, ДАН, **116**, 986 (1957).
44. Н. М. Туркельтауб, А. А. Жуховицкий, Зав. лаб., **23**, 1023 (1957).
45. Н. М. Туркельтауб, Хроматографические и хроматермографические методы анализа газов и летучих веществ, Докторская диссертация, Москва, 1958.
46. А. А. Жуховицкий, Усп. химии, **28**, 1201 (1959).
47. Лу Пэй-Чжан, Люй Цзы-Фан, Ли Хао-Чунь, Scientia, **22**, 699 (1957).
48. A. T. James, A. I. P. Martin, Brit. Med. Bull., **10**, 170 (1954).
49. F. H. Pollard, C. J. Hardy, Chem. a. Ind., **1955**, 1145.

50. D. W. Grant, G. A. Vaughan, J. Appl. Chem., **6**, 145 (1956).
51. D. White, Nature, **179**, 1075 (1957).
52. J. Toth, L. Graf, Magyar kem. folyoirat, **64**, 85 (1958).
53. R. Goto, T. Araki, J. Japan Chem., **12**, 826 (1958).
54. P. Chovin, Bull. soc. chim. France, **1958**, 905.
55. Д. А. Вяжиров, А. И. Брук, ЖФХ, **31**, 1713 (1957).
56. Д. А. Вяжиров, А. И. Брук, Ученые записки Горьковского ун-та, Горький, 1958, вып. 32, 43.
57. М. Яновский, Г. Газиев, ДАН, **120**, 809 (1958).
58. Д. А. Вяжиров, А. И. Брук, ЖФХ, **33**, 1309 (1959).
59. M. Esayian, L. Esayian, Chromatografia gazelor, Bucuresti, Tehnica, 1957.
60. E. Cremier, Angew. Chem., **70**, 310 (1958).
61. H. H. Hausdorf, N. Bremner, Oil a. Gas. J., **56**, 73 (1958).
62. E. Bayer, Gas chromatographie, Berlin, Springer, 1958.
63. J. Brodsky, J. Zmitko, Chem. listy, **52**, 2012 (1958).
64. E. C. Ormerod, R. P. W. Scott, J. Chromatogr., **2**, 65 (1959).
65. R. M. Bethea, M. Smutz, Anal. Chem., **31**, 1211 (1959).
66. E. M. Fredericks, M. Dimbat, F. H. Stross, Nature, **184**, 96 (1959).
67. E. Bayer, Angew. Chem., **71**, 299 (1959).
68. O. Narva, P. Kivalo, A. Keltakallio, Suomen kem., **32**, B71 (1959).
69. E. C. Horning, E. A. Moscatelli, O. C. Sweeley, Chem. a. Ind., **1959**, 751.
70. Principles and practice of gas chromatography, ed. by R. L. Pecsok, New York, Wiley, 1959.
71. C. F. Robinson, Ам. пат. 2845136, 29.07.58. РЖ Химия, **1960**, 4875.
72. R. A. Bernhard, Nature, **185**, 311 (1960).
73. W. Takens, P. Harst, Het gas, **78**, 71 (1958).
74. А. А. Жуховицкий, Б. А. Казанский, О. Д. Стерлигов, Н. М. Туркельтуба, ДАН, **123**, 1037 (1958).
75. Г. Девятых, А. Зорин, А. Ежелева. Научные доклады высшей школы, Химия и хим. технология, **1958**, 724.
76. М. И. Дементьева, Т. И. Наумова, Химия и техн. топлив и масел, **1959**, № 10, 44.
77. А. А. Жуховицкий, Б. А. Казанский, А. И. Карымова, П. С. Павлова, Н. М. Туркельтуба, Ж. Анал. Химии **14**, 721, (1959).
78. Н. М. Туркельтуба, Б. И. Аниваер, А. И. Колюбакина, М. С. Селенкина, Зав. лаб., **25**, 149 (1959).
79. A. Zlatkis, Anal. Chem., **30**, 332 (1958).
80. H. R. Kaufman, A. Zlatkis, Chem. a. Ind., **1958**, 1001.
81. H. S. Knight, Anal. Chem., **30**, 9 (1958).
82. F. T. Eggertsen, S. Groenning, Anal. Chem., **30**, 20 (1958).
83. J. A. Barnard, H. W. D. Hughes, Nature, **183**, 250 (1959).
84. T. A. McKenna, J. A. Idleman, Anal. Chem., **31**, 2000 (1959).
85. G. F. Harrison, P. Knight, R. P. Kelly, M. T. Heath, Gas chromatography, ed. by D. Desty, 216, London, Butterworths, 1958.
86. G. W. Warren, L. J. Priestley, J. F. Haskin, V. A. Yarborough, Anal. Chem., **31**, 1013 (1959).
87. J. F. Ellis, G. Iveson, Gas chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 300.
88. T. M. Reed, J. F. Walter, R. R. Cecil, R. D. Dresden, Ind. Eng. Chem., **51**, 271 (1959).
89. G. Bergmann, D. Jentzsch, Ztschr. anal. Chem., **164**, 10 (1958).
90. S. H. Langer, P. Pantages, I. Wender, Chem. a. Ind., **1958**, 1664.
91. L. Sokol, Chem. listy, **52**, 1726 (1958).
92. J. Janak, R. Komers, J. Sima, Collect. Czechosl. chem. Commun., **24**, 1492 (1959).
93. C. H. Amberg, Canad. J. Chem., **36**, 590 (1958).
94. J. F. Carson, F. F. Wang, J. Org. Chem., **24**, 175 (1959).
95. J. H. Sullivan, J. T. Walsh, C. Merritt, Anal. Chem., **31**, 1126 (1959).
96. A. T. James, Chem. Proc. Eng., **1955**, № 3, 95.
97. C. H. Orr, J. E. Callen, J. Am. Chem. Soc., **80**, 249 (1958).
98. F. R. Cropper, A. Heywood, Vapour phase chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1957, стр. 316.
99. N. Brenner, P. Scholly, L. O'Brien, J. of the National lubricating grease institute, **23**, 137 (1959).
100. A. T. James, Endeavour, **15**, 73 (1956).
101. H. S. Knight, Anal. Chem., **30**, 2030 (1958).
102. J. H. Jones, C. D. Ritchie, K. S. Heine, J. Assoc. Offic. Afric. Chemists, **41**, 749 (1958).
103. C. G. Youngs, Anal. Chem., **31**, 1019 (1959).
104. E. Bayer, Gas chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 333.
105. R. M. Bethea, T. D. Wheelock, Anal. Chem., **31**, 1834 (1959).

106. R. S. Porter, J. F. Johnson, там же, **31**, 866 (1959).
 107. L. R. Durrett, там же, **31**, 1824 (1959).
 108. V. T. Brooks, G. A. Collins, Chem. a. Ind., **1956**, 1021.
 109. P. Dietrich, D. Mercier, J. Chromatogr., **1**, 67 (1958).
 110. Dan Toyosaburo, Miyake Tan, J. Fuel Soc. Japan, **37**, 512 (1958).
 111. R. L. Martin, J. C. Winters, Anal. Chem., **31**, 1954 (1959).
 112. H. Gilmour, R. W. Snell, Petroleum, **22**, 65 (1959).
 113. J. A. Petrocelli, D. H. Lichtenfels, Anal. Chem., **31**, 2017 (1959).
 114. H. N. Morrow, K. B. Buckley, Petr. Ref., **36**, 157 (1957).
 115. M. DeVita, G. Caprioli, E. Pavani, Chim. e. ind. (Milan), **41**, 292 (1959).
 116. Н. С. Торочешников, В. А. Семенова, ЖПХ, **33**, 597 (1960).
 117. L. J. McGovern, L. J. Carlisle, Petr. Eng., **1959**, № 2, С6.
 118. L. Ginsburg, Anal. Chem., **31**, 1822 (1959).
 119. L. Irvine, T. J. Mitchell, J. Appl. Chem., **8**, 425 (1958).
 120. G. R. Seely, J. P. Oliver, D. M. Ritter, Anal. Chem., **31**, 1993 (1959).
 121. E. A. Radell, H. C. Strutz, там же, **31**, 1890 (1959).
 122. N. H. Ray, J. Appl. Chem., **4**, 21 (1954).
 123. R. R. Barefoot, J. E. Currah, Chem. in Canada, **7**, 45 (1955).
 124. D. Harvey, D. E. Chalkley, Fuel, **34**, 191 (1955).
 125. A. K. Wiebe, J. Phys. Chem., **60**, 685 (1956).
 126. A. T. James, A. J. P. Martin, J. Appl. Chem., **6**, 105 (1956).
 127. L. Blom, L. Eddhausen, Anal. Chim. Acta, **15**, 559 (1956).
 128. I. R. Anderson, K. H. Napier, Austral. J. Chem., **9**, 541 (1956).
 129. B. T. Whitham, Vapour phase chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1957, стр. 194.
 130. D. M. Rosie, R. L. Grob, Anal. Chem., **29**, 1263 (1957).
 131. D. W. Grant, G. A. Vaughan, Vapour phase chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1957, стр. 413.
 132. J. W. Blair, E. S. Amis, Anal. Chem., **30**, 329 (1958).
 133. T. Takeuchi, F. Hayakawa, Bunseki Kagaku, **7**, 712 (1958).
 134. Д. А. Вяхирев, Л. И. Осташева, Л. Е. Решетникова, Труды по химии и химической технологии, Ученые зап. Горьковского Ун-та, **2**, 334 (1958).
 135. Д. А. Вяхирев, Л. Е. Решетникова, там же, **2**, 339 (1958).
 136. M. Vietti-Michelina, R. Pilleri, Rassegna chim., **10**, 19 (1958).
 137. T. Takeuchi, J. Japan Chem., **12**, 614 (1958).
 138. T. Fukuda, H. Omori, T. Kusama, Japan Analyst, **6**, 647 (1957).
 139. G. Raupp, Ztschr. anal. Chem., **164**, 135 (1958).
 140. J. Boheman, H. Purcell, Gas chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 6.
 141. J. D. Cheshire, R. P. W. Scott, J. Inst. Petrol., **44**, 74 (1958).
 142. E. H. Lee, G. D. Oliver, Anal. Chem., **31**, 1925 (1959).
 143. D. Jentzsch, G. Bergmann, Ztschr. anal. Chem., **170**, 239 (1959).
 144. H. Ritter, H. Schnier, там же, **170**, 310 (1959).
 145. А. Н. Король, Зав. лаб., **26**, 51 (1960).
 146. F. A. Fabrizio, R. W. King, C. C. Cerato, J. W. Loveland, Anal. Chem., **31**, 2060 (1959).
 147. A. I. M. Keulemans, A. Kwantes, P. Zaal, Anal. Chim. Acta, **13**, 357 (1955).
 148. G. A. Vaughan, Analyst, **81**, 55 (1956).
 149. D. Jentzsch, G. Bergmann, Ztschr. anal. Chem., **165**, 401 (1959).
 150. B. T. Whitham, Vapour phase chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1957, стр. 395.
 151. A. Zlatkis, L. O'Brien, P. R. Scholly, Nature, **181**, 1794 (1958).
 152. S. H. Langer, C. Zahn, G. Pantazoplos, Chem. a. Ind., **1958**, 1145.
 153. L. J. Andress, Chem. Revs., **54**, 713 (1954).
 154. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., **56**, 801 (1952).
 155. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **74**, 881 (1952).
 156. A. Zlatkis, Ling Su-Yu, H. P. Kaufman, Anal. Chem., **31**, 945 (1959).
 157. R. P. W. Scott, Manufact. Chemist, **29**, 517 (1958).
 158. J. Franc, J. Jokl, Chem. listy, **52**, 276 (1958).
 159. M. J. E. Golay, Gas chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 36.
 160. R. D. Condon, Anal. Chem., **31**, 1717 (1959).
 161. D. H. Desty, A. Goldup, W. T. Swanton, Nature, **183**, 107 (1959).
 162. R. E. Goddard, J. A. Coles, Англ. пат. 813855, 27. 5. 1959; C. A., **1959**, 17774.
 163. M. A. Hughes, D. White, A. L. Roberts, Nature, **184**, 1796 (1959).
 164. D. H. Desty, C. L. A. Harbourn, Anal. Chem., **31**, 1965 (1959).
 165. M. J. E. Golay, Gas chromatography, ed. by V. Coates, New York, Academic press, 1958, стр. 6.
 166. A. B. Littlewood, Gas chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 23.
 167. R. P. W. Scott, Nature, **183**, 1753 (1959).

168. G. Dijkstra, J. Goey, Gas chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 56.
169. S. R. Lipsky, J. E. Lovelock, R. A. Landowne, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1010 (1959).
170. J. H. Purcell, Ann. N. Y. Acad. Sci., **52**, 592, (1959).
171. S. R. Lipsky, R. A. Landowne, J. E. Lovelock Anal. Chem., **31**, 852 (1959).
172. A. Zlatkis, H. R. Kaufman, Nature, **184**, 2010 (1959).
173. I. G. McWilliam, J. Appl. Chem., **9**, 379 (1959).
174. B. W. Bradford, D. Harvey, D. E. Chalkley, J. Inst. Petr., **41**, 80 (1955).
175. W. K. R. Musgrave, Chem. a Ind., **1959**, 46.
176. W. Nel, J. Mortimer, V. Pretorius, S. Afric. Ind. Chemist, **13**, 68 (1959).
177. R. P. W. Scott, Nature, **176**, 793 (1955).
178. R. P. W. Scott, Vapour phase chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1957, стр. 131.
179. M. M. Wirth, там же, стр. 154.
180. R. P. W. Scott, Manufact. Chemist, **29**, 411 (1958).
181. G. R. Primavesi, G. F. Oldham, R. J. Thompson, Gas chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 169.
182. P. Geldenhuys, W. Nel, V. Pretorius, S. Afric. Ind. Chemist, **12**, 196 (1958).
183. D. W. Barber, C. S. G. Phillips, G. F. Tusa, A. Verdin, J. Chem. Soc., **1959**, 18.
184. P. J. Cowan, J. M. Sugihara, J. Chem. Educ., **36**, 246 (1959).
185. G. R. Primavesi, Nature, **184**, 2010 (1959).
186. Д. А. Кондратьев, М. А. Марков, Х. М. Миначев, Зав. лаб., **25**, 1301 (1959).
187. J. Harley, W. Nel, V. Pretorius, Nature, **181**, 177 (1958).
188. D. W. Grant, Gas chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 153.
189. A. F. Thompson, J. Chromatogr., **2**, 148 (1959).
190. H. Boer, Vapour phase chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1957, стр. 169.
191. D. H. Desty, H. F. Whymann, Anal. Chem., **29**, 320 (1957).
192. J. E. Lovelock, Nature, **182**, 1663 (1958).
193. J. E. Lovelock, J. Chromatogr., **1**, 35 (1958).
194. A. Zlatkis, J. E. Lovelock, Anal. Chem., **31**, 620 (1959).
195. J. E. Lovelock, A. T. James, E. A. Pierce, Ann. N. Y. Acad. Sci., **72**, 720 (1959).
196. С. Н. Озирианер, Г. А. Газиев, М. И. Яновский, В. С. Корняков, Зав. лаб., **25**, 760 (1959).
197. R. A. W. Johnstone, A. G. Douglas, Chem. a Ind., **1959**, 154.
198. I. G. McWilliam, R. A. Dewar, Gas chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 142.
199. C. Claves, Arch. malad. profess., **17**, 260 (1956).
200. D. M. W. Anderson, J. L. Duncan, Chem. a Ind., **1958**, 1662.
201. F. Eckhardt, H. O. Heinze, Erdöl und Kohle, **12**, 83 (1959).
202. R. C. Pitkethly, Anal. Chem., **30**, 1309 (1958).
203. A. Kargmen, R. L. Bowman, Ann. N. Y. Acad. Sci., **72**, 714 (1959).
204. R. P. W. Scott, Nature, **185**, 312 (1960).
205. Gas chromatograph. Rev. Sci. Instrum., **28**, 63 (1957).
206. Gas chromatograph. Oil a. Gas J., **55**, 169 (1957).
207. Vapour Fractometer. Petr. Ref., **36**, 83 (1957).
208. Gas chromatograph. Petr. Times, **62**, 290 (1958).
209. N. Takamatsu, J. Japan Chem., **12**, 608 (1958).
210. W. Virus, Erdöl und Kohle, **11**, 867 (1958).
211. H. Righi, Z. Instrumentenkunde, **67**, 136 (1959).
212. Chromatograph «Shell-Berre», Mesures et contr. ind., **24**, 572 (1959).
213. W. M. Graven, Anal. Chem., **31**, 1197 (1959).
214. Gaz chromatograph. Mesures et contr. ind., **24**, 391 (1959).
215. Flame chromatograph. Chem. Aoe, **78**, 217 (1957).
216. Flame chromatograph. Industr. Chemist, **33**, 580 (1957).
217. J. E. Lovelock, Nature, **183**, 1485 (1959).
218. New tritium detector. Petr. Ref., **38**, 335 (1959).
219. A. I. Davies, I. K. Johnson, Vapour phase chromatography, ed. by Desty, London, Butterworths, 1957, стр. 185.
220. G. K. Ashburg, A. I. Davies, J. W. Drinkwater, Anal. Chem., **29**, 918 (1958).
221. J. L. Ogilvie, M. C. Simons, G. P. Hinds, Anal. Chem., **30**, 25 (1958).
222. S. D. Nogare, L. Sarranski, там же, **30**, 894 (1958).
223. J. C. Hawkes, Vapour phase chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1957, стр. 266.
224. F. Dupire, Ztschr. anal. Chem., **170**, 317 (1959).
225. L. H. Mason, H. J. Dutton, L. R. Bair, J. Chromatogr., **2**, 322 (1959).
226. J. G. Keppler, G. Dijkstra, J. A. Scholts, Vapour phase chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1957, стр. 222.

-
- 227. E. R. Addard, B. T. Whitham, Gas chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 351.
 - 228. J. J. Kirkland, Gas chromatography, ed. by V. Coates, New York, Academic press, 1958, стр. 203.
 - 229. E. P. Atkinson, G. A. P. Tuey, Gas chromatography, ed. by D. Desty, London, Butterworths, 1958, стр. 270.
 - 230. J. Hooijer, A. Kwantes, F. van de Craats, там же, 1958, стр. 288.
 - 231. L. V. Sorg, J. C. Lamkin, Ам. пат. 2830738, 15. 04. 58, РЖХим., 1960, 13268.
 - 232. J. Napier, H. Modde, Chem. a. Ind., 1958, 1319.
 - 233. C. C. Helms, H. N. Claudio, Gas chromatography, ed. by V. Coates, New York, Academic press, 1958, стр. 269.
 - 234. B. A. Parkin, G. W. Hedrick, J. Chem. Educ., 36, 243 (1959).
 - 235. K. Kaiser, Gas chromatographie: Theorie, Apparaturen, Anwendung, Leipzig, 1960.

Днепропетровский
химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского
