

АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

M. C. Вигдергауз

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение | 73 |
| 1. Идентификация хроматографических пиков | 73 |
| 2. Схема разделения сложных органических смесей | 83 |
| 3. Обзор работ по анализу углеводородов | 89 |

ВВЕДЕНИЕ

Газовая хроматография является в настоящее время одним из наиболее совершенных методов анализа органических веществ. Вот далеко не полный перечень смесей, которые могут быть исследованы методом газовой хроматографии: нефть и нефтепродукты, выкипающие до 600°, органические фтор- и хлорсодержащие соединения, продукты сгорания в двигателях внутреннего сгорания, эфирные масла, смолы, растворители для пластиков и лаков, компоненты фруктов и растений, табачный дым, продукты синтезов Фишера — Тропша, воздух, парафиновые воски и т. д.

Настоящий обзор посвящен вопросам анализа сложных смесей методом газовой хроматографии, причем основное внимание уделяется методикам анализа жидких углеводородов, содержащихся в различных природных продуктах.

1. Идентификация хроматографических пиков

При анализе различных смесей методом газовой хроматографии весьма важной задачей является идентификация полученных хроматографических пиков, часто в значительной степени усложняемая отсутствием чистых индивидуальных веществ, наличие которых предполагается в анализируемых смесях. В этом случае необходимо использовать различные зависимости между элюционными характеристиками компонентов и другими их свойствами.

Удерживаемый объем. Как известно, характеристикой компонента, анализируемого методом газовой хроматографии, является его удерживаемый объем, отвечающий количеству газа-носителя, которое проpusкается через колонку до момента элюирования максимума пика. В настоящее время для углеводородов и других органических веществ имеются обширные сводки значений удерживаемых объемов, соответствующих различным сорбентам и различным температурам^{1, 2, 3}. Кроме того широко используются зависимости между удерживаемыми объемами и другими характеристиками компонентов.

Из элементарной теории⁴ очевидно, что удерживаемый объем (V) пропорционален коэффициенту Генри (Γ), так как

$$V = LSG, \quad (1)$$

где L — длина колонки, S — ее сечение.

В то же время

$$\Gamma = Ae^{Q/RT}, \quad (2)$$

где Q — теплота сорбции, T — абсолютная температура системы, R — универсальная газовая постоянная, A — константа.

Поскольку изменение теплоты сорбции при увеличении числа углеродных атомов в молекуле на 1 есть величина постоянная в пределах гомологического ряда, имеют место следующие соотношения:

$$\log V = a \cdot n_C + b \quad (3)$$

для гомологического ряда при постоянной температуре и

$$\log V = c \cdot \frac{1}{T} + d \quad (4)$$

для определенного компонента. Здесь n_C — число углеродных атомов в молекуле, a , b , c , d — константы.

Справедливость указанных зависимостей подтверждается получением на практике соответствующих графиков для самых различных веществ.

Джемс и Мартин⁵ при анализе нормальных и изокислот на колонке со смесью силикона и стеариновой кислоты впервые получили соотношение между логарифмом удерживаемого объема и числом углеродных атомов; линии, соответствующие нормальным и изокислотам, оказались параллельными и приближающимися к прямым (рис. 1).

Аналогичные графики получили Хавке, Хансен и Шорланд⁶ для эфиров нормальных, разветвленных и ненасыщенных жирных кислот, а также Рей⁷ для нормальных парафинов, спиртов, эфиров и кетонов (неподвижная жидкость — динонилфталат).

Методика расчета исправленных удерживаемых объемов, приведенных к грамму неподвижной фазы, дана Литтлвудом, Филлипсом и Прайсом⁸.

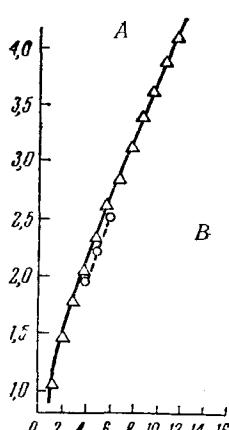
Время удерживания есть функция от природы вещества, природы неподвижной фазы и температуры колонки, а также зависит от расхода газа-носителя, свободного объема между точкой ввода пробы и анализатором, перепада давления и веса неподвижной фазы.

Разность между временами удерживания данного компонента и водорода умножается на величину расхода газа-носителя и коэффициент, учитывающий перепад давления^{5, 9}. Далее, если реометр откалиброван при 0°, необходимо осуществить умножение на величину $T/273$, где T — абсолютная температура колонки. Делением полученного произведения на вес неподвижной фазы можно получить приведенный удерживаемый объем на грамм.

Рис. 1. Зависимость логарифма удерживаемого объема (ордината) от числа углеродных атомов (абсцисса). Неподвижная жидкость — силикон и стеариновая кислота. Температура 137°. А — нормальные кислоты; В — изокислоты.

В указанной работе Литтлвуда и других даны графики зависимости между логарифмом приведенного удерживаемого объема и числом углеродных атомов для нормальных спиртов (колонка с силиконом 702), а также между логарифмом удерживаемого объема и величиной $10^4/T$ для спиртов, ацетатов и ароматических углеводородов. Последний из графиков приведен на рис. 2.

Подобные графики построены для органических соединений бора Сеели, Оливером и Риттером¹⁰, для легких газов и нормальных парафинов — Янаком (сорбенты — силикагель и цеолит)^{11, 12}.



В одной из недавных работ¹³ дана обобщенная формула для расчета приведенного удерживаемого объема на грамм неподвижной фазы:

$$V_g = \frac{z}{U} \cdot \frac{273}{T_m} \cdot \frac{p_0 - p_w}{760} \cdot \frac{F}{W} \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \right], \quad (5)$$

где z — расстояние между пиками воздуха и данного компонента; U — скорость картограммы регистратора; T_m — абсолютная температура расходомера; p_i — давление на входе в колонку; p_0 — давление на выходе из колонки; p_w — давление паров воды при T_m ; F — скорость газоносителя, замеряемая расходомером на выходе из колонки; W — вес неподвижной жидкости.

В настоящее время обычно используется относительный удерживаемый объем, полученный путем деления удерживаемого объема данного компонента на удерживаемый объем стандартного вещества, в качестве которого часто применяется *n*-пентан. Такая характеристика очень удобна, поскольку при расчете ее не требуется приведения к стандартным параметрам опыта.

Комитетом по номенклатуре Симпозиума по парофазной хроматографии¹⁴ в качестве стандартных рекомендованы следующие вещества: *n*-бутан, *t*-октан, бензол, *p*-ксилол, нафталин, метилэтилкетон, циклогексанол.

Весьма часто используется графическая интерпретация зависимости между удерживаемым объемом и температурой кипения. При построении графиков на полулогарифмической шкале различным гомологическим рядам соответствуют практически прямые линии. Следует отметить, что при разделении, например, углеводородов на колонке с полярной фазой прямые, соответствующие парафинам и алкилбензолам, будут находиться на значительном расстоянии друг от друга, в то время как при использовании неполярной жидкости эти прямые будут весьма близки.

Использование таких графиков дает возможность в результате двукратного анализа определить как температуру кипения неизвестного вещества, так и его принадлежность к определенному гомологическому ряду.

Графические зависимости для большого круга органических соединений получены Теннеем¹⁵ (неподвижные жидкости — насыщенное углеводородное масло «конвойл-20», сквалан, β, β -дициандиэтиловый эфир, хлорированное масло «конвакхлор 12», ди(этилгексил)себацинат, полимер хлортрифтормирила «фторлюб S», триэтиленгликоль, насыщенный раствор AgNO_3 в триэтиленгликоле) и Байером¹⁶ (неподвижные жидкости — гексатриаконан, смесь полиэтиленоксида с лубролом МО, ди(этилгексил)себацинат, динонилфталат). Байер использовал графики для определения коэффициентов селективности различных жидкых фаз.

Ло Чангу и другим¹⁷ на основе таких графиков и при помощи инфракрасной спектрометрии удалось идентифицировать 52 ароматических углеводорода каменноугольной смолы.

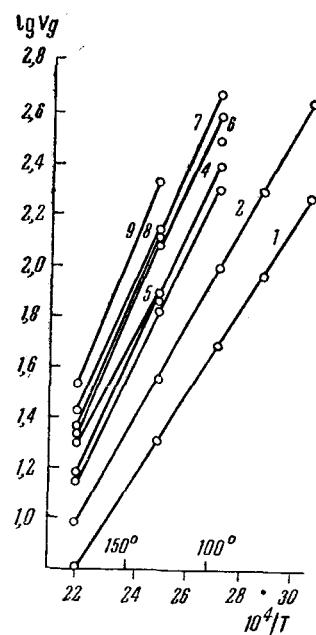


Рис. 2. Зависимость между логарифмом приведенного удерживаемого объема и величиной $10^4/T$ для ароматических углеводородов на тритолилфосфате. 1 — бензол; 2 — толуол; 3 — *p*-ксилол; 4 — *o*-ксилол; 5 — изопропилбензол; 6 — мезитилен; 7 — втор.-бутилбензол; 8 — *p*-цимол; 9 — трет.-амилбензол

Грант и Воган¹⁸ построили аналогичные графики для парафинов и ароматических углеводородов с целью изучения распределения последних в каменноугольной смоле (неподвижные жидкости — динонилфталат и трикрезилфосфат).

Эгертсен и Найт¹⁹, а также Мак-Фадден²⁰ построили графические зависимости непосредственно между временем удерживания и температурой кипения и получили соответствующие кривые (неподвижные жидкости — гликоль, сквалан, силикон SF-96).

Рядом авторов использована зависимость между логарифмами удерживаемого объема и упругости паров. Известно²¹, что удерживаемые объемы v_1 и v_2 разделяемых компонентов обратно пропорциональны упругостям паров p_1 и p_2 при температуре опыта:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\gamma_1 p_1}{\gamma_2 p_2}, \quad (6)$$

где γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности. В пределах гомологического ряда значения γ остаются близкими друг другу (что обычно имеет место для неполярных веществ в неполярных растворителях) или изменяются линейно, поэтому справедливо следующее соотношение, приведенное Пернеллом²²:

$$\log v = -a \cdot \log p + b, \quad (7)$$

Рис. 3. Зависимость удерживаемого объема в дифенилбензиле (абсцисса) от удерживаемого объема в парафинах (ордината). 1 — алифатические углеводороды; 2 — ароматические углеводороды; 3 — изоидиоды; 4 — *n*-иодиды; 5 — спирты; 6 — кетоны.

где a — отношение молярной теплоты растворения при бесконечном разбавлении к молярной скрытой теплоте испарения, b — константа.

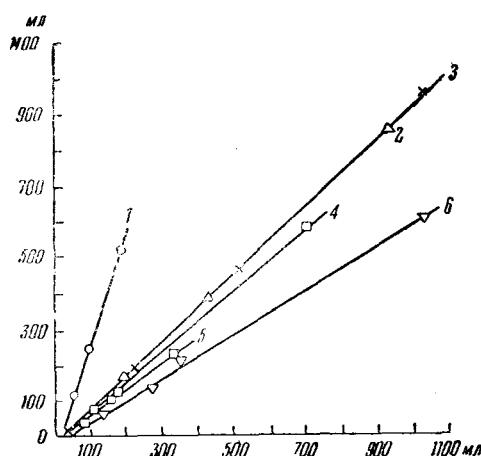
Графики, построенные на основе приведенного уравнения, использовал Пернелл при обсуждении вопросов, связанных с выбором растворителей.

Енш и Бергман²³ исследовали справедливость указанной зависимости для ароматических углеводородов и ими осуществлено использование построенных графиков для идентификации компонентов. Зависимость между логарифмами удерживаемого объема и упругости паров использована и в других работах^{24, 25}.

Джемс, Маргин и Смит²⁶ предложили графически изображать зависимость между удерживаемыми объемами в различных неподвижных фазах (например, парафинае и дифенилбензиле). При этом прямые, соответствующие гомологическим рядам, пересекаются в одной точке. Наличие зависимости между элюционными характеристиками в полярной и неполярной фазах дает возможность определять химическую природу неизвестных веществ. Построенный указанными авторами график приведен на рис. 3.

Филлипсом²⁷ даны подобные графики для аминов, спиртов, кетонов и углеводородов при использовании в качестве неподвижных фаз Луброла МО, жидкого парафина, стеарата цинка и силикона 702.

При построении зависимости между логарифмами удерживаемых объемов получаются практически параллельные линии. На рис. 4 при-



веден график, позволивший Дести и Вайману²⁸ идентифицировать 81 углеводород и 7 сернистых соединений путем анализа на колонках с *n*-гексатриаконтаном и дифенилбензилом (с привлечением масс-спектрометрических данных). Этими же авторами даны графики $\log v - n_c$ и $\log v - t$ кип. для упомянутых фаз.

Джемс²⁹ использовал графические зависимости для определения степени непредельности жирных кислот. Построенный им график представляет собой сетку: прямые одного семейства соответствуют числу двойных связей в молекуле, прямые пересекающего их семейства (пунктирные) — числу углеродных атомов.

Хади³⁰ построил график зависимости между логарифмами удерживаемых объемов для метиловых эфиров различных кислот (неподвижные жидкости: апиезон и полиэфир янтарной кислоты), Пьеротти, Дил, Дэрр и Портер³¹ — для алканов, спиртов и кетонов (в триоле и димизодецилфталате).

Дести и Харборн³², предлагая в качестве набивки для хроматографических колонок детергент, содержащий алкиларилсульфонат, дали график зависимости между удерживаемым объемом и молекулярным весом для различных углеводородов. Гомологические ряды дают на графике прямые линии. Аналогичная диаграмма построена по данным, полученным на колонке с апиезоном L.

В настоящее время ведется обширная работа по определению удерживаемых объемов различных индивидуальных веществ и их зависимости от других физико-химических свойств с целью облегчения процесса их идентификации в реальных смесях. В связи с этим, предложено¹⁴ использовать следующие стандартные неподвижные жидкости (в скобках даются температурные пределы): *n*-гексадекан (20—50°), динонилфталат (20—100°), сквалан (20—150°), диметилформамид (—20—+20°), дифенилбензил (80—150°), диглицерин (20—100°). Рекомендуется применять смесь 20 вес. частей жидкости и 80 вес. частей инертного носителя (предпочтительно — целита 545).

Определение молекулярного веса. При идентификации различных веществ весьма важно знание их молекулярного веса. В связи с этим, представляет значительный интерес разработка таких методов, при помощи которых имелась бы возможность быстро и точно получить достаточно надежные данные. Известно, что обычные методы определения молекулярного веса требуют значительного времени и высокой квалификации персонала, не говоря уже об ощутимом размере образца. В то же время, использование газовой хроматографии^{33, 34} дает возможность осуществить определение быстро и с достаточной точностью. Серьезным преимуществом такого метода является возможность осуществления непрерывной идентификации компонентов сложной смеси, разделяемой на хроматографической колонке.

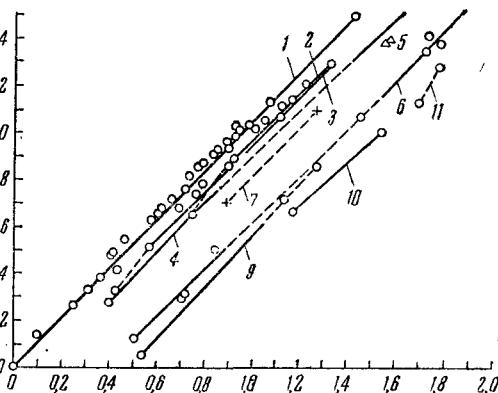


Рис. 4. Зависимость между логарифмами удерживаемых объемов (*n*-пентан-1); по оси ординат — неподвижная фаза *n*-гексатриаконтан; по оси абсцисс — неподвижная фаза дифенилбензил. 1 — парафины; 2 — алкены; 3 — циклопентаны; 4 — циклогексаны; 5 — бициклические нафтены; 6 — ароматические углеводороды; 7 — циклические моноолефины; 8 — циклические диолефины; 9 — сульфиды; 10 — тиофены; 11 — циклические сульфиды

Определение основано на добавлении к смеси неизвестного состава чистого вещества известного молекулярного веса, служащего в качестве «внутреннего стандарта», и осуществлении двукратного хроматографического анализа на одной и той же установке, но с использованием различных газов-носителей. В качестве анализатора применяется плотномер Мартина, в котором сравниваются плотности газовых потоков, выходящих из разделительной и сравнительной колонок, причем разность плотностей чувствительной термопарой преобразуется в электродвигущую силу.

Пусть к неизвестному компоненту с молекулярным весом M_x добавлен «внутренний стандарт» k с молекулярным весом M_k и полученная смесь элюировалась из хроматографической колонки газом молекулярного веса M_1 . Естественно, что при использовании другого газа-носителя, с молекулярным весом M_2 , удерживаемые объемы будут аналогичны полученным в первом случае, однако, даже при одинаковых скоростях высоты и площади пиков будут различными, что вызывается не только различием в величине анализируемого образца, но и влиянием природы элюента.

Плотности газовых потоков, выходящих из сравнительной (d_1) и хроматографической (d_x) колонок, могут быть получены из уравнения Клапейрона:

$$d_1 = \frac{M_1 \rho}{RT}; \quad d_x = \frac{(n_1 M_1 + n_x M_x) \rho}{RT}, \quad (8)$$

где n_1 и n_x — мольные доли элюента и анализируемого вещества. Отсюда разность плотностей

$$\Delta d_{x-1} = \frac{n_x (M_x - M_1)}{RT}. \quad (9)$$

Аналогично, для элюента с молекулярным весом M_2

$$\Delta d_{x-1} = \frac{n_x (M_x - M_2) \rho}{RT}. \quad (10)$$

Количество Q_x анализируемого компонента может быть записано как

$$Q_x = \int_0^\infty \frac{n_x M_x \rho}{RT} dv, \quad (11)$$

где v — объем газовой смеси, выходящей из хроматографической колонки, или с учетом (9):

$$Q_x = \frac{M_x}{M_x - M_1} \int_0^\infty \Delta d_{x-1} dv.$$

Аналогично количество q_k стандарта, используемое во время того же опыта, равно:

$$q_k = \frac{M_k}{M_k - M_1} \int_0^\infty \Delta d_{k-1} dv.$$

Здесь Δd_{k-1} есть разность между плотностями газовых потоков в момент прохождения стандарта через анализатор. Подобные соотношения получаются для величин Q_x' и q_k' , использованных при опыте с элюированием газом молекулярного веса M_2 .

Поскольку для достаточно малых образцов (порядка микролитров /э. д. с. термопары анализатора/ E) пропорциональна разности плотностей, справедливо соотношение $\int_0^\infty \Delta d dv = k \int_c^\infty \Delta E dv$, причем, естествен-

но, что величина интеграла пропорциональна площади соответствующего пика, полученного на картограмме.

Так как $\frac{Q_x}{q_k} = \frac{Q'_x}{q'_k}$, для площадей пиков можно получить соотношение:

$$\frac{A_x}{a_k} \left(\frac{M_k - M_1}{M_x - M_1} \right) = \frac{A'_x}{a'_k} \left(\frac{M_k - M_2}{M_x - M_2} \right), \quad (12)$$

где A_x , A'_x , a_k и a'_k — соответствующие площади.

Из последнего соотношения определяется искомое значение M_x . Точность определения составляет $\sim 4\%$.

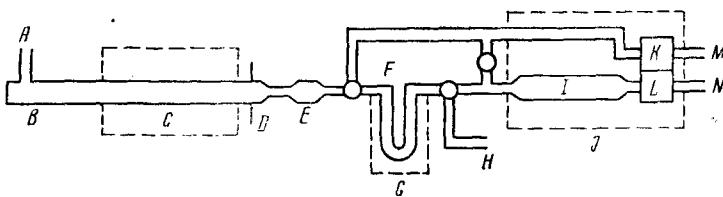


Рис. 5. Схема установки для элементарного анализа углеводородов. A — ввод кислорода; B — трубка для сожжения; C — трубчатая печь; D — алюминиевая перегородка; E — трубка с карбидом кальция; F — вымораживающая ловушка; G — сосуд Дьюара с жидким азотом; H — вакуумное соединение; I — хроматографическая колонка; J — изолирующая рубашка; K — сравнительная ячейка анализатора; L — чувствительная ячейка анализатора; M — ввод гелия; N — выход к расходомеру

Определение элементарного состава. В настоящее время имеются две работы ^{35, 36}, посвященные определению элементарного состава углеводородов с использованием газовой хроматографии. Такой метод, способный конкурировать по точности с методикой Прегля, имеет перед последней значительные преимущества, связанные с малым временем анализа (до 10 минут) и возможностью работать с незначительными количествами пробы.

Образец сжигают в трубчатой печи либо в потоке сухого кислорода, либо под действием окиси меди, образовавшиеся продукты через трубку с карбидом кальция, превращающим воду в ацетилен, попадают в охлаждаемую жидким азотом ловушку. Далее ацетилен и двуокись углерода испаряются и в потоке аргона или гелия направляются в хроматографическую колонку с силикагелем. После колонки установлен анализатор по теплопроводности. Схема одной из установок приведена на рис. 5.

Площади полученных хроматографических пиков ацетилен и двуокиси углерода пропорциональны процентному содержанию водорода и углерода в анализируемом образце. Элементарный состав может быть рассчитан путем умножения площадей пиков на соответствующие калибровочные коэффициенты.

Точность метода составляет $\sim 0,5\%$ для углерода и $0,1—0,2\%$ для водорода. Величина пробы измеряется миллиграммами и может быть сильно уменьшена при использовании более чувствительных анализаторов.

Использование молекулярных сит. Молекулярные сита, используемые обычно для разделения легких газов, обладают адсорбционной избирательностью по отношению к некоторым гомологическим рядам, причем определяющую роль играют здесь размеры и форма молекул. Это обстоятельство позволило применить молекулярные сита в качестве вспомогательного средства для идентификации анализируемых компонентов ^{37, 38}.

ТАБЛИЦА 1

Компоненты, прошедшие через колонку с молекулярным ситом 5 Å

| Группа | Исследованные углеводороды |
|------------------------------|--|
| Изопарафины | Изобутан, изопентан, 2,3-диметилбутан |
| Ароматические углеводороды | Бензол, толуол, <i>m</i> -ксилол |
| Циклопарафины | Циклопентан, циклогексан |
| Изоолефины | Изобутилен, 2-метилбутадиен-1,3 |
| Сложные эфиры | Амилформиат, этилацетат, этилпропионат |
| Кетоны | Ацетон, метилэтилкетон, окись мезитила |
| Галоидированные углеводороды | Хлорметан, хлороформ |
| Изоспирты | Изопропиловый, изоамиловый спирты |
| Простые эфиры | Диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир |
| Другие соединения | Окись углерода, кислород, азот, редкие газы, метан, нитрометан, сероуглерод, диметилсульфид, тиофен. |

ТАБЛИЦА 2

Компоненты, полностью адсорбированные на колонке с молекулярным ситом 5 Å

| Группа | Исследованные компоненты |
|--------------------------------------|---|
| Нормальные парафины (исключая метан) | Пропан, <i>n</i> -бутан, <i>n</i> -гексан |
| Нормальные олефины | Этилен, пропилен, гексен-2 |
| Нормальные спирты | Метанол, этанол, <i>n</i> -бутанол |
| Альдегиды | Уксусный альдегид, пропионовый альдегид, изовалериановый альдегид |
| Кислоты | Муравьиная кислота, пропионовая кислота |

Установлено, что при прохождении через колонку с молекулярным ситом некоторые компоненты последним практически не задерживаются, в то время как другие вещества необратимо адсорбируются. Это свойство молекулярных сит может быть использовано для удаления определенных групп веществ с целью их идентификации по «разности». Установка включает колонку длиной 50 см и диаметром 6,35 мм, заполненную молекулярным ситом 5 Å (диаметр пор 5 Å) и последовательно соединенную с обычной двухметровой колонкой, работающей по принципу газо-жидкостной распределительной хроматографии.

При пропускании через систему смеси нормальных парафинов, изопарафинов, циклопарафинов и ароматических углеводородов оказалось, что *n*-парафины C_3-C_{11} необратимо адсорбируются молекулярным ситом, в то время как углеводороды других классов дают соответствующие пики на хроматограмме. Было выяснено также, что необратимой адсорбции подвергается и ряд других соединений.

В табл. 1 приведены компоненты, легко проходящие через колонку с молекулярным ситом 5 Å, в табл. 2 — необратимо адсорбирующиеся соединения.

Установлено, что другие типы молекулярных сит не ведут себя идентично ситам 5 Å вследствие различия в диаметрах пор. Так, молекулярное сито 4 Å из нормальных парафинов адсорбирует лишь этан, из нормальных олефинов — этилен и пропилен. Использование указанных свойств молекулярных сит дает возможность при анализе сложных смесей, содержащих различные гомологические ряды, путем удаления одного из последних способствовать идентификации компонентов. Кроме того, удаление компонента из системы может быть полезно при необходимости измерения взаимно-налагающихся пиков.

Рис. 6 иллюстрирует процесс удаления нормальных парафинов из смесей. Верхняя хроматограмма получена после пропускания образца через колонку, заполненную нанесенным на «хромосорб» β,β' -дициандиэтиловым эфиром, нижняя — после пропускания через систему, состоящую из указанной колонки и колонки с молекулярным ситом.

Использование показаний хроматографических анализаторов. Идентификация компонентов может быть осуществлена на основе измерения площадей пиков при использовании обычного катарометра. Как известно, количественное определение состава анализируемой смеси производится методом внутренней нормализации площадей пиков с использованием поправок на теплопроводность³⁹⁻⁴³.

Осуществление параллельного анализа с применением конверсии хроматографических пиков перед их поступлением в катарометр дает возможность определить углеродное число компонента путем совместного расчета двух хроматограмм. В настоящее время имеется ряд методик хроматографического анализа смесей с использованием конверсии. Так, Норем⁴⁴ осуществлял сжигание компонентов до CO_2 , удаление образовавшейся влаги и катарометрическое определение углекислоты. Грин⁴⁵ пропускал выходящие из колонки вещества через слой CuO , где образуются CO_2 и H_2O , а затем через железный порошок с целью превращения воды в водород, направляющийся в ячейку катарометра. Злагкис и другие^{46, 47}, используя в качестве газа-носителя водород, производили конверсию компонентов над никелевым катализатором до метана и воды. Последняя удалялась, а метан поступал в катарометр. Естественно, что при анализе углеводородов вода не образуется.

Площадь пика, полученного после конверсии компонента, пропорциональна не только его концентрации, но и углеродному (или водородному) числу, что позволяет определить последнее путем совместного расчета данной хроматограммы с хроматограммой, полученной без использования конверсии. Вместо катарометра для анализа CO_2 могут быть использованы инфракрасный спектрометр⁴⁸⁻⁵⁰, титрование метилатом калия⁵¹, кулонометрия (газ-носитель — кислород; CO_2 и O_2 барботируют через раствор BaCl_2 в ячейку с платиновой спиралью, действующей как кислородный электрод)⁵².

Для идентификации компонентов может быть использован также ионизационный анализатор^{53, 54}, поскольку ток ионизации пропорционален «эффективному сечению ионизации молекулы», являющемуся молекулярной характеристикой⁵⁵.

Не исключена возможность использования пламенного анализатора^{56, 57}, поскольку увеличение температуры термопары при сгорании в расчете на одну углеродную связь пропорционально количеству выделяющегося тепла, т. е. площади пика. Интерес представляет также использование микропламенного эмиссионного анализатора, измеряющего люминесценцию пламени^{18, 58}, поскольку здесь реакция сильно

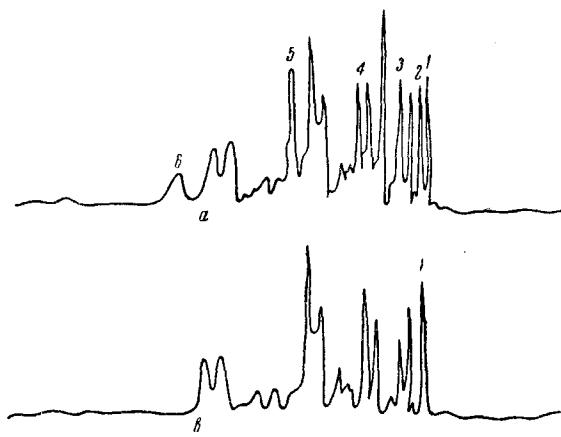


Рис. 6. Удаление нормальных парафинов при помощи молекулярных сит. *а* — разделение на колонке с β,β' -дициандиэтиловым эфиром; *в* — хроматограмма смеси после удаления нормальных парафинов молекулярным ситом; 1 — изопентан; 2 — *n*-пентан; 3 — *n*-гексан; 4 — *n*-гептан; 5 — *n*-октан; 6 — *n*-нонан

зависит от природы вещества. В частности, реакция на ароматические вещества значительно превосходит таковую на парафины.

Использование инфракрасной и масс-спектрометрии. Известны многочисленные работы, в которых идентификация хроматографических пиков осуществляется путем использования инфракрасной или масс-спектрометрии. Простейшим вариантом, применяемым в этих случаях, является улавливание фракций, выходящих из газового хроматографа,

в охлаждаемых ловушках и направление их, например, в ячейку для анализа методом инфракрасной спектрометрии.

В настоящее время американской фирмой «Весктап» выпускается система, состоящая из газового хроматографа GC-2 и инфракрасного спектрометра IR-5⁵⁹. Ячейка для инфракрасного анализа имеет весьма малый объем, равный всего лишь $0,0002 \text{ см}^3$, что обеспечивает весьма точные данные по определению примесей в хроматографических полосах. Та же фирма выпускает промышленный газовый хроматограф «Мегахром» в сочетании с инфракрасным спектрометром IR-4⁶⁰, обеспечивающим осуществление спектрального анализа фракций значительного размера, получаемых для промышленных целей (величина пробы, разделяемой «Мегахромом», составляет $\sim 20 \text{ мл}$).

Серьезный недостаток таких систем — длительность спектрального анализа.

Так, например, для получения спектра бензальдегида на приборе IR-5 требуется время, равное 16 мин. Естественно, что при наличии на хроматограмме значительного количества пиков проведение их идентификации станет весьма продолжительной процедурой.

Аналогичные схемы используются при идентификации пиков методом масс-спектрометрии. В работах Дести и Ваймана²⁸ и Бредфорда и других⁶¹ последняя служила дополнительным средством для определения состава различных легких нефтепродуктов. Вайтхем⁶² использовал вымораживание хроматографических фракций и последующий масс-спектрометрический анализ для идентификации тяжелых углеводородов C_{10} — C_{14} , содержащихся в керосиновых фракциях.

Фирма «Consolidated Electrodynamics» (США) выпускает систему, состоящую из лабораторного хроматографа 26—201 А и масс-спектрометра 21—620 с пределами массы от 2 до 150 и реакцией, равной 1 сек.⁶³. Указанная система пригодна для сравнительно быстрого анализа смесей углеводородов и других органических веществ.

Значительный интерес представляет использование импульсного масс-спектрометра для непосредственного контроля за хроматографическим процессом⁶⁴. Масс-спектрометр соединяется с хроматографом в точке, находящейся между колонкой и термокондуктометрическим анализатором и позволяет получить на осциллографе 2000 масс-спектров в секунду (т. е. от 1 до 6000), осуществляя, таким образом, непрерывную идентификацию и определение степени чистоты компонентов, соответствующих хроматографическим пикам.

На рис. 7 представлена хроматограмма разделения смеси, содер-

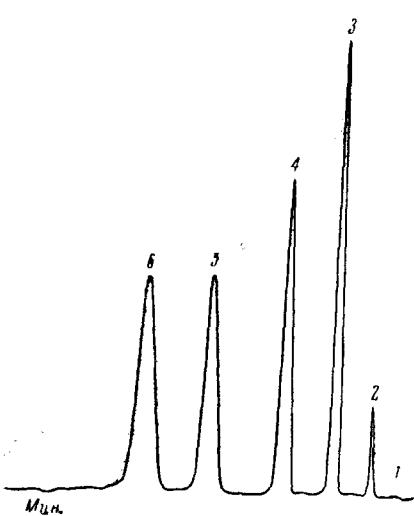


Рис. 7. Хроматограмма разделения смеси ацетона, бензола, толуола, этилбензола и стирола. 1 — воздух; 2 — ацетон; 3 — бензол; 4 — толуол; 5 — этилбензол; 6 — стирол

жащей ацетон, бензол, толуол, этилбензол и стирол, а на рис. 8 масс-спектры, соответствующие полученным пикам.

Один из возможных способов сочетания масс-спектрометрии и хроматографии — осуществление параллельных анализов на обоих приборах с последующим совместным расчетом результатов. Такая методика была, в частности, использована Эггертсоном и Найтом¹⁹ при анализе углеводородов C_5 — C_7 . Говард и Фергусон⁶⁵ производили масс-спектрометрический анализ бензинов без предварительной депентанизации и вводили в масс-спектры поправки на основе хроматографического анализа углеводородов до C_5 включительно.

2. Схемы разделения сложных органических смесей

Сложные смеси углеводородов и других органических соединений, встречающиеся обычно в различных реальных продуктах, далеко не всегда могут быть детально проанализированы на обычной хроматографической установке, включающей одну колонку, вследствие взаимного наложения различных пиков. Причиной последнего является равенство удерживаемых объемов, существующее как у некоторых изомеров, так и у веществ с различным молекулярным весом, принадлежащих к различным классам. Так, при анализе углеводородов C_3 — C_5 на колонке с дизодицилфталатом, обладающим слабой полярностью, происходит разделение компонентов в соответствии с температурами их кипения⁶⁶. Однако, вследствие близкости точек кипения,

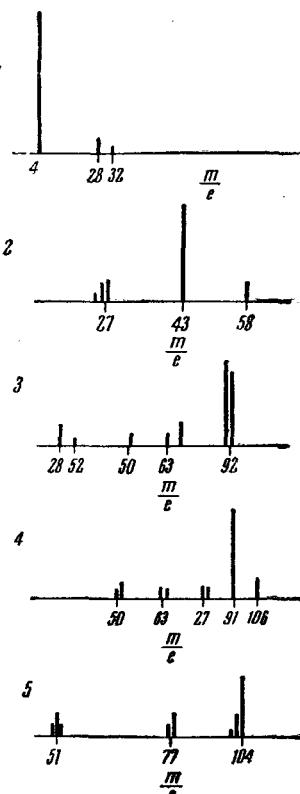


Рис. 8. Масс-спектры, соответствующие хроматографическим пикам. 1 — гелий с примесью воздуха; 2 — бензол; 3 — толуол; 4 — этилбензол; 5 — стирол

в виде одного пика выходят *n*-бутан, *i*-бутилен и бутен-1. Кроме того, не разделяются пропан и пропилен, *цис*- и *транс*-бутены-2, *n*-пентан и пентен-1. При использовании более полярного эфира триэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты⁶⁷ олефины имеют удерживаемые объемы несколько большие, чем соответствующие парафины, однако в этом случае происходит взаимное наложение некоторых олефинов C_4 на компоненты C_5 .

Анализ на колонке с сильно полярным диметилсульфоланом⁶⁶ дал хорошее разделение между парафинами и олефинами с одинаковым числом атомов углерода, но, в то же время, олефины задерживались в колонке настолько, что налагались на пики парафинов с числом углеродных атомов на единицу больше.

Указанные обстоятельства свидетельствуют о необходимости разработки различных схем хроматографического анализа сложных смесей, включающих либо несколько колонок, либо дополнительное использование других средств, например, жидкостной хроматографии, ректификации, гидрирования, сульфирования, инфракрасной и масс-спектрометрии и т. д.

Простейшим вариантом многоступенчатой хроматографии является использование двух колонок с различными сорбентами, через которые последовательно проходят все компоненты анализируемой смеси. При правильном сочетании сорбентов и длии колонок может быть получе-

но хорошее разделение значительного числа компонентов. Так, например, для разделения углеводородов до C_5 включительно Фредерикс и Брукс⁶⁶ применили колонки с дизодецилфталатом и диметилсульфланом, а Жуховицкий, Казанский и другие⁶⁸ хроматографическую колонку с окисью алюминия и газо-жидкостную с дигидрилфталатом. Могут быть использованы также одноступенчатые колонки со смешанными неподвижными жидкостями^{20, 69}. Разумеется, такие схемы имеют лишь очень ограниченное применение, поскольку степень разделения каких-либо двух компонентов, достигнутая на первом сорбенте, может уменьшиться или вообще быть сведена к нулю при прохождении через второй сорбент.

Определенный круг опубликованных работ посвящен вопросам анализа углеводородов C_5 — C_7 . Так, для разделения насыщенных углеводородов в соответствии с числом атомов углерода был предложен сорбент, состоящий из печной сажи «пелетекс», модифицированной 1,5% скваланом^{19, 70}.

Данная набивка, подобно твердым адсорбентам, обладает несколько большей селективностью по отношению к парафинам по сравнению с близкокипящими нафтенами, что позволяет объединить пики по углеродному числу. Модификация скваланом дает возможность избежать образования хвостов у хроматографических пиков. Колонка с описанным сорбентом позволила осуществить разделение насыщенных углеводородов C_5 и C_6 .

Для анализа насыщенных углеводородов C_5 — C_7 Эггертсен и Гроэннинг⁷¹ пред-

ложили использовать три колонки: с 3% скваланом на шамоте С-22 (неполярная); с 40% β, β' -дициандиэтилового эфира на С-22 (полярная) и с 1,5% скваланом на пелетексе (разделяющая по числу атомов углерода). Сочетание трех хроматограмм позволило определить все парафиновые и нафтеновые углеводороды C_5 и C_7 (за исключением 3-этилпентана). При анализе сырья каталитического риформинга, содержащего углеводороды C_8 , пики которых часто перекрываются с пики C_7 , эти соединения могут быть предварительно удалены на третьей колонке (со скваланом на пелетексе), а фракция C_5 — C_7 проанализирована на двух остальных. Кроме того, могут быть привлечены данные масс-спектрометрического анализа.

Симmons и Снайдер⁷² для анализа продуктов платформинга использовали двухступенчатую хроматографическую колонку, сконструированную так, что из первой секции во вторую для дальнейшего разделения переходят лишь желаемые фракции. Таким образом, секции колонки могут работать как последовательно, так и параллельно. Полобная схема, приведенная на рис. 9, при использовании в качестве сорбентов сквалана на пелетексе и силикона на шамоте, позволила разделить парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды с числом атомов углерода до 8 включительно. Аналогичная схема с использованием в качестве сорбентов силикагеля и *n*-октадекана на целике 545 была применена Амбергом и другими⁷³ для анализа продуктов окисления этилена.

На основе сравнения коэффициентов активности углеводородов различного строения Найт⁷⁴ показал, что колонка с 1,5% скваланом на пелетексе, осуществляющая некоторое удерживание парафинов относительно близко кипящих нафтенов, обладает такой же способностью и в отношении алифатических олефинов по сравнению с циклоолефинами, что позволяет разделять непредельные углеводороды в со-

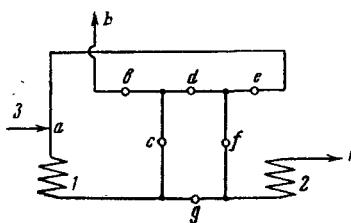
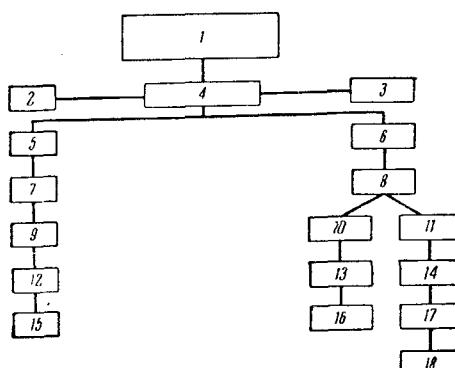


Рис. 9. Схема двухступенчатой установки для анализа методом газовой хроматографии. 1 — колонка 1; 2 — колонка 2; 3 — газ-носитель; *a*—*g* — клапаны; *h*, *k* — выход к анализатору

ответствии с числом углеродных атомов. На основе этого разработана методика определения пентенов и гексенов в бензине каталитического крекинга, предусматривающая жидкостную хроматографию с флуоресцирующими индикаторами для получения олефино-ароматической части, дистилляцию последней с целью получения пентеновой и гексеновой фракций и их анализ методом газовой хроматографии. Пентеновая фракция вначале анализировалась на колонке со скваланом на пеллете, для удаления следов гексенов, а затем на колонке с диметилсульфоланом, гексеновая — также на сквалане с пеллете, и далее

Рис. 10. Схема анализа олефинов C_5 и C_6 методом газовой хроматографии. 1 — олефины; 2 — углеводороды легче C_5 ; 3 — углеводороды тяжелее C_6 ; 4 — 1,5% сквалана на пеллете; 5 — углеводороды C_5 ; 6 — углеводороды C_6 ; 7 — 20% диметилсульфолана на $C-22$; 8 — 40% β,β' -дициандиэтилового эфира на $C-22$; 9 — некоторые пары подвергаются дальнейшему разделению; 10 — 13 ников моноолефинов из 17 возможных; 11 — циклоолефины и диены; 12 — 10% дизодецилфталата на $C-22$; 13 — 20% диметилсульфолана на $C-22$; 14 — 3% сквалана на $C-22$; 15 — все 14 возможных компонентов; 16 — все компоненты, за исключением пары 3- и 4-метилпентенов-1; 17 — циклоолефины; 18 — диены



на $\beta\beta'$ -дициандиэтиловом эфире. Кроме того, моноолефины C_6 анализировались на диметилсульфолане, циклоолефины C_6 — на шамоте $C-22$ с 3% сквалана, а олефины C_5 — на дизодецилфталате.

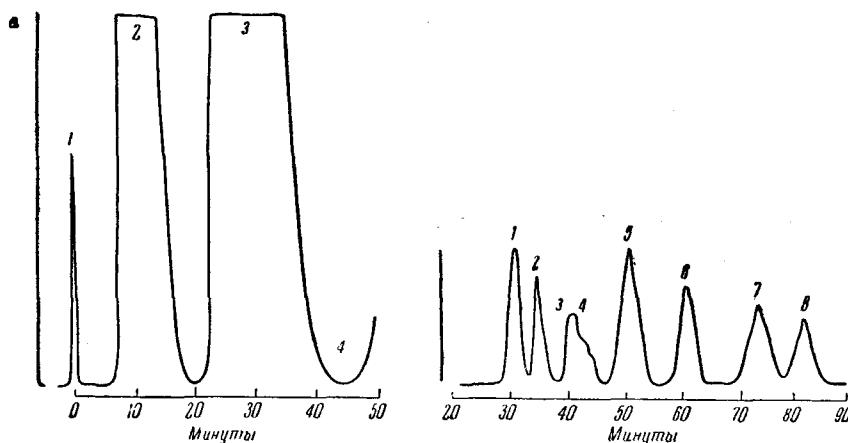


Рис. 11. Разделение олефинов на различных колонках. *a* — разделение на колонке со скваланом на пеллете. 1 — воздух; 2 — углеводороды C_5 ; 3 — углеводороды C_6 ; 4 — углеводороды C_7 ; *b* — разделение смеси пентенов на колонке с 10% дизодецилфталата на шамоте $C-22$. 1 — пентен-1; 2 — 2-метилбутен-1; 3 и 4 — цис- и транс-пентены-2 и 3,3-диметилбутен-1; 5 — 2-метилбутен-2 и 3-метилбутадиен-1,3; 6 — 3-метилбутадиен-1,2; 7 — пентадиен-1,2; 8 — циклопентен

Сочетание всей совокупности хроматограмм позволяет определить 15 олефинов C_5 (включая циклические и диены), все 17 моноолефинов C_6 (кроме 3- и 4-метилпентенов-1), а также получить ряд данных относительно циклических слефинов и диенов C_6 . Схема анализа олефинов приведена на рис. 10, хроматограммы разделения на различных колонках — на рис. 11. Серьезным недостатком описанного метода яв-

ляется громоздкость и необходимость затраты значительного времени (для анализа C_5 газовой хроматографией — 5 часов, для анализа C_6 — 10—12 часов).

Представляет интерес работа Хойшкеля и других⁷⁵ по определению в газах крекинга примесей метилацетилена и пропадиена. Пики этих соединений, на колонке с силиконовым маслом выходят между пиками пропан-пропилена и изобутана. Полярная фаза, диэтилформамид, удерживает метилацетилен и пропадиен дольше, чем насыщенные углеводороды C_4 . Это было использовано при осуществлении двухступенчатого анализа. Из первой колонки отбирали фракцию, включающую компоненты C_3 и изобутан, и анализировали на полярной колонке, давшей хорошо отделившиеся пики двух определяемых примесей.

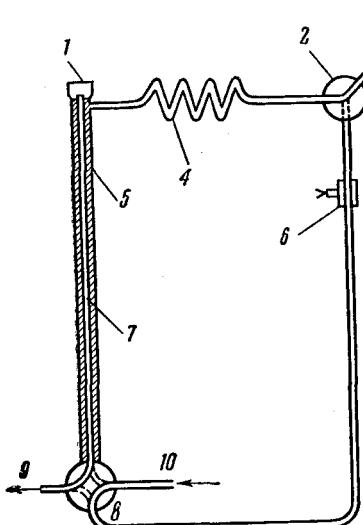
Впервые примененная Бредфордом и другими⁶¹, а также Лихтенфельсом и другими⁷⁶ для анализа прямогонных бензинов методика сочетания жидкостной (отделение нефтен-парафиновой части от ароматической) и газовой хроматографии с четкой ректификацией получила дальнейшее развитие в работе Керени и Кестхельи⁷⁷, проанализировавших на колонке с цетаном на кирпиче 63 узкие нефтен-парафиновые фракции бензина, выкипающие до 150°. Это позволило осуществить газо-жидкостную хроматографию без использования чистых компонентов, поскольку фракции либо имели постоянную точку кипения, либо были переходными. Указанная методика была применена для анализа бензинов из восточных нефтей Советского Союза и позволила определить содержание в них большого количества углеводородов до C_9 включительно.

Мартин и Винтерс⁷⁸ использовали газовую хроматографию для непосредственного определения состава нефти до углеводородов C_7 включительно, с использованием системы предварительного фракционирования (рис. 12).

В колонке, содержащей апиезоновую смазку, осуществляли отделение фракции C_2 — C_7 , которая затем направлялась на аналитические колонки с изохинолином и хлорнафталином. В колонке предварительного разделения осуществляли обратную продувку с целью удаления тяжелых компонентов. Совместный расчет двух хроматограмм позволяет определить 35 парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, что было осуществлено для 20 азиатских и американских нефтей различного происхождения и дало возможность выявить ряд интересных закономерностей.

Рис. 12. Система предварительного фракционирования для анализа компонентов C_3 — C_7 , содержащихся в нефти. 1 — силиконовая пленка; 2 — трехходовой кран; 3 — азот; 4 — нагреватель азота; 5 — зона ввода образца; 6 — игольчатый клапан; 7 — колонка предварительного фракционирования; 8 — четырехходовой кран; 9 — к аналитической колонке; 10 — азот для обратной продувки

Как известно, значительное число реальных углеводородных смесей содержит компоненты, принадлежащие к различным классам, что сильно затрудняет разработку методик их хроматографического анализа. В связи с этим, были предложены варианты, основанные на использовании химических реакций определенных классов веществ. Так, Рей⁷⁹ для анализа неолефиновых микропримесей в этилене осуществлял предварительное удаление последнего на колонке, с углем, пропитанным бромом. Мартин⁸⁰ использовал такую «методику удаления» для анализа углеводородов C_3 — C_6 в крекинг-бензинах. Для поглощения оле-



финов он применил абсорбер с серной кислотой, нанесенной на силикагель. Анализ включал два пробега на колонке с изохинолином: с последовательным присоединением абсорбера и без него. Совместный расчет двух хроматограмм позволил определить содержание 45 компонентов в бензинах каталитического крекинга, коксования и в товарном бензине (за исключением четырех неразделенных групп, включающих по 2—3 компонента). Аналогичная схема применяется при использовании в качестве удаляющих агентов молекулярных сит, которые необратимо адсорбируют определенные группы веществ, на что указывалось выше, при рассмотрении вопросов, связанных с идентификацией хроматографических пиков^{37, 38}.

О'Коннор и Норрис⁸¹ использовали для группового анализа нефтяных дистиллятов сходную методику, сочетая ее с жидкостной хроматографией на силикагеле и масс-спектрометрией. Схема анализа приведена на рис. 13. Углеводороды нормального строения, адсорбированные молекулярным ситом, экстрагировались и подвергались анализу методом газовой хроматографии.

Байер и другие²⁴ осуществляли анализ эфирных масел путем последовательного удаления альдегидов и кетонов (в виде 2,4-динитрофенилгидразонов), спиртов (в виде динитробензоатов), кислот (в виде щелочных солей) и хроматографирования остатка на колонке со смесью силиконовой смазки и $C_5H_{11}COOLi$ на кирпиче.

Другим вариантом использования химических превращений веществ в сочетании с газовой хроматографией является, предложенный Шарфом⁸², метод анализа углеводородных газов. По этому методу часть образца подвергается гидрированию в присутствии платинового катализатора и затем разделяется на колонке, содержащей 20% дизогептилена на кизельгуре. Другая часть образца проходит через колонку с поглотительной массой (раствор Ag_2SO_4 в H_2SO_4 на кизельгуре), служащей для удаления олефинов, и далее подвергается хроматографическому анализу. Такая методика, примененная для определения состава углеводородов $C_1—C_5$, может быть использована и для анализа углеводородов более высокого молекулярного веса в случае, если не требуется знания индивидуального состава олефинов и можно ограничиться определением содержания групп с определенным углеродным скелетом.

При осуществлении различных химических превращений, сочетающихся с газовой хроматографией, очевидно, удобно воспользоваться предложенной Эттре и Бреннером⁸³ приставкой, представляющей собой модифицированный шестиходовой кран.

Выше указывалось на полезность использования многоступенчатых агрегатов для хроматографического анализа сложных смесей.

Херн и другие⁸⁴, анализируя выхлопной газ, состоящий из углеводородов, продуктов их частичного окисления и других соединений, применили систему из трех различных хроматографических колонок, соединенных между собой так, что после прохождения через одну колонку и анализатор фракция может направляться для дальнейшего разделения в любую другую, а затем, в случае необходимости, и в третью. Указанная схема позволила осуществить хорошее разделение компонентов с числом атомов углерода от 2 до 10. В этом случае через первую колонку (с силиконовым маслом) проходят все компоненты,

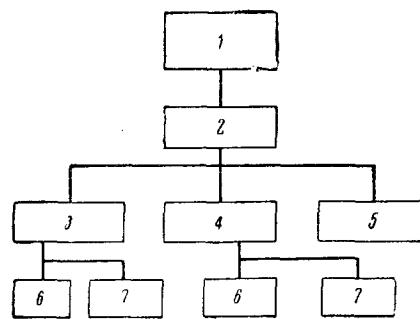


Рис. 13. Схема анализа нефтяных дистиллятов с использованием молекулярных сит и масс-спектрометрии. 1 — образец; 2 — разделение на силикагель; 3 — насыщенные углеводороды; 4 — олефины; 5 — ароматические углеводороды; 6 — молекулярные сита 5А; 7 — масс-спектрометрия

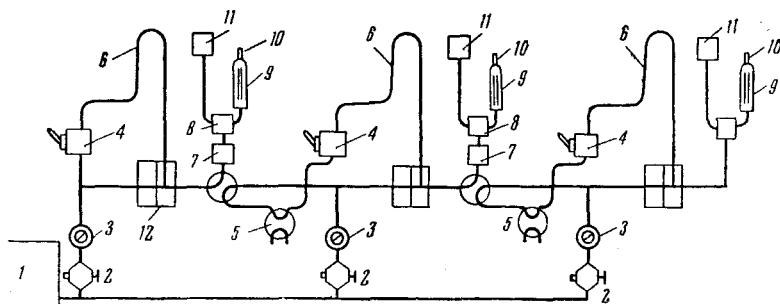


Рис. 14. Схема хроматографа модели 188 фирмы «Perkin — Elmer Corp.»
 1 — источник газа-носителя; 2 — регулятор давления; 3 — манометр;
 4 — ввод жидкой пробы; 5 — кран для ввода газовой пробы; 6 — хрома-
 тографическая колонка; 7 — игольчатый клапан; 8 — соленоидный кла-
 пан; 9 — расходомер; 10 — выход; 11 — кран для сбора образца;
 12 — анализатор

через вторую (с бензиловым эфиром) — компоненты до гептана включительно, через третью (с дибутилмалеатом) — до гексана.

В настоящее время американская фирма «Perkin — Elmer Corp.» выпускает трехступенчатый хроматограф⁸⁵, позволяющий осуществлять анализ сложных смесей, используя описанный выше принцип. Схема прибора представлена на рис. 14. При анализе бензинов, не содержащих олефинов, на первой колонке, заполненной полиэтиленгликолем на шамоте, происходит отделение насыщенных углеводородов от ароматических и разделение последних на индивидуальные компоненты (рис. 15, а). Далее нафтено-парафиновая часть разделяется на второй колонке, где в качестве неподвижной жидкости служит β,β' -дициандиэтиловый эфир (рис. 15, в) и, наконец, легкие парафины — на колонке, содержащей сквалан (рис. 15, с). Естественно, что анализ продуктов крекинга не может быть осуществлен подобным образом вследствие наложения олеиновых углеводородов.

На рисунке 15 приведены хроматограммы бензина, полученные на хроматографе модели 188 фирмы «Perkin — Elmer Corp.». На хроматограмме а (рис. 15, а) видны ароматические углеводороды, колонка с полиэтиленгликолем. На хроматограмме в (рис. 15, в) видны парафины, колонка с β,β' -дициандиэтиловым эфиром. На хроматограмме с (рис. 15, с) видны легкие парафины, колонка со скваланом.

Мартин⁸⁶, изучая реакцию разложения α -целлюлозы, разделял образовавшиеся продукты в охлаждаемой ловушке на две фракции, первая из которых (легкая) далее направлялась в колонку с углем или силикагелем, а вторая — в газожидкостную колонку.

Мадисон⁸⁷ для анализа легких газов и углеводородов C_1 — C_4 использовал схему (рис. 16), включавшую колонки с активным углем и диметилсульфоланом на ловушку с углем. Вначале осуществляется анализ на газо-жидкостной колонке, при этом легкие газы задерживаются в ловушке, а газ-носитель

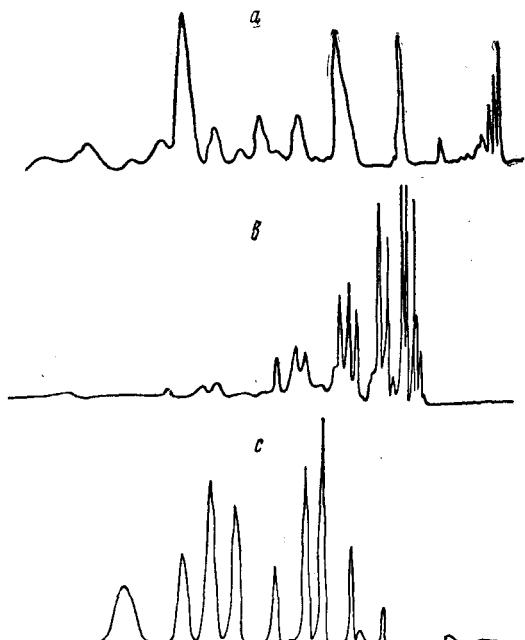


Рис. 15. Анализ бензина на хроматографе модели 188 фирмы «Perkin — Elmer Corp.».
 а — ароматические углеводороды, колонка с полиэтиленгликолем.
 в — парафины, колонка с β,β' -дициандиэтиловым эфиром;
 с — легкие парафины, колонка со скваланом

ным углем и диметилсульфоланом на ловушку с углем. Вначале осуществляется анализ на газо-жидкостной колонке, при этом легкие газы задерживаются в ловушке, а газ-носитель

тель (Не) сбрасывается в атмосферу через барботер *D*. После окончания записи пика CH_4 кран *B* поворачивают таким образом, что углеводороды C_2 и выше после анализа удаляются из системы. Далее ловушка нагревается и краны *A*, *B*, *C*, *D* устанавливаются таким образом, что анализируемые легкие газы в потоке гелия проходят из ловушки через колонку с углем в анализатор (см. рис. 16).

Охлаждаемые ловушки находят применение при анализе микропримесей для их обогащения^{88, 89}, а также с целью улавливания компонентов после разделения для исследования их другими способами, указанными при рассмотрении вопросов идентификации компонентов.

Из других схем хроматографического анализа при определении состава сложных смесей могут оказаться полезными: циркуляционный хроматограф⁹⁰⁻⁹², позволяющий имитировать любую длину колонки без значительного перепада давления; вращающаяся колонка⁹³, выполненная в виде двух концентрических цилиндров и дающая возможность разделять компоненты по углу запаздывания, а также использование различных вариантов хроматермографии⁹⁴, в частности, методика, предложенная Нирхеймом⁹⁵ и предусматривающая многократное прохождение печи с градиентом температуры вдоль колонки при увеличении температуры печи и последовательное вымывание в виде узких пиков компонентов или фракций, имеющих соответствующие характеристические температуры.

3. Обзор работ по анализу углеводородов

В настоящем обзоре основное внимание уделяется вопросам, связанным с анализом углеводородов C_5 и выше. Вопросы анализа более легких компонентов рассматриваются лишь в том случае, когда последние находятся в смеси с углеводородами C_4 и C_5 . Кроме того, не подвергается разбору часть работ, рассмотренных в предыдущих разделах.

Анализ углеводородов C_5 и более легких. Системы, содержащие углеводороды до C_5 включительно, играют значительную роль в различных отраслях нефтехимической промышленности, и разработка быстрых и точных методов анализа представляет существенный интерес, поскольку это позволяет осуществлять контроль таких процессов, как крекинг, пиролиз, газофракционирование и т. д. При решении подобных задач рядом авторов применялись различные полярные и неполярные неподвижные фазы. Так, Койлеманс и Квантес⁹⁶ для анализа бутановой фракции продуктов крекинга использовали диметилформамид, нанесенный на кирпич. При этом осуществляли разделение всех компонентов, за исключением пропилена и изобутана, давших один хроматографический пик. Бредфорд, Харвей и Чолклей⁶¹ анализировали углеводороды до C_4 включительно на колонках с триизобутиленом, ацетонилацетоном и насыщенным раствором нитрата серебра в гликоле. На триизобутилене общий пик дали дивинил *α*-бутилен и изобутилен, на ацетонилацетоне — два последних. При использовании раствора нитрата серебра в виде общего пика выделяются насыщенные углеводороды, кроме того, не разделяются этилен и пропилен.

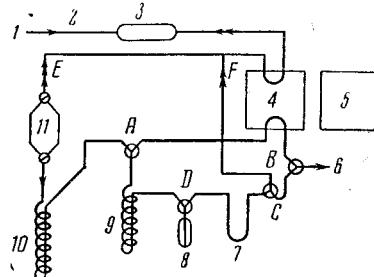


Рис. 16. Схема двухступенчатого хроматографа с использованием охлаждаемой ловушки. 1 — подача гелия; 2 — регулятор давления; 3 — буферная емкость; 4 — термокондуктометрическая ячейка; 5 — регистратор; 6 — к расходомеру; 7 — ловушка с активированным углем; 8 — барботер; 9 — колонка длиной 25 футов с активированным углем; 10 — колонка длиной 25 футов с диметилсульфоланом; 11 — трубка для образца. *A-F* — краны

Армитаж⁹⁷ для анализа продуктов производства изопрена использовал колонки с раствором нитрата серебра, а также с диметилсульфоланом.

Бродский, Лавровский и другие^{98, 99} для определения индивидуального состава углеводородов C_3 — C_5 предлагают осуществлять два параллельных анализа на колонках с ацетонилацетоном и дизоамилфталатом, причем каждый из этих анализов может длиться по несколько

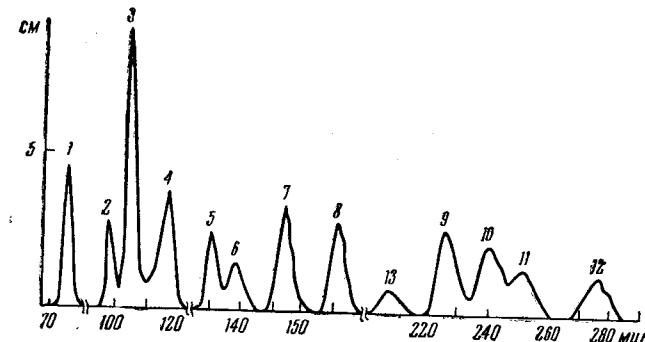


Рис. 17. Хроматограмма разделения смеси углеводородов C_5 на колонке с дизоамилфталатом на кирпиче. 1 — изопенган + 3-метилбутен-1; 2 — *n*-пентан; 3 — пентен-1; 4 — 2-метилбутен-1; 5 — *транс*-пентен-2; 6 — *цис*-пентен-2; 7 — 2-метилбутен-2; 8 — изопрен; 9 — *транс*-пиперилен + циклопентан; 10 — циклопентен; 11 — *цис*-пиперилен; 12 — циклопентадиен

часов. Хроматограмма разделения смеси углеводородов C_5 на колонке с дизоамилфталатом приведена на рис. 17.

Тейлор и Денлоп¹⁰⁰ проводили параллельные анализы на колонках с диметилформамидом и динонилфталатом.

Туркельтауб, Айваэр и другие⁶⁹, осуществляя подбор неподвижных фаз для анализа углеводородов C_2 — C_5 , выяснили, что полное разделение смеси углеводородов C_2 — C_4 и насыщенных углеводородов C_5 может быть получено при использовании смешанных растворителей (45% диметилформамида + 1% вазелинового масла на кирпиче или 45% диметилформамида + 6,5% триизобутилена на диатомите).

Мак-Кенна и Айдлман¹⁰¹ испытали применимость ряда жидкостей для разделения углеводородов C_4 и нашли, что наилучшей является смесь глутаронитрила и пропиленкарбоната (30:70). На полученной ими хроматограмме показано полное разделение всех компонентов. Для тех же целей Девятых, Зорин и Ежелева¹⁰² использовали составную колонку диаметром в 5 мм, в которой 1,5 м носителя пропитаны раствором нитрата серебра в гликоле и 3 м — фурфуролом.

Мак-Юэн¹³ разделял углеводороды C_2 — C_7 , используя в качестве неподвижной жидкости гексаметилтриамид фосфорной кислоты. При этом 30 компонентов анализируемой смеси дали 22 хроматографических пика. Не разделялись, в частности, изобутен и бутен-1, *n*-пентан и бутадиен-1,3, *цис*- и *транс*-пентены-2 и т. д.

В последнее время Дементьев^{67, 103} для анализа углеводородов C_3 — C_5 предложила неподвижную жидкость — эфир триэтиленгликоля и нормальной масляной кислоты, — позволяющую осуществить разделение почти всех изомеров (в виде одного пика выделяются α -бутилен и изобутилен). На рис. 18 приведена хроматограмма анализа углеводородов C_5 , свидетельствующая о высокой разделяющей способности использованной неподвижной фазы.

Полное разделение обычно встречающихся углеводородов C_2 — C_5 удалось осуществить лишь Фредериксу и Бруксу⁶⁶, использовавшим

колонку с диметилсульфоланом (длина 15 м) при 0°. Необходимо, однако, указать, что на анализ до 2-метилбутена-2 требуется затратить ~4,5 часа. Изопрен выходит лишь через 390 минут после ввода образца. Это, естественно, является серьезным недостатком метода.

Разделение углеводородов C_3 — C_5 осуществлялось также методом газо-адсорбционной хроматографии на окиси алюминия. Как видно из

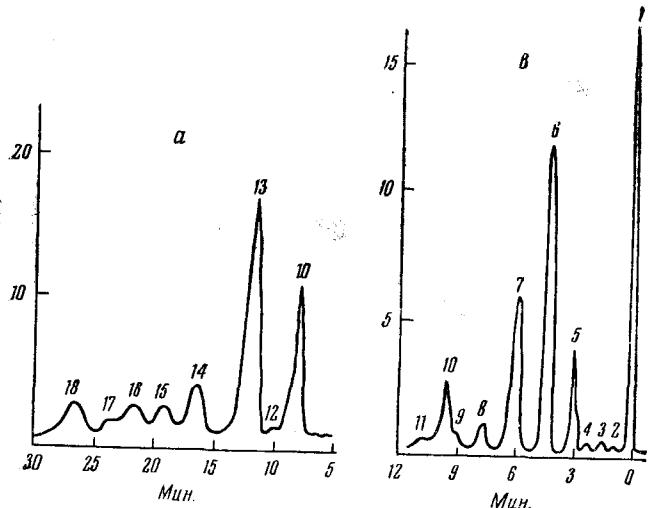


Рис. 18. Хроматограммы разделения углеводородов C_4 и C_5 на колонке с эфиром триэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты. 1 — воздух; 2 — этиан; 3 — пропан; 4 — пропилен; 5 — изобутан; 6 — *n*-бутан; 7 — изобутен + бутен-1; 8 — транс-бутен-2; 9 — цис-бутен-2; 10 — изопентан; 11 — дивинил; 12 — 3-метилбутен-1; 13 — *n*-пентан; 14 — пентен-1; 15 — 2-метилбутен-1; 16 — транс-пентен-2; 17 — цис-пентен-2; 18 — 2-метилбутен-2

данных Скотта¹⁰⁴, при этом изобутен выходит вместе с транс-бутеном-2, а бутадиен с изопентаном. Два последних углеводорода можно разделить путем обработки адсорбента силиконовым маслом (2%).

Грину, Мобергу и Вильсону¹⁰⁵, также на окиси алюминия, удалось получить отдельно пики всех предельных иmonoолефиновых углеводородов C_1 — C_4 .

Жуховицкий, Туркельтауб и другие^{68, 106, 107} для анализа углеводородов до C_5 включительно использовали универсальный хроматермографический прибор, который включает колонку с окисью алюминия,ирующую по принципу хроматографии, и газо-жидкостную колонку с дигидрофталатом, нанесенным на диатомит. Пики 3-метилбутена-1 и изопентана совпадают и для определения их содержания следует проводить параллельный анализ лишь на одной колонке с окисью алюминия. Кроме того, в виде одного пика выделяются транс- и цис-пентены-2.

Во ВНИИНП для разделения углеводородов C_3 — C_5 предложен сорбент^{108, 109}, состоящий из трепела Зикеевского карьера, обработанного содой и вазелиновым маслом. Данный сорбент позволяет разделить большинство компонентов; однако совпадают пики бутадиена и цис-бутена-2, транс-пентена-2 и 2-метилбутена-1. Хроматограмма, полученная при использовании указанного сорбента, приведена на рис. 20.

Из вышеизложенного следует, что лишь в одной работе⁶⁶ удалось путем однократного анализа осуществить полное разделение обычно встречающихся углеводородов C_2 — C_5 до 2-метилбутена-2, но и здесь серьезным недостатком является затрата значительного количества

времени. Кроме того, указанный метод требует охлаждения колонки до 0°, что не всегда может быть осуществлено.

Анализ насыщенных углеводородов. Разработка методик анализа насыщенных углеводородов представляет интерес для определения состава легких фракций нефти, парафинов и различных других продуктов.

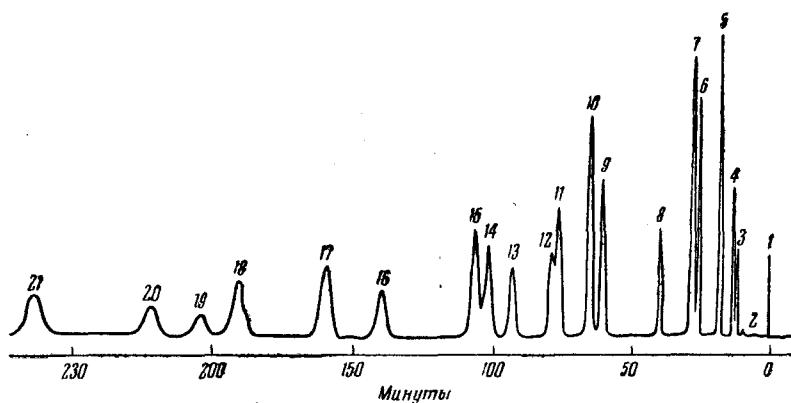


Рис. 19. Разделение смеси углеводородов C_2-C_5 на колонке с диметилсульфоланом при 0°. 1 — начало опыта; 2 — воздух; 3 — этан; 4 — этилес; 5 — пропан; 6 — пропилен; 7 — изобутан; 8 — *n*-бутан; 9 — бутен-1; 10 — изобутен; 11 — изопентан; 12 — транс-бутен-2; 13 — цис-бутен-2; 14 — *n*-пентан; 15 — 3-метилбутен-1; 16 — дивинил; 17 — пентен-1; 18 — 2-метилбутен-1; 19 — транс-пентен-2; 20 — цис-пентен-2; 21 — 2-метилбутен-2

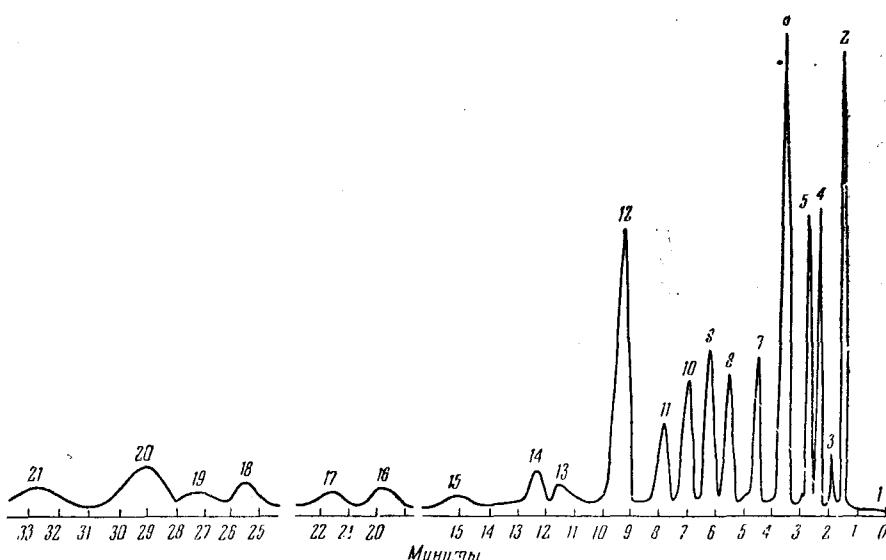


Рис. 20. Хроматограмма разделения углеводородного газа на адсорбенте ВНИИНП. 1 — ввод пробы; 2 — метан; 3 — этан+этилен; 4 — пропан; 5 — пропилен; 6 — изобутен; 7 — *n*-бутан; 8 — бутен-1; 9 — изобутен; 10 — транс-бутен-2; 11 — цис-бутен-2; 12 — изопентан; 13 — 3-метилбутен-1; 14 — *n*-пентан; 15 — пентен-1; 16 — транс-пентен-2+2-метилбутен-1; 17 — цис-пентен-2; 18 — 2-метилбутен-2; 19 — 2-метилпентан+2,2-диметилбутан; 20 — 3-метилпентан; 21 — *n*-гексан

Хотя анализ нормальных парафинов с точки зрения выбора неподвижных фаз представляет собой сравнительно простую задачу, основное затруднение вызвано здесь сильным различием в упругостях паров, что обусловливает длительность анализа, проводимого при изотермии.

ческих условиях. В связи с этим используются линейное программирование температуры¹¹⁶⁻¹¹⁷ и хроматермография^{95, 110-113}, позволяющие осуществить разделение за достаточно короткое время.

Анализ смесей, содержащих как нормальные и изопарафины, так и нафтины, более сложная задача и не может быть осуществлен на одной колонке для углеводородов выше C_6 . Различные природные смеси насыщенных углеводородов анализировали Джемс и Мартин¹¹⁴, Лихтенфельс и другие^{76, 120}, а также ряд других исследователей, использовавших в качестве неподвижных жидкостей такие вещества, как фталаты, себацинаты, высококипящие парафиновые углеводороды, полиэтиленгликоль, дифенилбензил и т. д. В табл. 3 приводятся некоторые примеры анализов насыщенных углеводородов.

При осуществлении анализа как насыщенных, так и других углеводородов, необходимо ориентироваться на обширные данные, приведенные в уже упомянутых работах Теннея¹⁵, Байера¹⁶, Дести и Ваймана²⁸, Дести и Харборна³² и другие, определивших элюционные харак-

ТАБЛИЦА 3

Анализ насыщенных углеводородов

| Анализируемые компоненты | Неподвижная фаза, температура, °С | Ссылки на литературу |
|---|---|----------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| Нормальные парафины C_3-C_7 | Диатомит, трепел, каолин, натролит, постепенный нагрев до 100—120° (хроматермография) | 110—113 |
| Нормальные парафины C_2-C_7 | Натриевый цеолит, 20—80° | 12 |
| Парафины и нафтины C_4-C_{10} | Н-октадекан, 65°; твердый парафин, 78,6°; полигликоль, 78,6°; дифенилбензил 78,6° (количество неподвижной жидкости 40% на 100 г шамота) | 114 |
| Парафины и нафтины C_5-C_7 | 1,5% сквалана на пеллетексе 40°, 75°, 3% сквала-на на шамоте, 25°. 40% β , β' дициандиэтилового эфира на шамоте, 25° | 70, 71 |
| Парафины и нафтины C_3-C_7 | 13,4% изохинолина на шамоте; 3,1% хлорнафта-лина на шамоте | 78 |
| Парафины и нафтины C_5-C_6 | 40% гетероциклических аминов на хромосорбе | 115 |
| Нормальные парафины C_5-C_{38} | 20—30% высоковакуумной силиконовой смазки на шамоте. Линейное программирование температуры до 400° | 116, 117 |
| Нормальные парафины $C_{20}-C_{27}$ | Асфальтены на шамоте 280—320° | 118 |
| Нормальные парафины C_5-C_8 , изопентан | 45% силиконового масла на шамоте. Хроматермография с повышением температуры печи до 217° | 95 |
| Изомеры гексана | 12% изохинолина на шамоте | 119 |
| Парафины и нафтины C_5-C_8 | Диоктилфталат на целите, 65°; диоктилсебацинат на шамоте 45° | 76, 120 |
| Парафины и нафтины C_5-C_9 | Парафин 78,5° | 121 |

теристики большого количества компонентов на самых различных неподвижных фазах.

Анализ ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды имеют огромное значение как компоненты моторных топлив и как сырье для различных химических процессов. Анализ ароматических углеводородов, содержащихся в бензине, может быть осуществлен сравнительно просто при использовании различных неподвижных фаз^{8, 61}. При этом, однако, далеко не всегда достигалось разделение мета- и параскилолов, имеющих весьма близкие температуры кипения, что послужило причиной ряда исследований¹²⁴⁻¹²⁹, посвященных подбору условий для их разделения. В настоящее время эта процедура сравнительно тривиальна.

Имеются работы, посвященные определению примесей в технических продуктах: бензole, толуоле, ксиололе и кумоле¹²²⁻¹²⁵, где наряду с ароматическими присутствуют и насыщенные углеводороды.

В связи с развитием высокотемпературной хроматографии появилась возможность подвергать анализу многоядерные ароматические углеводороды, содержащиеся в различных природных продуктах^{17, 126-129}. Температура колонки может в этом случае достигать 475°.

В табл. 4 приведены некоторые характерные примеры анализов ароматических углеводородов, дающие, наряду с ранее цитированными работами, представление о возможностях использования газовой хроматографии для определения состава углеводородов этого класса, содержащихся в различных продуктах.

Анализ непредельных углеводородов. В рассмотренной выше работе Найта⁷⁴ осуществлено разделение смеси олефинов C₅ и C₆ различного строения. В частности, были определены все 15 олефинов C₅ и все 17 возможныхmonoолефинов C₆, за исключением 3- и 4-метилпентенов-1. Разделению последней пары посвящена работа Смита и Олсона¹⁴⁹, использовавших в качестве неподвижной жидкости раствор нитрата серебра (17%) в гликоле.

Вопросам анализа изомерных гексанов и гексанов посвящена работа Сюлливана и других¹⁴², исследовавших возможность использования для этих целей эфиров фталевой кислоты.

Шабтей, Херлинг и Гил-Эв опубликовали ряд работ¹⁴³⁻¹⁴⁵, в которых разбирались вопросы, связанные с анализом алкилцикlopентенов, алкилциклогексенов, а также цикlopентанов и циклогексанов с ненасыщенными боковыми цепями. Весьма эффективным для этих целей, как и для различных других, оказался раствор нитрата серебра в гликоле.

В связи с присутствием в ряде продуктов цикlopентадиена и его производных значительный интерес представляет разработанная Деменом и Ларсеном¹⁴⁶ методика анализа цикlopентадиена и метилцикlopентадиена.

Анализ терпенов, присутствующих во многих природных веществах¹⁴⁷⁻¹⁴⁹, затрудняется каталитическим действием твердого носителя. Во избежание этого, в Чехословакии использована неглазурованная черепица («поровина»)¹⁵⁰, являющаяся каталитически инертной. Это позволяет вести хроматографический процесс при повышенных температурах (136°), что невозможно при применении обычных носителей¹⁴⁷.

Использование капиллярной хроматографии. За последние несколько лет весьма широкое развитие получила капиллярная хроматография, позволяющая легко осуществлять такие разделения, которые вызывают серьезные затруднения при использовании обычных колонок. Так, разделение ксиолов может быть произведено на слабо полярных фазах, дидецилфталате¹⁵¹ и динонилфталате¹⁵², за короткое время и при различных температурах (от комнатной до 80°).

ТАБЛИЦА 4
Анализ ароматических углеводородов

| Анализируемые компоненты | Неподвижная фаза, температура, °С | Ссылки на литературу |
|---|---|------------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| C_6-C_{11} | 40% силикона 702 на шамоте, 132° | 8 61 |
| Бензол, толуол, этилбензол, стирол | Детергент Тайд, 133° | 64 |
| Этилбензол, изопропилбензол | Вазелиновое масло | 122, 123 |
| Ксиолы | Дифенилбензил, 78°, 100°; 7,8-бензохинолин, 78,5°, 110,8°; фенантрен, 110,8°; замещенный монтмориллонит, 80°; тетрагалондофталаты. Смесь этиленкарбоната и хлорнафталина, 50°; диметилсульфолан, 50°; хлорнафталин 40°, 50° | 130, 131, 132, 133, 134, 135 |
| Бензол, нафталин, метилнафталин | Силиконовое масло, динонилфталат, 78,5; 200° | 136 |
| Толуол, <i>p</i> - и <i>o</i> -ксиолы, мезитилен, псевдокумол | Силиконовое масло, — 130—220° | 23 |
| Бензол, этилбензол, ксиолы, нафталин, метилнафталин, дифенил, диметилнафталин | Полиоксикиленадипинат (Реоплекс 400), 110°, 200° и др. | 125, 126, 137, 138 |
| Кумол, <i>n</i> -пропилбензол, <i>p</i> -этилтолуол, мезитилен, псевдокумол и др. | Динонилфталат, трикрезилфосфат, 130° | 18 |
| Высококипящие ароматические углеводороды | Апиезон, высоковакуумная силиконовая смазка, полистилен, асфальтены, полифениловые смолы, 375—445° | 17, 124, 127 |
| Примеси в технических бензole, толуоле и ксиоле | Сквалан, тетраамилсилан, пикрат <i>p</i> -нитроанилина, пикрат флуорена, пикриновая к-та с дибутилфталатом, дидецилфталат, β , β' -дициандиэтиловый эфир, 2, 4, 7-тринитро-9-флуоренон | 139, 140 |

ТАБЛИЦА 5
Анализ непредельных углеводородов

| Анализируемые компоненты | Неподвижная фаза | Ссылки на литературу |
|--|---|-----------------------|
| Олефин C_5-C_6 (моно-, ди- и цикло-) | 1,5% сквалана на пеллетексе; 40% β , β' -дициандиэтилового эфира на шамоте, 10% диизодецилфталата на шамоте; 20% диметилсульфолана на шамоте; 3% сквалана на шамоте | 74 |
| Изомерные гексены Циклоолефины | Эфиры фталевой кислоты Раствор $AgNO_3$ в гликоле на шамоте | 142 143—145 146 |
| Циклопентадиен и метилциклопентадиен 3- и 4-метилпентены-1 Терпены | 30% полиэтиленгликоля на шамоте Раствор $AgNO_3$ в гликоле на шамоте Трикрезилфосфат на черепице | 141 150 |

Златкису и Ловлоку¹⁵³ удалось на капиллярной колонке со скваланом за 90 минут разделить смесь насыщенных углеводородов C_5-C_8 , состоящую из 25 индивидуальных компонентов.

Дести и другие¹⁵⁴, рассмотрев вопросы теории и конструирования аппаратуры для капиллярной хроматографии, пришли к выводу о возможности использования последней для анализа бензинов, смазочных масел и других нефтепродуктов.

Кондон¹⁵⁵ использовал капиллярные колонки диаметром 0,006—0,055 дюйма для разделения самых различных углеводородных смесей,— в частности, смеси изомеров C_6 (40° , колонка длиной 150 футов с дизодецилфталатом), терпенов (125° , колонка длиной 175 футов с полипропиленгликолем), продуктов реформинга (115° , колонка длиной 150 футов с дизодецилфталатом), смеси парафинов и нафтенов C_5-C_8 (33° , колонка длиной 175 футов с полипропиленгликолем).

Была также проанализирована синтетическая смесь углеводородов C_2-C_5 при 33° на составной колонке (200 футов с диметилсульфоланом и 100 футов с полипропиленгликолем).

Здесь, однако, вновь в виде одного пика выходят α -бутилен и изобутилен и, кроме того, этан и этилен.

Аналитическая дистилляция методом газовой хроматографии. В работе Гроэннингса и других¹⁵⁶ сделана удачная попытка осуществления аналитической дистилляции при использовании вместо ректификационной колонки газового хроматографа. Разработанный метод позволяет производить разгонку нефтяных продуктов, выкипающих в пределах от 40 до 400° . Хроматографическая колонка длиной 6 дюймов и внутренним диаметром $1/4$ дюйма была заполнена изоляционным кирпичем, пропитанным 20% силиконового масла и имела эффективность, равную 200 теоретическим тарелкам, что соответствует 20 тарелкам ректификационной установки. Программирование температуры колонки от 2 до 280° позволяет осуществить дистилляцию смеси, выкипающей до 400° за 30 минут. На рис. 21 изображены графики зависимости между температурами выхода, временами выхода и температурами кипения парафинов, олефинов, нафтенов и ароматических углеводородов, позволяющие на основе полученных хроматограмм построить кривые разгонки. Последние были получены для продуктов каталитического крекинга и показали хорошую сходимость с кривыми ректификации.

Анализ смесей газообразных и жидкых углеводородов. Одними из наиболее сложных углеводородных смесей, содержащих весьма значительное количество индивидуальных компонентов, являются жидкое сырье и продукты пиролиза. В ряде случаев для управления режимом технологического оборудования необходимо знание индивидуального состава легкой части пирогаза и группового состава более тяжелых фракций. Как указывалось выше, для решения подобных задач может быть использована обычная двухступенчатая схема анализа.

Разработанная нами методика анализа углеводородов C_1-C_{10} и водорода в пирогазе позволяет определять индивидуальный состав фракции C_1-C_3 , а также содержание компонентов C_4 , C_5 , C_6 и суммарное содержание более тяжелых углеводородов¹⁵⁷.

Колонка первой ступени, длиной 3 м и внутренним диаметром 4 мм, заполнена инзенским кирпичем с 20 вес.% вазелинового масла. Она помещена в воздушный термостат, температура которого поддерживается равной 70° . Примененный сорбент позволяет осуществить разделение пирогаза на ряд фракций, что регистрируется при помощи детектора по теплопроводности и соответствующей записывающей аппаратурой.

Первая из фракций, содержащая водород и компоненты C_1-C_3 , направляется далее для более детального разделения в колонку второй ступени. Фракции, содержащие углеводороды C_4 , C_5 и C_6 , элюируются

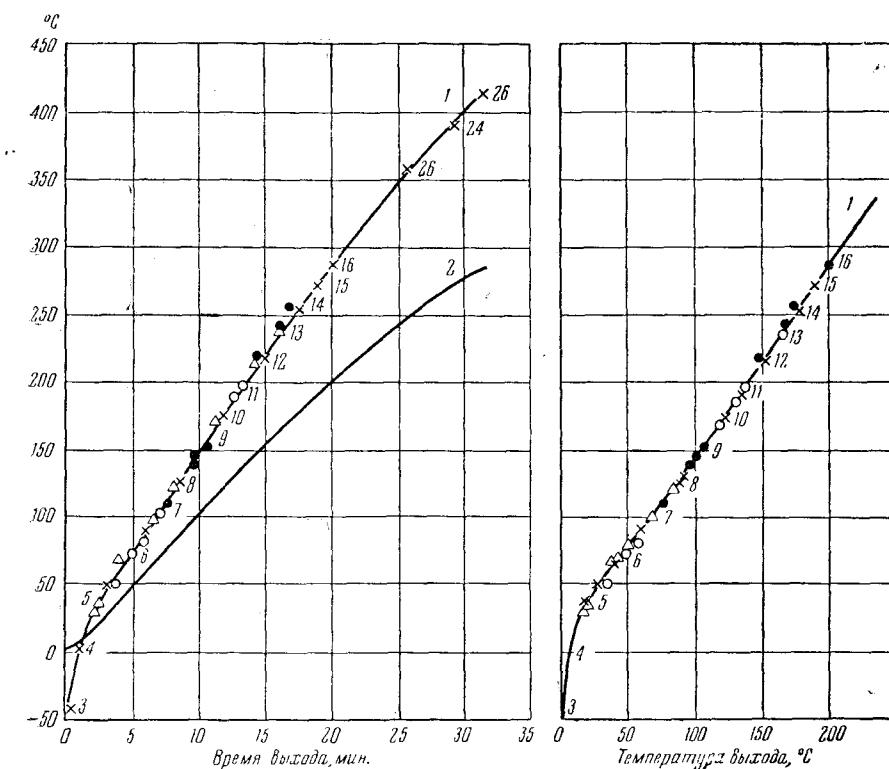


Рис. 21. Графики зависимости между температурами выхода, временем выхода и температурами кипения углеводородов при аналитической дистилляции методом газовой хроматографии. 1 — температуры кипения веществ; 2 — температура колонки.

непосредственно в атмосферу. После выхода компонентов с шестью углеродными атомами производится переключение потока газа-носителя (воздуха) на обратную продувку для элюирования углеводородов C_7 и более тяжелых. При этом расход газа-носителя увеличивается.

Колонка второй ступени, длиной 3 м и диаметром 4 мм, заполнена силикагелем КСК, модифицированным 1—2% вазелинового масла, и помещена в воздушный термостат, температура которого поддерживается равной 25—40°. На выходе из колонки находится детектор по теплоте сгорания.

Колонка второй ступени позволяет разделить водород, метан, этан, этилен, пропан, ацетилен и пропилен при близких степенях разделения между соседними пиками.

В случае необходимости, фракции, элюируемые из первой колонки в атмосферу, могут быть детально проанализированы в дополнительной секции с соответствующим образом подобранными сорбентами (например, описанными выше трепелом Зикеевского карьера или инзенским кирпичем, пропитанным эфиром триэтиленгликоля и нормальной масляной кислоты).

Анализ смолы пиролиза проводился на колонках с силиконовым эластомером и триэтиленгликолем, нанесенным на цеолит.

Идентификация осуществлялась как путем сравнения удерживаемых объемов компонентов с удерживаемыми объемами эталонных веществ, так и путем использования описанных выше «методик удаления».

Используемые в качестве жидкого сырья пиролиза бензины являются весьма сложной смесью и анализ их на одной колонке не представ-

ляется возможным вследствие наложения пиков. В связи с этим, для разделения бензинов был использован хроматографический агрегат, схема которого включает одну колонку первой ступени, три колонки второй ступени и систему переключения потоков. После первой колонки небольшая часть потока направляется в пламенно-ионизационный детектор. После колонок второй ступени также находятся пламенно-ионизационные детекторы и катарометры. Переключатель потоков сконструирован таким образом, что если элюат после первой ступени направляется в одну из колонок второй ступени, в остальные секции поступает чистый газ-носитель.

Описанная система позволяет осуществлять на второй ступени детальное разделение узких фракций, выделенных на первой колонке.

Использование газовой хроматографии позволяет проводить детальный анализ таких сложных смесей, исследование состава которых ранее казалось практически невозможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kaiser, Gas-Chromatographie, Academische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig K — G. Leipzig, 1960, стр. 198.
2. E. Bauer, Gas-Chromatographie, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1959, стр. 106.
3. J. Chromatog., 2, D₁₀ (1960).
4. H. M. Туркельтуб, А. А. Жуховицкий, Зав. лаб., 23, 1023 (1957).
5. A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., 50, 679 (1952).
6. J. C. Hawke, R. P. Hansen, F. B. Shorland, J. Chromatog., 2, 547 (1959).
7. N. H. Ray, J. Appl. Chem., 4, 21 (1954).
8. A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips, D. T. Price, J. Chem. Soc., 1955, 1480.
9. J. Chromatog., 2, D₃₃ (1959).
10. G. R. Seely, J. P. Oliver, D. M. Ritter, Anal. Chem., 31, 1993 (1959).
11. J. Janak, Vapour phase chromatography, ed. by D. H. Desty. Butterworths Sci. Publ., London, 1957, стр. 235.
12. J. Janak, там же, стр. 247.
13. D. J. McEwen, Chem. in Canada, 11, 35 (1959).
14. Vapour phase chromatography, ed. by D. H. Desty. Butterworths Sci. Publ., London, 1957, стр. XI.
15. H. M. Теппей, Anal. Chem., 30, 2 (1958).
16. E. Bauer, Angew. Chemie, 1959, № 9, 299.
17. Lo Chang, Ta-Chuang, Karr Clarence, мл., Anal. Chem. Acta, 21, 474 (1959).
18. D. W. Grant, G. A. Vaughan, Vapour phase chromatography, ed. by D. H. Desty. Butterworths Sci. publ., London, 1957, стр. 413.
19. F. T. Eggertsen, H. S. Knight, Anal. Chem., 30, 15 (1958).
20. W. H. McFadden, Anal. Chem., 30, 479 (1958).
21. E. F. G. Herington, Vapour phase chromatography, ed. by D. H. Desty, Butterworths, Sci. Publ., London, 1957, стр. 5.
22. J. H. Purnell, там же, стр. 52.
23. D. Jentzsch, G. Bergmann, Ztschr. analyt. Chem., 165, 401 (1959).
24. M. R. Hoare, J. H. Purnell, Research Corresp., 1955, № 8, S. 41.
25. M. R. Hoare, J. H. Purnell, Trans. Faraday Soc., 52, 222 (1956).
26. A. T. James, A. J. P. Martin, G. H. Smith, Biochem. J., 52, 238 (1952).
27. C. Phillips, Gas Chromatography, ed. by V. J. Coates, H. J. Noebels, I. S. Ferguson, Acad. Press, N. Y., 1958, стр. 51.
28. D. H. Desty, B. H. F. Whymper, Anal. Chem., 29, 320 (1957).
29. A. T. James, J. Chromatog., 2, 552 (1959).
30. J. A. Hudy, Anal. Chem., 31, 1754 (1959).
31. G. J. Pierotti, C. H. Deal, E. L. Derr, P. E. Porter, J. Am. Chem. Soc., 78, 2989 (1956).
32. H. Desty, C. I. A. Harborn, Anal. Chem., 31, 1965 (1959).
33. A. Liberti, L. Conti, V. Crescenzi, Nature, 178, 1067 (1956).
34. A. Liberti, L. Conti, V. Crescenzi, Atti Accad. naz. Lincei. Rend Classe sci. fis. mat. e natur., 20, 623 (1956).
35. A. A. Duswalt, W. W. Brandt, Anal. Chem., 32, 272 (1960).
36. O. E. Sundberg, C. Marensh, там же, 32, 274 (1960).
37. N. Brenner, V. J. Coates, Nature, 181, 1401 (1958).
38. N. Brenner, E. Cieplinski, L. S. Ettre, V. J. Coates, J. Chromatog., 3, 230 (1960).
39. А. Кейлеманс, Хроматография газов, ИЛ, М., 1959, стр. 71.
40. A. E. Messner, D. M. Rosie, P. A. Argabright, Anal. Chem., 31, 230 (1959).
41. D. M. Rosie, R. L. Grob, там же, 29, 1263 (1957).

42. R. L. Grob, D. Мегсег, T. Gibbs, J. Wells, J. Chromatog., 3, 545 (1960).
 43. G. R. Jamieson, там же, 3, 464 (1960).
 44. S. D. Norem, Gas chromatography, ed. by V. J. Coates, H. J. Noebels, I. S. Fager-
 son, Acad. Press, N. Y., 1958, стр. 191.
 45. G. E. Green, Nature, 180, 295 (1957).
 46. A. Zlatkis, J. A. Ridgway, там же, 182, 130 (1958).
 47. A. Zlatkis, J. F. Oro, Anal. Chem., 30, 1156 (1958).
 48. A. E. Martin, J. Smart, Nature, 175, 422 (1955).
 49. W. Heaton, J. Wentworth, Anal. Chem., 31, 349 (1959).
 50. A. E. Martin, Англ. пат. 790217 5.02.1958. РЖХим, 14, 1959, реф. 49199.
 51. L. Blom, L. Edelhausen, Anal. Chim. Acta, 15, 559 (1956).
 52. A. Liberti, там же, 17, 247 (1957).
 53. H. Boer, Vapour phase chromatography, ed. by D. H. Desty, Butterworths Sci. Publ.,
 London, 1957, стр. 169.
 54. C. H. Deal, J. Otvos, V. N. Smith, P. S. Zucco, Anal. Chem., 28, 1958 (1956).
 55. C. I. F. Bottler, G. F. G. Clements, C. M. van Gent, J. Chromatog., 3, 542 (1960).
 56. R. P. W. Scott, Nature, 176, 793 (1955).
 57. J. I. Henderson, J. H. Knox, J. Chem. Soc., 1957, 2299.
 58. D. W. Grant, Gas chromatography, ed. by D. H. Desty, Butterworths Sci. Publ., Lon-
 don, 1958, стр. 153.
 59. Chem. & Eng. News, 1959, January 11, стр. 29.
 60. Anal. Chem., 31, 9, 19A (1959).
 61. B. W. Bradford, D. Hargrave, D. E. Chalkley, J. Inst., Petrol., 41, 80 (1955).
 62. B. T. Whitham, Vapour phase chromatography, ed. by D. H. Desty, Butterworths
 Sci. Publ. London, 1957, стр. 194.
 63. Anal. Chem., 31, № 7, 25A (1959).
 64. R. S. Gohlke, Anal. Chem., 31, 535 (1959).
 65. H. E. Howard, W. C. Ferguson, там же, 31, 1048 (1959).
 66. E. M. Fredericks, F. R. Brooks, там же, 28, 297 (1956).
 67. М. И. Дементьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, М.Л., 1959,
 стр. 247.
 68. А. А. Жуховицкий, Б. А. Казанский, А. И. Карымова, П. С. Павлова,
 О. Д. Стерлигов, Н. М. Туркельтауб, Журн. анал. химии, 14, 721 (1959).
 69. Н. М. Туркельтауб, Б. И. Аниваер, А. И. Колюбакина, М. С. Селенки-
 на, Зав. лаб., 25, 149 (1959).
 70. F. T. Eggertsen, H. S. Knight, S. Groenning, Anal. Chem., 28, 303 (1956).
 71. F. T. Eggertsen, S. Groenning, там же, 30, 20 (1958).
 72. M. S. Simmons, L. R. Snyder, там же, 30, 32 (1958).
 73. C. H. Amberg, E. Echigoya, D. Kulawiec, Canad. J. Chem., 37, 708 (1959).
 74. H. S. Knight, Anal. Chem., 31, 9 (1958).
 75. G. Henschke, J. Woyny, S. Scoczwski, Erdöl u. Kohle, 13, 98 (1960).
 76. D. H. Lichtenfels, S. A. Fleck, F. H. Wigow, N. D. Coggeshall, Anal.
 Chem., 28, 1576 (1956).
 77. Э. Керени, Ш. Кестхельн, Химия и технол. топлив и масел, (1960), № 6, 53.
 78. R. L. Martin, J. C. Winters, Anal. Chem., 31, 1954 (1959).
 79. N. H. Ray, Analyst, 81, № 958, 56 (1956).
 80. R. L. Martin, Anal. Chem., 32, 336 (1960).
 81. J. G. O'Соннор, M. S. Norriss, там же, 32, 701 (1960).
 82. G. Schagge, Пат. ФРГ, 1034395, 24, 12, 1958. РЖХим, 4, 1960, реф. 15179.
 83. L. S. Ettre, N. Brenner, J. Chromatog., 3, 524 (1960).
 84. R. W. Hurn, J. O. Chase, K. J. Hughes, Ann. N. Y. Acad. Sci., 72, 675 (1959).
 85. Каталог фирмы «Perkin—Elmer Corp.».
 86. S. B. Martin, J. Chromatog., 2, 272 (1959).
 87. J. J. Madison, Anal. Chem., 30, 1859 (1958).
 88. F. T. Eggertsen, F. M. Nelsen, там же, 30, 1040 (1958).
 89. N. Brenner, L. S. Ettre, там же, 31, 1815 (1959).
 90. A. E. Martin, J. Smart, Англ. пат. 783713 (25.09.1957); РЖХим, 1959, 38071.
 91. R. S. Porter, J. F. Johnson, Nature, 183, 391 (1959).
 92. R. S. Porter, J. F. Johnson, там же, 184, 978 (1959).
 93. L. G. Hall, L. G. Cole, Ам. пат. 2891630, 23.06.1959, РЖХим, 1960, 30663.
 94. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Сб. Хроматография, ее теория
 и применение. Изд. АН СССР, 1960, стр. 253.
 95. A. G. Nerheim, Anal. Chem., 32, 436 (1960).
 96. A. I. M. Keulemans, A. Kwantes, IV Международный нефтяной конгресс,
 т. VI. Гостоптехиздат, 1956, стр. 268.
 97. F. Agmitage, J. Chromatog., 2, 655 (1959).
 98. А. И. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский, Химия и техн.
 топлива, 1956, № 8, 18.
 99. А. И. Бродский, К. П. Лавровский, Н. Н. Наймушин, Б. В. Титков,
 Е. Д. Филатова, Химия и техн. топлив и масел, 1959, № 3, 30.
 100. G. W. Taylor, A. S. Dunlop, Gas chromatography, ed. by V. J. Coates, H. J. No-
 ebels, I. S. Fagerson, Acad. Press N. Y., 1958, стр. 73.

101. Т. А. МсКеппа, мл. J. A. Idleman, Anal. Chem., 31, 2000 (1959).
102. Г. Г. Девятых, А. Д. Зорин, А. Е. Ежелева, Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., Горький, 1958, № 4, 724.
103. М. И. Дементьева, Т. И. Наумова, Химия и техн. топлив и масел, 1959, № 10, 44.
104. C. G. Scott, J. Inst. Petrol., 45, 118 (1959).
105. S. A. Greene, M. L. Moberg, E. M. Wilson, Anal. Chem., 28, 1369 (1959).
106. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтуб, Хим. наука и пром., 4, 207 (1959).
107. Н. М. Туркельтуб, Хроматографические газоанализаторы, Госиздат, 1959.
108. А. И. Тарасов, Н. А. Кудрявцева, А. В. Иогансон, Н. И. Лулова, Зав. лаб., 25, 803 (1959).
109. В. Р. Андерс, П. А. Фроловский, В. Ф. Ремнев, М. С. Слободкин, Химия и техн. топлив и масел, 1959, № 3, 25.
110. Т. Г. Андроникашвили, Л. П. Кузьмина, Зав. лаб. 22, 1403 (1956).
111. Т. Г. Андроникашвили, Сообщ. АН Груз. ССР, 19, 273 (1957).
112. В. А. Соколов, Т. Г. Андроникашвили, Труды Инст. нефти АН ССР, 1957, № 10, 101.
113. В. А. Соколов, Методы анализа газов. Гостоптехиздат, 1958.
114. A. T. James, A. J. P. Martin, J. Appl. Chem., 6, 105 (1956).
115. A. Zlatkis, Anal. Chem., 30, 332 (1958).
116. S. Del Nogare, L. W. Safranski, там же, 30, 894 (1958).
117. S. Del Nogare, J. C. Hardel, там же, 31, 1829 (1959).
118. J. L. Ogilvie, M. C. Simmons, J. R. Hinds мл., там же, 30, 25 (1958).
119. J. A. Ridgway, W. Schoen, I. E. C., 52, 1023 (1959).
120. D. H. Lichtenfels, S. H. Fleck, F. H. Wigow, Anal. Chem., 27, 1510 (1955).
121. W. L. Podbielniak, S. T. Petrol, Ref., 1956, № 35, 215.
122. Д. А. Вахирев, Л. Е. Решетникова, Труды по химии и хим. технологиям, Горький, 1958, № 2, 339.
123. А. Н. Король, Зав. лаб., 26, 151 (1960).
124. W. D. Betts, F. Popper, R. I. Silsby, J. Appl. Chem., 7, 497 (1957).
125. W. J. Hendricks, R. M. Soemantri, H. I. Waterman, J. Inst. Petrol., 43, 228 (1957).
126. J. Janak, M. Hřivnáč, J. Chromatog., 3, 297 (1960).
127. R. A. Baxter, R. T. Keen, Anal. Chem., 31, 475 (1959).
128. A. Reuter, K. O. Gohne, J. Lieb, Ztschr. anal. Chem., 164, 335 (1958).
129. G. H. Beaven, A. T. James, E. A. Johnson, Nature, 179, 490 (1957).
130. A. Zlatkis, L. O'Brien, P. R. Scholly, Nature, 180, 1794 (1958).
131. D. H. Desty, A. Goldup, W. T. Swanton, там же, 183, 107 (1959).
132. M. A. Hughes, D. White, A. L. Roberts, там же, 184, 1796 (1959).
133. S. H. Langer, C. Zahn, G. Pantazoplos, Chem. & Ind., 1958, august 30, стр. 1145.
134. J. Franc, J. Jokl, Coll. Czechosl. Chem. Commun., 24, 144 (1959).
135. A. Zlatkis, Su-Gu Ling, H. R. Kaufman, Anal. Chem., 31, 945 (1959).
136. L. Blom, L. Edelhausen, Anal. Chim. Acta, 15, 559 (1956).
137. E. A. Johnson, J. Chem. Soc., 1957, 4155.
138. R. M. Soemantri, H. I. Waterman, J. Inst. Petrol., 43, 94 (1957).
139. B. Smith, Acta Chem. Scand., 13, 877 (1959).
140. F. A. Fabrizio, R. W. King, C. C. Cerato, J. W. Loveland, Anal. Chem., 31, 2060 (1959).
141. B. Smith, R. Ohlson, Acta Chem. Scand., 13, 1253 (1959).
142. L. J. Sullivan, I. R. Lotz, C. R. Willingham, Anal. Chem., 28, 495 (1956).
143. E. Gil-Av, J. Herling, J. Shaltai, J. Chromatog., 1, 500 (1958).
144. J. Shaltai, J. Herling, E. Gil-Av, там же, 2, 406 (1959).
145. E. Gil-Av, J. Herling, J. Shaltai, Chem. & Ind. 1957, N 45, 1483.
146. E. A. Dahmen, J. D. Laarse, Ztschr. analyt. Chem. 164, 37 (1958).
147. R. L. Clements, Science, 128, 899 (1958).
148. R. A. Berhard, J. Assoc. offic. Agr. Chemists, 1957, № 40, 915.
149. W. J. Zubryk, Conner, Anal. Chem., 32, 912 (1960).
150. V. Lukeš, R. Komers, V. Herout, J. Chromatog., 3, 303 (1960).
151. M. J. E. Golay, Gas Chromatography 1958, ed. by D. H. Desty. Butterworths Sci. Publ., London, 1958, стр. 36.
152. W. A. Wiseman, Nature, 185, 841 (1960).
153. A. Zlatkis, J. E. Lovelock, Anal. Chem., 31, 620 (1959).
154. D. H. Desty, A. Goldup, B. H. F. Whyman, J. Inst. Petrol., 45, 287 (1959).
155. R. D. Condon, Anal. Chem., 31, 1717 (1959).
156. F. T. Eggersen, S. Groenings, J. J. Holst, там же, 32, 904 (1960).
157. Отчет лаборатории № 15 Новокуйбышевского филиала НИИСС по теме 100/56 за 1961 г.

Н.-и. ин-т синтетических
спиртов и органических продуктов
Новокуйбышевский филиал