

УДК 543.544

АНАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИОННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В. Г. Березкин и О. Л. Горшунов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1108
2. Метод пиролиза	1111
3. Крекинг	1114
4. Гидрирование и дегидрирование	1114
5. Дегидратация и декарбоксилирование	1116
6. Этерификация	1116
7. Реакция омыления	1117
8. Образование нелетучих соединений	1118
9. Окисление органических соединений	1122
10. Определение воды	1123
11. Качественные химические реакции	1124

1. ВВЕДЕНИЕ

Газовая хроматография в настоящее время является одним из эффективных методов анализа органических и неорганических соединений. Однако довольно часто, особенно при анализе сложных органических смесей, обычные методы газовой хроматографии оказываются неудовлетворительными.

Эффективность газовой хроматографии как аналитического метода может быть значительно повышена путем совместного применения хроматографического разделения и химических реакций. Использование химических реакций в газовой хроматографии может преследовать различные цели, и в частности: 1) анализ веществ, для которых непосредственное использование методов газовой хроматографии невозможно (например, анализ полимеров, нелетучих соединений и др.); 2) сведение трудной аналитической задачи к более простой и ранее уже решенной (например, превращение спиртов в олефины или парафины или эфиры азотистой кислоты с последующим хроматографическим анализом продуктов превращения); 3) идентификация пиков неизвестных компонентов путем применения групповых (индивидуальных) селективных поглотителей (например серная кислота — для олефинов из углеводородов) или групповых качественных реакций; 4) упрощение количественных расчетов, повышение чувствительности и точности анализа путем перевода всех анализируемых органических соединений на выходе из разделительной колонки в одно или два простых соединения (например, конверсия до углекислоты и воды или водорода при использовании детектора по теплопроводности).

Таким образом, применение химических реакций в газовой хроматографии существенно расширяет границы обычного разделительного варианта и имеет ряд специфических особенностей. Поэтому целесообразно выделить применение химических реакций в газовой хроматографии в отдельную область — реакционную газовую хроматографию. Впервые этот термин был введен Дравертом¹², который, однако, вна-

чале дал слишком узкое определение реакционной газовой хроматографии, ограничившись случаем, когда анализируемое вещество претерпевает изменения в реакторе, расположенном до разделительной колонки (с целью перевода анализируемых соединений в определенные соединения, хроматографический анализ которых не представляет каких-либо затруднений).

В последнем сообщении³ Драверт правильно указывает, что в более широком смысле под реакционной газовой хроматографией следует понимать использование химических реакций совместно с хроматографическим разделительным процессом. Необходимо только подчеркнуть, что химические превращения должны происходить в единой хроматографической схеме. В настоящем обзоре рассматриваются только аналитические приложения совместного применения химических реакций и разделительного хроматографического процесса. Другой важной самостоятельной областью реакционной газовой хроматографии является изучение кинетики и механизма химических реакций в хроматографическом режиме. Это направление, которое сейчас успешно развивается, было впервые выдвинуто Рогинским с сотрудниками^{4, 5}.

Представляется перспективным использовать математический аппарат теории реакций в хроматографическом режиме для определения первоначальной концентрации вещества в пробе, некоторые компоненты которой претерпевают химические превращения в результате химических реакций в хроматографической колонке.

Итак, аналитическая реакционная газовая хроматография — вариант газовой хроматографии, в котором в аналитических целях используются химические реакции в единой хроматографической газовой схеме. Химические реакции могут происходить в специальных реакторах, расположенных до или после, а также непосредственно в колонке или между двумя хроматографическими колонками. При включении в хроматографическую схему специального реактора появляется возможность ухудшения эффективности разделения. Однако эти естест-

ТАБЛИЦА 1

Химические реакции и хроматографические схемы*

Типы химических превращений	Расположение реактора в схеме газового хроматографа		
	реактор до колонки	реактор— колонка	реактор после колонки
Пиролиз	10—30, 31—36		
Гидрирование и дегидрирование	1, 2, 3, 8, 39—43		
Дегидратация и декарбоксилирование	2, 3, 39, 40		
Этерификация	1, 2, 3, 39, 40, 44	9	
Омыление			45
Образование нелетучих соединений	6, 48, 49, 46		47
Окисление	8, 37, 38		52—64
Качественные реакции			7, 67
Крекинг			
Изучение реакций в хроматографическом режиме		4, 5	37—39
Восстановление	65, 66		

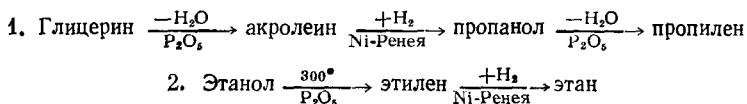
* Цифры указывают ссылки на литературу.

венные опасения, как правило, необоснованны, так как обычно хроматографические характеристики насадки реактора и колонки не слишком отличаются друг от друга, а длина реактора составляет всего несколько процентов от длины хроматографической колонки.

Отметим, что ни в одной из работ не говорится об ухудшении разделения. Для количественной оценки уменьшения эффективности на основании хроматограмм, полученных с реактором и без реактора⁶, нами было специально рассчитано число теоретических тарелок. Данные расчета показывают, что никакого уменьшения эффективности разделения не происходит.

В табл. 1 приведена классификация известных методик реакционной газовой хроматографии по хроматографическим схемам (расположение реактора) и по типам используемых химических реакций.

В ряде случаев целесообразно использовать различные химические реакции в одном анализе одновременно путем применения многоступенчатого реактора. Например, для определения спирта и глицерина в разбавленных водных растворах Драверт с сотрудниками³ использовал сложный многоступенчатый реактор, в котором происходили следующие химические превращения:



Газохроматографическое определение образующихся продуктов (пропилена и этана) не представляет каких-либо затруднений и может быть осуществлено при использовании более простой аппаратуры по сравнению с определением исходных соединений (глицерина и этанола). Совместное использование нескольких химических реакций описано также в работе⁷. Выходящие из газового хроматографа фракции подвергали окислению на платиновом катализаторе, а образовавшиеся продукты окисления исследовали методом качественных реакций на серу, азот и галогены. Положительная качественная реакция свидетельствовала о наличии в молекуле исследуемого соединения определенных элементов.

Для регистрации следов неорганических газов (окиси углерода, кислорода и др.) высокочувствительным пламенно-ионизационным детектором проводят количественные превращения неорганических газов в соединения, которые регистрируются пламенно-ионизационным детектором. В качестве примера можно указать на газо-хроматографический метод определения кислорода с помощью пламенно-ионизационного детектора после количественного превращения кислорода на угле в окись углерода и восстановления окиси углерода до метана в токе водорода на никелевом катализаторе⁸.

В зависимости от типа решаемых задач в реакционной газовой хроматографии могут быть применены различные химические реакции и различные схемы. Так, пиролиз, гидрирование, дегидратация, этерификация и другие химические превращения обычно применяются для анализа нелетучих веществ и для превращения труднохроматографируемых полярных, неустойчивых или нелетучих в более легко определяемые. Реактор в этом случае, как правило, расположен перед хроматографической колонкой.

В целях упрощения количественных расчетов, повышения чувствительности и идентификации пиков исследуемых соединений часто используют реакции окисления, восстановления, крекинга, образование

нелетучих соединений, а также качественные цветные реакции. Реактор при этом обычно размещается после колонки перед детектором или (в случае проведения качественных реакций) после детектора. В нескольких случаях в схеме хроматографа отсутствует специальный реактор, а реакция происходит непосредственно в колонке. Так, Андерс и Маннеринг⁹ вводили в хроматографическую колонку уксусный или пропионовый ангидрид вслед за пробой алкалоидов и стероидов и их производных. В этих условиях непосредственно в колонке многие из анализируемых соединений образовывали сложные эфиры (ацетаты или пропионаты).

Таким образом, цели и задачи исследования определяют не только место расположения реактора в общей схеме газового хроматографа, его форму, конструктивные особенности, но и использование тех или иных типов химических реакций.

Ниже рассматривается использование отдельных типов химических реакций в реакционной газовой хроматографии.

2. МЕТОД ПИРОЛИЗА

Пиролиз широко используется в реакционной газовой хроматографии для идентификации полимеров, для исследования состава сополимеров, для идентификации отдельных функциональных групп (например бензольных ядер) в молекулах нелетучих соединений и для идентификации изомерных парафиновых углеводородов.

Сочетание контролируемого пиролиза нелетучих соединений с газохроматографическим определением спектра образующихся продуктов открывает возможности быстрой идентификации нелетучих соединений.

В работах¹⁰⁻¹⁵ было показано, что при определенных условиях проведения пиролиза твердые, нелетучие вещества распадаются специфическим образом, образуя продукты, на основании результатов анализа которых можно сделать определенные выводы о структуре и составе исходных веществ.

Пиролиз проводят в специальном устройстве — реакторе, смонтированном перед разделительной колонкой. Исследуемое вещество предварительно наносят на металлическую (платиновую или, реже, никромовую) нить, свернутую в виде спирали или сетки. После введения спирали с веществом в газовый поток, осуществляют ее быстрый электрический нагрев. Образовавшиеся при этом продукты пиролиза поступают на хроматографическую колонку и на выходе из нее регистрируются детектором.

На рис. 1 приведена одна из типичных ячеек для пиролиза. В некоторых работах¹⁶⁻¹⁹ пиролиз проводят в трубке, нагретой до высокой температуры.

Применение специальной ячейки для быстрого пиролиза нелетучих веществ на раскаленной проволоке имеет определенные преимущества по сравнению с методикой длительного пиролиза в нагретой трубке: 1) для анализа требуются небольшие количества образца (милли и микрограммы); 2) экспрессность метода; 3) роль вторичных реакций в образовании продуктов пиролиза уменьшается.

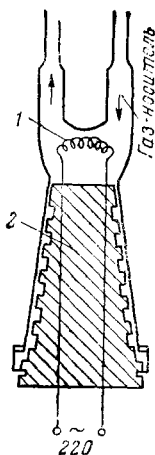


Рис. 1
Пиролизная ячейка.
1 — Никромовая спираль с пробой; 2 — блок из тефлона

Способ нанесения образца на проволоку определяется характером пробы. Твердые растворимые вещества наносят тонким слоем в растворе на одно — два кольца в центре спирали, а в случае нерастворимых веществ — в виде водной суспензии. Затем спираль с пробой высушивают при помощи инфракрасной лампы до полного удаления растворителя.

Отметим, что не всегда можно добиться полного удаления растворителя, и продукты пиролиза растворителя, как правило, присутствуют на хроматограммах вместе с продуктами пиролиза исследуемых веществ^{20, 21}.

В другом методе^{13, 14, 21, 22} пиролиз проводят в специальной (фарфоровой, либо кварцевой) лодочке из инертного материала, которую быстро вводят в горячую зону. Взвешивая лодочку, определяют количество летучих продуктов и вес остатка.

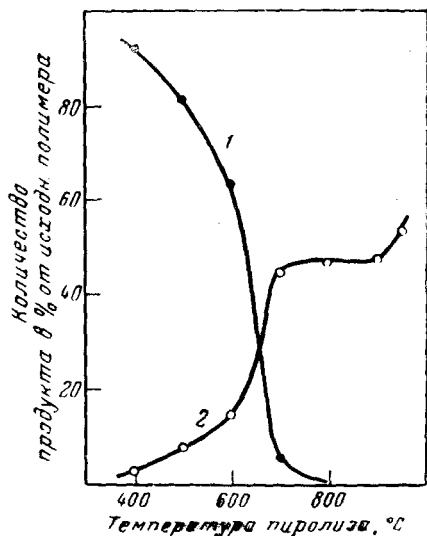


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов распада бутилметакрилата от температуры пиролиза. 1 — мономер бутилметакрилата; 2 — газообразные продукты ($\text{CO} + \text{CO}_2$)

Метод проведения пиролиза в лодочке позволяет также точно контролировать процесс пиролиза, анализировать жидкие и твердые образцы и хроматографически определять образующиеся продукты. Температура пиролиза, в зависимости от характера исследуемых веществ, варьируется в широких пределах от 150 до 950°. Оптимальную температуру пиролиза находят эмпирически. На рис. 2 приведена зависимость выхода продуктов пиролиза бутилметакрилата от температуры. Из графика видно, что в данных условиях пиролиза в лодочке оптимальная температура пиролиза ~500°.

Метод пиролиза может быть успешно применен для изучения строения и состава твердых, жидких и газообразных веществ. Например, при пиролизе полимеров типа метилметакрилата и других акрилатов^{14, 16, 23–25} в качестве основного продукта образуются исходные мономеры. Метод пиролиза был

применен для анализа ряда сополимеров (стирола с метилметакрилатом²⁶ и этилена с винилацетатом и этилакрилатом^{27, 28} и др.) и полимеров (полиуретан¹⁷, полиэтилен, полипропилен²⁹ и др.). Метод пиролиза в газовой хроматографии был использован также для установления строения нелетучих соединений, например, таких, как природные масла^{6–8} и лекарственные соединения^{10–12, 15, 30}. В качестве примера на рис. 3 приведены хроматограммы продуктов пиролиза природных барбитуровых кислот. Как следует из рис. 3, в состав исследуемых соединений одного класса входят одинаковые продукты пиролиза.

В результате исследования продуктов пиролиза большого числа высококипящих ароматических соединений (~100) было показано¹⁹, что сочетание пиролиза с последующим хроматографическим анализом продуктов является надежным методом открытия бензольных колец в анализируемых соединениях, так как при термораспаде веществ бензольные ядра не разрушаются, и ароматические соединения присутствуют в продуктах распада. Так, например, при пиролизе бензилового

спирта, бензилбензоата и бензилфенилацетата в качестве основных продуктов образуются бензол, толуол и углекислота (рис. 4). Пиролиз проводили в короткой кварцевой трубке, наполненной хромсорбтом (~ 2 г), присоединенной к хроматографической колонке.

Гиден³¹ предложил использовать метод пиролиза для газо-хроматографического анализа термически нестойких соединений. Например, при 310° в системе вода — ди-трет.-бутил-перекись, перекись разлагается практически мгновенно, и продукты термического распада могут быть использованы для ее качественной идентификации. Метод

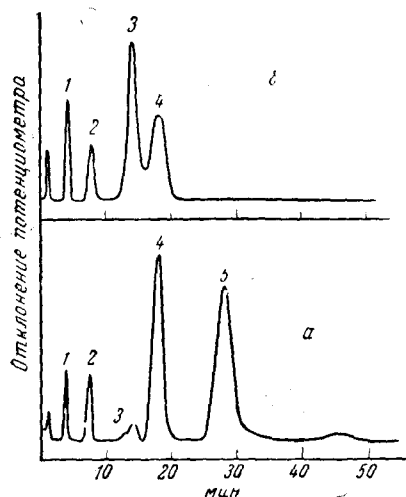


Рис. 3. Хроматограммы продуктов пиролиза натриевых солей произвольных барбитуровых кислот. Условия анализа: 30% сквалана на целите 545, 100° , а — люминал, б — нудон (eudon); 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — этилбензол, 4 — о-ксилол, 5 — пропилбензол

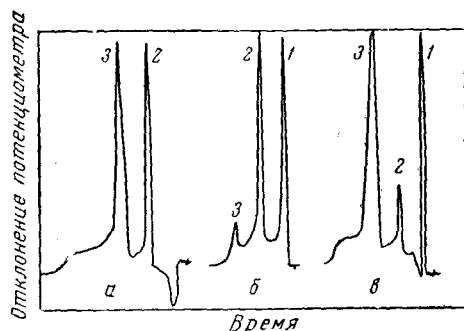


Рис. 4. Хроматограмма продуктов пиролиза: а — бензильного спирта, б — бензилбензоата, в — бензилфенилацетата (НЖФ — силиконовое масло); 1 — углекислый газ, 2 — бензол, 3 — толуол

может быть применен для количественного анализа перекиси, так как установлена линейная зависимость между ее концентрацией в пробе и площадью пиков продуктов распада (см. табл. в работе³¹).

Ниси Суэо³² показал, что метод пиролиза применим для качественного и количественного анализа карбонильных соединений. Карбонильные соединения C_2-C_6 количественно выделяются из 2,4-динитрофенилгидразонов при нагревании с дикарбоновыми кислотами. Пробу исследуемого динитрофенилгидразона смешивают в отношении 1:10 с фталевой кислотой и вводят в стеклянный реактор ($250 \times 0,3$ см), установленный непосредственно перед разделительной колонкой. При 250° динитрофенилгидразоны карбонильных соединений количественно разлагаются, выделяя исходные соединения, которые затем анализируют хроматографически.

Исследование продуктов пиролиза полимеров и нелетучих соединений не ограничивается применением пиролиза в реакционной газовой хроматографии. Кейлеманс и Перри³³ на примере анализа продуктов пиролиза 2,2- и 2,3-диметилбутанов показали возможность идентификации парафиновых углеводородов. Пиролиз проводили в пустой кварцевой трубке при 500° . В соответствии с возможным разрывом связи C—C можно ожидать образования следующих соединений:

$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}^1 - \text{C}^2 - \text{C}^5 - \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} $	Разрыв связи	$ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \end{array}} \right\} $	Вероятные продукты 2-метилбутен-1 2-метилбутен-2 этилен и изобутен перераспределение
2,2-диметилбутан			
$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}^1 - \text{C}^3 - \text{C}^5 - \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} $	Разрыв связи	$ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \end{array}} \right\} $	3-метилбутен-1 или 2-метилбутен-2
2,3-диметилбутан			
		3	пропилен

В табл. 2 приведены данные по составу продуктов пиролиза изомерных парафинов 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана.

Приведенные в табл. 2 данные показали, что ожидаемые продукты действительно образуются. Таким образом, существует простая связь между продуктом пиролиза и исходным соединением, что может быть

ТАБЛИЦА 2

Основные продукты пиролиза 2,2-диметилбутана (2,2-ДМБ) и 2,3-диметилбутана (2,3-ДМБ)

Продукты	Состав, %	
	2,2-ДМБ	2,3-ДМБ
Пропилен	1	10
Бутен-1, изобутен	10	3
3-Метилбутен-1	0	0,5
2-Метилбутен-1	3	Следы
2-Метилбутен-2	11	16

использовано для идентификации углеводородов.

Для исследования веществ методом пиролиза применяют или стандартные хроматографы, в которых устанавливают специальные устройства для пиролиза^{34, 35}, или специально сконструированные приборы³⁶.

3. КРЕКИНГ

Впервые гидрокрекинг применили в газовой хроматографии Златкис и Риджуэй³⁷ для повышения чувствительности и точности коли-

чественного анализа и упрощения аналитических расчетов. Выходящие из разделительной колонки фракции крекируются при 425° в реакторе с катализатором (никель на кизельгуре) до метана и воды. Вода поглощалась в специальной колонке, а метан регистрировался детектором по теплопроводности. Этот метод можно применить для регистрации различных классов органических соединений: парафинов, олефинов, альдегидов, кетонов, спиртов и др. В частности, в работах^{38, 39} описано применение гидрокрекинга до метана хроматографически разделенных альдегидов. Необходимо отметить, что при конверсии высококипящих анализируемых соединений в эквивалентные количества метана можно использовать более простые и дешевые детектирующие устройства, работающие при комнатной температуре.

4. ГИДРИРОВАНИЕ И ДЕГИДРИРОВАНИЕ

Реакцию гидрирования и дегидрирования целесообразно применять для идентификации и анализа соединений, дающих продукты, газохроматографическое разделение которых подробно изучено (т. е., сводя неизвестную задачу к уже решенной), а также для определения примесей. Во всех случаях образующиеся продукты гидрирования и дегидрирования по своим свойствам резко отличаются от исходных соеди-

нений, что можно использовать для качественного и количественного анализа сложных смесей путем сравнительного расчета двух хроматограмм, полученных для исходной и гидрированной проб. Так, проводя каталитическое гидрирование кислородсодержащих соединений, можно идентифицировать в смеси кетоны, эфиры, альдегиды, спирты и кислоты по образующимся углеводородам.

Драверт с сотрудниками^{39, 40} использовали реакцию гидрирования для определения небольших количеств этилового спирта в водных растворах и в крови. Для превращения спиртов в углеводороды методом гидрирования использовали короткую трубку, заполненную катализатором (никель Ренея на кизельгуре в отношении 1 : 10). Гидрирование происходит при температуре от 160 до 200° в потоке водорода, который используется так же как газ-носитель. Указанное соотношение катализатора и инертного носителя является оптимальным, так как в случае больших количеств никеля при температуре выше 200° идет спекание катализатора, а при уменьшении количества никеля — процесс гидрирования замедляется. При анализе проб с большим содержанием воды вода из пробы удаляется в трубке с CaH_2 , расположенной после реактора до разделительной колонки. Описанный метод может быть применен для определения малых количеств спиртов C_1 — C_{10} в водных растворах.

В ряде случаев при анализе предельных и непредельных углеводородов реакцию гидрирования применяют для идентификации пиков олефинов⁴¹, используя платинированный асбест в качестве катализатора. Реактор располагают перед колонкой.

Штруппе⁴² применил реакционную газовую хроматографию в капиллярной хроматографии. В качестве реактора использовали алюминиевую капиллярную трубку ($600,00 \times 0,03$ см), внутренние стенки которой были покрыты тонким слоем платины. Для нанесения катализатора на внутренние стенки капиллярного реактора применяли обычную методику нанесения неподвижной жидкой фазы на капиллярную колонку, т. е. заполняли капилляр эфирным раствором $\text{H}[\text{Pt}(\text{Cl}_4)]$, перемещая его в течение 15 мин. из одного конца трубки в другой. Затем реактор высушивали в токе водорода при 150°, при этом платинохлористоводородная кислота восстанавливалась до платины. Процесс гидрирования проводили в потоке водорода при 125°. Метод был проверен на анализе искусственных смесей углеводородов с т. кип. до 85°. Было показано, что моно-, ди- и циклоолефины быстро присоединяют водород по двойным связям, причем углеродная структура ароматических, нафтеновых и циклических углеводородов при гидрировании в данных условиях не изменяется.

Кейлеманс и Воге⁴³ изучали реакцию дегидратации нафтенов на платиновом катализаторе (платина — окись алюминия — галоген). Было показано, что в изученных условиях циклопентаны характеризуются различной реакционной способностью. Если циклогексан в реакторе, расположенном перед хроматографической колонкой, превращается в бензол, то циклопентан при этих же самых условиях совсем не конвертирует. Циклопентаны в значительно меньшей мере подвергаются гидрогенизации, чем циклогексаны, что можно использовать для идентификации циклогексана в сложных углеводородных смесях.

Из приведенных выше примеров следует, что применение гидрогенизации и дегидрогенизации является полезным приемом для решения ряда аналитических задач. Однако метод не свободен от недостатков. В частности, при гидрировании различных алкенов и алкинов (с одним и тем же числом углеродных атомов в молекуле) образуется толь-

ко один парафин, при дегидрировании *цис-транс*-изомеров производных циклогексана образуется также только один ароматический углеводород, что затрудняет детальную качественную и идентификацию исходных соединений. Аналогичный недостаток присущ и некоторым другим методам реакционной газовой хроматографии (гидрирование, дегидрирование и др.).

5. ДЕГИДРАТАЦИЯ И ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

Методы дегидратации и декарбоксилирования успешно применены для определения спиртов и кислот в разбавленных водных растворах. Методика^{2,3} не требует предварительного выделения или концентрирования соединений и растворов. Данным методом можно анализировать одно- и многоатомные спирты и кислоты, разделяя углеводороды, которые образуются из кислородсодержащих соединений в реакторе, размещенном непосредственно перед хроматографической колонкой. В качестве реактора используют трубку из нержавеющей стали (10—15×0,6—1,0 см), заполненную стерхаолом, импрегнированным фосфорной кислотой (отношение 2:1). Температура реакции 250—300°. Для удаления воды, присутствующей в пробе и образующейся при дегидратации, между реактором и разделительной колонкой устанавливают специальную осушительную трубку с гидридом кальция. Основные органические кислоты, взаимодействуя с фосфорной кислотой при нагревании, декарбоксилируются, образуя углеводороды, в молекуле которых число углеродных атомов на один меньше по сравнению с исходной кислотой.

Для анализа разбавленных водных растворов глицерина и спирта применяли многоступенчатый реактор, где в соответствии со схемой, показанной ранее, идет количественное превращение исходных веществ в пропилен и этан, газохроматографический анализ которых не представляет каких-либо затруднений.

Следует отметить, что при декарбоксилировании каждой кислоты образуется один продукт, а, например, при дегидратации вторичных спиртов могут образоваться два олефина.

6. ЭТЕРИФИКАЦИЯ

Соединения с карбонильной группой, при определении которых обычным хроматографическим методом часто приходится преодолевать трудности, подвергаются этерификации непосредственно в колонке или перед колонкой и анализируются в виде эфиров органических или неорганических кислот. Метод этерификации в реакционной газовой хроматографии применяют также с целью проведения групповой идентификации отдельного класса соединений в сложных анализируемых смесях.

Драверт с сотрудниками^{1-3, 39, 40} разработал метод анализа спиртов в разбавленных водных растворах в виде эфиров азотистой кислоты. Образование эфиров происходит в реакторе, расположенном перед хроматографической колонкой в потоке газа-носителя. Вода, присутствующая в пробе и затрудняющая анализ некоторых спиртов, поглощалась в осушительной трубке с гидридом кальция. В качестве реактора использовали трубку из нержавеющей стали (длина 8—12 см, диаметр 10 мм), заполненную стерхаолом с азотистокислым натрием (отношение 1:1). Эфиры азотистой кислоты образовывались при 160—200°. Процесс образования эфиров значительно улучшается и проходит

количественно, если вводимая проба предварительно подкисляется винной или щавелевой кислотой. Метод был использован авторами для определения следов этилового спирта (концентрация $1 \cdot 10^{-5}\%$) в крови.

Андерс и Маннеринг⁹ показали, что при введении уксусного или пропионового ангидридов в хроматографическую колонку через несколько секунд после ввода пробы некоторых органических соединений таких, как первичные и вторичные амины (а также соединения, имеющие спиртовую или фенольную гидроксильную группу), образуются непосредственно в колонке пропионаты или ацетаты, которые имеют другое время удерживания по сравнению с исходными соединениями. Сравнения двух хроматограмм (этерифицированной и неэтерифицированной проб) дает необходимую информацию для качественного и количественного анализа сложных соединений различных классов. Применение этого метода, названного⁴⁴ «методом смещения пиков», позволило провести определение нафтола-1, парафенилфенола, эфедрина, кодеина и их производных при температурах от 125 до 275°.

ТАБЛИЦА 8

Применение реакции этерификации при анализе некоторых смесей* соединений

Соединение	Температура колонки, °C	Количество 0,5%-ного раствора, гра. мл	Без уксусного ангидрида	С уксусным ангидридом	
			время удерживания, мин. (площ., см ²)	площадь в этерифициров. соедин., см ²	время удерж. мин. (пл. смещенных пиков, см ²)
Амфетамин	125	0,5	2,8(70)	0	18,7(4,8)
Эфедрин	125	4,0	9,2(21,0)	0	63,0(10,8)
Нафтол-1	150	0,5	6,8(6,7)	3,4	9,1(2,0)
Парафенил-фенол	150	1,0	16,3(12,1)	2,7	23,1(6,0)
Кодеин	215	1,0	14,3(18,2)	16,6	20,9(0,3)
Морфин	215	6,0	16,5(15,8)	0	20,3(22,5)
					29,2(11,5)
Тестостерон	235	1,0	12,4(10,4)	8,6	16,8(0,6)
Диосгенин	250	3,0	34,7(68,4)	11,0	47,7(5,0)
Дигитоксигенин	275	5,0	23,7(21,7)	6,9	28,0(0,6)

* 0,5%-ные растворы каждого соединения приготавливались в метаноле, этилацетате или тетрагидрофуране.

Из табл. 3 явно видно, что время удерживания этерифицированных соединений заметно увеличивается. Это может быть использовано для идентификации.

7. РЕАКЦИЯ ОМЫЛЕНИЯ

При анализе сложных эфиров представляет собой интерес определение смешанных эфиров, что может быть достигнуто использованием метода омыления и хроматографического анализа образовавшихся спиртов.

Этот метод успешно использовали Янак, Новак и Суловски⁴⁵ для идентификации сложных эфиров производных малоновой кислоты. Реактор (рис. 5), устанавливаемый на выходе лабораторного хроматографа с катарометром, заполняли стерхамолом, на поверхность которого было нанесено 40% едкого калия. Пары кипящей в колбе D

воды непрерывно поступали в реактор. После омыления высококипящего эфира на выходе из реактора производили отбор пробы газа, содержащей пары соответствующих спиртов. Отобранную пробу затем вводили в хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, где анализировали образовавшиеся при омылении спирты. В качестве примера на рис. 6 приведены хроматограммы продуктов омыления различных эфиров малоновой кислоты.

8. ОБРАЗОВАНИЕ НЕЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ

При получении природных углеводородных смесей особое значение для качественной и количественной интерпретации хроматограмм при-

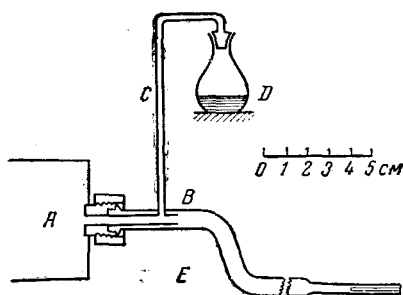
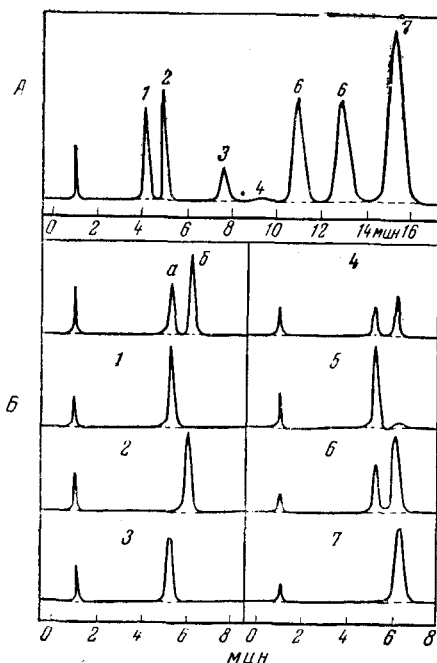


Рис. 5. Устройство для омыления фракций эфиров на выходе из хроматографа. А — детектор, В — реактор, С — трубка, Д — колба с кипящей водой, Е — термостат реактора

обретают такие методы идентификации реакционной газовой хроматографии, как селективное удаление некоторых классов соединений из смеси. Известно, что серная кислота образует нелетучие соединения с олефинами. Мартин⁶, используя это свойство серной кислоты, применил реактор (20,0 × 0,4 см), заполненный силикагелем, обработанным серной кислотой (2:3). Реактор был расположен в схеме газового хроматографа перед хроматографической колонкой. Было показано, что поглощение моноолефинов, диолефинов, циклоолефинов и ацетиленовых углеводородов, по крайней мере до фракции C₈, происходит количественно в потоке газа-носителя при температу-

рах от 20 до 50°. Хроматограммы, представленные на рис. 7, с достаточной ясностью характеризуют «метод вычитания», как его назвал автор.

Рис. 6. Идентификация эфиров малоновой кислоты по продуктам омыления. А — хроматограмма смеси эфиров (апиезон L, 220°). Б — хроматограммы спиртов искусственной смеси (а — метанол, б — этанол) и проб омыленных фракций 1—7 (триэтиламин, 60°); 1 — метиловый эфир фенилуксусной кислоты, 2 — этиловый эфир фенилуксусной кислоты, 3 — диметиловый эфир фенилмалоновой кислоты, 4 — метиловый эфир фенилмалоновой кислоты, 5 — диметиловый эфир этилфенилмалоновой кислоты + следы диэтилового эфира фенилмалоновой кислоты, 6 — метилэтиловый эфир этилфенилмалоновой кислоты, 7 — диэтиловый эфир этилфенилмалоновой кислоты



Для селективного удаления алкенов из сложной анализируемой смеси с успехом можно также применять перхлорат ртути⁴⁶. Перед хроматографической колонкой устанавливается реактор (25,0×0,8 см), наполненный огнеупорным кирпичом, смоченным одномолярным раствором перхлората ртути в двухмолярной перхлорной кислоте (отношение кирпича к раствору 1 : 1). В отличие от реактора с серной кислотой реактор с перхлоратом ртути поглощает только олефины и совсем не поглощает ароматические углеводороды.

Отметим, что обычный вариант метода вычитания имеет ряд недостатков, к главным из которых относятся: необходимость получения двух хроматограмм и малая точность определения в случае малого содержания удаляемого компонента в общем неразрешенном хроматографическом пике. Эти недостатки можно избежать, применяя прямой метод определения индивидуально-группового состава сложных смесей, заключающийся в том, что анализируемая смесь разделяется на хроматографической колонке, и затем регистрируются только те компоненты этой смеси, которые поглощаются селективным поглотителем дифференциального анализатора. Это достигается тем, что между камерами катарометра ставится селективный поглотитель⁴⁷.

В связи с тем, что анализатор должен регистрировать очень небольшие быстро изменяющиеся концентрации веществ в хроматографических пиках различных соединений на фоне газа-носителя и непоглощаемых соединений, а также анализировать твердые и жидкие вещества в паровой фазе, к нему предъявляются особые требования: 1) мертвый объем поглотителя должен быть мал по сравнению с объемом газа-носителя, в котором распределен анализируемый компонент; 2) желательно, чтобы чувствительность детектора к различным соединениям была одинакова; 3) поглотитель должен обладать значительной емкостью и быстро поглощать соединения определенного класса.

Наряду с групповыми реагентами применяют и специфические реагенты, взаимодействующие с одним или немногими соединениями. Например, для поглощения воды используют такие соединения, как ангидрон, хлористый кальций, пятиокись фосфора и др.

Метод селективного поглощения был успешно применен для определения изомерных бромпроизводных углеводородов 2-бромбутана и 1-бром-2-метилпропана, которые при хроматографическом анализе элюируют, как правило, общим пиком. В качестве реактора использовалась стеклянная трубка диаметром 0,8 см, наполненная различными реагентами: первый слой (3 см) — нитрат серебра на диатомите (1 : 1), второй (2 см) — серная кислота на диатомите и, наконец, третий (1 см) — динатрийфосфат на диатомите. Каждый слой в реакторе отделялся один от другого слоем диатомитового кирпича. Реактор рас-

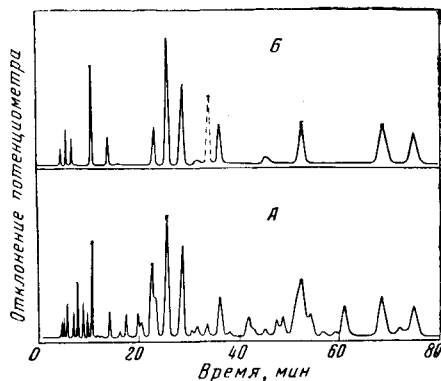


Рис. 7. Хроматограммы нефтепродуктов каталитического крекинга (сложная углеводородная смесь C_3-C_6). Условия опыта: НЖФ — 10% хинолина на кирпиче, длина колонки — 10,5 м, температура колонки — 25°, скорость газа-носителя (азот) — 60 мл/мин, величина пробы — 5 мкл. А — без применения реактора с конц. H_2SO_4 , Б — с применением реактора с конц. H_2SO_4 (расшифровку пиков см. в ⁴³, табл. II)

полагали до разделительной колонки. При комнатной температуре 2-бромбутан количественно поглощается азотнокислым серебром, в то время как 1-бром-2-метилпропан практически с ним не взаимодействует. Сравнивая хроматограммы, показанные на рис. 8, можно рассчитать содержание соединений, не разделяемых обычным газохроматографическим методом.

Гил-Ав и Герцберг-Минцли⁴⁸ расширили границы метода вычитания, предложив использовать для идентификации пиков неизвестных соединений относительно медленные химические реакции, в результате которых происходит не полное, а только частичное поглощение пиков

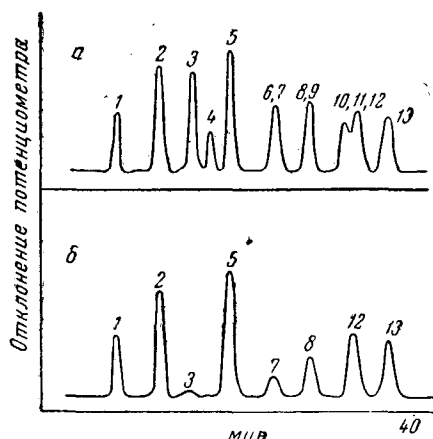


Рис. 8. Хроматограммы смеси монобромалканов C_1-C_6 на колонке с Твин 60; а — реактор без $AgNO_3$, б — реактор содержит $AgNO_3$; 1 — бромметан, 2 — бромэтан, 3 — 2-бромпропан, 4 — 2-бром-2-метилпропан, 5 — 1-бромпропан, 6 — 2-бромбутан, 7 — 1-бром-2-метилпропан, 8 — 1-бромбутан, 9 — 2-бром-2-метилбутан, 10 — 2-бромпентан, 11 — 3-бромпентан, 12 — 1-бром-3-метилбутан, 13 — 1-бромпентан

(«метод частичного вычитания»). В качестве примера в этой работе рассматривается реакция между диенами с сопряженными связями (поглощаемые компоненты) и диенофильной неподвижной жидкой фазой — хлормалеиновым ангидридом. Продукты реакции нелетучи и остаются в колонке-реакторе. Для идентификации анализируемых соединений используются как данные по удерживаемым объемам, так и по количественной оценке скоростей химических реакций с неподвижными жидкими фазами. Так, например, определение *цис*- и *транс*-изомеров диенов-1,3 основано на том, что *транс*-изомер быстрее реагирует с диенофильной фазой, чем *цис*-изомер.

Рей⁴⁹ один из первых использовал метод галогидирования, приводящий к образованию высококипящих соединений в схеме газового хроматографа для определения примесей в этилене. Было показано, что удаление этилена из анализируемой смеси происходит на колонке, содержащей 40% жидкого брома на угле,

в результате образования тяжелых бромпроизводных этилена. Процессы бормирования, адсорбционного поглощения (удаления) и последующего объемного хроматографического разделения легких примесей были объединены в одном приборе. Метод позволил количественно определить примеси водорода, азота, монооксида углерода, метана и этана, присутствующие в этилене в очень малых концентрациях.

Иногда в реакционной газовой хроматографии для определения примесей, сопутствующих тому или иному соединению, подбирают такие наполнители разделительных колонок, которые «селективно удерживают» некоторые соединения. Образование водородных связей также можно рассматривать как химическую реакцию. Акман и Бюргер⁵⁰ использовали образование водородных связей между высокомолекулярными спиртами и неподвижной жидкой фазой в колонке для определения этих примесей. Было показано, что при 180—240° высшие жирные спирты полностью поглощаются и удерживаются разделительной колонкой, содержащей полиэфирную фазу (диэтиленгликольсукцинат или диэти-

ленгликольсукцинат с 2% фосфорной кислоты) на носителе. Неспиртовые примеси в высших жирных спиртах на полиэфирной фазе удерживаются в незначительной мере.

Представляет также интерес дополнить обычный вариант метода селективного поглощения определенных соединений последующим газохроматографическим анализом образовавшихся нелетучих соединений, для чего необходимо или изменить температурные условия опыта, или провести новое химическое превращение.

9. ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Метод окисления органических соединений применяется в реакционной газовой хроматографии для повышения чувствительности и точности катарометров, для упрощения количественного расчета хроматограмм, а также для сведения сложной аналитической задачи к более простой и известной. Оригинальный метод анализа аминокислот предложили Златкис и Оро^{38, 51}. Аминокислоты окисляются при 130° в летучие альдегиды в специальном реакторе, установленном перед хроматографической колонкой и содержащем 30% нингидрина на кизельгуре. Смесь образовавшихся альдегидов разделялась на хроматографической колонке и поступала в реактор для конверсии до метана³⁷. Данный метод (где разделительная колонка заключена между двумя реакторами) позволяет проводить количественный анализ аминокислот в водных растворах (концентрация аминокислот до 10⁻⁵%). Было проведено определение смеси аминокислот, содержащей аланин, α-амино-*n*-масляную кислоту, валин, норвалин, лейцин, изолейцин и норлейцин. Для улучшения чувствительности и точности детектирования, часто выходящие из разделительной колонки фракции в специальном реакторе, установленном перед детектором⁵² окисляются и превращаются в двуокись углерода и воду. В качестве реактора используют трубки (кварцевые или металлические) различной длины (10—20 см) и диаметра (0,6—1,5 см), которые заполняются проволоочной окисью меди. При 700—800° на окиси меди фракции или отдельные соединения, разделенные газохроматографически, сгорают, образуя CO₂ и H₂O. Для удаления воды после окислительного реактора устанавливают поглотительные патроны с хлористым кальцием, фосфорным ангидридом и другими эффективными поглотителями.

Увеличение чувствительности при анализе веществ по углекислому газу объясняется увеличением числа анализируемых молекул, так как из одной молекулы исходного вещества образуется несколько молекул

ТАБЛИЦА 4

Отношение С:Н в органических соединениях, полученное по площадям пиков
(Стандартные отклонения перечисленных величин не больше 3%.
Для калибровки использован бензол)

Вещество	Площадь пиков, см ²		Отношение площадей пиков (H ₂ :CO ₂)	Отношение С:Н	
	H ₂	CO ₂		вычислено	получено
Бензол	634	140	4,53	1,00	1,00
Циклогексан	515	55,6	9,26	2,00	2,04
Этиловый эфир	547	47,9	11,42	2,50	2,52

углекислого газа. Например, при окислении одной молекулы гептана образуется семь молекул углекислоты, а, значит, и чувствительность детектирования возрастает во столько же раз. Особенно резкое возрастание чувствительности (газ-носитель — азот) происходит при использовании двухступенчатого реактора: окисление фракций органических соединений до CO_2 и H_2O и восстановление воды до водорода⁵³. В качестве реактора применяют трубку ($30,0 \times 0,4$ см), заполненную окисью меди и измельченным восстановленным железом. Трубка нагревается до температуры красного каления ($700\text{--}800^\circ$). После реактора газы проходят через короткую колонку с натронной известью для удаления углекислого газа.

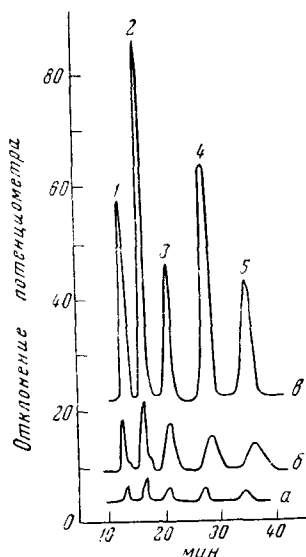


Рис. 9. Изменение чувствительности определения органических соединений при использовании предварительной конверсии. Хроматограммы равных весовых смесей: 1 — коричневого альдегида, 2 — бутилбензоата, 3 — кумарина, 4 — фенилпропилбензоата, 5 — нафтилфенилкетона. N_2 — газовый опыт: НЖФ — 20% силиконового масла на целите 545; детектор — катарометр; газ-носитель — азот 13 мл/мин; температура колонки 195° . Величина пробы 1 мг; а — без конверсии, б — конверсия до двуокси углерода, в — конверсия до водорода

Хроматограмма, представленная на рис. 9, показывает увеличение чувствительности при использовании различных методов конверсии смеси веществ перед катарометром.

Метод окисления успешно применяют при элементарном анализе органических соединений^{54, 55}.

Был разработан^{56, 57} метод непрерывного анализа на содержание углерода и водорода летучих органических соединений, которые предварительно разделялись на хроматографической колонке. Для конверсии применен двухступенчатый окислительно-восстановительный реактор (трубка $60,0 \times 0,6$ см) при 725° . Газы после реактора разделялись на дополнительной колонке с ацетонилацетатом на целите и детектировались по теплопроводности. Результаты анализа представлены в табл. 4.

В некоторых работах^{58, 59} количественное окисление используют для проведения непрерывного радиометрического анализа веществ, выходящих из хроматографа, меченных C^{14} и H^3 . Отметим, что метод детектирования анализируемых соединений после количественных превращений анализируемых соединений в CO_2 был применен для анализа этан-этиленовой и пропан-пропиленовой фракций⁶⁰, фенилхлорсиланов⁶¹ и в других работах⁶²⁻⁶⁴.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ

Вода является важным компонентом, присутствующим во многих анализируемых системах. При анализе проб, содержащих воду, возникают задачи: 1) осушить пробу, 2) определить воду количественно. Определение воды обычным хроматографическим методом представляет известные трудности ввиду ее сильной полярности. В некоторых случаях, когда вода содержится в пробах в достаточных количествах, ее можно определить, например, на колонках с моно- и полиэтиленгликолем, однако пробы с малым содержанием воды весьма трудно поддаются количественной оценке влажности. Применение методов реакционной газовой хроматографии позволяет анализировать пробы с содержанием воды до $2 \cdot 10^{-4}\%$ ⁶⁵.

При расположении перед хроматографической колонкой реактора, содержащего карбид кальция, воду в исследуемых смесях превращают в ацетилен, определение которого методом газовой хроматографии не вызывает затруднений.

Если в реакторе карбид кальция заменить на гидрид кальция, то в результате реакции CaH_2 с водой выделяется водород, определение которого хроматографическим анализом не представляет затруднений. Необходимо отметить, что задача количественного превращения воды в водород и ацетилен в гетерогенных системах не проста и эта операция бывает причиной экспериментальных ошибок. От этих источников экспериментальных ошибок свободен предложенный в работах ^{66, 67} метод определения следов воды в углеводородах. Метод основан на газо-

ТАБЛИЦА 5

Характеристика реагентов группового функционального анализа

Тип соединения	Реагент	Характеристика положительной пробы; цвет раствора или осадка	Минимальная чувствительность, мг	Определяемые соединения
Спирты	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{—HNO}_3$ нитрит церия	голубой янтарный	20 100	$\text{C}_1\text{—C}_8$ $\text{C}_1\text{—C}_8$
Альдегиды	2,4-ДНФГ реактив Шиффа	желтый осадок розовый	20 50	$\text{C}_1\text{—C}_6$
Кетоны	2,4-ДНФГ	желтый осадок	20	$\text{C}_3\text{—C}_8$ (метилкетоны)
Эфиры	гидроксамат Fe	красный	40	$\text{C}_1\text{—C}_5$ (ацетаты)
Меркаптаны	нитропруссид Na изатин	красный зеленый	50 100	$\text{C}_1\text{—C}_9$
Сульфиды	$\text{Pb}(\text{OAc})_2$	желтый осадок	100	
Амины	нитропруссид Na реактив Гинсберга нитропруссид Na	красный оранжевый красный, 1° голубой, 2°	50 100 50 50	$\text{C}_2\text{—C}_{12}$ $\text{C}_1\text{—C}_4$ $\text{C}_1\text{—C}_4$ $\text{C}_1\text{—C}_4$ ди- этил и диамил
Нитрилы	гидроксамат Fe^{+} пропиленгликоль	красный	40	$\text{C}_2\text{—C}_5$
Ароматические	$\text{HCHO—H}_2\text{SO}_4$	винно-красный	20	$\text{C}_6\text{H}_6\text{—C}_{10}\text{H}_{14}$
Алифатические	$\text{HCHO—H}_2\text{SO}_4$	то же	40	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$?
Галогидропроизводные	спиртовый раствор AgNO_3	белый осадок	20	$\text{C}_1\text{—C}_5$

хроматографическом определении количества водорода, выделяющегося в результате реакции воды, растворенной в исследуемом жидком образце, с раствором натрийалюминий гидрида в диметиловом эфире диэтиленгликоля, чувствительность метода составляет $2 \cdot 10^{-4}\%$.

11. КАЧЕСТВЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Идентификация компонентов сложных смесей в газохроматографическом анализе только по данным объемов удерживания не всегда приводит к правильным результатам, ибо многие вещества разных классов могут иметь одинаковые объемы удерживания на одной и той же неподвижной жидкой фазе.

В работе⁶⁸ было показано, что разделенные хроматографически фракции можно идентифицировать, применяя качественные химические реакции группового анализа (табл. 5).

Для разделения пробы на компоненты была использована обычная аналитическая колонка длиной 1,83 м, заполненная скваленом на кизельгуре. После детектора (катарометра) газовый поток расщепляется

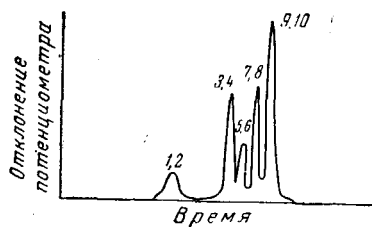


Рис. 10. Идентификация соединений сложной 10-компонентной смеси.

Условия опыта: 125° , расход газа-носителя 50 мл/мин, величина пробы — 2,0 мкл; а — спирт и кетон, RON , RCOR' ; б — кетон и эфир, RCOR' , RCOOR' ; в — меркатан, RSH ; г — альдегид, спирт, ароматический углеводород, RCHO , RON , ArR ; д — альдегид и ароматический углеводород, RCHO , ArR .

на 5 потоков при помощи специального устройства. Каждый поток направлялся в пробирку (диаметр 1 см, высота 3,5 см), заполненную каким-либо реагентом для качественного группового функционального анализа. Изменение окраски в одной из пробирок указывало на класс элюируемого соединения. Для быстрой смены пробирок с реагентами (что особенно важно для идентификации хроматографических пиков с близкими объемами удерживания) газовый поток направляли трехходовым краном в одну из серий с пятью пробирками. После прохождения соединения, соответствующего данному хроматографическому пику, через пробирки с пятью реагентами газовый поток направляли в следующую серию пробирок.

Для расшифровки состава проб использовали данные по объемам удерживания и результаты качественного функционального анализа. Вещество опреде-

лялось путем сравнения исправленного объема удерживания с градуировочным графиком соответствующего гомологического ряда. Учитывая, что график $\lg V - n$ (где V — удерживаемый объем, а n — число атомов углерода в соединении) имеет линейную зависимость для двух соединений, можно построить подобную зависимость при известных удерживаемых объемах.

В качестве примера определения состава сложной смеси рассмотрена хроматограмма и результаты качественного анализа, которые приведены на рис. 10. Хотя хроматограмма состоит из 5 пиков, было идентифицировано 10 соединений. В частности, первый пик соответствует двум соединениям — этиловому спирту и пропанону-2.

Таким образом, применяя реагенты количественного группового анализа в хроматографии, можно установить нахождение веществ определенного класса соединений во фракции, выходящей из хроматографической колонки.

* * *

Приведенные выше работы свидетельствуют о больших возможностях и бурном развитии реакционной газовой хроматографии как аналитического метода. Развитие аналитической реакционной газовой хроматографии идет по двум направлениям: 1) разработка новых методов, позволяющих распространить методы газовой хроматографии на анализ соединений, которые в обычном виде не могут быть проанализированы газо-хроматографически (например, анализ полимеров, солей органических кислот и т. д.); 2) разработка практически удобных и простых методов анализа для конкретных систем (особенно в биохимических исследованиях), анализ которых требует сложного и дорогого оборудования (капиллярная хроматография, детекторы электронного захвата и др.). Особое значение эти методы имеют для проведения конкретных анализов в промышленности и в лабораториях.

В заключение необходимо отметить, что введение новой «переменной» — химических реакций в газовую хроматографию — привело к созданию нового перспективного варианта реакционной газовой хроматографии. И умелое оперирование с этой «переменной» несомненно окажет положительное влияние на разработку практических газо-хроматографических методов анализа самых разнообразных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Drawert, R. Felgenhauer, G. Kupfer, *Angew. Chem.*, **72**, 555, (1960).
2. F. Drawert, *Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. u. Biol.* **1962**, N 1, 9.
3. F. Drawert, *Gas Chromatographie*, 1963. Vorträge des 4 Symposiums über Gas Chromatographie in Lenna, Mai, 1963, стр. 339.
4. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, *ДАН*, **140**, 1125 (1961).
5. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, *Кинетика и катализ*, **3**, 529 (1962).
6. Р. Л. Мартин, *Газо-жидкостная хроматография*, Сб. переводов, НИИТЭХИМ, М., 1961.
7. W. Berezkin, J. Janak, M. Hrivnaš, *XIX Celostatni chemický Sjezd*, 1962.
8. В. Г. Березкин, А. Е. Мысак, Л. С. Полак, *Изв. АН СССР, сер. химич.*, **1964**, 1871.
9. M. W. Anders, G. J. Mannering, *Anal. Chem.*, **34**, 730 (1962).
10. J. Janak, *Nature*, **185**, 4714, 684 (1960).
11. J. Janak, *Preprints papers, London, Butterworths Scient. Pubs.*, 1960, стр. 233—244.
12. J. Janak, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **25**, 1780 (1960).
13. J. Voigt, *Kunststoffe*, **51**, 18 (1961).
14. F. A. Lehmann, G. M. Brauer, *Anal. Chem.*, **33**, 673 (1961).
15. D. F. Nelson, P. Z. Kirk, *Там же*, **34**, 899 (1962).
16. E. A. Radell, H. G. Strutz, *Там же*, **31**, 1890 (1959).
17. G. G. Smith, W. H. Wetzel, *Analyst*, **86**, 1024, 480 (1961).
18. H. Szymanski, C. Salinas, P. Kwitowski, *Nature*, **188**, 4748, 403 (1960).
19. J. H. Dhont, *Там же*, **192**, 4804, 747 (1961).
20. C. E. R. Jones, A. F. Moyles, *Там же*, **191**, 4789, 663 (1961).
21. K. Ettre, P. F. Váradi, *Anal. Chem.*, **35**, 69 (1963).
22. K. Ettre, P. F. Váradi, *Там же*, **34**, 752 (1962).
23. G. C. Hewitt, B. T. Whitham, *Analyst*, **86**, 1027, 643 (1961).
24. J. Strassburger, G. Brauer, *Anal. Chem.*, **32**, 454 (1960).
25. R. S. Lehrle, J. C. Robb, *Nature*, **183**, 4676, 1671 (1959).
26. J. E. Guillet, W. C. Wooten, R. L. Combs, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 61 (1960).
27. G. E. R. Jones, A. F. Moyles, *Nature*, **189**, 4760, 222 (1961).
28. E. M. Barrell, R. S. Porter, J. F. Johnson, *Anal. Chem.*, **35**, 73 (1963).
29. W. H. Parriss, P. D. Holland, *Brit. Plastics*, **33**, 8, 372 (1960).
30. C. E. Legate, H. D. Burnham, *Anal. Chem.*, **32**, 1042 (1960).
31. S. Hyden, *Там же*, **35**, 113 (1963).
32. Nishi Sueo, *Japan Analyst*, **11**, 4, 415 (1962).
33. A. J. M. Keulemans, S. G. Perry, *Nature*, **193**, 4820, 1073 (1962).
34. L. S. Ettre, N. Brenner, *J. Chromatogr.*, **3**, 6, 524 (1960).
35. R. S. Porter, A. S. Hoffman, J. F. Johnson, *Anal. Chem.*, **34**, 1179 (1962)

36. S. Martir, R. W. Rumstad, Там же, **33**, 982 (1961).
37. A. Zlatkis, J. A. Ridgway, Nature, **182**, 4628, 130 (1958).
38. A. Zlatkis, J. F. Oro, Anal. Chem., **30**, 1156 (1958).
39. F. Drawert, R. Felgenhauer, G. Kupfer, Angew. Chem., **72**, 11, 385 (1960).
40. F. Drawert, K. H. Reuther, Chem. Ber., **93**, 12, 3066 (1960).
41. G. E. Dorins, H. G. Hauthal, J. Prakt. Chem., **63**, 476 (1959).
42. H. G. Struppe, Chem. Techn., **14**, 114 (1962).
43. A. I. M. Keulemans, H. H. Voge, Phys. chem., **63**, 476 (1959).
44. S. H. Langer, P. Pantages, Nature, **191**, 141 (1961).
45. J. Janak, J. Novak, J. Sulovsky, Collect. Czechosl. Chem. Commun., **27**, 2541 (1962).
46. D. M. Coulson, Anal. Chem., **31**, 906 (1959).
47. В. Г. Березкин, А. Е. Мысак, Л. С. Полак, Газовая хроматография. Труды Всес. конф., Изд. «Наука», М., 1964, стр. 332.
48. E. Gil-Av, I. Herzberg-Minzly, J. Chromatogr., **13**, 1 (1964).
49. N. H. Ray, Analyst, **80**, 957, 853 (1955).
50. R. G. Ackman, R. D. Burgher, J. Chromatogr., **6**, 541 (1961).
51. A. Zlatkis, J. F. Oro, A. P. Kimball, Anal. Chem., **32**, 162 (1960).
52. G. E. Green, Nature, **175**, 422 (1955).
53. A. E. Martin, Там же, **180**, 295 (1957).
54. А. А. Дазуолт, У. У. Брандт, Газо-жидкостная хроматография, сб. переводов НИИТЭХИМ, М., 1961, стр. 184.
55. О. Е. Сандберг, Ч. Мареш, Там же, стр. 189.
56. F. Sacase, R. Cipollini, G. Perez, Science, **132**, 3435, 1253 (1960).
57. F. Sacase, R. Cipollini, G. Perez, E. Possagno, Gazz. Chim. ital., **91**, 804 (1961).
58. F. Sacase, R. Cipollini, G. Perez, Science, **131**, 732 (1960).
59. С. З. Рогинский, М. И. Яновский и др., Газовая хроматография, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 135.
60. С. И. Кричмар, М. И. Бейлина, Зав. лаб., **26**, 1171 (1960).
61. Я. Франц, М. Вурст, Газовая хроматография, Изд. АН СССР, М., 1960.
62. J. Toth, L. Graf, Magyar. Kem. folyoirat, **65**, 324 (1959).
63. M. C. Simmons, L. M. Taylor, M. Nager, Anal. Chem., **32**, 731 (1960).
64. S. D. Norem, Gas Chromatogr., N. Y., Acad. Press Inc. Publ., 1958, стр. 191—194.
65. H. S. Knight, F. T. Weiss, Anal. Chem., **34**, 749 (1962).
66. В. Г. Березкин, А. Е. Мысак, Л. С. Полак, Нефтехимия, **4**, 156 (1964).
67. В. Г. Березкин, А. Е. Мысак, Л. С. Полак, Химия и технол. топлив и масел, **1964**, № 2, 67.
68. J. T. Walsh, C. Merritt, Anal. Chem., **32**, 1378 (1960).

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР