

УДК 543.544

**ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
И В ПРОМЫШЛЕННОСТИ ***

Я. Янак

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	918
2. Основные направления развития газовой хроматографии	919
3. Применение газовой хроматографии	922

1. Введение

Современная органическая химия не ограничивается описанием только конкретных свойств соединений. Основной целью исследований является количественное изучение структуры и реакционной способности соединений. В будущем эти исследования позволят синтезировать соединения с заданными свойствами и осуществлять контроль процессов, протекающих в организме. Указанные тенденции в научных исследованиях привели к широкому использованию физико-химических представлений и математических методов в органической химии, к физической интерпретации измеряемых характеристик.

В соответствии с этим неизмеримо возросла роль инструментальных методов анализа, особенно разделительных методов и методов структурного анализа с использованием микро- и субмикро-количество исследуемых веществ.

В настоящее время в химической промышленности, наряду с переработкой природного сырья в качественно новые соединения, большое значение приобретают многочисленные, но часто маломасштабные процессы синтеза органических соединений сложной структуры, для контроля которых необходимо широкое использование непрерывных автоматических методов анализа.

Для промышленного осуществления сложных процессов синтеза необходимо отказаться от эмпиризма и перейти к глубокому и полному изучению механизма соответствующих реакций. В связи с этим возросла роль новых, преимущественно физических методов исследования. Данные табл. 1 позволяют проследить тенденции применения аналитических методов в последние два десятилетия. Как следует из приведенных в табл. 1 данных, в химии произошел поразительный сдвиг от классических химических к физическим методам анализа. Следует также отметить, что гравиметрия, колориметрия, электрохимия и методы титрования применяются, в основном, в неорганической химии, а такие современные инструментальные методы, как спектральный и радиометрический анализы используются преимущественно в органической химии. В группе инструментальных методов наиболее широко используются спектральные методы: спектрофотометрия в видимой, ультрафиолетовой и рентгеновской областях, а также масс-спектрометрия, ЯМР, ЭПР, которые позволяют решать

* Chromatog. Rev., 11, 203 (1969). Перев. с англ. В. И. Суходоловой (с небольшими сокращениями).

задачи структурного анализа. В табл. 1 из разделительных методов включена только газовая хроматография (в группу газовый анализ). В органической химии газовая хроматография применяется главным образом как аналитический и препаративный метод.

ТАБЛИЦА 1

Использование аналитических методов* (см.¹)

Группы аналитических методов	1946 %	1955 %	1965 %
Спектральный анализ	14,3	26,3	28,7
Газовый анализ	1,4	2,3	12,0
Электрохимический анализ	4,4	6,2	10,2
Радиометрический анализ	1,0	2,0	6,5
Колориметрический анализ	23,0	20,2	15,2
Титрометрический анализ	25,6	22,0	12,6
Гравиметрический анализ	8,5	6,5	3,6
Органический анализ	58,0	50,0	54,0
Неорганический анализ	42,0	50,0	46,0

ТАБЛИЦА 2

Применение разделительных методов (см¹)

Метод	1946 %	1955 %	1965 %
Хроматография	29	45	48
Ионный обмен	—	12	8
Экстракция	18	18	21
Осаждение	18	17	15
Дистилляция	10	5	6
Электрокинетические методы	1	3	2
Другие методы	24	—	—

* Удельный вес методов в табл. 1 и 2 оценивался по числу публикаций в соответствующие годы.

Возможности газовой хроматографии для изучения структуры соединений используются химиками-органиками пока недостаточно. Значительно меньшее применение, по сравнению с газовой хроматографией, в органической химии находят другие разделительные методы. Однако в общем использование всех разделительных методов приблизительно равно использованию спектральных. Данные об относительном использовании отдельных вариантов разделительных методов представлены в табл. 2.

Следует отметить, что при подготовке специалистов по аналитической химии основное внимание уделяется методам анализа неорганических объектов; преподавание органического анализа часто ограничивается определением элементного состава и функциональных групп, в то время как необходимо ориентироваться на все возрастающую роль инструментальных методов в органической химии. Квалифицированное использование этих методов возможно только при достаточной теоретической и практической подготовке специалистов.

Одной из наиболее важных групп методов, используемых в органическом анализе, являются хроматографические, среди которых особое место занимает газовая хроматография как метод исследования структуры органических соединений и контроля промышленных процессов.

2. Основные направления развития газовой хроматографии

Газо-хроматографический метод разделения основан на распределении соединений между двумя гетерогенными фазами, причем подвижной фазой является газ. Использование газа в качестве носителя накладывает на газовую хроматографию ограничения, заключающиеся в том, что этот метод применим только к соединениям, которые можно перевести в газовую фазу. С другой стороны, именно в результате использования подвижной газовой фазы, газовая хроматография стала важнейшим аналитическим методом органической химии. Основные преимущества газовой хроматографии могут быть сформулированы следующим образом:

1. Скорость диффузии в газах приблизительно на три порядка выше, чем в жидкостях; поэтому быстро устанавливается равновесие в подвижной фазе, и достигаются высокие степени разделения на единицу длины хроматографической колонки.

2. Растворы анализируемых веществ в газовой фазе при концентрациях, приближающихся к бесконечному разбавлению, можно рассматривать как идеальное, что является основой использования газовой хроматографии для качественного анализа. Величины удерживания анализируемых соединений зависят от их природы.

3. Чувствительность методов детектирования в газах на несколько порядков выше, чем в жидкостях или твердых фазах, что облегчает детектирование соединений и позволяет использовать газовую хроматографию как чувствительный и относительно точный метод количественного анализа.

Тенденции развития газовой хроматографии за последние десятилетия могут быть проанализированы при рассмотрении данных, представленных в табл. 3. Некоторые характеристики методов, связанные с наиболее важными этапами их развития, подчеркнуты. Как видно из табл. 3, темпера-

ТАБЛИЦА 3

Успехи газовой хроматографии^{9,10}

Год	Температура колонки, °С	Размер пробы, мг*	Чувствительность, мкг	Разрешающая способность (ГГ)	Продолжительность анализа	Давление газоснителя, атм
1952	100	50	100	1000	2 часа	≤1
1954	200	5	10	3000	30 мин.	≤1
1956	300	1	1	5000	30 мин.	≤3
1958	400	10 ⁻²	10 ⁻²	5·10 ⁴	10 мин.	≤5
1960	650	10 ³	10 ⁻³	10 ⁵	5 мин.	≤5
1962	650	10 ⁴	10 ⁻⁴	10 ⁶	30 сек.	10
1964	1000	10 ⁵	10 ⁻⁴	10 ⁶	неск. сек.	10
1966	1000	10 ⁵	10 ⁻⁴	10 ⁶	то же	140
1968	1000	10 ⁵	10 ⁻⁵	10 ⁶	» »	2000

* Последние 5 цифровых значений относятся к препаративной хроматографии.

тура хроматографического разделения имеет тенденцию к возрастанию. В первых термостатах для поддержания постоянной температуры использовалась паровая рубашка², максимальная температура которой обычно не превышала 150—180°. В результате применения термостатов с принудительной циркуляцией воздуха (1954 г.) температуру термостатов удалось поднять до 300—400° и осуществить программирование температуры^{3, 4}. Выше этого предела как анализируемые соединения, так и неподвижные жидкие фазы обычно становятся термически неустойчивыми. Большинство гомогенных стационарных жидкостей (сквалан, р-гексадекан), особенно жидкости, содержащие полярные функциональные группы (динонилфталат, 7,8-бензохинолин и др.) неприменимы при температурах выше 150—200° из-за высокой упругости их паров. При температуре выше 200° целесообразно применять полимеры или полимероподобные соединения. Полярные полимеры (карбовакс 20M, полиэфиры, силиконовые полимеры типа ХЕ-60) термостабильны при температурах до 220—240°; наиболее устойчивые эластомеры (SE-30, SE-52) и высокомолекулярные углеводороды (Апиезон-L) разлагаются при 300—330°. При еще более высоких температурах в качестве адсорбентов могут быть исполь-

зованы графитированные сажи, силикагели и неорганические соединения (CaCl_2 , CsCl , различные эвтектические смеси и т. д.). Термостатирование при еще более высоких температурах можно осуществить с помощью нагреваемого металлического блока вместо воздушного термостата⁵. Разделение металлов цинка и кадмия⁶ в колонке с LiCl в качестве стационарной жидкой фазы показывает, что газовая хроматография применима для разделения любых соединений, которые могут быть переведены в газовую fazу без разложения. Принципиально возможно достичь разделения и высококипящих металлов. Однако значение газовой хроматографии для разделения неорганических соединений такого типа невелико, так как в аналитической химии неорганических соединений имеется ряд более точных классических методов.

Размер вводимой пробы также является важной характеристикой метода. В аналитической хроматографии проявляется общая тенденция уменьшения объема вводимой пробы⁷. Однако с 1958 г. в связи с развитием препаративной хроматографии для лабораторного и промышленного получения особо чистых веществ⁸ возникла необходимость увеличения размеров вводимой пробы.

В четвертой колонке табл. 3 приведены данные о чувствительности метода, которая определяется, в основном, характеристиками используемого детектора. В первый период (1952—1956 гг.) повышение чувствительности было связано с усовершенствованием катарометра¹¹ и азотометра¹². Следует отметить, что катарометр и в настоящее время является одним из наиболее важных детекторов средней чувствительности.

В 1956 г. появились высокочувствительные ионизационные детекторы: поперечного сечения¹³, пламенно-ионизационные¹⁴, аргоновые¹⁵, детекторы электронного захвата¹⁶, термоионные¹⁷, фотоионизационные¹⁸, масс-спектрометрические¹⁹ и др. Наиболее важными являются пламенно-ионизационные детекторы и детекторы электронного захвата, причем последние наиболее чувствительны (10^{-14} г вещества). Открытие и освоение ионизационных детекторов обеспечило развитие высокоэффективных колонок.

Следующим параметром, характеризующим развитие газовой хроматографии, является разрешающая способность колонок. В начале развития газовой хроматографии эффективность колонки составляла 1000—3000 теоретических тарелок (ТТ). Применение теории Ван-Деемтера и сотр.²⁰ обосновало переход к колонкам меньшего диаметра ($d_{\text{внутр}} \sim 2$ мм) и уменьшению количества стационарной фазы (<3% от веса набивки), что привело (1958 г.) к увеличению эффективности колонок до 50 000 ТТ²¹. В результате открытия в 1958 г. Голеем²² капиллярной хроматографии эффективность колонок возросла до 10^5 — 10^6 ТТ. В капиллярной хроматографии используются колонки диаметром 0,2 мм и длиной 50—400 м, внутренние стенки которых покрывают тонким слоем стационарной жидкой фазы²³, и капиллярные колонки с пористым слоем на стенках или заполненные насадкой²⁴,²⁵.

В настоящее время эффективность колонн характеризуется числом ТТ на единицу длины (капиллярные колонки имеют более 2000 ТТ/м) или числом ТТ в единицу времени анализа (1000 ТТ/сек.). Методом капиллярной хроматографии удается анализировать пространственные изомеры, оптические антиподы²⁶, изотопы и соединения с меченными атомами²⁷. Основной тенденцией современного органического анализа является комбинация капиллярной газовой хроматографии и масс-спектрометрии²⁸.

Важной характеристикой является время анализа²⁹. Существует явно выраженная тенденция уменьшения времени анализа, однако в лабораторных исследованиях главным критерием является хорошее разделение,

определенное числом ТТ/м, а время анализа может достичь 10^2 мин. При изучении быстрых процессов или для контроля промышленных процессов определяющей становится скорость анализа (ТТ/сек), которая достигается за счет некоторого ухудшения разделения (эффективность колонки менее 5000 ТТ). Для обычного анализа органических соединений можно сформулировать следующее общее правило: если удовлетворительное разделение компонентов смеси не достигается в течение 20 мин., следует изменить сорбент или тип колонки, либо и то и другое.

Изменяя параметром является также давление на входе в колонку. Увеличение давления на входе связано с необходимостью преодоления сопротивления колонки при уменьшении ее диаметра или увеличении длины, а также при уменьшении размеров сорбента.

Согласно Гиддингсу³⁰, высокое давление газа-носителя может являться также дополнительным параметром в процессе разделения. При увеличении давления до достаточно высоких значений (1966 г.) газ перестает вести себя как инертная фаза и становится псевдо-жидкостью^{31, 32}. В этих условиях оказывается возможным хроматография соединений, нелетучих при температурах системы³³. (Например, при использовании углекислого газа и амиака в качестве газа-носителя при температуре 140° и давлении до 2000 атм могут перемещаться такие соединения, как каротиноиды, кортикоиды, нуклеозиды, аминокислоты, трипептиды, высокомолекулярные соединения с молекулярным весом до 400 000 и др.)

При анализе данных, представленных в табл. 2 и 3 видно, что конец пятидесятых и начало шестидесятых годов характеризуется особенно бурными темпами развития газовой хроматографии, а в последние годы наблюдается некоторый спад. Однако следует ожидать в ближайшем будущем дальнейшего развития газовой хроматографии, связанного с усовершенствованием детекторов и повышением эффективности колонок; значительные перспективы имеют также комбинация газовой хроматографии с масс-спектрометрией (для органической химии и биохимии) и хроматография при высоком давлении (для биохимии).

3. Применение газовой хроматографии

В табл. 4 показано возникновение новых газо-хроматографических методов, области их применения и рост публикаций по проблемным вопросам газовой хроматографии (работы, в которых газовая хроматография только упоминается, не учитывались). В результате бурного развития газовой хроматографии появились ряд новых научных журналов и информационных бюллетеней [J. Chromatog. (1958); J. Gas Chromatog. (1963); Separation Science (1966); Chromatographia (1968); Кнапман GC Abstracts (1960); Preston GC Abstract Service (1962); J. Chromatog., GC Bibliography (1963) и др.]. Одним из первых достижений газовой хроматографии следует считать разработку анализа углеводородных газов и расширение понятия газового анализа¹². В настоящее время 90—95% всех промышленных анализов газовых сред проводят с помощью газовой хроматографии. Таким образом, газовый анализ является самостоятельной хроматографической «микрообластью»³⁴.

Газо-жидкостную хроматографию широко применяют для анализа летучих веществ. Большое значение для обработки данных имеет использование индексов удерживания Ковача³⁵.

В 1956 г. предложено³⁶ использовать химические реакции совместно с хроматографическим разделением. Это направление в дальнейшем выделилось в отдельную «микрообласть»³⁷ — реакционную газовую хроматографию, существенно расширяющую возможности газовой хроматографии.

ТАБЛИЦА 4

Расширение областей применения газовой хроматографии

Год	Кол-во публикаций	Новые методы и направления	Основные области применения
1952	21	Газовый анализ	Медицинские исследования (анализ жирных кислот), исследования нефти (газовый анализ)
1954	88	Органический анализ	Нефтехимия, нефтяная промышленность и промышленность органического синтеза
1956	361	Реакционная газовая хроматография	Медицина, пищевая, автомобильная промышленность
1958	1395	Радио-хроматография. Капиллярная газовая хроматография	Радиохимия, гигиена, профессиональные заболевания, химия природных соединений
1960	2800	Пиролитическая газовая хроматография. Препартивная хроматография	Биохимия, судебная химия, промышленность полимеров
1962	4000	Высокоскоростная газовая хроматография. Анализ следов	Управление химическими процессами. Химия лекарственных и душистых веществ
1964	7600	Применение для контроля процессов	Физическая химия, адсорбция, кинетические и каталитические явления, растворение, автоматический контроль процессов
1966	10 000	Элементный анализ	Неорганическая химия, препартивная хроматография, коротковивущие изотопы
1968	14 000	Клинический анализ. Применение в биохимии	Метаболизм, исследование гормональных функций в организмах

фии. Реакционную газовую хроматографию используют главным образом для анализа высококипящих органических соединений.

К важнейшим практическим результатам привело, в частности, исследование методом реакционной газовой хроматографии топлива для двигателей внутреннего сгорания³⁸.

В 1958—1960 гг. появились работы по применению газовой хроматографии для разделения радиоактивных соединений³⁹, для анализа продуктов радиационного облучения. К этому же времени относится возникновение капиллярной хроматографии⁹. Указанные направления, наряду с контролируемым пиролизом^{40, 41} и препартивной газовой хроматографией⁴², открыли новые возможности применения газовой хроматографии в радиохимии, клинической и судебной медицине, биохимии и, особенно, для изучения структуры липидов и их функций в организме. Таким образом, газовая хроматография становится одним из наиболее важных методов исследования.

1960—1962 годы внедрения в промышленность переработки нефти и природного газа первых газо-хроматографических промышленных приборов. Их успешное использование, в свою очередь, вызвало развитие газовой хроматографии как средства автоматизации, оптимизации и регулирования производства, прежде всего, в нефтехимии⁴³. В результате изучения разделения в экстремальных условиях как самостоятельные «микрообласти» выделились высокоскоростная газовая хроматография^{29, 44} и анализ микропримесей⁴⁵. Анализ микропримесей имеет большое значение для определения качества мономеров и других исходных продуктов при синтезе пластмасс, дает возможность следить за распределением пестицидов в растительных и животных продуктах⁴⁶, загрязнениями атмосферы и т. д.

1962—1964 годы являются последними в первом периоде развития газовой хроматографии, который можно назвать периодом ее экстенсивного развития, основное внимание в это время уделяли практическим применением газо-хроматографического метода. В последние годы проводится более глубокое изучение теоретических вопросов процесса разделения, диффузии и массопередачи, сделан ряд серьезных попыток создания новой физической модели газо-хроматографического процесса⁴⁷. Газовую хроматографию в последний период успешно используют для изучения адсорбции⁴⁸, растворения⁴⁹, кинетики химических реакций⁵⁰ и каталитических явлений⁵¹. Значительные успехи были достигнуты также при решении ряда проблем количественного газо-хроматографического анализа⁵².

С помощью газовой хроматографии в настоящее время стало возможным быстрое (5—7 мин.) определение элементного состава органических соединений (N, C, H, O) с точностью, близкой к стандартным классическим методам⁵³.

Комбинация газовой хроматографии с другими разделительными методами (тонкослойная и жидкостная хроматография и др.) и с методами структурного анализа (масс-спектрометрией, ядерным магнитным резонансом и др.) открывает широкие возможности для проведения биохимических исследований^{54, 55}. Наиболее выдающимся достижением в этой области было исследование стероидов и их функций в организме с помощью капиллярных колонок с масс-спектрометрическим детектированием¹⁰.

Использование хроматографов высокого давления дало интересные результаты при анализе пептидов, глюкозидов и других биологически активных веществ³³.

Одной из актуальных задач является повышение точности газо-хроматографических методов до уровня аналитических методов, т. е. выше 1%^{56, 57}.

Для разделения микро- и субмикро-количество нелетучих органических веществ необходима разработка микроколонок, позволяющих использовать все возможности высокочувствительных детекторов^{58, 59}. Таким образом, число различных областей применения газовой хроматографии все возрастает. Количество действующих хроматографов в промышленности и исследовательских учреждениях составляет ~80 000 и увеличивается ежегодно на 5—7 тысяч. Газовую хроматографию теперь успешно применяют не только в химии, нефтехимии и металлургии, но и в биологии, биохимии и некоторых областях медицины (токсикология, профессиональные заболевания, клиническая химия).

Газовая хроматография используется как метод контроля промышленных процессов многочисленных производств в современной химической промышленности.

Доля газо-хроматографических анализов в промышленности составляет более 45% от общего числа анализов, причем в нефтехимии газохроматографический анализ составляет почти 80—95%. Вышеприведенные данные следует учитывать при подготовке специалистов, при расчете капиталовложений и при составлении программ оптимизации научно-исследовательских работ и промышленных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Fischer, Anal. Chem., 37, № 13, 27A (1965).
2. A. T. James, J. P. Martin, Biochem. J., 50, 679 (1952).
3. G. K. Ansbury, A. J. Davies, J. W. Drinkwater, Anal. Chem., 29, 918 (1957).
4. S. Dal Nogare, J. C. Hardem, Anal. Chem., 31, 1829 (1959).

5. H. R. Felton, в книге *Gas Chromatography*, 1957. V. J. Coates, H. J. Noebels, J. G. Fagerson (Editors), Academic Press, N. Y., 1958, стр. 131.
6. F. E. DeBoer, *Nature*, **185**, 915 (1960).
7. N. M. Roy, *J. Appl. Chem.*, **4**, 21 (1954).
8. E. P. Atkinson, G. A. Tuey, in D. H. Desty (Editor), *Gas Chromatography* 1958, Butterworths, London, 1958, стр. 270.
9. D. H. Desty, A. Goldup, B. H. F. Swanton, *J. Inst. Petrol.*, **45**, 287 (1959).
10. A. I. M. Keulemans, *Inst. Instr. Anal. Chem.*, Czech. Acad. Sci. Brno, April, 1968.
11. E. Cremer, R. Müller, *Ztschr. Elektrochem.*, **55**, 217 (1951).
12. J. Janák, *Chem. Listy*, **47**, 464 (1953).
13. C. H. Deal, J. W. Otvos, V. N. Smith, P. S. Zucco, *Anal. Chem.*, **28**, 1958 (1956).
14. I. G. McWilliam, R. A. Dewar, *Nature*, **181**, 760 (1958).
15. J. E. Lovelock, *J. Chromatog.*, **1**, 35 (1958), in R. P. W. Scott (Editor), *Gas Chromatography* 1960, Butterworths, London, 1960, стр. 16.
16. J. E. Lovelock, *Anal. Chem.*, **35**, 474 (1963).
17. L. Giuffrida, *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, **47**, 293 (1964).
18. J. G. W. Price, D. C. Fenimore, P. G. Simmons, A. Zlatkis, *Anal. Chem.*, **40**, 541 (1968).
19. R. Ryhage, *Tam же*, **36**, 759 (1964).
20. J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, *Chem. Eng. Eci.*, **5**, 271 (1956).
21. R. P. W. Scott, см. ⁸, стр. 183.
22. M. J. E. Golay, in D. H. Desty (Editor), *Tam же*, стр. 36.
23. L. Ettré, *Open Tubular Columns in Gas Chromatography*, Plenum Press, N. Y., 1965.
24. J. Halász, K. Hartmann, E. Heine, in A. Goldup (Editor), *Gas Chromatography* 1964, Inst. Petroleum, London, 1965, стр. 38.
25. J. Halász, C. Horváth, *Anal. Chem.*, **35**, 499 (1963).
26. E. Gil-Av, B. Feibusch, R. Charles-Sigler, в книге, *Gas Chromatography* 1966, A. B. Littlewood (Editor), Inst. Petroleum, London, 1967, стр. 227.
27. A. Liberti, в книге, *Gas Chromatography* 1966, A. B. Littlewood (Editor), Inst. Petroleum, London, 1967, стр. 95.
28. G. Eglington, A. McCormick, *Proc. Soc. Anal. Chem.*, **5**, 23 (1968).
29. D. H. Desty, A. Goldup, W. T. Swanton, в книге, *Gas Chromatography* 1961, N. Brenner, J. E. Gallen, M. D. Weiss (Editors). Academic Press, N. Y., 1962, стр. 105.
30. J. C. Giddings, в книге, *Gas Chromatography* 1964, A. Goldup (Editor), Inst. Petroleum, London, 1965, стр. 22; *Separation Sci.*, **1**, 73 (1966).
31. S. T. Sie, Q. W. A. Rijnders, *Anal. chim. acta*, **38**, 31 (1967).
32. E. Klesper, A. H. Corvin, D. A. Turner, *J. Org. Chem.*, **37**, 700 (1962).
33. L. McLaren, M. M. Myers, J. C. Giddings, *Science*, **159**, 197 (1968).
34. J. Janák, in E. Heitmann (Editor), *Chromatography* 2nd Ed., Reinhold Publ., N. Y., 1967, с. 761.
35. E. Kováts, *Ztschr. Anal. Chem.*, **181**, 351 (1961).
36. F. Drawert, в книге *Gas Chromatography*, 1962, M. van Swaay (Editor), Butterworths, London, 1962, с. 347.
37. V. G. Berezkin, *Analytical Reaction Gas Chromatography*, Plenum Press, N. Y., 1968.
38. D. H. Desty, T. J. Warham, M. H. T. Whymann, в книге *Vapour Phase Chromatography*, 1956, D. H. Desty, C. L. A. Hargourn (Editors), Butterworths, London, 1957, стр. 346.
39. J. P. Adloff, в книге *Chromatographic Reviews*, M. Lederer (Editor), Vol. 4, Elsevier, Amsterdam, 1962.
40. J. Janák, *Nature*, **185**, 684 (1960). *Coll. Czech. Commun.*, **25**, 1870 (1960).
41. A. I. M. Keulemans, S. G. Perry, в книге *Gas Chromatography* 1962, M. Van Swaay (Editor), Butterworths, London, 1962, стр. 356.
42. F. H. Huyten, W. van Beersum, G. W. A. Rijnders, в книге *Gas Chromatography* 1960, R. P. W. Scott (Editor), Butterworths, London, 1960, стр. 224.
43. J. Janák, A. Vancko, *Chem. Průmysl*, **16**, 383 (1966).
44. J. H. Purnell, C. P. Quinn, в книге *Gas Chromatography*, 1960, R. P. W. Scott (Editor), Butterworths, London, 1960, стр. 184.
45. V. Svojanovský, M. Krejčí, K. Tesařík, J. Janák, в книге *Chromatographic Reviews*, M. Lederer (Editor), Vol. 8, Elsevier, Amsterdam, 1966, стр. 90.
46. H. P. Burchfield, D. E. Johnson, E. E. Storrs, *Guide to the Analysis of Pesticides*, Vol. I and II, U. S. Dept. Health, Education and Welfare, Washington, 1965.
47. J. C. Giddings, *Dynamics of Chromatography, Part I. Principles and Theory*. M. Dekker, N. Y., 1965.

48. A. V. Kiselev, в книге Gas Chromatography, 1964, A. Goldup (Editor), Inst. Petroleum, London, 1965, стр. 238.
49. D. E. Martire, в книге Gas Chromatography, 1966, A. B. Littlewood (Editor). Inst. Petroleum, London, 1967, стр. 21.
50. S. Z. Roginskii, в книге Gas Chromatographie, 1968, H. G. Struppe (Editor), German Acad. Sci., Berlin, 1968.
51. O. Grubner, в книге Adv. in Chromatography, J. C. Giddings, R. A. Keller (Editors), Vol. 6, M. Dekker, N. Y., 1968, стр. 173.
52. J. Janák в книге Adv. in Chromatography, J. C. Giddings, R. A. Keller (Editors), Vol. 8, Marcel Dekker, N. Y. (в печати).
53. Proc. Soc. Anal. Chem., 4, 1 (1967).
54. H. P. Burchfield, E. E. Storrs, Biochemical Applications of Gas Chromatography, Academic Press, N. Y., 1966.
55. H. H. Wotiz, S. J. Clark, Gas Chromatography in the Analysis of Steroid Hormones, Plenum Press, N. Y., 1966.
56. R. P. W. Scott, D. W. J. Blackburn, T. Wilkins, J. Gas Chromatog., 5, 183 (1967).
57. J. E. K. Huber, in H. G. Struppe (Editor), Gas Chromatographie, 1968, German Acad. Sci., Berlin, 1968.
58. A. T. James, J. R. Ravenhill, R. P. W. Scott, Chem. & Ind., 1964, 746.
59. E. Haahsti, T. Nikkari, J. Karkkainen, в книге Gas Chromatography, 1964, A. Goldup (Editor), Inst. Petroleum, London, 1965, стр. 190.

Институт инструментальной аналитической
химии, Чехословацкой академии наук,
Брюно
