

УДК 547.21 : 547.31.543.544

## ГРУППОВАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДАМИ РЕАКЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*E. E. Кугучева и A. B. Алексеева*

Рассмотрены методы групповой идентификации углеводородов следующих классов: парафиновых, олефиновых, сопряженных диеновых, ацетиленовых, нафтеновых, ароматических.

Особо выделены методы последовательного группового анализа сложных промышленных смесей.

Библиография — 118 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Классификация химико-хроматографических методов анализа . . . . .	2247
II. Методы «удаления» или «вычитания» . . . . .	2248
III. Методы «превращения» или сдвига «пика» . . . . .	2256
IV. Схемы последовательного группового анализа углеводородных смесей . . . . .	2265

### I. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИКО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Применение химических реакций, специфических для веществ с определенной функциональной группой, в значительной степени упрощает идентификацию компонентов смесей, анализируемых с помощью газовой хроматографии. Поэтому вскоре после появления в 1952 г.<sup>1</sup> первого сообщения о газохроматографическом разделении веществ стали появляться работы, где при идентификации в газовой хроматографии использовались химические реакции. До 1960 г. исследования такого рода были немногочисленны: для определения кратной связи использовали бромирование<sup>2</sup>, спирты определяли при помощи 3,5-динитробензоилхлорида или уксусного ангидрида, карбонильные соединения определяли действием семикарбазида или 2,4-динитрофенилгидразина<sup>3</sup>. Структуру нелетучих органических соединений устанавливали с помощью предварительного пиролитического<sup>4</sup> или окислительного разложения<sup>5</sup>.

Начиная с 1960 г., сочетание двух способов анализа получило широкое развитие, в настоящее время опубликовано более тысячи оригинальных работ и ряд обзоров и монографий<sup>6–13</sup>, в которых рассмотрены методы идентификации по результатам химического и хроматографического анализа.

Драверт<sup>14</sup> впервые выделил в отдельную группу те методы хроматографического анализа, которые характеризуются размещением реактора в системе газа-носителя хроматографа, применив термин «реакционная газовая хроматография».

Несмотря на признание термина Драверта авторами многих оригинальных работ и обзоров<sup>7–10</sup>, полного единобразия в терминологии пока нет. Так, в обзора<sup>8, 11, 12</sup> к области реакционной газовой хроматографии причислены методы, в которых превращение образца сочетается с хроматографическим разделением, независимо от схемы проведения анализа.

По характеру изменений на хроматограмме после химической или физической модификации образца можно выделить методы «удаления» или «вычитания», методы «превращения» или «сдвига пика», а также способы анализа, не вызывающие изменений на хроматограммах.

«Вычитание» или «удаление» заключается в превращении соединений определенного химического типа в нелетучие или недетектируемые продукты. Соответствующие превращенным веществам пики отсутствуют («вычитываются») на хроматограмме после реактора. Этот способ идентификации применил впервые Мартин<sup>15</sup>, поглощая олефины в реакторе с серной кислотой.

«Превращение» или «сдвиг пика» отличается тем, что исчезновение пики на хроматограмме после действия реагента сопровождается появлением новых пики летучих продуктов реакции. Термин «сдвиг пика» впервые употребили Ленджер и Пантагес<sup>16</sup>, описав превращение спиртов в присутствии углеводородов в триметилсилиловые эфиры.

Проведение реакций после хроматографического анализа не сопровождается изменениями первоначальных хроматограмм. Примером такого рода могут служить групповые качественные реакции, проводимые в момент выделения вещества из хроматографа<sup>17, 18</sup>.

В настоящем обзоре будут рассмотрены методы анализа углеводородов, сочетающие хроматографическое разделение с химическими и физико-химическими процессами, которые приводят к изменению состава пробы. Из рассмотрения исключены такие специальные приемы идентификации, как пиролиз и элементный анализ. Независимо от способа проведения исследования (в раздельной или непрерывной схеме) методы анализа сгруппированы по признаку изменения, вызываемого на хроматограмме после превращения образца. Вначале рассмотрены методы «удаления» или «вычитания», затем «превращения» или «сдвига пика». Кроме способов анализа, применяющихся исключительно для углеводородов, приведены методы идентификации, разработанные для смесей из различных классов соединений, в том числе и для углеводородов. Выделено проведение последовательного группового анализа, так как это приобретает в последнее время особо важное значение для нефтехимической промышленности.

## II. МЕТОДЫ «УДАЛЕНИЯ» ИЛИ «ВЫЧИТАНИЯ»

При групповой идентификации сложных смесей методы «вычитания» наиболее пригодны, так как при оценке изменений в хроматограммах после превращения образца интерпретацию результатов не осложняет появление новых пики продуктов реакции. Общий недостаток методов «вычитания» заключается в невысокой точности анализа при малых концентрациях компонентов, входящих в состав неразделенных пики:

### 1. Суммарное определение ненасыщенных углеводородов

Мартин<sup>15</sup> впервые применил абсорбер с серной кислотой в единой схеме с хроматографическим разделением и проверил действие реагента на модельных смесях углеводородов C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>. 98%-ную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наносили на силикагель в весовом отношении 3 : 2. Высота слоя реагента (2 см) была достаточной для качественного поглощения непредельных углеводородов всех классов, кроме этилена, ацетилена и бензола. Для удаления этилена и ацетилена требовалось добавить к серной кислоте суль-

фат серебра. Смесь углеводородов можно было анализировать двумя способами: либо сравнением хроматограмм, записанных до и после реактора, либо однократным хроматографированием на приборе с двумя катарометрами и реактором с серной кислотой, расположенным между ними. Первый детектор регистрировал все компоненты исходной смеси, второй — только парафины и нафтены. Погрешность метода при групповом определении олефинов составила 2—9%.

Реагент (98%-ная серная кислота) получил широкое распространение в газо-хроматографическом анализе нефтяных фракций и пиролизного бензина<sup>19—22</sup>.

Хайнес и Смит<sup>19</sup> для группового анализа фракции нефти, содержащей ароматические углеводороды, нафтены и парафины, применили сульфирование и дегидрогенизацию в раздельной схеме с хроматографическим разделением. После первого сульфирования для удаления ароматических углеводородов, остаток подвергали дегидроциклизации и повторно сульфировали дегидрогенизат. На каждой стадии обработки продукт реакции хроматографировали на капиллярной колонке со скваланом и по различиям в хроматограммах судили о произошедших изменениях в составе смеси.

Серную кислоту разной концентрации использовали для последовательного удаления непредельных углеводородов различных классов<sup>22</sup>. Вначале 80%-ной  $H_2SO_4$  поглощали олефины, а затем 98%-ной  $H_2SO_4$  — ароматические углеводороды. Доля непредельных углеводородов каждого класса определяли при сравнении хроматограмм, полученных на колонке с апиезоном L, без полного разделения компонентов.

Роуэн<sup>23</sup> при групповом анализе бензинов, описанном ниже, применил реактор с серной кислотой, нанесенной на стекловолокно. Автор заметил, что поглощение олефинов сопровождается выделением из кислоты неидентифицированных им углеводородов.

Аналогичные наблюдения сделаны в работе<sup>24</sup>. При поглощении примесей олефинов, содержащихся в этилене, было замечено увеличение пиков изобутана и появление пиков новых веществ, отсутствовавших в исходной смеси.

Авторы<sup>23, 24</sup> не рассматривали механизм появления новых веществ в результате реакции.

В трудах Ильинова<sup>25</sup>, специально изучавшего действие серной кислоты на олефины, содержится следующее важное замечание: «Определение олефинов посредством серной кислоты в присутствии парафинов и нафтенов следует проводить с осторожностью, в избытке кислоты и за короткое время, так как при стоянии из кислоты выделяются полимеры олефинов, трудно растворимые в серной кислоте с  $d = 1,86$ ».

Следует заметить, что при контакте с концентрированной серной кислотой в оптимальном режиме 10—50° возможна также изомеризация парафинов с третичным углеродным атомом<sup>26</sup>.

Оригинальное расположение реактора с серной кислотой в детекторе хроматографа предложили Березкин и др.<sup>27</sup> Они установили абсорбер между двумя камерами катарометра. Смесь водорода и парафинов не регистрировалась детектором, поскольку сигналы обоих чувствительных элементов взаимно компенсировались и суммарный сигнал был пропорционален концентрации олефина. Таким образом, концентрацию олефинов, находящихся в смеси с парафинами, устанавливали не путем сравнения двух хроматограмм, а из одной хроматограммы.

Вильямс<sup>28</sup> при идентификации атмосферных загрязнений использовал абсорбер с серной кислотой, нанесенной на хромосорб в отношении 1 : 4, для поглощения непредельных углеводородов. Сконцентрированные

из воздуха примеси пропускали либо непосредственно через аналитическую колонку, либо через абсорбер.

Специальное исследование абсорбционных свойств серной кислоты разной концентрации предприняли Иннес с сотр.<sup>29</sup> Они нашли, что при разбавлении кислоты до 80% поглощение олефинов становилось неполным, а при концентрации 60% — полностью прекращалось.

Кроме серной кислоты, Иннес с сотр.<sup>29</sup> изучили поглотительные свойства ряда других реагентов. Они заметили, что жидкые поглотители менее активны, чем нанесенные на твердый носитель. Авторы готовили абсорбера длиной 10 см с диатомитом, пропитанным жидкими реагентами, и сравнили степень поглощения углеводородов различных классов при концентрации их в воздухе 0,5% и объеме пробы 5 мл (табл. 1). Из

ТАБЛИЦА 1  
Адсорбция углеводородов химическими абсорбентами<sup>29</sup>

Углеводород	Степень адсорбции, %					
	20% HgSO <sub>4</sub> в 20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Hg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	4% Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в 95% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
				95%	80%	60%
Метан	0	0	0	0	0	0
Этан	0	0	0	0	0	0
Пропан	0	0	0	0	0	0
<i>n</i> -Бутан	0	0	0	0	0	0
<i>n</i> -Гексан	0	0	0	0	0	0
<i>n</i> -Октан	0	0	0	0	0	0
Циклогексан	0	0	0	0	0	0
Этилен	100	94	100	11	6	0
Пропилен	100	100	100	100	67	0
Изобутилен	100	100	100	100	100	100
Пентен-2	100	67	100	100	88	0
Гексен-3	100	60	100	100	85	0
4-Метилцикло- гексен	100	70	100	100	70	0
Бензол	5	46	100	94	32	13
Толуол	0	22	100	100	33	0
<i>p</i> -Ксиол	0	0	100	100	0	0
Ацетилен	100	100	100	16	11	0

табл. 1 видно, что сульфат ртути количественно удалял олефины, а серная кислота с добавкой сульфата серебра также еще и ароматические углеводороды. Однако недостаток последнего реагента заключался в выделении этилена в течение длительного времени после его поглощения. Авторы также установили, что действие азотной и соляной кислот и бромной воды неэффективно. На основании проведенного исследования они рекомендовали применять для удаления олефинов при газо-хроматографическом анализе<sup>30, 31</sup> сульфат ртути. Авторы разработали модель промышленного анализатора выхлопных газов<sup>30</sup>, представляющую собой хроматограф с двумя параллельными колонками и двумя пламенно-ионизационными детекторами, причем перед одной из колонок размещен реактор с сульфатом ртути.

В работе<sup>24</sup> найдено, что скорость реакции олефинов с сульфатом ртути зависит от пространственной конфигурации олефинов. Она резко за-

медляется для *транс*-изомеров  $\beta$ -олефинов, не успевая пройти до конца в условиях потока газа-носителя.

В хроматографическом анализе бензинов<sup>23, 32, 33</sup> и выхлопных газов<sup>34</sup> использовали также перхлорат ртути, нанесенный на твердый носитель. Этот реагент поглощал олефины и частично ароматические углеводороды. Чтобы провести количественное удаление ароматических углеводородов, следовало добавить к перхлорату ртути хлорную кислоту. Однако такая добавка приводила к задержке в абсорбере разветвленных парафинов. Применение реагента требовало особых предосторожностей. При комнатной температуре сильно абсорбировались высококипящие компоненты, при нагревании выше 65° олефины поглощались неполностью, и в более сильной степени проходили побочные реакции с предельными углеводородами.

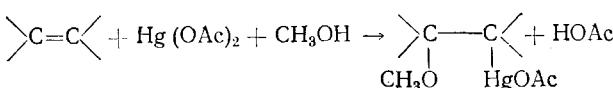
Альберт<sup>33</sup>, размещал абсорбер в термостате хроматографа перед аналитической колонкой и рекомендовал после каждого анализа проводить обратную продувку абсорбера, чтобы избежать попадания продуктов побочных реакций на колонку при последующих анализах.

Сулаж и Брива<sup>35</sup> исследовали взаимодействие олефинов и ароматических углеводородов с перхлоратом ртути. Они нашли, что полнота прохождения реакции и отсутствие побочных процессов зависит от тщательности соблюдения оптимальных условий: количества абсорбента, времени контакта, температуры, влажности газа-носителя. Особенно большое значение имеет последний фактор. Содержание влаги в газе должно быть равно упругости пара абсорбента; только при этом условии концентрация перхлорной кислоты остается постоянной. Поскольку в предыдущих работах влажность газа не принималась во внимание, разбавление или повышение концентрации кислоты могло быть вероятным источником побочных явлений.

Абсорбер с перхлоратом ртути предложено применять для типового анализа жидких промышленных смесей. Схемы анализа<sup>35–37</sup> рассмотрены ниже.

Керр и Тrottman-Диккенсон<sup>38</sup> предложили для поглощения олефинов в проточных условиях пасту из ацетата и нитрата ртути в этиленгликоле, нанесенную на огнеупорный кирпич.

Доринг и Хаутхал<sup>39</sup> изучили кинетику конкурентной реакции олефинов с ацетатом ртути в метаноле:



Они установили, что скорость этерификации ацетатом ртути убывает в ряду олефинов различного строения в следующем соотношении:  $\alpha$ -олефины:  $\beta$ -олефины:  $\gamma$ -олефины = 100 : 10 : 1, причем *цис*-изомеры реагируют быстрее, чем *транс*-аналоги. Для идентификации олефинов C<sub>6</sub>—C<sub>8</sub> авторы отбирали пробы реакционной смеси через разные интервалы времени после начала реакции и подвергали их хроматографическому анализу. По уменьшению высоты пика неизвестного компонента рассчитывали степень его превращения и устанавливали структуру.

Как уже упоминалось ранее, Ииннес с сотр.<sup>29</sup> нашел, что бромная вода неэффективна для поглощения олефинов в проточных условиях. Однако бромирование в потоке проводили при нанесении брома на активированный уголь, стабильно удерживающий до 40% брома по весу. Вирс<sup>40</sup> количественно разделил смесь этилена, ацетилена и этана. При —78° только этилен реагировал с бромом, при 0° в реакцию вступал также аце-

тилен. Не вступившие в реакцию газы десорбировали при вакуумировании и собирали в измерительной бюретке. Рей<sup>41</sup> применил этот метод для установления содержания легких примесей в этилене. Этилен бромировали при комнатной температуре. Примеси неолефинового характера удаляли из угольной колонки в токе углекислоты и собирали в нитрометре над водной щелочью.

Бромирование в проточных условиях проводили раздельно от последующего хроматографического анализа в работах<sup>24, 42</sup>. Для понижения летучести брома использовали его раствор в водном бромистом натре. Реагент, нанесенный на хромосорб в отношении 1:1 по весу, количественно удалял из паро-газовых смесей олефины и диены состава C<sub>2</sub>—C<sub>8</sub>.

В статическом режиме насыщенный раствор бромной воды использовали Хофф и Фейт<sup>43</sup> для поглощения паров олефинов и некоторых кислородсодержащих соединений.

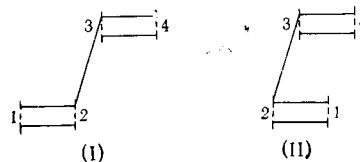
В этом же разделе обзора целесообразно рассмотреть методику проведения анализа, описанную в работах<sup>2, 43</sup>. Хотя объектом исследования служили не углеводороды, а кислоты жирного ряда, эта методика может иметь более широкое применение. Авторы бромировали метиловые эфиры насыщенных и ненасыщенных жирных кислот в жидкой фазе и сравнивали хроматограммы исходной смеси и продуктов реакции. Джеймс и Мартин<sup>2</sup> проводили хроматографическое разделение таких продуктов на неподвижной фазе — апиезоне L. Вычитание пиков бромидов непредельных компонентов позволило им различать эфиры кислот двух типов — насыщенных и ненасыщенных. Лэндоун и Липский<sup>44</sup> усовершенствовали метод, используя для разделения более полярную фазу — глутарат диэтиленгликоля. На этой фазе после бромирования, кроме оставшихся пиков эфиров насыщенных кислот, видны были пики дигромидов (идентифицированные ими покомпонентно). Таким образом, авторы установили принадлежность эфиров к трем группам соединений: 1) насыщенных, пики которых не изменялись после бромирования, 2) моноолефиновых, исчезновение пики которых сопровождалось появлением пиков дигромидов, 3) полиолефиновых, удаление которых после бромирования не сопровождалось появлением пиков соответствующих тетра- и гексабромидов из-за низкой упругости пара последних.

## 2. Идентификация сопряженных диенов и ацетиленов

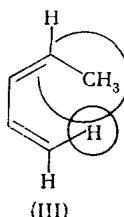
Янак и Новак<sup>45, 46</sup> использовали малеиновый ангидрид для задержки основного компонента смеси — бутадиена и определения в нем примесей легких углеводородов. Малеиновый ангидрид, нанесенный на кизельгур, помещали в реактор перед аналитической колонкой. Авторы отметили недостатки метода: растворимость легких углеводородов в малеиновом ангидриде и каталитическое влияние следов малеиновой кислоты на полимеризацию изобутилена. Степень поглощения бутадиена возрастала с увеличением температуры контакта, однако поддержанию оптимальной температуры мешала легкая возгоняемость ангидрида, забивавшего газовые пути прибора.

Реакционная способность диенов в реакциях диенового синтеза зависит от их строения, конфигурации и природы заместителей в цепи сопряжения<sup>47</sup>. Из двух возможных копланарных систем (I и II) только для диенов с цисоидным расположением двойных связей (II) создается достаточное сближение реагирующих 1,4-углеродных атомов, необходимое

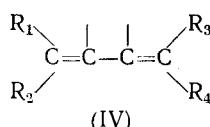
для диеновой конденсации.



Молекуле *цикло*-пиперидена свойственна трансоидная конформация (I). В цисоидной форме (III) расстояние между  $\text{CH}_3$  и H было бы меньше суммы ван-дер-ваальсовских радиусов этих групп. Это привело бы к большому внутреннему напряжению, в силу которого цисоидная конформация затруднена.



Также не способны вступать в реакцию диенового синтеза диены с полностью замещенными концевыми С-атомами сопряженной системы (IV).



Гил-Ав и Герцберг-Минцли<sup>48, 49</sup> изучили хроматографическим методом кинетику реакции диенов с хлормалеиновым ангидрилом. Хлормалеиновый ангидрид они использовали в качестве неподвижной фазы и смесь диенов хроматографировали при разных скоростях газа-носителя. Так как в избытке ангидрида реакция становилась псевдомономолекулярной, скорость реакции была прямо пропорциональна времени контакта. Поэтому для диенов цисоидной конформации, реагирующих с ангидридом<sup>47</sup>, степень уменьшения площади пиков зависела от скорости газа-носителя, а для других диенов величины площадей пиков оставались постоянными. Изученные закономерности авторы использовали для идентификации диенов<sup>48</sup>. Таким способом были идентифицированы *цикло*- и *транс*-пиперидены и 2,4-гексадиены.

Березкин и др.<sup>50–52</sup> также хроматографическим методом исследовали кинетику реакции диенов с малеиновым ангидрилом. Для увеличения температуры и времени контакта реагент (малеиновый ангидрид) наносили в растворе трикрезилфосфата. Реактор с ангидридом размещали между двумя детекторами. В каждом анализе получали величины концентраций диенов до и после поглощения. Авторы предложили использовать данный метод для расчета константы скорости бимолекулярной реакции при изменении концентрации ангидрида. Кроме того, способ может быть полезен при определении начальных концентраций неустойчивых соединений<sup>52</sup>. На примере дивинила показано, что погрешность метода составляет 3—4 отн. %.

Кугучева и Алексеева<sup>54, 53</sup> применили реакцию с малеиновым ангидридом для идентификации диенов, присутствующих в паро-газовых сме-

ТАБЛИЦА 2

Поглощение углеводородов малеиновым ангидридом<sup>53</sup>

Углеводород	Степень поглощения, мол. %	Углеводород	Степень поглощения, мол. %
Бутадиен	73	цис-Пентадиен-1,3	26
Изопрен	100	Циклопентадиен	100
транс-Пентадиен-1,3	90	2,3-Диметилбутадиен-1,3	100

сях в микроконцентрациях. Раздельная схема анализа позволила поднять температуру реактора до 135° и резко увеличить степень поглощения диенов (табл. 2).

Наряду с высокой степенью поглощения диенов авторы<sup>24</sup> отметили повышенную растворимость неспецифических для реагентов соединений.

Для поглощения однозамещенных ацетиленов в работе<sup>53</sup> применили водный раствор AgNO<sub>3</sub>, нанесенный на хромосорб. Реакция проходила количественно и не осложнялась побочными явлениями.

### 3. Адсорбция *n*-углеводородов на молекулярном сите 5 Å

Молекулярно-ситовой анализ в газовой хроматографии впервые осуществили Бреннер и Коатс<sup>55</sup>. Авторы поместили реактор с молекулярным ситом 5 Å перед аналитической колонкой и показали, что из смеси парафинов нормального и изостроения, циклоалканов и ароматических углеводородов состава C<sub>3</sub>—C<sub>11</sub>, в реакторе при 60—180° задерживались только *n*-парафины.

Адлард и Уитхем<sup>55, 56</sup> сравнили результаты жидкофазной и парофазной адсорбции *n*-парафинов на молекулярном сите 5 Å с экстракцией мочевиной и получили аналогичные результаты. Они распространили ситовой анализ в хроматографии на углеводороды до C<sub>44</sub><sup>56—58</sup>. Для предотвращения размывания хроматографических зон при прохождении образца через реактор цеолит пропитывали небольшим количеством неподвижной фазы.

Беррелл и Бауманн<sup>59</sup> провели исследование влияния воды, остающейся в порах цеолита, на точность ситового анализа в хроматографии. Авторы нашли, что следы воды вызывают деструкцию пор цеолита, которая приводит к проскоку *n*-углеводородов во время анализа и быстрому падению адсорбционной емкости сорбента. Для активации цеолитов предложены способы высокотемпературного обезвоживания в различных условиях: при вакуумировании<sup>60</sup>, в токе азота или гелия<sup>61</sup>, в открытой системе<sup>62</sup>. Наиболее часто используется обезвоживание при нагревании до 350—400° в токе осущененного азота.

Молекулярно-ситовой анализ в газовой хроматографии широко распространен при групповом определении *n*-парафинов в бензинах, керосинах и восках<sup>23, 33, 63</sup>.

Эггертсен и Гренингс<sup>63</sup> при определении малых количеств *n*-парафинов в смеси с изопарафинами разместили в аналитической схеме 2 реактора. Первый цикл анализа включал разделение на хроматографической колонке, поглощение *n*-парафинов в реакторе с цеолитом, расположенным после аналитической колонки и регистрацию оставшихся изопарафинов катарометром. Во втором цикле десорбировали задержанные в реакторе *n*-парафины, и с помощью устройства для обратной продувки

направляли их снова на аналитическую колонку. По мере элюирования из колонки *n*-парафины попадали во второй реактор, где сжигались до CO<sub>2</sub> и регистрировались катарометром с более высокой чувствительностью, чем исходные парафины. Метод позволил определить *n*-парафины в концентрации до 0,01 %, причем изопарафины, присутствующие в больших количествах, не мешали определению.

Еще в первой работе по применению молекулярного сита 5 Å в газохроматографическом анализе Бреннер и Коатс<sup>55</sup> упомянули о возможности распространить их метод анализа на соединения других гомологических рядов. В дальнейшем на примере искусственных смесей углеводородов, кислород- и галоидсодержащих соединений ими было показано, что олефины, спирты, кислоты и альдегиды нормального строения также задерживаются в порах цеолита<sup>69</sup>.

Однако ситовой анализ не нашел широкого распространения для исследования соединений иных классов, кроме парафинов, из-за катализической активности цеолита как алюмосиликата<sup>54, 70</sup>.

О ситовом анализе олефинов в газовой хроматографии имеются лишь единичные сообщения<sup>59, 67, 69</sup>. Это объясняется изомеризацией *n*-олефинов, обнаруживаемой при их десорбции<sup>56, 71, 72</sup>. Имеются также данные об изомеризации изоолефинов при контакте с цеолитом<sup>73</sup>.

ТАБЛИЦА 3

**Изомеризация олефинов при контакте с молекулярным ситом фирмы  
Линде при 200°<sup>75</sup>**

Исходное вещество	Продукты реакции		Степень превращения *
	углеводороды	содержание, %	
2-Метилбутен-1	2-Метилбутен-1 2-Метилбутен-2	29 71	71
2-Метилпентен-1	2-Метилпентен-1 2-Метилпентен-2	24 76	76
2,3-Диметилбутен-1	2,3-Диметилбутен-1 2,3-Диметилбутен-2	25 75	75
2,3-Диметилбутен-2	2,3-Диметилбутен-1 2,3-Диметилбутен-2	25 75	75
транс-3-Метилпентен-2	транс-3-Метилпентен-2 цис-3-Метилпентен-2 2-Этилбутен-1	60 34 6	40
цис-3-Метилпентен-2	транс-3-Метилпентен-2 цис-3-Метилпентен-2 2-Этилбутен-1	60 34 6	66
2,3,3-Триметилбутен-1	2,3,3-Триметилбутен-1	100	0

\* В расчете на изомеризат.

Однако существуют противоречивые взгляды относительно характера изомеризации олефинов. Нортон<sup>74</sup> характеризуя изомеризующие свойства цеолитов различных типов, сделал вывод об отсутствии активности у молекулярного сита 5 Å в отношении олефинов. Баас<sup>73</sup>, напротив, наблюдал при этом не только миграцию двойной связи в молекуле, но и скелетную изомеризацию.

Кугучева и Алексеева<sup>75</sup> изучили поведение индивидуальных изомерных олефинов при контакте с цеолитом в проточных условиях. Развеянные олефины действительно изменялись: вместо одного пика на ис-

ходной хроматограмме появлялось два или три пика после реактора. Для олефинов, перечисленных в табл. 3, превращения заключались в миграции двойной связи и изменении пространственной конфигурации. Скелетная изомеризация отсутствовала, что было специально подтверждено на примере 2,3,3-триметилбутена-1. У этого изомера переход двойной связи в молекуле невозможен из-за экранирования четвертичным углеродным атомом. Результаты хроматографического анализа после контакта с цеолитом подтвердили отсутствие изомеризации.

Авторы<sup>64, 66, 75</sup>, оперировавшие с малыми концентрациями различных веществ, заметили, что при контакте с цеолитом происходит необратимое поглощение некоторого количества соединений с размером критического диаметра молекулы, большим чем поры сита 5 Å: циклоалканов изопарафинов или ароматических углеводородов. Эта адсорбция не устраивается при пропитке цеолита небольшим количеством неподвижной фазы<sup>66</sup>. Причиной поглощения может быть адсорбция на внешней поверхности кристаллов цеолита, а в случае цеолитов, гранулированных со связующим, на поверхностях вторичных пор, создаваемых зазорами между кристаллами цеолита и крупнозернистым связующим материалом<sup>76, 77</sup>. В работе<sup>78</sup> рассматривается возможность попадания метилзамещенных парафинов в поры сита за счет измерения размера пор и критического диаметра молекул углеводородов при высокой температуре.

### III. МЕТОДЫ «ПРЕВРАЩЕНИЯ» ИЛИ «СДВИГА ПИКА»

#### I. ИСЧЕРПЫВАЮЩЕЕ ГИДРИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Методики удаления, значительным достоинством которых является простота расшифровки хроматограмм, имеют ограниченное применение, связанное с возможностью проведения лишь групповой идентификации компонентов анализируемой смеси, отнесения их к группам веществ, одинаковым образом взаимодействующих с использованным реагентом. В то же время в случае гидрирования, принадлежащего к числу методик превращения, когда на хроматограмме вместо пиков исходных непредельных углеводородов регистрируются пики их насыщенных аналогов, появляется возможность осуществить «скелетную» идентификацию, т. е. установить углеродный скелет исходной молекулы. Однако положение кратных связей и *цис-транс*-конфигурация олефинов остаются неизвестными.

Кроме того, метод восстановления, в отличие от способа удаления, дает возможность получить информацию о составе неразделенных лигнов, отвечающих нескольким ненасыщенным углеводородам. В этом случае «удаление» позволяет судить лишь о наличии кратных связей в молекулах, а гидрирование может обеспечить раздельную идентификацию компонентов по их насыщенным аналогам.

Восстановление приводит обычно к упрощению состава смесей и более полному хроматографическому разделению. Метод нашел широкое распространение в газо-хроматографическом анализе нефтяных фракций.

В одной из первых работ по химико-хроматографическому анализу нефти Нельсон<sup>79</sup> применил раздельную схему многоступенчатого анализа. На первой ступени анализа методом жидкостной хроматографии на силикагеле были отделены предельные углеводороды. Парафины и нафтены в выделенной фракции идентифицировали покомпонентно. Идентификация была проведена при разделении на колонках с двумя непод-

вижными фазами разной полярности — сквалане и силиконовом масле с использованием эталонной смеси изомеров. Соответствующие пики парафинов и нафтенов были найдены на хроматограмме первоначальной смеси до разделения на силикагеле. Затем после восстановления исходной смеси в жидкой фазе в присутствии палладия на угле (10% Pd) при 100° по приращению площадей пиков известных парафинов и нафтенов было установлено содержание олефинов и их углеродный скелет. Погрешность метода оценена авторами в  $\pm 6\%$ .

Большое распространение нашло гидрирование в микрореакторе в токе водорода, служащего одновременно газом-носителем прибора. Реактор размещали перед вводом пробы или перед аналитической колонкой. Преимущества проведения процесса таким способом заключалось в очень быстром прохождении реакции и незначительном расходе катализатора, практически не изменяющего свою активность из-за малого объема проб.

В качестве катализаторов применяли металлы VIII группы на различных носителях.

Клеммент, Ранг и Эйзен<sup>80</sup> изучили свойства носителей катализаторов, используемых для восстановления в хроматографическом анализе. Они нашли, что окись алюминия вызывает побочные процессы крекинга, изомеризации и циклизации, а активированный уголь и силикагель слишком сильно адсорбируют органические соединения. В качестве катализатора

ТАБЛИЦА 4

Установление углеродного скелета гидрированием по методу Берозы<sup>10</sup>  
(катализатор — 1% Pd на газ-хроме P, температура 300°, скорость потока  
водорода 20 мл/мин)

Классы веществ, дающие углеводородный аналог	Реакция
Парафины	Нет
Ненасыщенные углеводороды	Гидрирование двойной связи
Галоидпроизводные	Разрыв связи C—X
Спирты, вторичные и третичные	То же C—O
Простые эфиры, вторичные и третичные	» C—O
Кетоны	» C=O
Амины, вторичные и третичные	» C—N
Амиды (аминная часть с вторичным или третичным углеродом)	» C—N
Классы веществ, дающие углеводородный аналог и (или) следующий нижеший гомолог углеводорода	Реакция
Альдегиды	$RCHO \rightarrow RH, RCH_3^\alpha$
Кислоты	$RCOOH \rightarrow RH, RCH_3^\alpha$
Ангидриды	$(RCO)_2O \rightarrow RH, RCH_3^\alpha$
Спирты первичные	$RCH_2OH \rightarrow RH, RCH_3^\alpha$
Сложные эфиры, спиртовая часть с первичным углеродом ( $OCH_2R$ ) кислотная часть ( $R'CO$ )	$R'COOCH_2R \xrightarrow{\quad} RH, RCH_3$
Простые эфиры, первичные	$RCH_2OCH_2R \rightarrow RH, RCH_3$
Амиды, аминная часть ( $NHCH_2R$ ) у первичного углеродистого атома, кислотная часть ( $R'CO$ )	$R'CONHCH_2R \xrightarrow{\quad} RH, RCH_3$
$\alpha$ — мало или нет	

авторы использовали платинированный диатомит (2—10% Pt), насыщенный водородом. Исследуемые ими образцы бензинов сланцевой смолы восстанавливались в микрореакторе при 200° в токе водорода или гелия и поступали в аналитическую колонку.

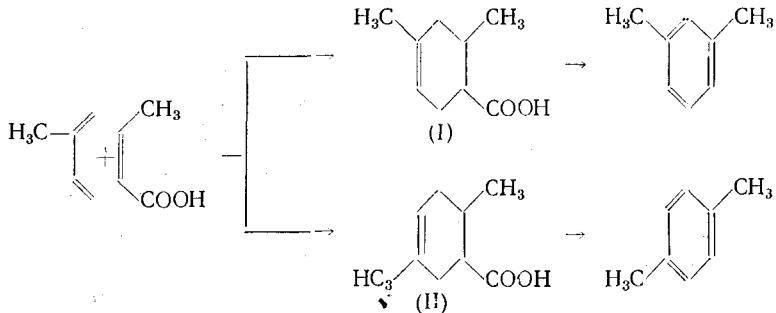
Роен<sup>23</sup> предложил проводить гидрирование олефиновых и ароматических углеводородов на платиновом катализаторе (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при 299°, а избирательное восстановление одних олефинов на палладиевом катализаторе (5% Pd на асбесте) при комнатной температуре.

Никелевые, платиновые и палладиевые катализаторы применяли для гидрирования в паровой фазе при изучении состава сланцевых бензинов<sup>81—83</sup> и других продуктов нефтепереработки<sup>21, 84, 85</sup> в том числе в сочетании с пиролизом<sup>86, 87</sup>.

Интересную комбинацию реакции восстановления с разделением продуктов на капиллярной колонке предложил Штруппе<sup>88</sup>. Алюминиевый капилляр длиной 6 м с внутренним диаметром 0,3 мм заполнили платинохлористоводородной кислотой, которую затем восстановили в токе водорода при 150°. При этом на внутренних стенках капилляра отлагалась платиновая чернь. Полученный таким образом капиллярный реактор вставляли между вводом пробы и разделительной колонкой. В реакторе при 125° восстанавливалисьmonoолефины, диены и циклоолефины. Ароматические углеводороды и нафтены в реакцию не вступали. Индивидуальную идентификацию можно было проводить, соединяя реактор с капиллярными колонками, заполненными различными неподвижными фазами. Автор установил время прохождения пробы через капиллярный реактор и учитывал его при вычислении удерживаемых объемов.

Метод восстановления индивидуальных соединений различных классов, в том числе непредельных углеводородов, систематически исследовали Бероза с сотр.<sup>10, 89, 90</sup>. Авторы разработали модель стандартного устройства для гидрирования<sup>90</sup>, присоединяемого к любому хроматографу с катарометром или пламенно-ионизационным детектором. Схема газовых путей была такова, что продукты реакции переносились потоком газа-носителя непосредственно в аналитическую колонку. Восстановление проводили на палладиевом катализаторе (1% Pd на газ-хроме Р) при различных температурах и скорости потока водорода. В табл. 4 суммированы результаты гидрирования в условиях, приводящих к образованию углеводорода с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном соединении, или к низшему гомологу.

Практическое применение метода можно наглядно продемонстрировать на примере реакции изопрена с кротоновой кислотой<sup>10</sup>:



Для того, чтобы идентифицировать образовавшийся при реакции продукт (I или II), его восстановили при 330°. При этой температуре,

кроме декарбоксилирования, происходила ароматизация нафтенового кольца. По времени удерживания идентифицировали *m*-ксилол, соответствующий продукту реакции (I). Идентификация была подтверждена УФ-спектром. Обычные методы установления структуры при помощи окисления были бы более трудоемкими.

При восстановлении по методу Берозы требуется точно выдерживать режим гидрирования, так как при промежуточных температурах, находящихся между оптимальными (для гидрирования — 200° и дегидрирования — 300°) образуются в разных соотношениях циклоалифатические и ароматические производные.

Восстановление обычно сопровождается образованием промежуточных или побочных продуктов. Бероза<sup>91</sup> предложил, например, идентифицировать кетоны не только по главному продукту реакции гидрирования — углеводородному аналогу, но и по малым количествам соединений, появившихся в результате разрыва связи углерода с соседней карбонильной группой. Так, при восстановлении З-гептанона, кроме *n*-гептана, были обнаружены этан и бутан.

Проведение реакции гидрирования в едином цикле с хроматографическим разделением осложняется размыванием хроматографических зон и изменением времен удерживания компонентов при прохождении через реактор. Это вызывается адсорбцией на слое катализатора и проявляется особенно сильно при анализе полярных или высококипящих веществ.

Бероза<sup>10</sup> предложил для установления строения углеродного скелета сильно адсорбирующихся соединений собирать вначале продукты восстановления в охлажденную ловушку, а затем вводить в хроматограф.

Лангнер<sup>92</sup> исследовал влияние различных способов упаковки катализатора в реакторе на времена удерживания веществ, восстанавливаемых по методу Берозы. Он нашел, что времена удерживания меняются после заполнения реактора новой порцией катализатора. Для получения воспроизводимых относительных времен удерживания требуется калибровка эталонными веществами непосредственно до или после проведения анализа.

Даже при восстановлении индивидуальных веществ для правильной интерпретации результатов необходимо знать природу исследуемого вещества. Например, такие разные химические соединения как толуол, бензиловый спирт, бензальдегид и бензонитрил, дают при восстановлении один и тот же продукт — метилциклогексан.

Интересный способ выявления химической природы вещества в процессе восстановления предложили Франц и Кокоушкова<sup>93</sup>. Авторы изучили зависимость между числом восстановленных двойных связей или функциональной группой и отношением времен удерживания первоначального и восстановленного соединения. Они нашли, что логарифм отношения удерживаемых объемов соответствующих аналогов определяется лишь типом функциональной группы. На основании найденной ими зависимости авторы проводили идентификацию углеводородов и других соединений. Для проведения анализа они сконструировали специальное устройство, позволяющее в одном хроматографическом цикле регистрировать исходное и восстановленное соединение. Через реактор, содержащий платиновый катализатор (10% Pt на пемзе), был пропущен пустой стеклянный капилляр. Введенная проба делилась в реакторе на две части. Одна часть поступала через капилляр на аналитическую колонку в неизмененном виде, а другая восстанавливалась при контакте с катализатором.

ТАБЛИЦА 5

Гидрогенизация диенов на катализаторе Адамса<sup>94</sup>

Исходный углеводород	Неизмененная часть	Состав катализата			
		частично восстановленные продукты	вес. %	Полностью восстановленные продукты	вес. %
Бутадиен-1,3	82	Бутен-1 цис-Бутен-2 транс-Бутен-2	6 1 2	n-Бутан	9
Пентадиен-1,4	75	Пентен-1	9	n-Пентан	16
цис-Пентадиен-1,3	21	Пентен-1 цис-Пентен-2 транс-Пентен-2	4 10 7	n-Пентан	58
транс-Пентадиен-1,3	9	Пентен-1 цис-Пентен-2 транс-Пентен-2	4 3 6	n-Пентан	78
Пентадиен-1,2	98	Пентен-1 цис-Пентен-2 транс-Пентен-2	0,3 0,6 0,7	n-Пентан	1
Гексадиен-1,5	68	Гексен-1	11	n-Гексан	21
цис-транс-Гексадиен-2,4	22	цис-Гексен-2 транс-Гексен-2 цис-Гексен-3 транс-Гексен-3	8 14 3 6	n-Гексан	47
транс-, транс-Гексадиен-2,4	15	цис-Гексен-2 транс-Гексен-2 цис-Гексен-3 транс-Гексен-3	2 14 3 6	n-Гексан	60
транс-Гексадиен-1,3	60	цис-Гексен-2 транс-Гексен-2 транс-Гексен-3	2 15 3	n-Гексан	20
Циклопентадиен-1,3	79	Циклопентен	8	Циклопентан	13

ТАБЛИЦА 6

Гидрогенизация ацетиленов<sup>94</sup>

Исходный углеводород	Катализатор	Неизмененная часть, вес. %	Состав катализата			
			Частично восстановленные продукты	вес. %	Полностью восстановленные продукты	вес. %
Гексин-3	PtO <sub>2</sub>	50	цис-Гексен-3	15	n-Гексан	32
	NaNH <sub>2</sub>	90	транс-Гексен-3	3	То же	0
	PtO <sub>2</sub>	55	цис-Гексен-2	10	»	33
	NaNH <sub>2</sub>	60	транс-Гексен-2	2	»	следы
Гексин-2	PtO <sub>2</sub>	96	Гексен-1	3	»	1
	NaNH <sub>2</sub>	38	Гексен-1	62	»	0
	Na	37	Гептен-1	63	»	0

## 2. Избирательное гидрирование сопряженных диенов и ацетиленов

Бероза и Зармиенто<sup>90</sup>, изучая восстановление эфиров непредельных кислот с разным положением и числом двойных связей, пытались связать изменение времени удерживания восстановленного соединения с

ТАБЛИЦА 7  
Гидрирование диенов и ацетиленов на Pd-катализаторе<sup>53</sup>

Исходное соединение	Состав катализата		Степень превращения, %
	углеводород	мол. %	
Бутадиен-1,3	<i>n</i> -Бутан	3,1	100,0
	Бутен-1	51,3	
	<i>транс</i> -Бутен-2	40,2	
	<i>цис</i> -Бутен-2	5,4	
Изопрен	2-Метилбутан	4,3	100,0
	3-Метилбутен-1	21,1	
	2-Метилбутен-1	25,1	
	2-Метилбутен-2	49,5	
Пентадиен-1,3 (70% <i>транс</i> -и 30% <i>цис</i> -формы)	<i>n</i> -Пентан	5,4	100,0
	Пентен-1	22,3	
	<i>транс</i> -Пентен-2	61,4	
	<i>цис</i> -Пентен-2	10,9	
Циклопентадиен	Циклопентан	14,9	100,0
	Циклопентен	85,1	
Пентадиен-1,4	<i>n</i> -Пентан	7,9	51,2
	Пентен-1	34,7	
	<i>транс</i> -Пентен-2	7,2	
	<i>цис</i> -Пентен-2	0,4	
	Пентадиен-1,4	49,8	
Ацетилен	Этан	21,3	100,0
	Этилен	78,7	
Гексин-1	<i>n</i> -Гексан	25,2	100,0
	Гексен-1	68,0	
	<i>цис</i> -Гексен-2	6,8	
Гексин-2	<i>n</i> -Гексан	1,1	8,77
	<i>транс</i> -Гексен-2	4,1	
	<i>цис</i> -Гексен-2	82,5	
	Гексин-2	12,3	

положением двойной связи. Сокращая время контакта с катализатором, они проводили идентификацию по хроматограмме продуктов неполного восстановления. Однако, по данным авторов, интерпретация хроматограмм не всегда приводила к однозначным результатам и не получила развития в дальнейших работах.

Более успешную попытку применить частичное восстановление для идентификации предприняли Смит и Олсон<sup>94</sup>. Выделенные препаративно индивидуальные вещества или узкие фракции, собираемые в U-образном реакторе, гидрировали на катализаторе Адамса ( $\text{PtO}_2$  с добавкой Fe) или амиде натрия. После размораживания в реактор подавали водород при давлении 3 atm и выдерживали 1 мин. при 80—90° для завершения восстановления. После присоединения хроматографа к устройству для ввода пробы летучие продукты реакции попадали в аналитическую колонку.

При сокращении времени реакции диены и ацетилены восстанавливались не полностью. Авторы изучили продукты частичного восстановления некоторых диенов (табл. 5) и ацетиленов (табл. 6) и предложили использовать метод для их идентификации.

Из табл. 5 и 6 видно, что выбранные авторами катализаторы не отличаются селективностью. Восстановление либо проходит в весьма слабой степени, либо приводит к продуктам полной гидрогенизации. Метод

ТАБЛИЦА 8

Превращения олефинов на Pd-катализаторе<sup>53</sup>

Углеводород	Степень превращения, мол. %		Углеводород	Степень превращения, мол. %	
	гидрирование	изомеризация		гидрирование	изомеризация
Пентен-1	12,9	6,9	2-Метилбутен-2	0,0	0,0
Гексен-1	10,5	7,2	<i>транс</i> -Гексен-2	0,0	4,7
3-Метилбутен-1	0,0	0,0	Циклопентен	5,3	—
2-Метилбутен-1	0,0	0,0			

требует относительно высокого содержания разделяемых компонентов, регистрируемых катарометром, и применим только к индивидуальным соединениям.

Кугучева и Алексеева<sup>60, 95</sup> предложили способ идентификации сопряженных диенов и ацетиленов, находящихся в смеси с углеводородами других классов. Метод заключается в селективном восстановлении диенов и ацетиленов, причем олефины затрагиваются реакцией в небольшой степени. В качестве катализатора был выбран палладий, приготовленный по методу Линдляра<sup>96</sup>. Гидрирование проводили в проточных условиях при комнатной температуре. Исследованные сопряженные диены и ацетилены различного строения и пространственной конфигурации восстанавливались в высокой степени и селективно до олефинов (табл. 7). Олефины испытывали превращение (восстановление и изомеризацию) не более чем на 20% (табл. 8). Метод, разработанный на искусственных смесях, был применен к реальным продуктам нефтехимического синтеза<sup>85</sup>.

## 3. Дегидрирование нафтенов

Кейлеманс и Воге<sup>97</sup> впервые предложили использовать дегидрирование нафтенов в газо-хроматографическом анализе. Ароматизацию проводили на катализаторе риформинга ( $Pt$  на  $Al_2O_3$ , содержащем галоген) при  $350^\circ$  в токе водорода. Продукты реакции переносили потоком водорода на аналитическую колонку. Авторы нашли, что ароматизация производных циклогексана проходила на 96—100%, кроме 1,1-диметилзамещенного (66%). Циклопентаны превращались в производные бензола всего на 1,4—25%.

Для подавления ароматизации циклопентановых углеводородов Ройэн<sup>23</sup> проводил дегидрирование при  $299^\circ$  в токе гелия с небольшой добавкой водорода. Дегидрирование, проходящее для шестичленных нафтенов на 100%, использовалось как метод их групповой идентификации в сложных углеводородных смесях.

Клесмент, Ранг и Эйзен<sup>80</sup> дегидрировали бензины в токе гелия при  $325^\circ$  на платиновой черни, нанесенной на диатомит. Выход ароматических углеводородов из шестичленных нафтенов составил 87% и выше, пятичленные циклоалканы не вступали в реакцию. Процесс осложнялся крекингом.

Каталитическую ароматизацию нафтенов и гетероциклических соединений на платиновых катализаторах проводили также в работе<sup>98</sup>.

Иванова и др.<sup>99</sup> подвергли ароматизации по Зелинскому фракции парафинов и нафтенов, выделенных методом жидкостной хроматографии.

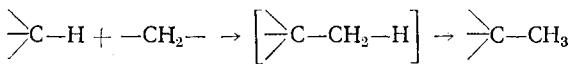
фии, и судили о результатах на основании последующего газо-хроматографического анализа.

Ранее было уже описано дегидрирование и сульфирование продуктов ароматизации, проведенное в разделенной схеме с последующим хроматографическим разделением<sup>19</sup>.

#### 4. Метиленирование

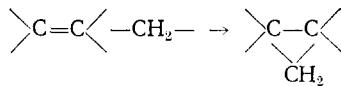
Дворецкий и др.<sup>100</sup> проводили обработку алканов, циклоалканов, олефинов диазометаном с последующим разделением продуктов реакции на капиллярной колонке со скваланом. Обработка диазометаном сопровождалась воздействием коротковолнового излучения. Чтобы избежать побочных взаимодействий продуктов метиленирования с самим диазометаном реакцию проводили с 50-кратным избытком углеводорода.

Внедрение метиленовой группы происходит по схеме:



Это внедрение не зависит от типа связи C—H: алифатической, винильной или аллильной. Выход изомеров прямо пропорционален числу первичных, вторичных и третичных связей C—H в молекуле исходного углеводорода и может быть рассчитан заранее.

Для олефинов реакция осложняется образованием циклопропана:



Соотношение между реакциями C=C/C—H колеблется в пределах от 6 до 8, следовательно, соответствующий замещенный циклопропан является главным продуктом реакции.

Метод применялся главным образом для алканов. На основе числа и относительных количеств продуктов реакции метиленирования устанавливали структуру неизвестного компонента. Кроме того, данные по удерживанию для полученных изомеров можно использовать для идентификации неизвестных смесей. В работе<sup>101</sup> получены величины удерживания для 19 нонанов, синтезированных из 6 исходных октанов. Сравнив времена удерживания полученных нонанов и компонентов реальной смеси — продуктов алкилирования изобутана олефинами, авторы расшифровали состав смеси.

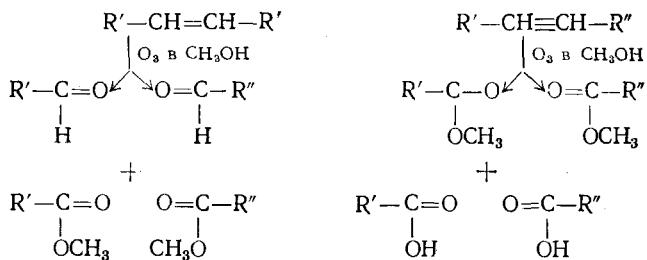
На большом числе примеров с алканами показано<sup>100</sup>, что соотношение выходов получаемых изомеров совпадает с предсказываемым теоретически в пределах ошибок хроматографического анализа.

#### 5. Озонолиз

Блумер и Томас<sup>102</sup> препаративно выделили из экстракта планктона фракцию олефинов и подвергли ее озонолизу. Озониды расщепили в инжекторе хроматографа и по идентифицированным карбонильным соединениям судили о наличии метиленовых и винильных групп и сопряженных двойных связей в молекуле исходного олефина.

Девисон и Датон<sup>103</sup> после инжектора хроматографа разместили реактор с окисью цинка. Кислотные соединения, образующиеся при разложении озонидов, задерживались в реакторе, а альдегиды беспрепятственно проходили в аналитическую колонку.

Спенсер с сотр.<sup>104</sup> использовали метод озонолиза для идентификации двойной и тройной связи. Они озонировали углеводороды в растворе метанола. При последующем расщеплении озонидов (также проводимом в инжекторе хроматографа) только олефины образовывали альдегиды, а из ацетиленовых углеводородов получались сложные эфиры и кислоты. Реакция проходила по следующей схеме:



Так, из децина-2, озонированного полностью за 7 мин. было получено 83% метилвалерата и 17% валерьяновой кислоты.

В работе<sup>105</sup> ненасыщенные соединения, выделенные методом прерывистой хроматографии, подвергли озонолизу. Карбонильные соединения, полученные при разложении озонидов, обрабатывали динитрофенилгидразином. Выделенные динитрофенилгидразоны были идентифицированы при помощи бумажной хроматографии. Метод озонолиза успешно применяли для идентификации  $\alpha$ -олефинов  $C_6-C_{11}$ , диенов  $C_5-C_6$ , стирола, пентинов и др.

Озонолиз в сочетании с газовой хроматографией использовали также в работах<sup>106, 107</sup>.

## 6. Другие методы идентификации

Для идентификации алкильных заместителей в ароматическом ядре, Франк с сотр.<sup>108</sup> применили восстановительное каталитическое расщепление. Реакцию проводили при  $620^\circ$  в кварцевой трубке, заполненной катализатором Лейна WK 9063 (силикаты кремния и алюминия в отношении 60 : 40, содержащие 4,5%  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$ ) в токе водорода, служащего газом-носителем прибора. Реакционная трубка была соединена с устройством для ввода пробы, так что летучие продукты расщепления попадали непосредственно на аналитическую колонку. При этой температуре происходил разрыв углерод-углеродных связей алкильной группы во всех положениях, причем соотношение между образующимися углеводородами сохранялось постоянным (в пределах относит.  $\pm 3\%$ ). На основании полученных соотношений между продуктами реакции можно было судить, одна или несколько алкильных групп отцепились от исходного алкилбензола. Авторы установили также, что существуют оптимальные температуры отщепления для различных алкильных групп и предложили использовать это явление для идентификации. Из 1,2,4-триметил-5-изопропилбензола при  $200^\circ$  образуется только пропан, при  $300^\circ$  — пропан и пропилен, при  $500^\circ$  — пропан, пропилен, этан и этилен, при  $600^\circ$  — кроме названных соединений еще и метан.

Уолш и Меррит<sup>17</sup> обрабатывали элюэнт реагентами для качественного анализа непосредственно на выходе из колонки. К выводной трубке детектора по теплопроводности присоединяли устройство для разделения потока на 5 частей. Это дало возможность проводить одновременно 5 типовых колориметрических реакций для каждого вещества. Предложены реактивы на кислород-, серу-, азот-, галоидсодержащие, а также ароматические углеводороды и олефины. Определив принадлежность

к гомологическому ряду, проводили индивидуальную расшифровку при помощи графиков зависимости логарифма удерживаемого объема от числа углеродных атомов в молекуле.

Каси и Кавалотти<sup>18</sup> усовершенствовали метод, предложив приспособление к самописцу хроматографа. Стеклянная полоса передвигалась со скоростью диаграммной ленты. На полосу наносили слой силикагеля, пропитанного применяемыми реактивами. Цветное пятно на силикагеле возникало синхронно с появлением соответствующего пика на хроматограмме.

Описанные выше методы<sup>17, 18</sup> требуют применения относительно больших проб и детекторов, не разрушающих вещество, так как нижний предел чувствительности реагентов варьирует от 20 до 100 мкг.

Аналогичное приспособление к самописцу Янак<sup>109</sup> использовал для кристалло-химической идентификации препаративно выделенных веществ. На тонком стеклянном листе, передвигающемся на расстоянии 1—2 мм от выхода из хроматографа и охлаждаемом изнутри, конденсировались высококипящие соединения, разделенные в капиллярной колонке при 280°. Эти соединения образовывали зоны шириной 3—4 мм с характерными микрокристаллами. Автор исследовал кристаллы под микроскопом и описал методику получения окрашенных комплексов при проведении реакций с пробами выделенных веществ, весом 10<sup>-2</sup> мкг и объемом 10<sup>-5</sup> мл. В работе<sup>109</sup> исследованы кристаллы 15 ароматических углеводородов, производных нафтилина, антрацена, фенантрена, флюорена, бензпирена и других полициклических углеводородов, а также некоторых кислород-, азот- и серусодержащих соединений. Приведены кристаллограммы и таблица цветов комплексов исследованных соединений с трицианэтиленом.

#### IV. СХЕМЫ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ГРУППОВОГО АНАЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

В этом разделе будут рассмотрены примеры проведения группового анализа углеводородных смесей при сочетании в единой схеме методов удаления и превращения с хроматографическим разделением на каждой стадии обработки.

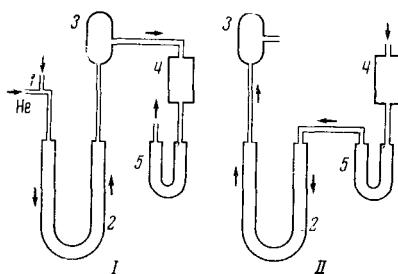


Рис. 1. Схема газохроматографической установки Мартина<sup>32</sup>

1 — Инжектор, 2 — аналитическая колонка, 3 — катарометр, 4 — абсорбер с  $HgClO_4$ , 5 — ловушка

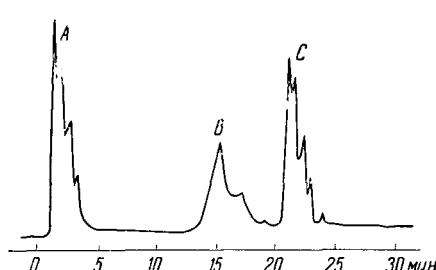


Рис. 2. Хроматограмма углеводородной смеси<sup>32</sup>

A — нафтены + парафины + олефины, B — ароматические углеводороды, C — парафины + нафтены

Мартин<sup>32</sup> разработал комбинированный способ анализа бензина, основанный на удалении веществ некоторых классов. Схема газовых потоков представлена на рис. 1. На колонке с  $\beta,\beta'$ -оксидипропионитри-

лом задерживались ароматические углеводороды. Нафтены, парафины и олефины регистрировались детектором в виде одного пика-*A* на рис. 2. После катарометра пробы проходила через абсорбер с перхлоратом ртути (рис. 1, положение I). Олефины поглощались в абсорбере, а парафины и нафтены собирались в охлажденной ловушке. При изменении направления газа-носителя (рис. 1, положение II) вначале с колонки элюировались ароматические углеводороды в виде одного пика *B*, а затем размораживали ловушку и регистрировали предельные углеводороды — пик *C* (рис. 2).

Альберт<sup>23</sup> применил аналогичную схему для анализа бензина, дополнив ее вычитанием *n*-парафинов и расшифровкой каждого пика. Вначале ароматические углеводороды задерживались на колонке с неподвижной фазой N,N'-бис(2-цианэтил)-формамидом, а остальные углеводороды элюировались с колонки, регистрировались катарометром, проходили через абсорбер с перхлоратом ртути и молекулярным ситом и собирались в ловушке. Затем после нагревания ловушки поток газа направляли в колонку. При этом разделялись и регистрировались изопарафины. Наконец, абсорбер с ситом нагревали в течение 15 мин при 400° и переключали поток снова на колонку, десорбированные *n*-парафины идентифицировали покомпонентно.

Наиболее полный метод группового анализа углеводородных смесей непрерывным способом предложил Роуэн<sup>23</sup>. Схема установки изображена на рис. 3. Принцип заключался, как и в ранее приведенных примерах, в переключении потока газа и хроматографирования пробы, собранной в ловушку при предыдущем разделении. Были использованы следующие типы превращений: задержка *n*-углеводородов на молекулярном сите 5 Å, поглощение олефинов перхлоратом ртути, гидрирование ароматических углеводородов и олефинов, гидрирование одних олефинов, дегидрирование шестичленных нафтенов. Схема проведения анализа, представленная на рис. 4, объединяет перечисленные операции и позволяет выбрать желаемую последовательность превращений.

Реакторы с серной кислотой, перхлоратом ртути и молекулярным ситом были съемными и взаимозаменяемыми. Серную кислоту наносили на стекловолокно и поддерживали температуру абсорбера 54°. Ректор с перхлоратом ртути готовили по методу Коулсона<sup>110</sup>. Выделяющуюся при слоем молекулярного сита 4 Å.

Адсорбцию с помощью молекулярного сита 5 Å проводили при 93 и 165° в зависимости от интервалов кипения анализируемой фракции. В качестве катализатора для гидрирования олефинов применяли палладий на асбесте (5%-ный Pd) при комнатной температуре, гидрирование аро-

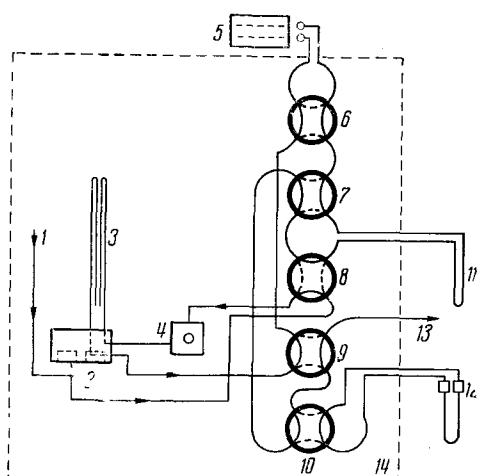


Рис. 3. Схема газохроматографической установки Роуэна<sup>23</sup>

1 — Линия подачи газа-носителя, 2 — катарометр, 3 — аналитическая колонка, 4 — инжектор, 5 — печь, 6—10 — четырехходовые краны, 11 — охлаждаемая ловушка, 12 — абсорбер с серной кислотой или молекулярным ситом 5 Å, 13 — выход, 14 — терmostat хроматографа

реакции с олефинами воду поглощали. Адсорбцию с помощью молекулярного сита 5 Å проводили при 93 и 165° в зависимости от интервалов кипения анализируемой фракции. В качестве катализатора для гидрирования олефинов применяли палладий на асбесте (5%-ный Pd) при комнатной температуре, гидрирование аро-



Рис. 4. Схема анализа для определения принадлежности газохроматографических пиков к различным классам углеводородов<sup>23</sup>

матических углеводородов и дегидрирование нафтенов при 299° проводили на платино-глиноземном катализаторе, предложенном в работе<sup>97</sup>.

На рис. 3 краны показаны в таком положении, что проба, пройдя колонку 3, поступает через краны 9 и 6 в каталитическую печь 5, а затем через краны 6 и 7 собирается в ловушке 11. После нагревания ловушки 11 и переключения крана 8, сконцентрированные углеводороды направляются вновь на колонку 3. Происшедшие изменения регистрируются катарометром, а образец проходит снова в ловушку через абсорбер с желаемым реагентом.

Метод проверен на искусственных смесях углеводородов разных классов, но без производных циклопентана, ацетиленов и сопряженных диенов, а также на техническом бензине с преобладающей долей ароматических компонентов.

Способы непрерывного группового анализа углеводородов разработаны также для выхлопных газов<sup>31</sup> и атмосферных загрязнений<sup>28</sup>.

Для углеводородов в микроконцентрациях, присутствующих в газах, разработана схема группового анализа<sup>24</sup>, включающая идентификацию олефинов, сопряженных диенов, ацетиленов и *n*-парафинов.

Хофф и Фейт<sup>111, 112</sup> описали последовательный функциональный анализ паро-газовой смеси углеводородов и кислородсодержащих соединений способом «шприцевых реакций».

В последнее время предложено несколько схем типового анализа жидких углеводородных смесей. Для их осуществления необходим прибор, модифицированный дополнительными вентилями, байпасами и камерами с различным обогревом. Оформление схемы отличается от описанных выше тем, что предусмотрен обогрев кранов для предотвращения адсорбции и исключены охлаждаемые ловушки для сбора проб с целью повторного анализа. Это сделало предложенные методы более точными и менее продолжительными.

Робинсон и др.<sup>31</sup> описали систему из двух капиллярных колонок и приспособления, разделяющего пробу на две равные доли. Одна часть проходит через пустую колонку в детектор, вызывая сигнал, соответствующий величине всей пробы. Вторая часть пробы проходит последовательно колонку с N,N'-бис-(2-цианэтил)-формамидом, где обратимо задерживаются ароматические углеводороды, и реактор с перхлоратом ртути для необратимой задержки олефинов. Таким образом, на второй хроматограмме фиксируются только парафины и нафтены. Устройство для обратной продувки позволяет переключить поток и направить ароматические углеводороды из колонки с N,N'-бис-(2-цианэтил)-формамидом в детектор. На третьей хроматограмме фиксируются ароматические углеводороды. Содержание олефинов рассчитывают по разности площадей пиков на трех хроматограммах.

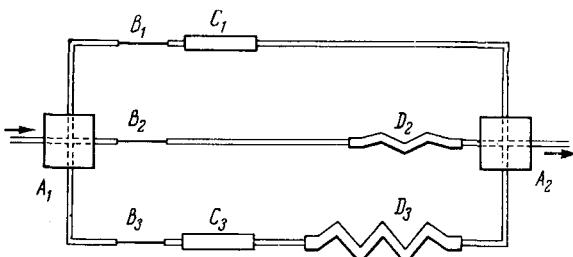


Рис. 5. Схема анализатора<sup>25</sup>. A<sub>1, 2</sub> — четырехходовые соединительные муфты, B<sub>1, 2, 3</sub> — капиллярные соединения, C<sub>1</sub> — абсорбер с HgClO<sub>4</sub> · HClO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub> — абсорбер HgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, D<sub>2, 3</sub> — замедлители скорости потока

Схему анализа с расщеплением пробы на три потока (рис. 5) предложили Сулаж и Брива<sup>35</sup>. Одна часть пробы проходит в детектор беспрепятственно, из другой части в реакторе с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вычитаются олефины, из третьей части в реакторе с HgClO<sub>4</sub> задерживаются олефины и ароматические углеводороды. Чтобы избежать наложения пиков, на пути каждой части пробы вмонтированы отрезки капилляров, регулирующие скорости потоков. Корректировку точности разделения пробы на три части проводят при введении чистого гептана и сравнения площадей трех пиков.

Продолжительность методов<sup>35, 37</sup> составляет 5—15 мин.

Мак Таггарт и Люке<sup>36</sup> усовершенствовали типовой анализ, дополнив его разделением парафинов, нафтенов и олефинов по числу углеродных атомов. Методика предусматривает ввод двух жидких проб одной величины. В первом цикле анализа ароматические углеводороды задерживаются на насадочной колонке с N,N'-бис-(2-цианэтил)-формамидом. Остальные углеводороды проходят через реактор с платиновым

катализатором ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), где олефины количественно восстанавливаются до соответствующих парафинов и нафтенов. Вместе с парафинами и нафтенами, имевшимися в исходной смеси, они поступают в колонку с молекулярным ситом 13X, обработанным щелочью, и разделяются по числу углеродных атомов, согласно методу Бруннока и Люке<sup>113</sup>. В этом же цикле анализа при помощи устройства для обратной продувки из колонки выдуваются задержанные на ней ароматические углеводороды, которые фиксируются детектором в виде одного пика.

Во втором цикле анализа ароматические углеводороды и олефины необратимо задерживаются в реакторе с перхлоратом ртути, а парафины и нафтены разделяются по числу углеродных атомов.

Путем вычитания площадей соответствующих пиков, полученных на первой и второй хроматограммах после разделения на молекулярном сите, рассчитывают содержание олефинов и выдают результаты анализа в следующей форме:

Парафины	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_7$	$\text{C}_8$	$\text{C}_9$	$\text{C}_{10}$	$\text{C}_{11}$
Нафтены	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_7$	$\text{C}_8$	$\text{C}_9$	$\text{C}_{10}$	$\text{C}_{11}$
Олефины	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_7$	$\text{C}_8$	$\text{C}_9$	$\text{C}_{10}$	$\text{C}_{11}$
Циклоолефины	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_7$	$\text{C}_8$	$\text{C}_9$	$\text{C}_{10}$	$\text{C}_{11}$
Ароматические углеводороды	Сумма							

При сравнении методов реакционной хроматографии<sup>35–37</sup> с распространенным для углеводородных смесей типовым методом ФИА<sup>114</sup> (адсорбционное разделение на колонке с силикагелем в присутствии индикатора, окрашивающего границы между следующими зонами: парафины и нафтены — олефины — ароматические углеводороды) была получена хорошая сходимость результатов. При этом методы реакционной хроматографии отличаются значительно меньшей продолжительностью и применимы к сильно окрашенным образцам.

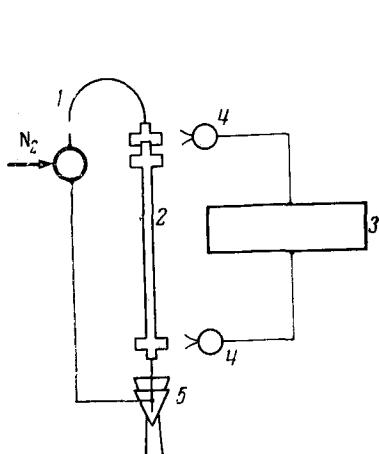


Рис. 6

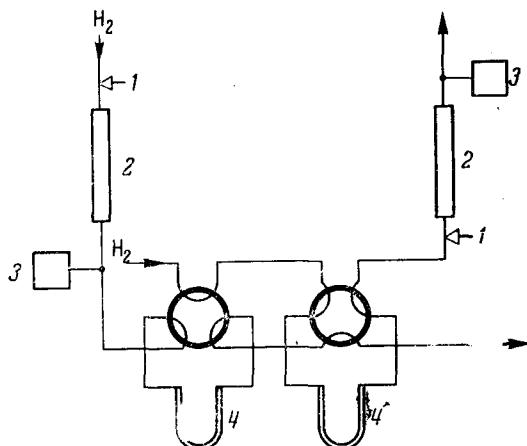


Рис. 7

Рис. 6. Ловушка и приспособление для повторного ввода пробы<sup>116</sup>.  
1 — Гибкая трубка, 2 — ловушка, 3 — обогреватель, 4 — зажим, 5 — инжектор

Рис. 7. Схема универсального двумерного хроматографа<sup>116</sup>.  
1 — Инжектор, 2 — аналитическая колонка, 3 — детектор, 4 — ловушка

Описанные способы анализа применялись к фракциям углеводородов, выкипающим до 180—220°.

Для углеводородов, выкипающих в пределах 160—250°, в работе<sup>115</sup> предложена схема анализа, включающая гидрирование, молекулярно-ситовой анализ, распределительную и вытеснительную хроматографию, а также спектральные методы исследования.

В этом же разделе обзора целесообразно рассмотреть весьма перспективный метод «многомерной хроматографии»<sup>116</sup>. В отличие от ранее описанных методов, типовой анализ здесь основан не на применении химических реакций, а на последовательном разделении на колонках с неподвижными фазами разной полярности. Если на неполярной фазе компоненты элюируются по мере увеличения их температуры кипения, то порядок появления их после разделения на полярной фазе зависит, главным образом, от полярности соединений. Для углеводородов существует следующий ряд по возрастанию полярности: парафины < алифатические олефины + нафтены < алифатические диены + циклические олефины < < ацетилены < циклодиены < ароматические углеводороды.

Боер<sup>116</sup>, успешно применивший метод многомерной хроматографии для анализа сложных углеводородных смесей, понимает под нею «количественное улавливание желаемой фракции после разделения на первой колонке и ввод ее во вторую колонку». Метод осуществим по прерывной и непрерывной схемам. В первом случае преимущество заключается в возможности использования любого стандартного хроматографа. Необходимо лишь присоединить к нему через трехходовой кран обогреваемую ловушку (время нагрева до 250° 10—15 сек.) и приспособление для повторного ввода пробы (рис. 6). Схема универсального прибора для непрерывного анализа показана на рис. 7. Прибор состоит из двух хроматографов, соединенных между собой системой из двух ловушек и нескольких переключающих приспособлений для повторного ввода пробы и для обратной продувки. Перед пламенно-ионизационными детекторами имеются делители потока. Одна часть фракции детектируется, а другая направляется на дальнейший анализ.

В работе<sup>116</sup> приведены также более сложные схемы с четырьмя колонками и тремя ловушками и описан конкретный пример анализа нефтяной фракции. Пробу нефти вводили на первую колонку с полярной фазой (цианэтилсахароза). Насыщенные углеводороды вместе с бензолом и толуолом детектировали, интегрировали и собирали в ловушке 1. Остаток ароматических углеводородов выделяли в обратном направлении, детектировали, интегрировали и собирали в ловушке 2. Содержимое ловушки 1 вводили во вторую колонку с неполярной фазой (SF-96) и разделяли при программировании температуры на 24 фракции, собираемые попеременно в ловушке 3 и направляемые по одной в третью колонку с полярной фазой (пикрилхлорид). Затем содержимое ловушки 2 вводили в четвертую колонку (SF-96) и хроматографировали в изотермическом режиме. В результате анализа было получено 86 ников и определены весовые и молярные проценты изопарафинов, нафтенов и ароматических углеводородов для каждой группы с одинаковым числом углеродных атомов.

Принципы многомерной хроматографии положены в основу стандартного прибора для анализа нефтяных фракций<sup>117, 118</sup>. За цикл анализа продолжительностью в 2—3 часа можно получить следующие данные: индивидуальный состав ароматических углеводородов, распределение *n*-, изопарафинов и нафтенов по группам с числом углеродных атомов от 5 до 12.

Анализ пиролизного бензина представляет значительно более трудную задачу из-за присутствия олефинов и диенов. Автор<sup>116</sup> предлагает разделять образец на неполярной фазе на весьма узкие фракции, последовательно хроматографируемые на полярной фазе.

В настоящее время делаются попытки разработать схему стандартного анализатора промышленных смесей, содержащих олефины<sup>117</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., **50**, 679 (1952).
2. A. T. James, A. J. P. Martin, Там же, **63**, 144 (1956).
3. E. Bayel, G. Koerfer, K. H. Rentier, Ztschr. analyt. Chem., **164**, 1 (1958).
4. J. Janak, Nature, **185**, 684 (1960).
5. H. V. Morley, F. P. Cooper, A. S. Holt, Chem. & Ind., **1959**, 1018.
6. R. C. Crippen, C. E. Smith, J. Gas Chromatogr., **3**, 37 (1965).
7. В. Г. Березкин, О. Л. Горшунов, Усп. химии, **34**, 1108 (1965).
8. В. Г. Березкин, Аналитическая реакционная газовая хроматография, «Наука», М., 1966.
9. M. Veroza, A. Coad, J. Gas Chromatogr., **4**, 199 (1966).
10. M. Veroza, A. Coad, The Practice of Gas Chromatography (ed. L. S. Ettre, A. Zlatkis), N. Y.—London—Sidney, Intersc. Publ., 1967, стр. 462.
11. S. G. Rettig, Chromatogr. Rev., **9**, 1 (1967).
12. М. Гофман, Г. Ротшильд, Руководство по газовой хроматографии (под ред. Лейбнитц, Х. Г. Штруппе), «Мир», М., 1969, стр. 233.
13. A. Littlewood, Chromatographia, **1**, 133 (1968).
14. F. Drawert, R. Felgenhauer, G. Kupfer, Angew. Chem., **72**, 555 (1960).
15. R. L. Martin, Anal. Chem., **32**, 336 (1960).
16. S. H. Langer, P. Rantages, Nature, **191**, 141 (1961).
17. J. I. Walsh, C. Merritt, Anal. Chem., **32**, 1378 (1960).
18. B. Casu, L. Cavallotti, Там же, **34**, 1514 (1962).
19. W. T. Hines, D. E. Smith, Там же, **36**, 2250 (1964).
20. W. Heinemann, Erdöl u. Kohle, **13**, 828 (1960).
21. А. Г. Панков, Н. А. Долгова, А. Ф. Москвин, М. Ф. Князева, В. С. Фельдблум, И. Б. Романов, сб. Газовая хроматография, Тр. II Всес. конф. по газовой хроматографии, 1962 г., М., «Наука», 1964, стр. 173.
22. P. Mahag, J. Gas. Chromatogr., **4**, 355 (1966).
23. R. Rowan, Anal. Chem., **33**, 658 (1961).
24. Е. Е. Кугучева, Кандид. диссерт. ИГИ, М., 1971.
25. В. Н. Ильин, Катализитические реакции при высоких температурах и давлениях, Изд. АН СССР, М.—Л., 1936, стр. 651.
26. Ал. А. Петров, Катализитическая изомеризация углеводородов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
27. В. Г. Березкин, А. Е. Мысак, Л. С. Полак, Авт. свид. СССР 161965; Бюл. изобр., **1964**, № 8, 71.
28. J. H. Williams, Anal. Chem., **37**, 1723 (1965).
29. W. B. Innes, W. E. Bambrick, A. J. Andreathe, Там же, **35**, 1198 (1963).
30. W. B. Innes, W. E. Bambrick, J. Gas Chromatogr., **2**, 309 (1964).
31. W. B. Innes, A. J. Andreathe, Ind. Water Wasters, **5**, 185 (1960).
32. R. L. Martin, Anal. Chem., **34**, 896 (1962).
33. D. K. Albert, Там же, **35**, 1918 (1963).
34. D. J. McEwen, Там же, **38**, 1047 (1966).
35. N. L. Soulages, A. M. Brieuwa, J. Chromatogr. Sci., **9**, 492 (1971).
36. N. G. McTaggart, L. A. Luke, Erdöl u. Kohle, **24**, 586 (1971).
37. R. E. Robinson, R. H. Coe, M. J. O. Neal, Anal. Chem., **43**, 591 (1971).
38. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, Nature, **182**, 466 (1958).
39. C. E. Doring, H. G. Haithal, J. prakt. Chem., **22**, 59 (1963).
40. H. Wirth, Monatsh. Chemie, **84**, 751 (1953).
41. N. H. Ray, Analyst, **80**, 853 (1955).
42. Е. Е. Кугучева, А. А. Алексеева, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, М., **1970**, № 12, 64.
43. J. E. Hoff, E. D. Feit, Anal. Chem., **36**, 1002 (1964).
44. R. A. Landown, S. R. Lipski, Nature, **182**, 1731 (1958).
45. J. Janak, J. Novak, Chem. Listy, **51**, 1832 (1957).
46. J. Janak, J. Novak, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **24**, 384 (1959).
47. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 14.
48. E. Gil-Av, Y. Herzberg-Minzly, Proc. Chem. Soc., **1961**, 316.
49. E. Gil-Av, Y. Herzberg-Minzly, J. Chromatogr., **13**, 1 (1964).
50. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, Н. А. Беликова, ДАН, **158**, 182 (1964).
51. В. Г. Березкин, В. С. Кругликова, В. Е. Ширяева, Нефтехимия, **6**, 630 (1966).
52. В. Г. Березкин, Усп. химии, **37**, 1349 (1968).
53. Е. Е. Кугучева, А. В. Алексеева, Хим. и технол. топлив и масел, **17**, № 3, 50 (1972).
54. F. G. Ciapetta, Chimica e industria, **51**, 1173 (1969).
55. N. Veenep, V. J. Coates, Nature, **181**, 1401 (1958).

56. E. R. Adlard, B. T. Whitham, Gas Chromatography, 3-rd Intern. Symp. 1961, ed. N. Brenner et al., N. Y., Acad. Press, 1962, стр. 371.
57. B. T. Whitham, Nature, **182**, 391 (1958).
58. E. R. Adlard, B. T. Whitham, Там же, **192**, 966 (1966).
59. E. M. Barrall, F. Baumann, J. Gas Chromatogr., **2**, 256 (1964).
60. A. Weinstein, Chem. a. Ind., **1959**, 1347.
61. J. M. Ross, Там же, **1961**, 1523.
62. R. M. S. Hall, Там же, **1961**, 1829.
63. F. T. Eggerstsen, S. Groennings, Anal. Chem., **33**, 1147 (1961).
64. D. T. Downing, Z. H. Krauz, K. E. Murray, Austral. J. Chem., **13**, 80 (1960).
65. J. G. O'Connell, F. H. Birow, M. C. Norriss, Anal. Chem., **34**, 82 (1962).
66. P. A. Shenk, E. Eisma, Nature, **199**, 170 (1963).
67. С. А. Ранг, О. Г. Эйзен, Сб. Газовая хроматография, вып. 4, НИИТЭХИМ. М., 1966, стр. 81.
68. С. А. Ранг, О. Г. Эйзен, Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, 245 (1966).
69. N. Вепнер, E. Sieplinski, L. S. Ette, V. I. Coates, J. Chromatogr., **3**, 230 (1960).
70. X. M. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исаков, Усп. химии, **35**, 2151 (1966).
71. J. G. O'Connell, M. S. Norriss, Anal. Chem., **32**, 701 (1960).
72. Ам. пат. 3158560; С. А., **62**, 7634В (1965).
73. C. J. Baas, J. C. Vlugter, Brennstoff-Chemie, **45**, 258 (1964).
74. C. J. Nortton, Chem. a. Ind., **1962**, 258.
75. Е. Е. Кугучева, В. А. Алексеева, Хим. и технол. топлив и масел, **1970**, № 8, 48.
76. V. M. Bhatnagar, J. Gas Chromatogr., **5**, 43 (1967).
77. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, ЖФХ, **40**, 944 (1966).
78. A. von der Wiel, Erdöl u. Kohle, **18**, 632 (1965).
79. K. H. Nelson, W. J. Hines, M. D. Grimes, D. H. Smith, Anal. Chem., **32**, 1110 (1960).
80. И. Р. Клесмент, С. А. Ранг, О. Г. Эйзен, Нефтехимия, **3**, 864 (1963).
81. Ю. Э. Лилле, В. кн. Газовая хроматография, Тр. II Всес. конф. по газовой хроматографии, «Наука», М., 1962, стр. 322.
82. О. Эйзен, А. Иванов, А. Ягомяги, Изв. АН ЭССР, сер. хим. геол., **20**, 116 (1971).
83. С. Ранг, О. Эйзен, К. Куиннгас, Там же, **17**, 217 (1968).
84. C. E. Doring, H. C. Haithal, J. pract. Chem., **19**, 17 (1963).
85. А. В. Алексеева, Е. Е. Кугучева, В. Н. Вострикова, Л. А. Шатилова, Хим. пром., **47**, 23 (1971).
86. Р. Н. Епстетт, R. J. Kokos, Н. Н. Тобіп, Ам. пат. 2905536; С. А., **54**, 4080 (1960).
87. B. Kolb, K. H. Kaiser, J. Gas Chromatogr., **2**, 233 (1964).
88. H. S. Stuppere, Chem. Techn., **14**, 114 (1962).
89. M. Beroza, Nature, **196**, 768 (1962).
90. M. Beroza, R. Sarmiento, Anal. Chem., **38**, 1042 (1966).
91. M. Beroza, R. Sarmiento, Там же, **35**, 1353 (1963).
92. E. H. Langner, S. Afr. Agric. Sci., **11**, 187 (1968); Analyt. Abstr., **17**, № 2, реф. 886 (1969).
93. J. Franc, V. Koloušková, J. Chromatogr., **17**, 221 (1965).
94. B. Smith, R. Ohlson, Acta chem. scand., **14**, 1317 (1960).
95. Е. Е. Кугучева, А. В. Алексеева, Нефтехимия, **10**, 778 (1970).
96. H. Lindlar, Helv. chim. acta, **35**, 446 (1952).
97. A. J. M. Keulemans, H. H. Voge, J. Phys. Chem., **63**, 476 (1959).
98. J. C. Nigam, J. Chromatogr., **24**, 188 (1966).
99. М. П. Иванова, Р. И. Сидоров, Э. И. Кошицына, Н. И. Голованова, Хим. и техн. топл. и масел., **8**, № 12, 13 (1963).
100. J. Duguetzky, D. B. Richardson, L. R. Durrett, Anal. Chem., **35**, 545 (1963).
101. М. С. Симмонс, Д. Б. Ричардсон, И. Дворецкий, Газовая хроматография, Тр. 3 Междунар. симпоз. в Эдинбурге, 1960 г., «Мир», М., 1964, стр. 283.
102. M. Blumer, D. W. Thomas, Science, **147**, 1148 (1965).
103. V. L. Davison, H. J. Dutton, Anal. Chem., **38**, 1302 (1966).
104. G. F. Spencer, R. Kleiman, F. R. Eagle, J. A. Wolf, Там же, **41**, 1874 (1969).
105. B. Smith, R. Ohlson, A. M. Ohlson, Acta chem. scand., **16**, 1463 (1962).
106. O. S. Privett, E. C. Nickell, J. Am. Oil Chem. Soc., **39**, 414 (1962).
107. R. A. Stein, N. Nicolaides, J. Lipid Res., **3**, 476 (1962).
108. J. Frank, J. Senkyrova, F. Mikes, K. Placek, J. Chromatogr., **43**, 1 (1969).
109. J. Janak, Там же, **16**, 494 (1964).

110. D. M. Coulson, Anal. Chem., **31**, 906 (1959).
111. J. E. Hoff, E. D. Feit, Там же, **36**, 1298 (1963).
112. J. E. Hoff, A. E. Kapsalopoulos, J. Gas Chromatogr., **2**, 296 (1964).
113. J. V. Brunnsck, L. A. Luke, Anal. Chem., **40**, 2158 (1968).
114. Am. Soc. Testing Materials 1968, Book of ASTM Standards Method, D-1319-66T, Part 17, стр. 506.
115. F. Rungé, G. Wilde, P. H. Berthold, H. Seumel, J. prakt. Chem., **312**, 55 (1970).
116. H. Boer, Preprint of paper for the 9th International Symposium on Chromatography, Montreux, Switzerland, 9—13 October, 1972.
117. H. Boer, P. van Arkel, Chromatographia, **4**, 300 (1971).
118. H. Boer, P. van Arkel, Hydrocarbon Processing, **51**, 80 (1972).

Научно-исслед. ин-т синтетических спиртов и  
органических продуктов, Москва

---