

УДК 547.21 : 547.31.543.544

ГРУППОВАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДАМИ РЕАКЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Е. Е. Кугучева и А. В. 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.¹ 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 бромирование², спирты определяли при помощи 3,5-динитробензоилхлорида или уксусного ангидрида, карбонильные соединения определяли действием семикарбазида или 2,4-динитрофенилгидразина³. Структуру нелетучих органических соединений устанавливали с помощью предварительного пиролитического⁴ или окислительного разложения⁵.

Начиная с 1960 г., сочетание двух способов анализа получило широкое развитие, в настоящее время опубликовано более тысячи оригинальных работ и ряд обзоров и монографий⁶⁻¹³, в которых рассмотрены методы идентификации по результатам химического и хроматографического анализа.

Драверт¹⁴ 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 обзоров⁷⁻¹⁰, полного единообразия в терминологии пока нет. Так, в обзорах^{6, 11, 12} 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 («вычитаются») на хроматограмме после реактора. Этот способ идентификации применил впервые Мартин¹⁵, поглощая олефины в реакторе с серной кислотой.

«Превращение» или «сдвиг пика» отличается тем, что исчезновение пиков на хроматограмме после действия реагента сопровождается появлением новых пиков летучих продуктов реакции. Термин «сдвиг пика» впервые употребили Ленджер и Пантагес¹⁶, описав превращение спиртов в присутствии углеводов 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^{17, 18}.

В настоящем обзоре будут рассмотрены методы анализа углеводов, 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 отдельной 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, применявшихся исключительно для углеводов, приведены методы идентификации, разработанные для смесей из различных классов соединений, в том числе и для углеводов. 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 пиков продуктов реакции. Общий недостаток методов «вычитания» заключается в невысокой точности анализа при малых концентрациях компонентов, входящих в состав неразделенных пиков:

1. Суммарное определение ненасыщенных углеводов

Мартин¹⁵ впервые применил абсорбер с серной кислотой в единой схеме с хроматографическим разделением и проверил действие реагента на модельных смесях углеводов C_3 — C_6 . 98%-ную H_2SO_4 наносили на силикагель в весовом отношении 3 : 2. Высота слоя реагента (2 см) была достаточной для количественного поглощения непредельных углеводов всех классов, кроме этилена, ацетилен 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 нафтенy. 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 бензина¹⁹⁻²².

Хайнес и Смит¹⁹ для группового анализа фракции нефти, содержащей ароматические углеводороды, нафтенy и парафины, применили сульфирование и дегидрогенизацию в отдельной 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 происшедших изменениях в составе смеси.

Серную кислоту разной концентрации использовали для последовательного удаления непредельных углеводородов различных классов²². Вначале 80%-ной H_2SO_4 поглощали олефины, а затем 98%-ной H_2SO_4 — ароматические углеводороды. Долю непредельных углеводородов каждого класса определяли при сравнении хроматограмм, полученных на колонке с апиезоном L, без полного разделения компонентов.

Роуэн²³ 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 работе²⁴. При поглощении примесей олефинов, содержащихся в этилене, было замечено увеличение пиков изобутана и появление пиков новых веществ, отсутствовавших в исходной смеси.

Авторы^{23, 24} не рассматривали механизм появления новых веществ в результате реакции.

В трудах Ипатьева²⁵, 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 атомом²⁶.

Оригинальное расположение реактора с серной кислотой в детекторе хроматографа предложили Березкин и др.²⁷ 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.

Вильямс²⁸ 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.²⁹ Они нашли, что при разбавлении кислоты до 80% поглощение олефинов становилось неполным, а при концентрации 60% — полностью прекращалось.

Кроме серной кислоты, Иннес с сотр.²⁹ изучили поглотительные свойства ряда других реагентов. Они заметили, что жидкие поглотители менее активны, чем нанесенные на твердый носитель. Авторы готовили абсорберы 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 абсорбентами²⁹

Углеводород	Степень абсорбции, %					
	20% HgSO ₄ в 20% H ₂ SO ₄	Hg(CH ₃ COO) ₂	4% Ag ₂ SO ₄ в 95% H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄		
				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> -Ксилол	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^{30, 31} сульфат ртути. Авторы разработали модель промышленного анализатора выхлопных газов³⁰, представляющую собой хроматограф с двумя параллельными колонками и двумя пламенно-ионизационными детекторами, причем перед одной из колонок размещен реактор с сульфатом ртути.

В работе²⁴ найдено, что скорость реакции олефинов с сульфатом ртути зависит от пространственной конфигурации олефинов. Она резко за-

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

В хроматографическом анализе бензинов^{23, 32, 33} и выхлопных газов³⁴ 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.

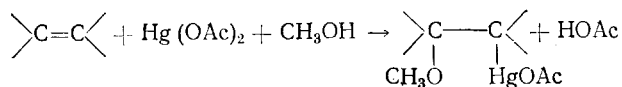
Альберт³³, размещал абсорбер в термостате хроматографа перед аналитической колонкой и рекомендовал после каждого анализа проводить обратную продувку абсорбера, чтобы избежать попадания продуктов побочных реакций на колонку при последующих анализах.

Сулаж и Брива³⁵ 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 анализа³⁵⁻³⁷ рассмотрены ниже.

Керр и Троттман-Диккенсон³⁸ предложили для поглощения олефинов в проточных условиях пасту из ацетата и нитрата ртути в этиленгликоле, нанесенную на огнеупорный кирпич.

Доринг и Хаутхал³⁹ 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: α -олефины: β -олефины: γ -олефины = 100 : 10 : 1, причем *цис*-изомеры реагируют быстрее, чем *транс*-аналоги. Для идентификации олефинов $\text{C}_6\text{—C}_8$ 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, Иннес с сотр.²⁹ 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. Вирс⁴⁰ количественно разделил смесь этилена, ацетилен 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. Рей⁴¹ 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 отдельно от последующего хроматографического анализа в работах^{24, 42}. 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_2-C_8 .

В статическом режиме насыщенный раствор бромной воды использовали Хофф и Фейт⁴³ для поглощения паров олефинов и некоторых кислородсодержащих соединений.

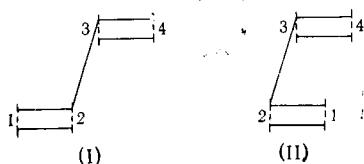
В этом же разделе обзора целесообразно рассмотреть методику проведения анализа, описанную в работах^{2, 43}. Хотя объектом исследования служили не углеводороды, а кислоты жирного ряда, эта методика может иметь более широкое применение. Авторы бромировали метиловые эфиры насыщенных и ненасыщенных жирных кислот в жидкой фазе и сравнивали хроматограммы исходной смеси и продуктов реакции. Джеймс и Мартин² проводили хроматографическое разделение таких продуктов на неподвижной фазе — апиэзоне L. Вычитание пиков бромидов отдельных компонентов позволило им различать эфиры кислот двух типов — насыщенных и ненасыщенных. Лендоун и Липский⁴⁴ усовершенствовали метод, используя для разделения более полярную фазу — глутарат диэтиленгликоля. На этой фазе после бромирования, кроме оставшихся пиков эфиров насыщенных кислот, видны были пики дибромидов (идентифицированные ими покомпонентно). Таким образом, авторы установили принадлежность эфиров к трем группам соединений: 1) насыщенных, пики которых не изменялись после бромирования, 2) моноолефиновых, исчезновение пиков которых сопровождалось появлением пиков дибромидов, 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

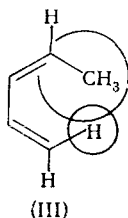
Янак и Новак^{45, 46} использовали малеиновый ангидрид для задержки основного компонента смеси — бутадиена и определения в нем примесей легких углеводородов. Малеиновый ангидрид, нанесенный на кизельгур, помещали в реактор перед аналитической колонкой. Авторы отметили недостатки метода: растворимость 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 сопряжения⁴⁷. 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

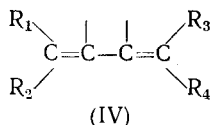
для диеновой конденсации.



Молекуле *цис*-пиперилена свойственна трансoidная конформация (I). В *цис*oidной форме (II) расстояние между CH_3 и H было бы меньше суммы ван-дер-ваальсовских радиусов этих групп. Это привело бы к большому внутреннему напряжению, в силу которого *цис*oidная конформация затруднена.



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



Гил-Ав и Герцберг-Минцли^{48, 49} изучили хроматографическим методом кинетику реакции диенов с хлормалеиновым ангидридом. 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 *цис*oidной конформации, реагирующих с ангидридом⁴⁷, степень уменьшения площади пиков зависела от скорости газа-носителя, а для других диенов величины площадей пиков оставались постоянными. Изученные закономерности авторы использовали для идентификации диенов⁴⁸. Таким способом были идентифицированы *цис*- и *транс*-пиперилены и 2,4-гексадиены.

Березкин и др.⁵⁰⁻⁵² также хроматографическим методом исследовали кинетику реакции диенов с maleиновым ангидридом. Для увеличения температуры и времени контакта реагент (maleиновый ангидрид) нанесли 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 соединений⁵². На примере дивинила показано, что погрешность метода составляет 3—4 отн. %.

Кугучева и Алексеева^{24, 53} применили реакцию с maleиновым ангидридом для идентификации диенов, присутствующих в паро-газовых сме-

ТАБЛИЦА 2

Поглощение углеводородов малеиновым ангидридом⁵³

Углеводород	Степень поглощения, мол. %	Углеводород	Степень поглощения, мол. %
Бутадиен	73	<i>цис</i> -Пентадиен-	
Изопрен	100	-1,3	26
<i>транс</i> -Пентадиен-1,3	90	Циклопентадиен	100
		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 авторы²⁴ отметили повышенную растворимость неспецифических для реагентов соединений.

Для поглощения однозамещенных ацетиленов в работе⁵³ применили водный раствор AgNO₃, нанесенный на хромосорб. Реакция проходила количественно и не осложнялась побочными явлениями.

3. Адсорбция *n*-углеводородов на молекулярном сите 5А

Молекулярно-ситовой анализ в газовой хроматографии впервые осуществили Бреннер и Коатс⁵⁵. Авторы поместили реактор с молекулярным ситом 5 А перед аналитической колонкой и показали, что из смеси парафинов нормального и изостроения, циклоалканов и ароматических углеводородов состава C₃—C₁₁, в реакторе при 60—180° задерживались только *n*-парафины.

Адлард и Уитхем^{55, 56} сравнили результаты жидкофазной и паровозной адсорбции *n*-парафинов на молекулярном сите 5 А с экстракцией мочевиной и получили аналогичные результаты. Они распространили ситовой анализ в хроматографии на углеводороды до C₄₄^{56—58}. Для предотвращения размывания хроматографических зон при прохождении образца через реактор цеолит пропитывали небольшим количеством неподвижной фазы.

Беррелл и Бауманн⁵⁹ 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 вакуумировании⁶⁰, в токе азота или гелия⁶¹, в открытой системе⁶². Наиболее часто используется обезвоживание при нагревании до 350—400° в токе осушенного азота.

Молекулярно-ситовой анализ в газовой хроматографии широко распространен при групповом определении *n*-парафинов в бензинах, керосинах и восках^{23, 33, 63}.

Эггертсен и Греннингс⁶³ 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 CO₂ 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 Коатс⁵⁵ 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 цеолита⁶⁹.

Однако ситовой анализ не нашел широкого распространения для исследования соединений иных классов, кроме парафинов, из-за каталитической активности цеолита как алюмосиликата^{54, 70}.

О ситовом анализе олефинов в газовой хроматографии имеются лишь единичные сообщения^{59, 67, 69}. Это объясняется изомеризацией *n*-олефинов, обнаруживаемой при их десорбции^{56, 71, 72}. Имеются также данные об изомеризации изоолефинов при контакте с цеолитом⁷³.

ТАБЛИЦА 3

Изомеризация олефинов при контакте с молекулярным ситом фирмы Линде при 200°⁷⁵

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

* В расчете на изомеризат.

Однако существуют противоречивые взгляды относительно характера изомеризации олефинов. Нортон⁷⁴ характеризуя изомеризующие свойства цеолитов различных типов, сделал вывод об отсутствии активности у молекулярного сита 5 Å в отношении олефинов. Баас⁷³, напротив, наблюдал при этом не только миграцию двойной связи в молекуле, но и скелетную изомеризацию.

Кугучева и Алексеева⁷⁵ изучили поведение индивидуальных изомерных олефинов при контакте с цеолитом в проточных условиях. Разветвленные 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^{64, 66, 75}, 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 устраняется при пропитке цеолита небольшим количеством неподвижной фазы⁶⁶. 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^{76, 77}. В работе⁷⁸ 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»

1. 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 методов 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 пиков, отвечающих нескольким ненасыщенным углеводородам. В этом случае «удаление» позволяет судить лишь о наличии кратных связей в молекулах, а гидрирование может обеспечить отдельную 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 Нельсон⁷⁹ применил отдельную схему многоступенчатого анализа. На первой ступени анализа методом жидкофазной хроматографии на силикагеле были отделены предельные углеводороды. Парафины и нафтенy в выделенной фракции идентифицировали покомпонентно. Идентификация была проведена при разделении на колонках с двумя непод-

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.

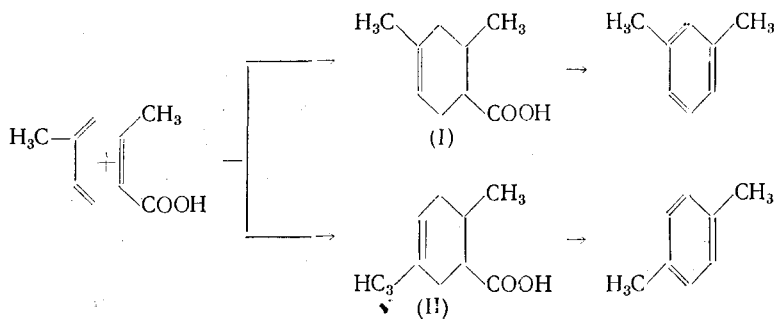
Роуен²³ предложил проводить гидрирование олефиновых и ароматических углеводородов на платиновом катализаторе (Pt/Al₂O₃) при 299°, а избирательное восстановление одних олефинов на палладиевом катализаторе (5% Pd на асбесте) при комнатной температуре.

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

Интересную комбинацию реакции восстановления с разделением продуктов на капиллярной колонке предложил Штруппе⁸⁸. 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° восстанавливались моноолефины, диены и циклоолефины. Ароматические углеводороды и нафтенy 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.^{10, 89, 90}. Авторы разработали модель стандартного устройства для гидрирования⁹⁰, 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 кротеновой кислотой¹⁰:



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. Бероза⁹¹ 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 3-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.

Бероза¹⁰ предложил для установления строения углеродного скелета сильно адсорбирующихся соединений собирать вначале продукты восстановления в охлажденную ловушку, а затем вводить в хроматограф.

Лангнер⁹² 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 Колоушкова⁹³. 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 углеводов и других соединений. Для проведения анализа они сконструировали специальное устройство, позволявшее 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 неизменном виде, а другая восстанавливалась при контакте с катализатором.

ТАБЛИЦА 5

Гидрогенизация диенов на катализаторе Адамса⁹⁴

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

ТАБЛИЦА 6

Гидрогенизация ацетиленов⁹⁴

Исходный углеводород	Катализатор	Неизменная часть, вес. %	Состав катализатора			
			Частично восстановленные продукты	вес. %	Полностью восстановленные продукты	вес. %
Гексин-3	PtO ₂	50	<i>цис</i> -Гексен-3	15	<i>n</i> -Гексан	32
			<i>транс</i> -Гексен-3	3		
Гексин-2	PtO ₂	55	<i>транс</i> -Гексен-3	10	То же	0
			<i>цис</i> -Гексен-2	10	»	33
Гексин-1	PtO ₂ NaNH ₂ Na	60	<i>транс</i> -Гексен-2	2	»	следы
			<i>транс</i> -Гексен-2	40	»	
			Гексен-1	3	»	1
			Гексен-1	62	»	0
		37	Гептен-1	63	»	0

2. Избирательное гидрирование сопряженных диенов и ацетиленов

Бероза и Зармиенто⁹⁰, 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-катализаторе⁵³

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 Олсон⁹⁴. Выделенные препаративно индивидуальные вещества или узкие фракции, собираемые в U-образном реакторе, гидрировали на катализаторе Адамса (PtO₂ с добавкой Fe) или амиде натрия. После размораживания в реактор подавали водород при давлении 3 атм 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-катализаторе⁵³

Углеводород	Степень превращения, мол. %		Углеводород	Степень превращения, мол. %	
	гидриро- вание	изомери- зация		гидриро- вание	изомери- зация
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^{60, 95} 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 Линдлара⁹⁶. 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 синтеза⁸⁵.

3. Дегидрирование нафтенов

Кейлеманс и Воге⁹⁷ впервые предложили использовать дегидрирование нафтенов в газо-хроматографическом анализе. Ароматизацию проводили на катализаторе риформинга (Pt на Al_2O_3 , содержащем галоген) при 350° 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 Роуэн²³ проводил дегидрирование при 299° 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 Эйзен⁸⁰ дегидрировали бензины в токе гелия при 325° 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 работе⁹⁸.

Иванова и др.⁹⁹ подвергли ароматизации по Зелинскому фракции парафинов и нафтен, выделенных методом жидкостной хроматогра-

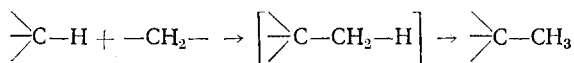
фии, и судили о результатах на основании последующего газо-хроматографического анализа.

Ранее было уже описано дегидрирование и сульфирование продуктов ароматизации, проведенное в разделенной схеме с последующим хроматографическим разделением¹⁹.

4. Метиленирование

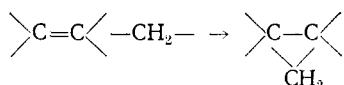
Дворецкий и др.¹⁰⁰ проводили обработку алканов, циклоалканов, олефинов диазометаном с последующим разделением продуктов реакции на капиллярной колонке со скваланом. Обработка диазометаном сопровождалась воздействием коротковолнового излучения. Чтобы избежать побочных взаимодействий продуктов метиленирования 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 работе¹⁰¹ 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.

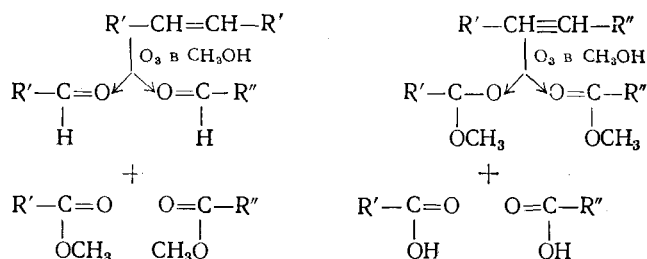
На большом числе примеров с алканами показано¹⁰⁰, что соотношение выходов получаемых изомеров совпадает с предсказываемым теоретически в пределах ошибок хроматографического анализа.

5. Озонолиз

Блумер и Томас¹⁰² препаративно выделили из экстракта планктона фракцию олефинов и подвергли ее озонолизу. Озонида 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 Датон¹⁰³ 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.¹⁰⁴ использовали метод озонлиза 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, озонировавшегося полностью за 7 мин. было получено 83% метилвалерата и 17% валерьяновой кислоты.

В работе¹⁰⁵ ненасыщенные соединения, выделенные методом препаративной хроматографии, подвергли озонлизу. Карбонильные соединения, полученные при разложении озонидов, обрабатывали динитрофенилгидразином. Выделенные динитрофенилгидразоны были идентифицированы при помощи бумажной хроматографии. Метод озонлиза успешно применяли для идентификации α -олефинов C_6-C_{11} , диенов C_5-C_6 , стирола, пентинов и др.

Озонлиз в сочетании с газовой хроматографией использовали также в работах^{106, 107}.

6. Другие методы идентификации

Для идентификации алкильных заместителей в ароматическом ядре Франк с сотр.¹⁰⁸ применили восстановительное каталитическое расщепление. Реакцию проводили при 620° в кварцевой трубке, заполненной катализатором Лейна WK 9063 (силикаты кремния и алюминия в отношении 60:40, содержащие 4,5% WO_3 и 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 отщепились 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° образуется только пропан, при 300° —пропан и пропилен, при 500° —пропан, пропилен, этан и этилен, при 600° — кроме названных соединений еще и метан.

Уолш и Меррит¹⁷ 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-, галогенсодержащие, 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.

Касу и Кавалотти¹⁸ 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^{17, 18} 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 Янак¹⁰⁹ 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^{-2} мкг и объемом 10^{-5} мл. В работе¹⁰⁹ исследованы кристаллы 15 ароматических углеводородов, производных нафталина, 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.

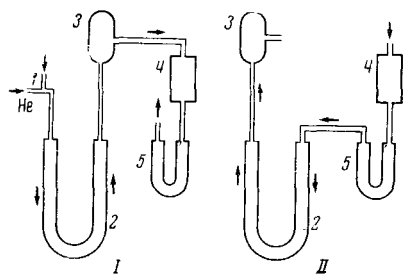


Рис. 1. Схема газохроматографической установки Мартина³²

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

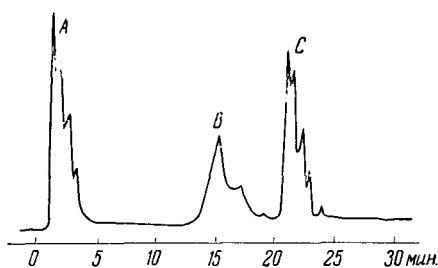


Рис. 2. Хроматограмма углеводородной смеси³²

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

Мартин³² разработал комбинированный способ анализа бензина, основанный на удалении веществ некоторых классов. Схема газовых потоков представлена на рис. 1. На колонке с β, β' -оксидипропионитри-

лом задерживались ароматические углеводороды. Нафты, парафины и олефины регистрировались детектором в виде одного пика *A* на рис. 2. После катарометра проба проходила через абсорбер с перхлоратом ртути (рис. 1, положение *I*). Олефины поглощались в абсорбере, а парафины и нафты 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).

Алберт³³ 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 Роуэн²³. Схема установки изображена на рис. 3. Принцип заключался, как и в ранее приведенных примерах, в переключении потока газа и хроматографировании 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 шести- и семи-членных нафтонов. Схема проведения анализа, представленная на рис. 4, объединяет перечисленные операции и позволяет выбрать желаемую последовательность превращений.

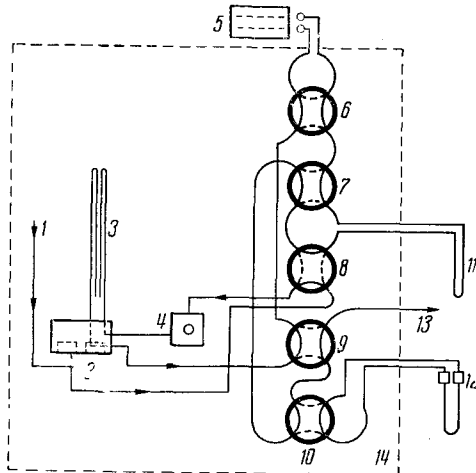


Рис. 3. Схема газохроматографической установки Роуэна²³

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 — термостат хроматографа

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 Колсона¹¹⁰. Выделяющуюся при реакции с олефинами воду поглощали 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. 4. Схема анализа для определения принадлежности газохроматографических пиков к различным классам углеводородов²³

матических углеводородов и дегидрирование нафтенy при 299° проводили на платино-глиноземном катализаторе, предложенном в работе⁹⁷.

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 газов³¹ и атмосферных загрязнений²⁸.

Для углеводородов в микроконцентрациях, присутствующих в газах, разработана схема группового анализа²⁴, включающая идентификацию олефинов, сопряженных диенов, ацетиленов и *n*-парафинов.

Хофф и Фейт^{111, 112} 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.³⁷ 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 нафтенy. 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.

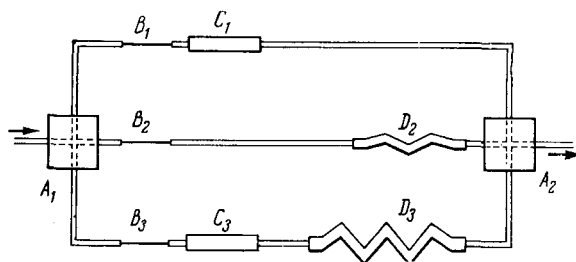


Рис. 5. Схема анализатора³⁵. $A_{1,2}$ — четырехходовые соединительные муфты, $B_{1,2,3}$ — капиллярные соединения, C_1 — абсорбер с $\text{HgClO}_4 \cdot \text{HClO}_4$, C_2 — абсорбер $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $D_{2,3}$ — замедлители скорости потока

Схему анализа с расщеплением пробы на три потока (рис. 5) предложили Сулаж и Брива³⁵. Одна часть пробы проходит в детектор беспрепятственно, из другой части в реакторе с H_2SO_4 вычитаются олефины, из третьей части в реакторе с HgClO_4 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^{35, 37} составляет 5—15 мин.

Мак Таггарт и Люке³⁶ усовершенствовали типовой анализ, дополнив его разделением парафинов, нафтенy и олефинов по числу углеводородных 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 нафтен. Вместе с парафинами и нафтенами, имевшимися в исходной смеси, они поступают в колонку с молекулярным ситом ИЗХ, обработанным щелочью, и разделяются по числу углеродных атомов, согласно методу Бруннок и Люке¹¹³. 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 нафтен 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	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
Нафтен	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
Олефины	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
Циклоолефины	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
Ароматические углеводороды	Сумма							

При сравнении методов реакционной хроматографии³⁵⁻³⁷ с распространенным для углеводородных смесей типовым методом ФИА¹¹⁴ (адсорбционное разделение на колонке с силикагелем в присутствии индикатора, окрашивающего границы между следующими зонами: парафины и нафтен — олефины — ароматические углеводороды) была получена хорошая сходимость результатов. При этом методы реакционной хроматографии отличаются значительно меньшей продолжительностью и применимы к сильно окрашенным образцам.

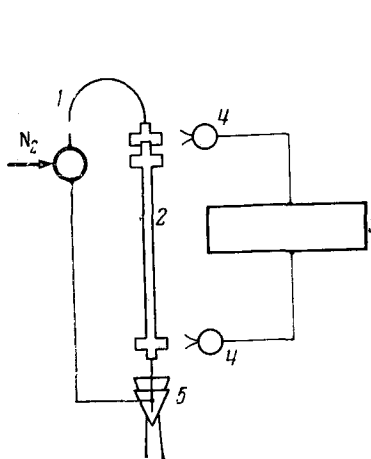


Рис. 6

Рис. 6. Ловушка и приспособление для повторного ввода пробы¹¹⁶.
1 — Гибкая трубка, 2 — ловушка, 3 — обогреватель, 4 — зажим, 5 — инжектор

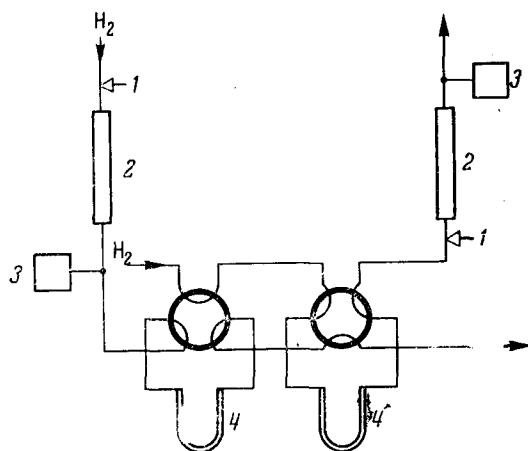


Рис. 7

Рис. 7. Схема универсального двумерного хроматографа¹¹⁶.
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 работе¹¹³ 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»¹¹⁶. 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 + нафены < алифатические диены + циклические олефины < < ацетилены < циклодиены < ароматические углеводороды.

Бонер¹¹⁶, успешно применивший метод многомерной хроматографии для анализа сложных углеводородных смесей, понимает под ней «коллественное 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 работе¹¹⁶ 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 выдували 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 пиков и определены весовые и молярные проценты изопарафинов, нафенов и ароматических углеводородов для каждой группы с одинаковым числом углеродных атомов.

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

Анализ пиролизного бензина представляет значительно более трудную задачу из-за присутствия олефинов и диенов. Автор¹¹⁶ 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 олефины¹¹⁷.

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. Bayer, G. Koepfer, K. H. Renther, *Ztschr. analyt. Chem.*, **164**, 1 (1958).
4. J. Janak, *Nature*, **185**, 684 (1960).
5. H. V. Morley, F. P. Cooper, A. S. Holt, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 1018.
6. R. C. Crippen, C. E. Smith, *J. Gas Chromatogr.*, **3**, 37 (1965).
7. В. Г. Березкин, О. Л. Горшупов, *Усп. химии*, **34**, 1108 (1965).
8. В. Г. Березкин, Аналитическая реакционная газовая хроматография, «Наука», М., 1966.
9. M. Beroza, A. Coad, *J. Gas Chromatogr.*, **4**, 199 (1966).
10. M. Beroza, 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. Perry, *Chromatogr. Rev.*, **9**, 1 (1967).
12. М. Гофман, Г. Ротцше, Руководство по газовой хроматографии (под ред. Лейбниц, 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. Pantages, *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. Фельдблюм, И. Б. Романов, сб. Газовая хроматография, Тр. II Всес. конф. по газовой хроматографии, 1962 г., М., «Наука», 1964, стр. 173.
22. P. Maher, *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. Ипатьев, Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, Изд. АН СССР, М.—Л., 1936, стр. 651.
26. Ал. А. Петров, Каталитическая изомеризация углеводов, 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. Andreath, Там же, **35**, 1198 (1963).
30. W. B. Innes, W. E. Bambrick, *J. Gas Chromatogr.*, **2**, 309 (1964).
31. W. B. Innes, A. J. Andreath, *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. Briewa, *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. Nauthal, *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. Brenner, 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. Eggertsen, 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'Connor, F. H. Burow, M. C. Norris, *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. Brenner, E. Cieplinski, L. S. Ettre, V. I. Coates, *J. Chromatogr.*, **3**, 230 (1960).
70. Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исаков, Усп. химии, **35**, 2151 (1966).
71. J. G. O'Connor, M. S. Norris, *Anal. Chem.*, **32**, 701 (1960).
72. Ам. пат. 3158560; С. А., **62**, 7634В (1965).
73. С. J. Baas, J. C. Vlugter, *Brennstoff-Chemie*, **45**, 258 (1964).
74. C. J. Norton, *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. Кунингас, Там же, **17**, 217 (1968).
84. С. E. Doring, H. C. Nauthal, *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. P. H. Emmett, R. J. Kokes, H. H. Tobin, Ам. пат. 2905536; С. А., **54**, 4080 (1960).
87. B. Kolb, K. H. Kaiser, *J. Gas Chromatogr.*, **2**, 233 (1964).
88. H. S. Struppe, *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. Kolouskova, *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. Косицына, Н. И. Голованова, Хим. и техн. топл. и масел., **8**, № 12, 13 (1963).
100. J. Dvoretzky, D. B. Richardson, L. R. Durret, *Anal. Chem.*, **35**, 545 (1963).
101. М. С. Симмонс, Д. Б. Ричардсон, И. Дворецкий, Газовая хроматография, Тр. 3 Междунар. симпози. в Единбурге, 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. Kapsalopoulou, *J. Gas Chromatogr.*, **2**, 296 (1964).
113. J. V. Brunnock, 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. Runge, 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, Montreaux, Switzerland, 9—13 Oktober, 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
