

昇圧ガスクロマトグラフィ

Programed Flow Gas Chromatography

有川 喜次郎*
Yoshijirô Arikawa

秋 森 伯 美**
Norimi Akimori

酒 井 馨***
Kaoru Sakai

要 旨

ガスクロマト法では原理的に連続分析は不可能であるが、その迅速化は工程管理分析などの各分野で要望されていることである。等温ガスクロマト法に対して昇温法があるが、カラムの温度制御には複雑な装置、また繰返しの分析には冷却時間を必要とする。本報告では一回の分析操作中自動的にカラム入力圧を制御して流速をプログラミングし、分析を迅速化する昇圧ガスクロマト法について検討した結果を述べる。ステップ・ワイズ昇圧法を毛細管カラムに適用した結果、簡単な装置で昇温法と同様の効果が得られることが明らかとなったのでその特色と適用性についても述べる。

1. 緒 言

ガスクロマトグラフ法はすぐれた分離分析法として多くの難分離性成分の分離に広く応用され、これに関する報告は年々著しい増加を示している。しかし分離カラム中における試料成分の保持時間の差を利用して分離するガスクロマトグラフ法では原理的には連続分析は不可能であり沸点範囲の広い複雑な組成の試料では分析に長時間を要することになる。したがって分析を迅速化するため種々の方法が検討されてきた。たとえばシングルカラムを用いる等温 (isothermal), 等圧 (isobaric) 法に対して昇温 (programmed temperature) 法, マルチカラム (multi-column) 法あるいはバックフラッシュ (Back-flush) 法などがある。特に一定の速度でカラム温度を上昇させる昇温法は沸点範囲の広い試料に対して分析を迅速化するとともに後溶出成分ピークの非対称性の改善など非常にすぐれた性能が実証され広く実用化されている。しかしカラム恒温槽の温度制御には複雑な装置を、また繰返し分析には昇温開始温度までの冷却装置と時間を必要とし、さらに基線ドリフトが大きいなどの問題がある。

本報告においてはカラム入力圧を制御してキャリア・ガス流速をプログラミングする方法を検討した結果について述べる。Purnell 氏⁽¹⁾はその著書において分離カラムの性能を改善するためには、カラム温度のみではなくキャリア・ガスのプログラミングもまた有効であり昇温ガスクロマト法と同様の効果が得られるであろうと論じている。しかしその後も実際に研究され応用された例はなく、分取ガスクロマト法において多量の試料成分の気液二相間に分配するとき溶解、蒸発に伴う熱的效果によるピークの非対称性の改善に流速の増加が有効であるという Scatt 氏⁽²⁾の報告があるのみであった。著者らは本法が分析の迅速化などガスクロマト法の性能改善にすぐれた効果をもたらすことに注目して検討してきたが、最近 Costa, Neto 氏⁽³⁾らによって充てんカラムに Zlatkis, Ettre 氏⁽⁴⁾らによって毛細管カラムに適用された結果が報告され、その有用性が実証されつつある。しかしいまだ研究例は少ないので、昇圧ガスクロマト法を実施する際必要である流速とカラム効率およびカラム内の圧力降下について簡単に考察し、さらにステップ・ワイズ方式の昇圧装置を毛細管に適用した結果について述べる。

2. 基礎的考察

従来の等温、等圧ガスクロマト法においては、カラム温度は試料の沸点範囲により、キャリア・ガス流速は最高のカラム効率を得る

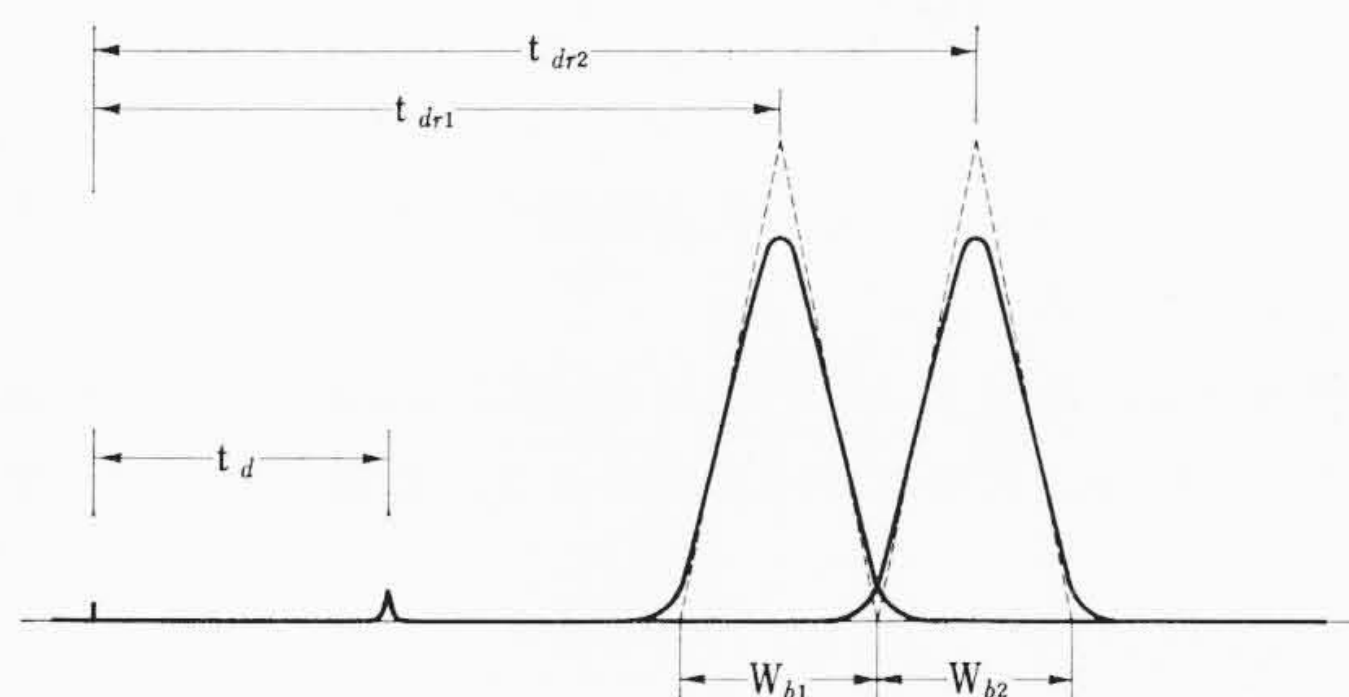


図1 ピークの分離

れるように一般に設定される。このような条件設定では沸点範囲の広い試料では分析に長時間を要することになる。分配係数 K の成分がカラムより溶出するまでの保持時間 t_{dr} (図1参照) は各種因子と次の基本的関係式で示される。

$$t_{dr} = t_d (1+k) = \frac{L}{\bar{u}} (1+k) = \frac{L}{\bar{u}} \left(1 + \frac{V_L}{V_D} \cdot K \right) \dots \dots (1)$$

t_{dr} : 保持時間, t_d : 空気の保持時間, k : 分配比

$\bar{u}$: 平均流速, L : カラム長さ, V_L : 固定液相量

V_D : 間げき容積

この簡単な関係式より t_{dr} を小とし分析を迅速化する種々の方法を知ることができる。たとえば液相量の減少、カラムの昇温あるいは流速の増加などがある。しかしこれら因子を変化させる場合、特に難分離性の成分を含む試料ではカラム効率あるいは液相の選択性の減少などによる分離性の低下を考慮しなければならない。

温度については昇温ガスクロマト法として広く実用化され、低液相カラムは不活性担体との組み合わせによってステロイドなど熱的に不安定な高沸点試料の低カラム温度における分析を可能とした。流速に関することが本研究の目的とするフロー・プログラミング法である。カラム入力圧を制御して一回の分析操作中に広範囲に流速を変化させる方法であり、したがって流速とカラム効率あるいは装置の耐圧性からカラム内の圧力降下などについて吟味する必要がある。

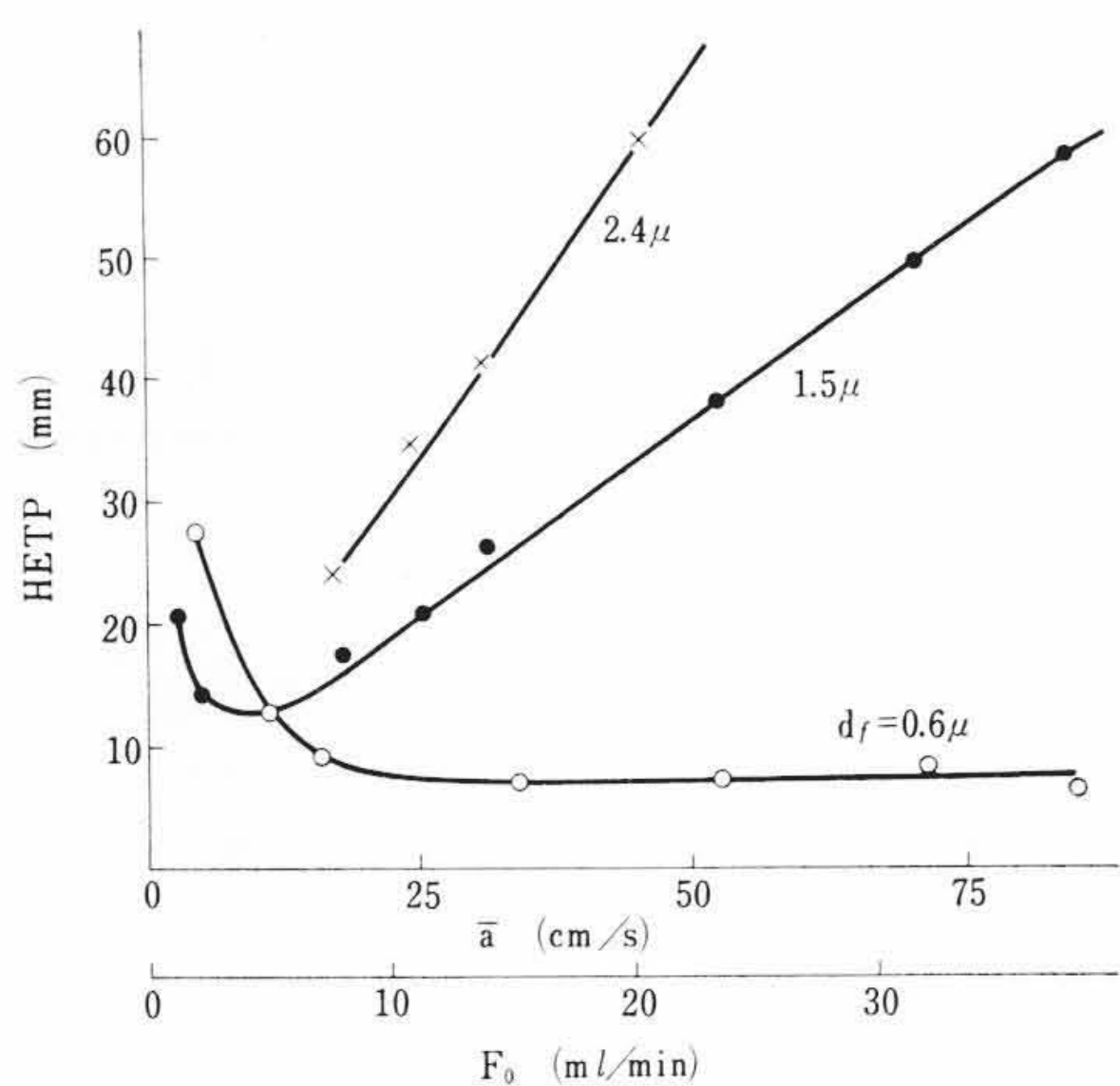
2.1 流速とカラム効率

カラム効率を表わす理論段数 (N) あるいは $HETP (= L/N)$ と流速 ($\bar{u}$) との関係は、理論的にもよく検討されていることであり Van Deemter の式で示される。 $HETP \sim \bar{u}$ は双曲線関係にあり最小の $HETP$ ($HETP_{min}$) を与える流速 ($\bar{u}_{opt}$) があることがわかる。 $\bar{u}_{opt}$ より大きい流速までを用いるフロー・プログラミング法では物質移動への抵抗によるカラム効率の低下が問題となる。したがって $HETP \sim \bar{u}$ の関係曲線が $\bar{u}_{opt}$ 以上の流速においてもフラットな特

* 日立製作所日立研究所 工博

** 日立製作所日立研究所

*** 日立製作所日立研究所 理博



Apiezon M (1φ×100m), カラム温度: 40℃
2, 4-ジメチルペンタン 0.1 μl, キャリア・ガス: He
図2 HETP~ $\bar{u}$ に対する d_f の影響

性をもったカラムが望ましく、低液相充てんカラムあるいは毛細管カラムが適している。

毛細管カラムにおける $HETP \sim \bar{u}$ 関係は Galay^{(5)~(7)}の理論式で示されるが、 $\bar{u} > \bar{u}_{opt}$ の条件では次式のように物質移動抵抗の項のみとなる。

$$HETP \simeq (C_G + C_L) \bar{u} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$C_G = \frac{1+6k+11k^2}{24(1+k)^2} \cdot \frac{r^2}{D_G} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$C_L = \frac{k^3}{6(1+k)^2} \cdot \frac{r^2}{K^2 D_L} = \frac{2k}{3(1+k)^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_L} \quad \dots (4)$$

r : カラムの内径, D_G, D_L : ガスおよび液相における拡散係数
 d_f : 液相厚さ

カラム径と液相の厚さが $HETP$ に大きく影響することを上式は示している。実際には内径 0.25~0.50 mm のカラムが最もよく用いられるが、図2には 0.5 φ カラムで $HETP \sim \bar{u}$ 関係に対する d_f の影響を示した。 d_f が小さいほど特性はフラットとなり大流速でもカラム効率の低下が小さい。このようなカラムでは効率を低下させずにフロー・プログラミングできる流速範囲を大きくとることが可能である。

充てんカラムの場合もガラス・ビーズのような不活性担体を用いることにより液相量(Silicone Oil 710)を 0.16% に減らし 100 cm/s の流速までフラットな $HETP \sim \bar{u}$ 関係が得られたとの報告⁽⁸⁾がある。したがって試料注入量と検知器感度を同時に考慮しなければならないが、低液相充てんカラムもフロー・プログラミング法に適用できる。しかし、この場合後述の圧力降下が問題となる。

2.2 相対保持容量 (α)

カラムに適用できる最大流速は、試料中で最も分離困難な隣接ピークの相対保持容量(α)によって支配される。図1に示すように隣接した面積のほぼ等しい二つのピークを考え、その相対保持容量が α であるとき二つのピークを分離するに必要な理論段数 (N_{req}) を Purnell 氏⁽⁹⁾は次式で示した。

$$N_{req} = 16R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right) \left(\frac{k_2 + 1}{k_2} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\alpha = \frac{t_{dr2} - t_d}{t_{dr1} - t_d} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{k_2}{k_1}$$

R は次式で定義される分離度(図1参照)であり、 $R=1.5$ では 99.8% (Base-line separation) の分離性を示す。

$$R = \frac{2(t_{dr2} - t_{dr1})}{W_{b1} + W_{b2}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

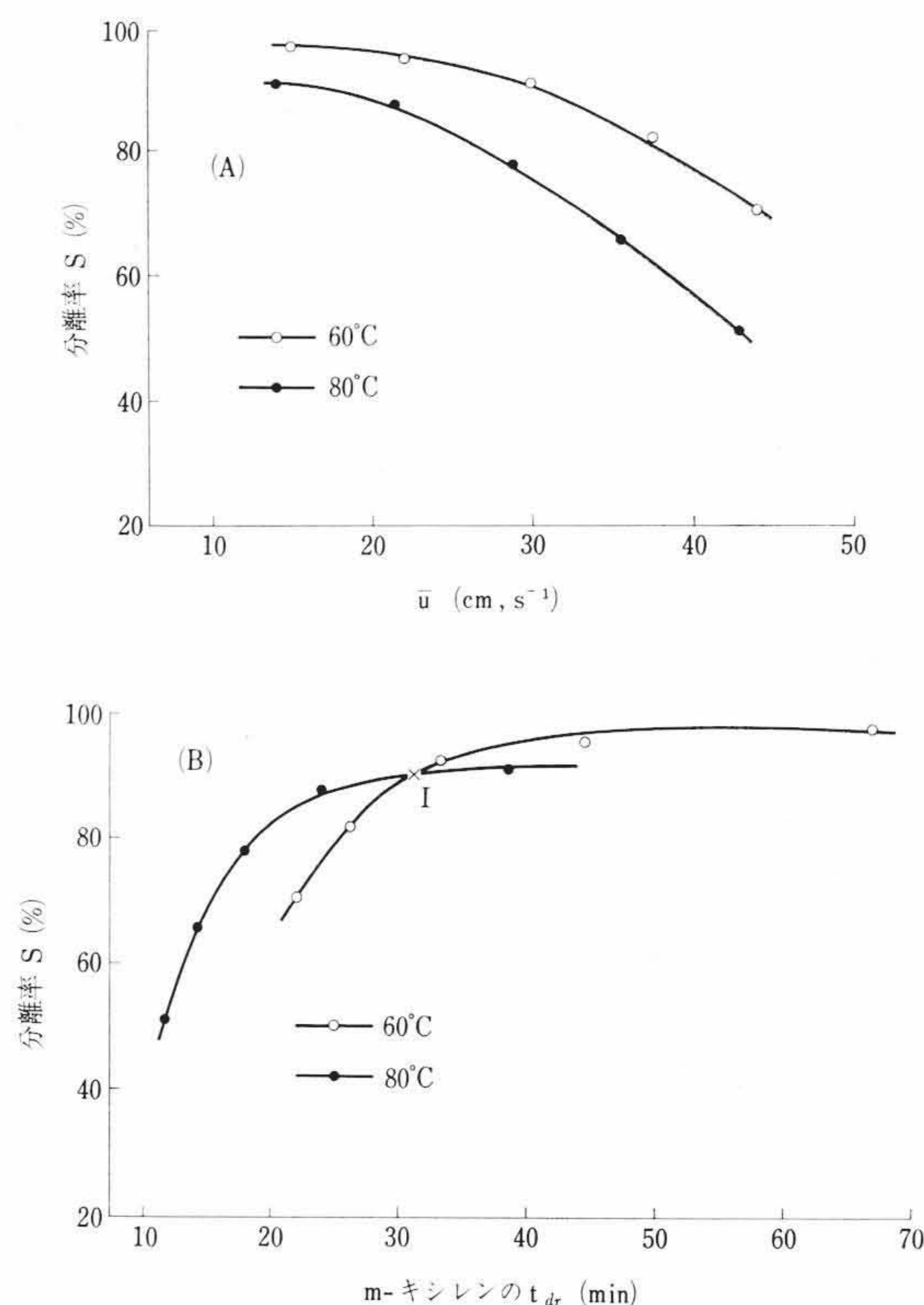


図3 流速、カラム温度および分析時間の関係

α が1に近い成分ほど、ピークの分離に要する N_{req} は大となりキャリア・ガスは $\bar{u}_{opt}$ 付近の流速を用いる必要がある。特に $HEPT \sim \bar{u}$ 曲線がフラットでないカラムはこの条件が重要である。これに対して α が1より大きいほど N_{req} は小となり、大流速を用いて分析を迅速化することが可能である。複雑な組成の試料では α が最も1に近い隣接ピークが溶出するまで $\bar{u}_{opt}$ 付近の流速で操作し、その後昇圧して流速を増加し高沸点成分の溶出を速くすれば全成分の分離性を低下させずに分析を迅速化することができる。

2.3 カラム温度

カラム温度は(5)式における α, k を変化すれば N_{req} に影響を与える。低温ほど k は大となり N_{req} は小となる。またカラム温度 ($T_c, ^\circ K$) との関係は次式で示され、 $a \geq 0$ で一般に温度が低くなると α は大となり N_{req} は減少する。

$$\log \alpha = a \cdot \frac{1}{T_c} + b \quad \dots\dots\dots (7)$$

a, b : 液相と成分による定数

しかし、低カラム温度では分析時間が大となり、また低温では $(C_G + C_L)$ 項が大となりカラム効率が低下する。このようにカラム温度の選択は複雑で分析時間と N_{req} および利用できるカラム効率の間には妥協が必要である。

カラム温度を低くした場合の流速増大の効果を毛細管カラムを用いて検討した例が図3である。図3(A)はスクアランカラム (0.25φ×90m) において p-および m-キシレンを試料として用い、60℃ および 80℃ における分離率 S と流速 $\bar{u}$ との関係を求めた結果である。同じ流速では低温の場合が分離率のよいことを示している。図3(B)は分析時間に対してプロットしたもので、I 点は両カラム温度で分離率と分析時間が等しいときであり、この場合の流速は 80℃ では 1.1 ml/min, 60℃ では 2.8 ml/min である。効率の高いカラムにおいては高流速を用いれば分析時間を増加させることなく低カラム温度で分離できることを示すものであり、熱安定性の低い試料の分析あるいは液相寿命の改善に有効である。

表1 各種カラムの比透過率

カラム	担体	粒径 (メッシュ)	カラム径 I D, mm	比透過率 $\times 10^{-7}$, cm ²
充てん形	ChromosorbR	250~177(60/80)	—	3.45*
		420~350(40/50)	—	9.54
毛細管	—	—	0.25	195
			0.50	781

*: 7

またカラム温度による固定液相の蒸気圧は指数関数的に増加するため昇温ガスクロマト法では基線のドリフトが大きい。したがってドリフト補償用の並列カラムを必要とするが、フロー・プログラミング法においてはドリフトは後述するように著しく小さい。

2.4 圧力降下

カラム入力圧を広い範囲で変化させてキャリア・ガス流速をプログラミングする本法では、分離カラムにおける圧力降下は装置の耐圧性とも関連し重要である。

カラム内における圧力降下 (Δp) と流速 $\bar{u}$ との関係は次式⁽⁶⁾⁽⁷⁾で与えられる。

$$\Delta p = \frac{\eta}{B_o} L \bar{u} \quad (8)$$

η : キャリア・ガス粘度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) Δp : $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$

B_o は比透過率 (Specific Permeability, cm²) で、充てんカラムについては次の Kozeny-Carman の式で示される。

$$B_o = \left(\frac{d_p^2}{180} \right) \left(\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \right) = 2 \eta \varepsilon L \frac{p_o}{p_i^2 - p_o^2} \cdot u_o \quad (9)$$

d_p : 担体の有効径 (cm), ε : 空けき率,

p_o, p_i : カラム入口, 出口圧 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$),

u_o : 出口流速 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

Bohemen 氏⁽¹⁰⁾ らによれば充てんカラムについて ε はほぼ一定で $\varepsilon \approx 0.4$ であるとしている。この値を用いると比透過率は近似的に

$$B_o \approx \frac{d_p^2}{1012} \quad (10)$$

毛細管カラムにおいては、カラム出口流速 u_o について次の Hagen-Poiseuille の式が成立する。

$$u_o = \frac{d^2}{64 \eta L} \cdot \frac{p_i^2 - p_o^2}{p_o} \quad (11)$$

d : カラム内径

毛細管カラムでは $\varepsilon=1$ であるから、(9), (11)式より

$$B_o = \frac{d^2}{32} \quad (12)$$

B_o は (12) 式で内径より簡単に計算できる。通常用いられる充てんおよび毛細管カラムにおける B_o の値を示したのが表1である。毛細管カラムの B_o は充てん式カラムに比較して約 100 倍大きく、したがって同じ長さでは (8) 式より圧力降下が 1/100 で著しく小さいことになる。

次に両カラムにおける圧力降下の比 ($R_{\Delta p}$) を考えてみる。通常の条件下では両カラムの $\bar{u}$ をほぼ等しいと考えれば、(8)式より $R_{\Delta p}$ は次式のようにになる。

$$R_{\Delta p} = \frac{\Delta p_P}{\Delta p_T} = \frac{B_{oT}}{B_{oP}} \cdot \frac{L_P}{L_T} \quad (13)$$

P : 充てんカラム, T : 毛細管カラム

表1に例示した充てんカラム (80~100 mesh) 3 m と毛細管カラム (0.25φ) 50 m の場合について求めると $R_{\Delta p} \approx 3.4$ である。したがって 50 m の毛細管カラムで 6 kg/cm^2 まで昇圧してフロー・プログラミングする場合、3 m の充てんカラムでは同じ線速度を得るのに約 20 kg/cm^2 の高圧を要することになる。特殊なガスクロマト装置

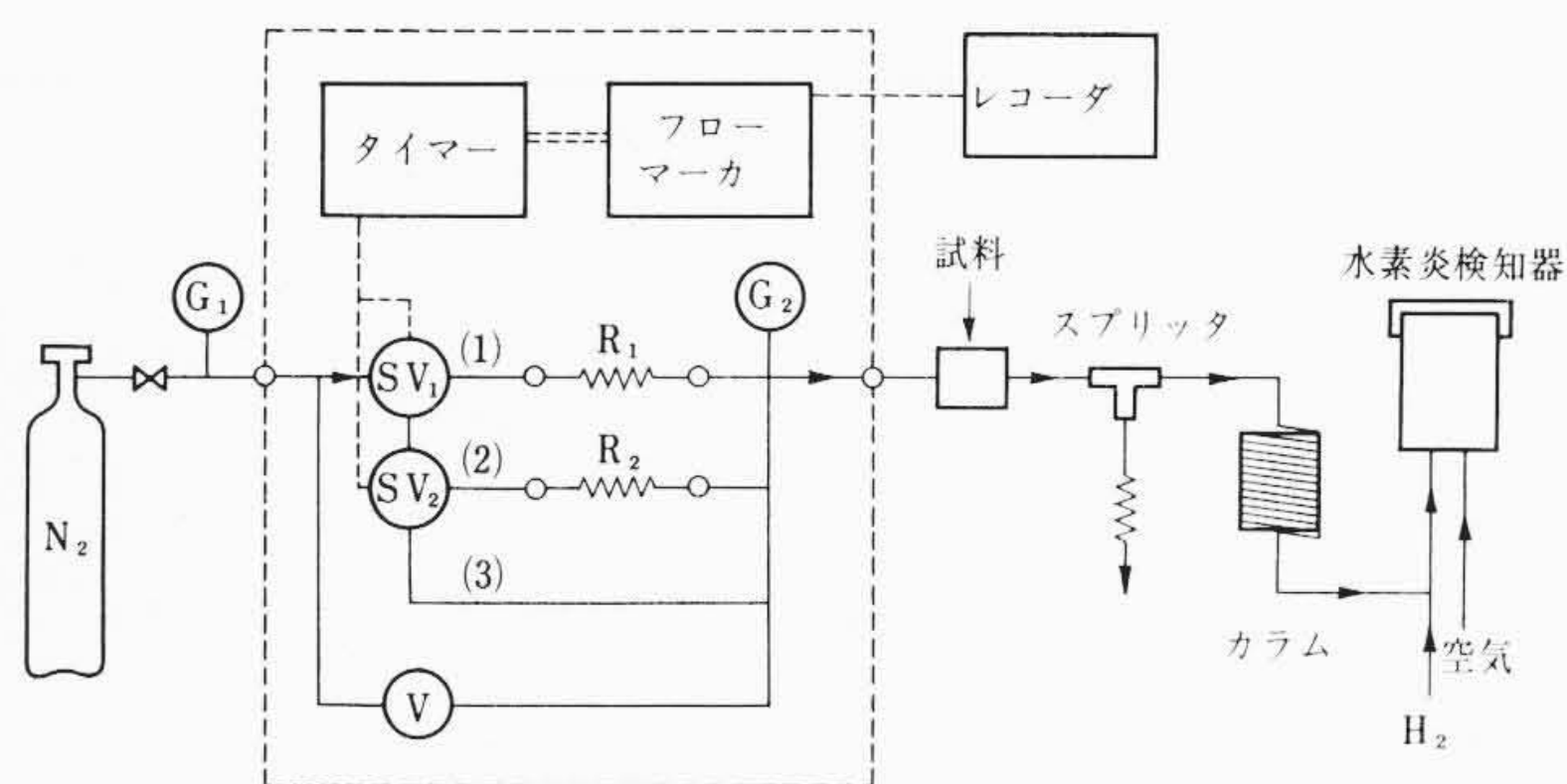


図4 昇圧装置の流路系統図

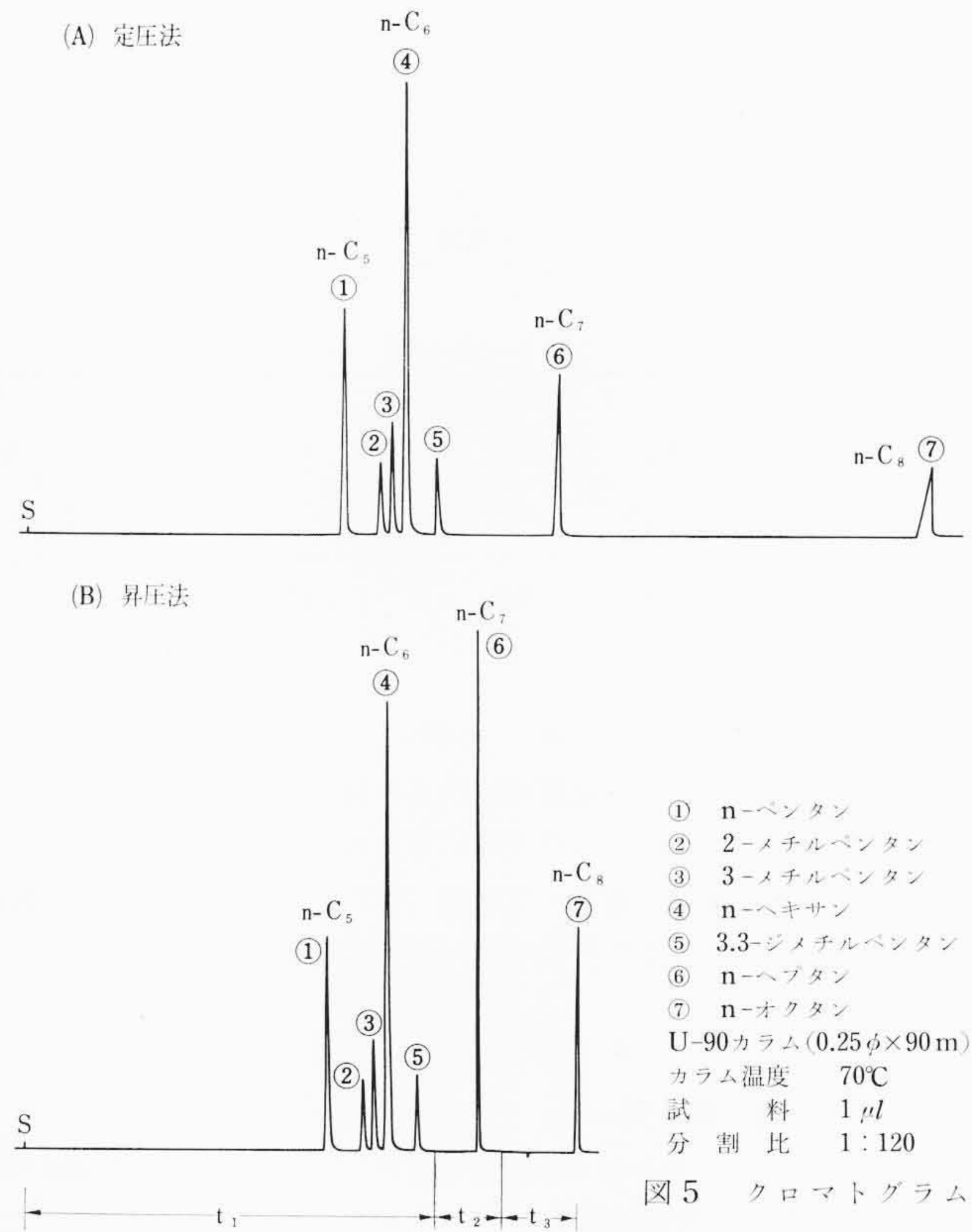


図5 クロマトグラム

以外ではこのような高い耐圧性はない。圧力降下が小さいためカラムを長くすることができ、その結果高い理論段数が得られることは毛細管カラムの実用的に重要な特性である。このように比透過率の大きいカラムはフロー・プログラミングに最も適当である。

3. フロー・プログラマ

カラム入口圧制御による流速のプログラミング法には種々の方式が考えられる。たとえば連続法とステップワイズ法などである。装置が簡単で得られた結果の解析が容易であるステップワイズ法によるプログラマについて検討した。

図4は3段階に昇圧できるフロー・プログラミング装置の流路系統図である。装置はキャリア・ガスボンベと試料導入装置の間に接続される。キャリア・ガスはソレノイドバルブ SV_1 および SV_2 によって流路①, ②および③に切換えられる。流路①および②にはキャリア・ガスに対する適当な抵抗 R_1 および R_2 が接続されており、流路の切換えによってカラム入力圧が変化することになる。抵抗体としてはニードル・バルブあるいは適当な粒度の担体を充てんしたカラムを用いた。二つのソレノイド・バルブの切換時間の設定にはデュアル・タイマーを用いたが各段の最大設定時間は60分である。最大設定圧は 6 kg/cm^2 であり、カラム入力圧の変化は圧力計 G_3 で

表 2 保 持 時 間 の 再 現 性

No.	t d r (mm 単位)			
	n-C ₅	n-C ₆	n-C ₇	n-C ₈
1	60.0	71.5	91.5	110.5
2	60.0	71.5	91.5	110.5
3	60.5	72.0	91.0	110.5
4	59.5	71.5	92.0	115.5
5	60.0	72.0	91.5	115.5
平均	60.0	71.7	91.5	110.9

表 3 昇圧法におけるピーク高さ

プログラミング法	ピーク高さ比 (n-C ₆ =1.00)	
	n-C ₇	n-C ₈
3 段 昇 圧	1.21	0.54
	1.21	0.53
	1.22	0.55
	1.22	0.54
	平均 1.22	0.54
等 圧	0.38	0.16

表 4 有 効 保 持 容 量

プログラム	入力圧 (P : mm Hg), 流量 (F : ml/min)						V _N (ml)			
	P ₁	F ₁	P ₂	F ₂	P ₃	F ₃	n-C ₅	n-C ₆	n-C ₇	n-C ₈
等 圧	1,300	1.17	—	—	—	—	0.72	1.74	4.35	10.70
3 段 昇 圧	646	0.45	1,239	1.07	1,877	2.00	0.70	1.79	4.72	10.02

指示される。切換時間は切換えと同時にフロー・マーカによってチャート上に記録される（記録例は後述の図 5 (B) に示される）が、流速切換時間がこれによって正確に求めることができる。

V はガスクロ装置を通常の等圧法で操作するさいプログラム装置流路系をバイパスするための切換バルブである。

4. 測 定 結 果

4.1 保 持 時 間

分離カラムとしては U-90 毛細管カラム（スクアラン，0.25φ×90 m）を検知器としては水素炎イオン化を用いて，n-ペンタン，2-メチルペンタン，3-メチルペンタン，n-ヘキサン，3,3-ジメチルペンタンおよび n-オクタン混合試料に 3 段昇圧法を適用し保持時間の再現性を検討した。

図 5 (A) はカラム温度 70℃ で等圧法により分析した例である。本試料のプログラミングにおいて問題となるのは 2-メチルペンタン② と 3-メチルペンタン③ の分離である。これら成分がカラムより溶出するまでは $\bar{u}_{opt}$ 付近の流速を用いる必要がある。はじめに等圧法の場合と同じ $P_1=1.3 \text{ kg/cm}^2$ ， $F_1=0.76 \text{ ml/min}$ を用い，3,3-ジメチルペンタン溶出後は $P_2=4.1 \text{ kg/cm}^2$ ， $F_2=4.80 \text{ ml/min}$ ，n-ヘプタン溶出後は $P_3=4.8 \text{ kg/cm}^2$ ， $F_3=7.15 \text{ ml/min}$ に 3 段昇圧した結果が図 5 (B) である。分離を低下させることなく分析時間を 1/2 以下にすることは容易である。n-ヘプタンは 2 段階昇圧，n-オクタンは 3 段階昇圧を受けることになるが，このようなフロー・プログラミング条件下における各成分ピークの保持時間 (mm 単位) の再現性を求めた結果が表 2 である。十分な再現性をもっていることがわかる。

4.2 ピーク高さ

図 5 (B) における測定結果よりプログラミングを受けない n-ヘキサンピークを標準としてピーク高さ比を求め等圧法の場合と比較した結果が表 3 である。上述した昇圧条件において n-ヘプタンは約 3 倍，n-オクタンは 3.5 倍ピーク高さ感度が増加した。これは

マス・レスポンス形の検知器と昇圧法とを併用する場合の特色である。通常の等温，等圧法では保持時間の異なる成分ほどピークが幅広く高さ感度は低い。したがって昇圧法は後溶出成分の微量分析に有効な方法であることがわかる。また (A)，(B) 両クロマトグラムの比較より明らかなように，昇圧によって後溶出成分のピークは非常に対称性のよいものとなる。これは Scatt 氏らの指摘した結果と一致し，非対称性の改善はまた高さ感度の増加に寄与し，さらに定量精度を向上する。

4.3 有効保持容量

連続的に昇圧して流速を変化させる方法では，ピークが溶出するまでの保持容量 (V) は保持時間を t_{dr} とすれば

$$V = \int_0^{t_{dr}} F(t) \cdot dt \dots\dots\dots (14)$$

$F(t)$ は時間による流速変化を示しプログラミング法によるが，連続変化法では計算は簡単ではない。これに対してステップ・ワイズ昇圧法では圧平衡が瞬間的に行なわれるとすれば次式で求められる。

$$V = t_1 F_{o1} + t_2 F_{o2} + \dots\dots\dots t_n F_{on}$$

$t_1, \dots\dots\dots t_n$ は各段階における経過時間でフロー・マーカにより正確に求めることができる。さらにガスの圧縮性に対する補正をすれば有効保持容量 V_N が求められる。

$$V_N = \sum_{i=1}^n (t_i \cdot F_{ci} \cdot j) - t_d \cdot F_{ci} \cdot j \dots\dots\dots (15)$$

F_c は補正流量 (Corrected Flow rate)⁽⁷⁾ でカラム出口流量 $F_o(T_a^\circ\text{K})$ より次式で計算される。

$$F_c = F_o \cdot \frac{T}{T_a} \left(1 - \left(\frac{P_o}{P_w} \right) \right) \dots\dots\dots (16)$$

T : 273°K, P_o : 大気圧, P_w : $T_a^\circ\text{K}$ における水蒸気圧
j は次式の James, Martine factor である。

$$j = \frac{3[(P_i/P_o)^2 + (P_i/P_o) + 1]}{2[(P_i/P_o)^3 + (P_i/P_o)^2 + (P_i/P_o) + 1]} \dots\dots\dots (17)$$

等圧と 3 段昇圧時における V_N を比較した結果を表 4 に示した。フロー・プログラミングをうける n-ヘプタン，n-オクタンにおいてやや差が認められた。これは $4p$ が大きくなるときの James Martine factor 適用の妥当性，圧平衡は昇温法における熱平衡に比較して迅速ではあるが流路容積と抵抗にもとづく時定数によって若干のおくれがある。さらに後溶出成分では前述のように昇圧によるピーク対称性の改善によって保持時間に変化があることなどが原因と考えられる。今後装置の改良などの検討を必要とするが，ステップ・ワイズ昇圧法ではかなり正確に V_N を求めることが可能である。

4.4 市販ガソリンの分析例

前述した毛細管カラムを用い市販ガソリンを分析した結果は図 6 に示すとおりである。(B) は等圧法での測定結果で 120 分までのクロマトグラムである。(A) は同じ試料をフロー・マーカで示したように n-ヘプタンおよび p-キシレン溶出後に昇圧した 3 段昇圧法による結果であり o-キシレンまでの分析時間は約 60 分に短縮されている。等圧法と同じ 120 分までの記録では (B) に比較して o-キシレン以後約 15 成分をピーク高さ感度の改善によってさらに確認定量することが可能となる。

5. 結 言

以上の結果よりフロー・プログラミング法の特色を要約すると次のとおりである。

(1) フロー・プログラミング法には HETP- $\bar{u}$ 曲線の特徴が

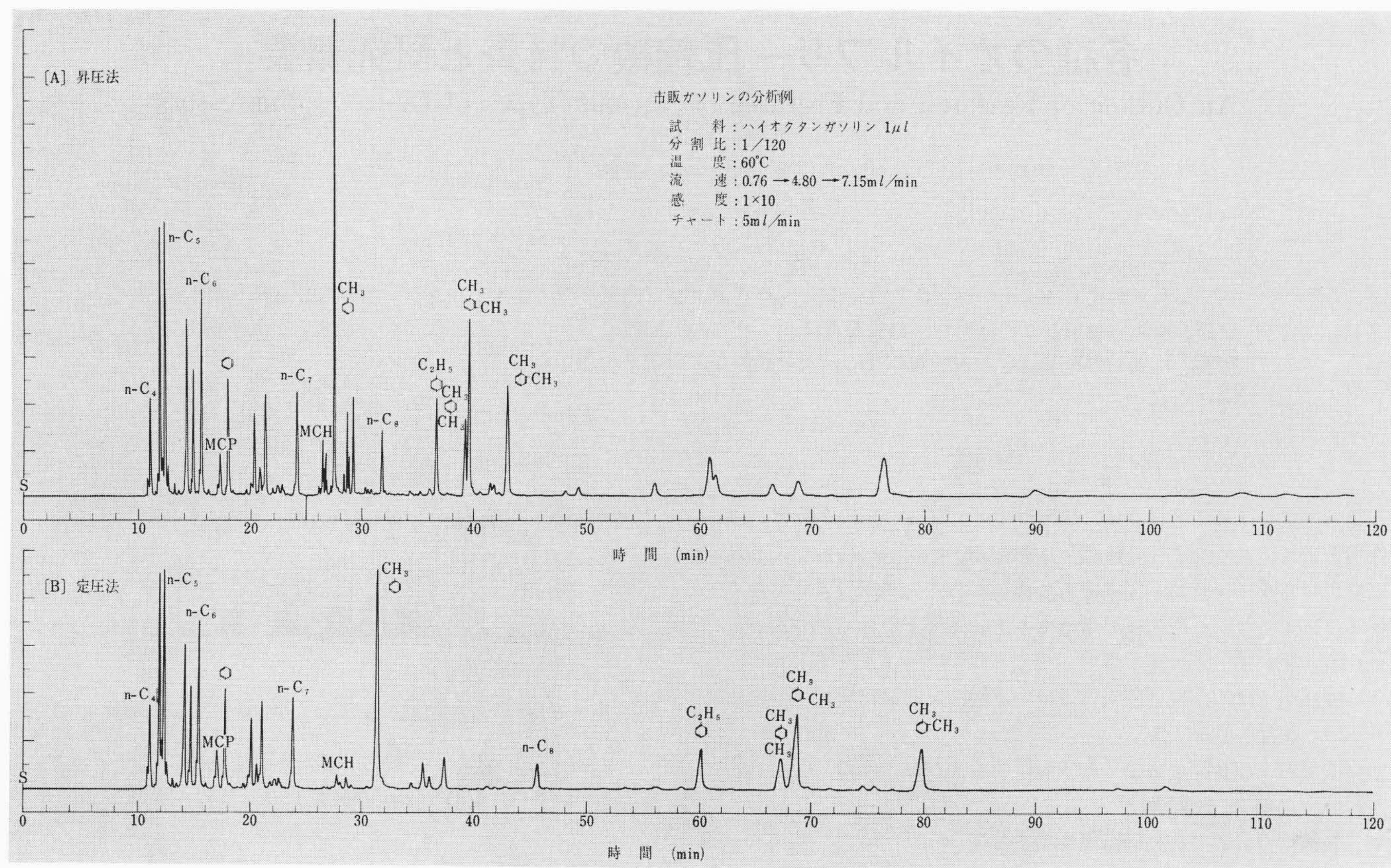


図6 市 販 ガ ソ リ ン 分 析

フラットで比透過率の大きいカラムが適している。この条件を最もよく満足するものは毛細管カラムである。

(2) 昇圧法では後溶出成分ピークの非対称性が改善され、またマス・レスポンス形の検知器ではピーク高さ感度が増し微量成分の分析を可能とする。

(3) 分析時間を一定とした場合、等圧法に比較して分離性を低下させずに低カラム温度での測定ができる。

(4) 昇温法に比較してベース・ラインドリフトが小さく、また冷却時間は不要であり、すぐ再測定が可能である。

適用範囲は昇温法ほど広くないと考えられるが、装置が簡易であるにもかかわらず得られる効果は大きい。これまで研究例が少なく濃度レスポンス形検知器への適用あるいは昇温法との併用など今後検討すべき点が多いが、ガスクロ分析の迅速化法としてプロセス用のガスクロマト分析などに広く応用されるであらう。

本研究にあたり終始ご助言をいただいた日立製作所那珂工場牧野工場長、麓部長、福田十三雄氏ならびに日立製作所日立研究所中戸川部長に謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) Purnell, H.: "Gas Chromatography", 1962, p. 138
- (2) Scott, R. P. W.: Nature 198, 782 (1963)
- (3) Costa Neto, C., J. T. Köeffer and J. W. De Alencar: J. Chromatog. 15, 301 (1964)
- (4) Zlatkis A., D. C. Fenimore and L. S. Ettre: J. Gas Chromatog., (1965) 65.
- (5) Golay, M. J. E.: V. G. Coates "Gas Chromatography" (1958), p. 1; D. H. Desty "Gas Chromatography" (1958) p. 36
- (6) Ettre, L. S.: "Open Tubular Column in Gas Chromatography" (1965)
- (7) Nogare, S. D., Juvet, R. S.: "Gas-Liquid Chromatography" (1962)
- (8) Frederick, D. H., B. T. Miranda, and W. D. Cooke: Anal. Chem., 34, (1962)
- (9) Purnell, J. H.: Nature, 184, 2009 (1959); J. Chem. Soc., (1960) 1268
- (10) Bohemen J. and J. H. Purnell: J. Chem. Soc., (1961) 360