

# РАЗВИТИЕ ХРОМАТОГРАФИИ В НИЖНЕМ НОВГОРОДЕ

УДК 543.544  
БАК 02.00.02

**Крылов В.А.**, д.х.н., ННГУ, k658995@mail.ru

Непродолжительное пребывание М.С.Цвета в Нижнем Новгороде в 1916–1917 годах обозначило точку отсчета для истории хроматографии в регионе. Развитие этого метода в Нижнем Новгороде связано как с важными теоретическими разработками, так и со значительными практическими достижениями. Несколько независимых школ внесли свой вклад в разные области аналитической химии. Исследования в сферах капиллярной хроматографии, анализа нефтепродуктов, высокочистых веществ, металлоорганических соединений получили мировую известность.

В истории науки много случаев, когда открытия опережали свое время. Они были почти неизвестны современникам, их не понимали и не могли оценить. И только через многие годы эти открытия становились известными и находили применение. Такова была судьба хроматографии, предложенной в начале XX века русским ученым Михаилом Семеновичем Цветом (1872–1919) – известным ботаником, физиологом и биохимиком растений.

М.С.Цвет работал в Нижнем Новгороде в 1916–1917 годах, во время Первой мировой войны, когда Варшавский политехнический институт был эвакуирован и включен в состав нижегородского Народного университета. Не ограничиваясь педагогической работой, М.С.Цвет вместе с будущим ректором университета – преподавателем зоологии Д.Ф.Синициным участвовал в обсуждении создания "Общества естествоиспытателей". Ими была предложена программа развития науки в Нижнем Новгороде, в которой основное внимание уделялось связи фундаментальных исследований с практическими задачами. На первом этапе предусматривалось проведение мероприятий, направленных на распространение научных знаний среди широких слоев местного населения. В своей статье "К вопросу об учреждении Нижегородского общества естествоиспытателей" в газете "Нижегородский листок" М.С.Цвет подчеркивал, что новое общество может стать связующим звеном между научными организациями и тем самым сплотит все научные силы края [1].

Располагая опытом преподавания курса сельского хозяйства в Варшавском ветеринарном институте, М.С.Цвет видел перспективу организации подобных курсов и в Нижнем Новгороде. Он составил учебный план, рассчитанный на четырехгодичное обучение,

список преподавательского состава, предварительную смету и принял участие в составлении проекта устава курсов. Таким образом, М.С.Цвет фактически явился одним из основателей Нижегородского сельскохозяйственного института, который был открыт в 1930 году на базе агрономического факультета университета.

М.С.Цвет пытался создавать базу и для экспериментальных исследовательских работ. Так, профессор университета С.А.Карпов рассказывал Д.А.Вяхиреву, что видел в ботаническом кабинете оборудование для опытов по хроматографии [2].

Именно в период работы в Нижнем Новгороде М.С.Цвет рассматривался в числе возможных кандидатов на Нобелевскую премию. Так, эксперт ван Висселинг писал в Стокгольм: "В ответ на Ваше письмо имею честь поставить Вас в известность, что из исследований по фитохимии, я отдаю предпочтение профессору Михаилу Цвету из Нижнего Новгорода, ранее из Варшавы, как достойному кандидату на присуждение Нобелевской премии по химии за его исследования по хлорофиллу и другим пигментам" [3].

К сожалению, возможности для научных исследований М.С.Цвета в Нижнем Новгороде все-таки были весьма ограничены, поэтому в 1917 году он переехал в Юрьев.

Нижегородцы чтят память М.С.Цвета. По предложению и при активной помощи К.И.Сакодынского 1 июня 1994 года на здании Нижегородского университета на ул. Б. Покровской была установлена мемориальная плита (рис.1).

## ЛАБОРАТОРИЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ УНИВЕРСИТЕТЕ

Начало современного этапа развития хроматографии в Нижнем Новгороде (тогда – Горьком) относится к 1950 году, когда по инициативе директора



Рис.1. М.С.Цвет (1872–1919). Справа – здание Нижегородского университета, где он работал, и мемориальная доска

НИИ химии И.А.Коршунова при Горьковском государственном университете была организована одна из первых в стране лабораторий газовой хроматографии (ГХ). Ее заведующим назначили Д.А.Вяхирева (рис.2). В качестве научного консультанта был привлечен известный ученый в области адсорбции, профессор А.А.Жуховицкий, который читал лекции и проводил семинары, посвященные актуальным достижениям в хроматографии. Первыми его слушателями были сотрудники лаборатории Д.А.Вяхирев, А.И.Брук, С.А.Гуглина, А.Ф.Шушунова.

Начальный период работы лаборатории был связан с изучением теоретических основ хроматографического разделения и исследованиями в области аналитического контроля пиролиза и крекинга нефтепродуктов. Под руководством Д.А.Вяхирева был разработан объемно-хроматографический метод [4] и вакуумная ГХ – элюентная хроматография при пониженных давлениях [5]. Многие исследования проводились и публиковались совместно с сотрудниками химических производств Дзержинска и Кстово. Такие работы, например, были посвящены контролю производства хлорирования метана, алкилированию бензола пропиленом для получения фенола, анализу товарного хлорвинила и другим проблемам. Для их выполнения собирались самодельные установки, так как промышленное производство хроматографов было налажено только в 1960-е годы.

17 марта 1960 года лаборатория хроматографии была реорганизована в Проблемную, перед которой поставили задачи разработки и внедрения в промышленность принципов и новых методов ГХ. Штат лаборатории был увеличен до 20 человек (рис.3).

В 1960 году после успешной защиты Д.А.Вяхиревым докторской диссертации в Горьковском государственном университете была организована специализация и открыта аспирантура по ГХ. ГГУ стал одним из первых вузов в стране, готовивших специалистов по хроматографии. Начиная с 1963 года, студенты химического факультета могли пройти специализацию по хроматографии под руководством Д.А.Вяхирева и А.Ф.Шушуновой. Учебное пособие руководителей специализации переиздавалось трижды [6] и внесло существенный вклад в отечественное хроматографическое образование.

В 1960-е годы лаборатория разработала теоретические основы получения чистых органических соединений методом препаративной ГХ. В частности, были получены хроматографически чистые нормальные углеводороды  $C_1-C_4$  и изомерные углеводороды  $C_4$ . Эту работу успешно продолжил новый заведующий лабораторией Н.Т.Карабанов. Под его руководством были аттестованы методики определения примесей в углеводородах  $C_1-C_4$  и организован выпуск государственных стандартных образцов состава второго разряда и многокомпонентных газовых смесей для градуировки аналитического оборудования.

В 1970-е годы для повышения эффективности хроматографического разделения были предложены модифицированные адсорбенты, коллоидные неподвижные фазы, фазы на основе жидких кристаллов и бинарные фазы переменной емкости (БФПЕ). Исследования проводились при активном участии М.С.Вигдергауза и Я.И.Яшина [7–14].

С 1978 года лаборатория хроматографии проводила совместно с лабораторией особо чистых элементоорганических соединений (ОЧ ЭОС, руководитель Зорин А.Д.)



Рис.2. Д.А.Вяхирев (1909–1984)



Рис.3. Сотрудники Проблемной лаборатории хроматографии. Верхний ряд (слева направо): З.П.Ветрова, П.М.Кордонец, М.Я.Штаерман, Т.Н.Шувалова, В.Я.Абакумов, Т.Л.Миронова, Т.И.Иванова, Ю.И.Пирогова, Л.И.Слюсарева, С.И.Кириш, М.Б.Недошвина. Средний ряд: Л.Е.Решетникова, А.И.Брук, З.А.Дорожкина, Д.А.Вяхирев, М.В.Николаева, П.Д.Медведкова, Н.М.Олефиренко. Нижний ряд: Н.П.Мальшев, А.Л.Фельдман

теоретические и практические исследования по анализу ЭОС II–VI групп периодической системы и разработала методики эффективного концентрирования примесей [15–18].

Работа лаборатории способствовала организации в Дзержинске Опытного-конструкторского бюро автоматизации (ОКБА) по разработке и выпуску отечественных хроматографов марки "Цвет" и другой аналитической аппаратуры.

### АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ЦНИЛХИ

Хроматографические исследования в аналитической лаборатории Центрального научно-исследовательского института лесохимической промышленности (ЦНИЛХИ) были связаны с разработкой методик ГХ для контроля технологических процессов в лесохимической и целлюлозно-бумажной промышленности, оценки качества выпускаемой продукции [19] и контроля загрязнений окружающей среды. Лабораторией руководил Ю.В.Водзинский, в числе сотрудников были Л.В.Косюкова, В.С.Дунаев, А.Л.Бомштейн, Ю.В.Горшков, В.Е.Медянцев... Созданию методик предшествовало изучение состава экстрактивных веществ древесины хвойных и лиственных пород и продуктов их переработки. В лаборатории ЦНИЛХИ разработаны методики ГХ-определения жирных и смоляных кислот в природных смолах и таловых продуктах [20, 21]. В состав экстрактивных веществ также входят нейтральные соединения: углеводороды, спирты, альдегиды и сложные

эфирные. С использованием колонной жидкостной хроматографии (ЖХ) были разработаны методики выделения и группового разделения экстрактивных веществ. Это позволило получить соединения в индивидуальном состоянии и определить индексы их удерживания для неподвижных фаз различной полярности [22]. Также были разработаны методики ГХ-определения высокомолекулярных веществ – растительных стероидов и бетулина, содержащихся в продуктах переработки древесины [23].

Проведенные исследования легли в основу ГОСТа по анализу лесохимической продукции [24]. Разработанные в ЦНИЛХИ методики ГХ-контроля окружающей среды нашли широкое применение на предприятиях лесохимического производства и продолжают использоваться в настоящее время. Так, не потеряла своего значения методика высокочувствительного определения терпеновых углеводов в сточной и природной воде с концентрированием примесей в равновесной паровой фазе [25].

### ЛАБОРАТОРИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В 1963 году в Горьком было открыто первое академическое учреждение – Лаборатория стабилизации полимеров АН СССР, из которой впоследствии выросли Институт металлоорганической химии (ИМХ) им. Г.А.Разуваева РАН и Институт химии высококичистых веществ (ИХВВ) им. Г.Г.Девятовых РАН. Одной из задач лаборатории было получение металлоорганических соединений. Эффек-

тивность работы химика-синтетика напрямую зависит от степени его взаимодействия со специалистами, способными установить индивидуальность полученного соединения, природу примесей в нем, тип функциональных групп, а также сделать аргументированное заключение о его строении. Для решения указанных задач в Лаборатории стабилизации полимеров АН СССР была создана специальная группа, а в ИМХ РАН – лаборатория физико-химических методов исследования (ФХМИ) под руководством А.Н.Егорочкина. Одним из методов исследования была хроматография.

В 1966–1967 годах после бесплодных попыток освоить хроматографию "в лоб" были начаты планомерные исследования. Дело осложнялось тем, что в лаборатории не было сотрудников, имеющих профессиональную подготовку по хроматографии и способных работать с термически неустойчивыми и легко окисляющимися соединениями [26]. Положение улучшилось после прихода в лабораторию Г.Н.Бортникова, который решил проблему недостатка аппаратуры, наладив взаимодействие с Дзержинским филиалом ОКБА, выпускавшим хроматографы серии "Цвет". Вместе с Г.Н.Бортниковым к работе приступили Н.П.Макаренко и С.Х.Ратушная, а чуть позже к ним присоединились А.Е.Ермошкин и Н.Е.Тюлина (рис.4). Большое число работ было выполнено совместно с известными учеными в области хроматографии Я.И.Яшиным и К.И.Сакодынским [26–28]. В результате такого содружества к 1970-м годам хроматографическая группа приобрела хорошую научную репутацию. В частности, к ее работам проявил интерес видный ученый в области хроматографии и адсорбции А.В.Киселев из МГУ [29, 30].

В результате проведенных исследований были установлены особенности межмолекулярных взаимодействий ЭОС, выявлено влияние природы, числа и положения заместителей в молекуле на удерживание соединений, предложены корреляционные уравнения для описания удерживания ЭОС и ряда полифункциональных органических соединений, рассчитаны величины разности дифференциальных мольных энергий Гиббса сорбции для различных функциональных групп.

В настоящее время лаборатория пополнилась молодыми сотрудницами Т.И.Куликовой и Т.А.Ковылиной (Глуховой). Методами исследования ЭОС стали не только ГХ и ВЭЖХ, но и более информативная хромато-масс-спектрометрия [31–33]. Сочетание методов позволило установить физико-химические закономерности сорбции ЭОС, выяснить влияние молекулярной структуры веществ на параметры хроматографического удерживания органических и элементоорганических соединений [34–36], а также исследовать химию поверхности пористых поли-

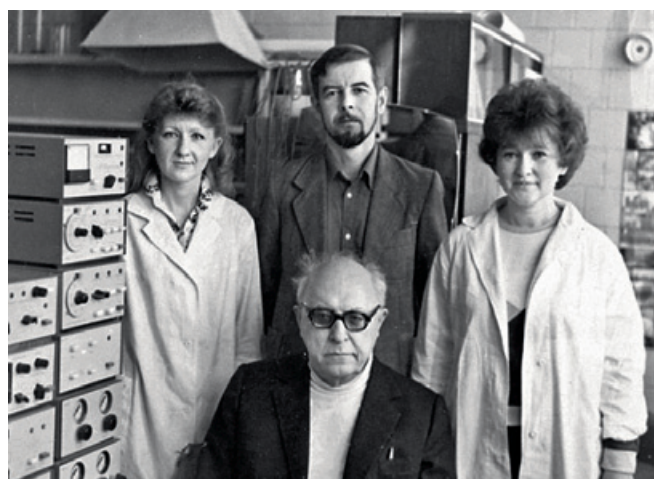


Рис.4. Академик Г.А.Разуваев с сотрудниками лаборатории Н.Е.Тюлиной, А.Е.Ермошкиным и Н.П.Макаренко

мерных образцов [37–40]. Методом гель-проникающей хроматографии определяется молекулярно-массовое распределение полимеров [41].

#### ИССЛЕДОВАНИЯ В ИХВВ РАН И ННГУ

Хроматография – важный метод анализа высокочистых летучих веществ. Широкое применение в микроэлектронике и волоконной оптике нашли летучие неорганические гидриды, хлориды, фториды и металлоорганические соединения. Допустимое содержание многих примесей в этих веществах лежит в пределах  $10^{-6}$ – $10^{-10}$ % и определяется требованиями к чистоте получаемых из них важнейших твердотельных материалов [42].

Инициатором применения ГХ для анализа высокочистых летучих веществ был академик Г.Г.Девятых [43]. Исследования развивались в Горьковском госуниверситете и в ИХВВ РАН. В коллектив исследователей вошли Н.Х.Аглиулов, А.Д.Зорин, И.А.Зеляев, А.Е.Ежелева, В.В.Лучинкин, В.А.Крылов, Л.С.Малыгина, М.Ф.Чурбанов, И.А.Фещенко и другие.

Анализ высокочистых летучих веществ – это не просто определение очень малых количеств примесей. Фактически это экстремальная задача химического анализа – достижение наименьших пределов обнаружения веществ, которые очень близки по свойствам к основному компоненту, в условиях их высокой химической активности к материалам аппаратуры и вспомогательным веществам [44, 45]. Разработанная методология ГХ-анализа высокочистых летучих химически активных веществ требовала решения следующих задач: выбора химически инертных конструкционных и вспомогательных материалов; идентификации загрязнений и установления "ложных" примесей; представительного пробоотбора; достижения

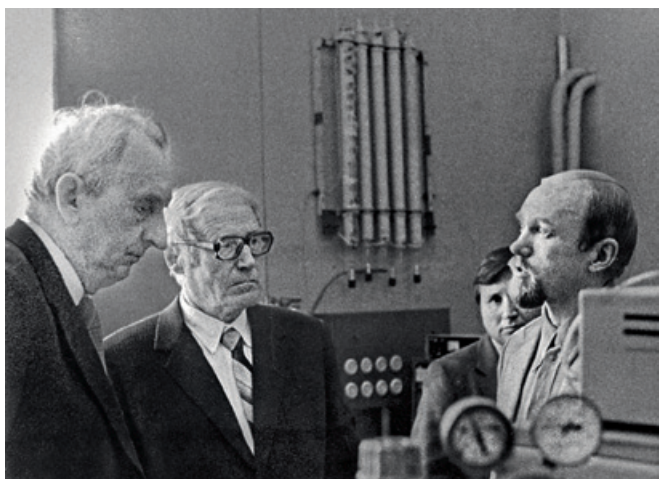


Рис.5. Академики А.М.Прохоров и Г.Г.Деярых знакомятся с возможностями ГХ-анализа хлоридов и кислорода, справа – А.Н.Гурьянов и В.А.Крылов

низких абсолютных пределов обнаружения примесей; количественного определения веществ, в том числе недоступных в индивидуальном состоянии; подтверждения надежности определения примесей. Консультативную помощь в развитии газохроматографического определения примесей оказывали В.Г.Березкин, М.С.Вигдергауз, В.И.Калмановский, К.И.Сакодынский, Я.И.Яшин [46, 47].

Важным для развития ГХ-анализа в стране явилась разработка в ИХВВ РАН первых отечественных высокоэффективных капиллярных колонок из синтетического кварцевого стекла. В дальнейшем ИХВВ РАН оказал содействие ОКБА в запуске их промышленного производства.

Значительные усилия исследователей были сосредоточены также на разработке систем дозирования агрессивных объектов в хроматографы. Было показано, что определение постоянных газов (кислорода, азота и др.) на уровне  $10^{-4}\%$  и ниже осложнено диффузией этих веществ из окружающей среды через уплотняющие материалы. Решить эту проблему позволили системы дозирования с вакуумными шлюзами. Для удаления воды и кислорода из газа-носителя (He) был разработан метод очистки испарением гелия из жидкого состояния с последующим компримированием в металлический баллон. Близкие результаты по удалению воды дала криофильтрация газа через ткань Петрянова. В результате содержание воды в газе-носителе было понижено до  $1 \cdot 10^{-5}$  мол. %, а кислорода –  $1 \cdot 10^{-6}$  мол. %.

Идентификация примесей первоначально проводилась чисто хроматографическим методом по временам удерживания веществ на неподвижной жидкой фазе различной полярности [48–54]. Для сужения круга подозреваемых веществ использовались селективные детекторы

и проводились избирательные химические реакции до или во время анализа. С конца 1980-х годов идентификацию примесей выполняли методом хромато-масс-спектрометрии. Определение соединений, масс-спектры которых отсутствовали в базах данных, осуществляли по осколочным ионам и квазимолекулярным ионам, образующимся при положительной химической ионизации. Для установления "ложных" примесей разработан оригинальный метод, основанный на использовании данных по равновесию жидкость–пар для вещества основы. Число примесей, обнаруженных в различных летучих веществах, достигло почти шести десятков [55, 56].

Новой областью применения хроматографического метода стал анализ изотопно-обогащенных гидридов ( $^{28}\text{SiH}_4$ ,  $^{29}\text{SiH}_4$ ,  $^{30}\text{SiH}_4$ ,  $^{72}\text{GeH}_4$ ,  $^{74}\text{GeH}_4$ ,  $^{76}\text{GeH}_4$ ), необходимых для получения моноизотопного кремния и германия и разработки на их основе квантового компьютера, счетчика нейтрино и эталона массы. Хромато-масс-спектрометрический анализ позволил впервые установить более двадцати примесей, в том числе изобарных по отношению к основе веществ со смещенным изотопным составом [57–59].

Для определения примесей, недоступных в индивидуальном состоянии, использовали связь чувствительности детектирования с величиной полного сечения их ионизации, взятого из литературных источников или рассчитанного суммированием сечений ионизации атомов, входящих в состав молекул. Обоснованность такого расчета подтверждена корреляционной зависимостью. Погрешность определения коэффициентов чувствительности примесей с использованием полученных корреляционных зависимостей составила 25–35% [59].

Предельные возможности определения примесей в высокочистых летучих веществах всегда интересовали представителей электронной промышленности и волоконной оптики. Поэтому основоположник волоконно-оптических линий связи академик А.М.Прохоров часто посещал аналитическую лабораторию ИХВВ РАН (рис.5). Достигнутые пределы газохроматографического и хромато-масс-спектрометрического обнаружения примесей органического и неорганического характера в высокочистых летучих гидридах, хлоридах и фторидах составили  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  мол. %, что не уступает результатам, полученным за рубежом [55].

Продолжением работ Н.Т.Карабанова и М.С.Вигдергауза [60] явились исследования кафедры аналитической химии ННГУ (зав. кафедрой В.А.Крылов) по использованию БФПЕ в варианте капиллярной хроматографии [61]. В методе БФПЕ основной компонент играет роль дополнительной неподвижной фазы, что заметно увеличивает емкость колонки, позволяет вводить большую пробу и резко сужает хроматографические пики



Рис.6. Профессор И.Матсушита читает лекцию о жизни и творчестве М.С.Цвета

веществ, элюирующихся после основного компонента. Метод позволил достигнуть эффективности хроматографической колонки 200 тыс. ТТ/м. Пределы прямого обнаружения примесей были понижены до  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  %.

На кафедре аналитической химии разработано также оригинальное сочетание пробоотбора, концентрирования и хромато-масс-спектрометрического определения [62–64]. Применение капельного микроэкстракционного концентрирования при объеме экстрагента 1 мкл позволило объединить эти стадии, ускорить проведение анализа и понизить пределы обнаружения алкил-о-фталатов, ароматических и хлорорганических веществ до  $1 \cdot 10^{-8}$ – $3 \cdot 10^{-10}$  %. Научный совет по аналитической химии РАН отметил этот результат как крупное достижение 2004 года [65].

Важное значение для развития хроматографии и изучения ее истории имел визит на кафедру профессора Итару Матсушита (рис.6) из Университета Окаямы – ведущего японского специалиста в области хроматографического анализа пищевых продуктов и автора книги о жизни М.С.Цвета. В ходе обсуждения проблем хро-



Рис.7. Академик Ю.А.Золотов вручает аспиранту А.В.Крылову диплом лауреата молодежной премии 2011 года

тографического анализа была намечена программа совместных исследований.

Кафедра аналитической химии ННГУ продолжает выпускать специалистов по хроматографии. Многие из выпускников, в том числе А.Я.Яшин, А.Ю.Созин, А.В.Митин, Е.В.Елипашева, П.В.Мосягин, Л.В.Бочкарева, В.В.Нестерова, участвовали в международных и всероссийских конференциях. Аспирант кафедры А.В.Крылов является лауреатом молодежной премии НСАХ 2011 года (рис.7).

\*\*\*

В начале 2016 года Нижегородский государственный университет отметил 100-летие своего основания. И именно 100 лет назад сотрудником университета стал М.С.Цвет. Аналитики Нижнего Новгорода гордятся тем, что Михаил Семенович жил и работал в нашем городе и успешно развивают открытый им хроматографический метод.

*Автор выражает благодарность А.В.Гущину, А.Н.Егорочкину, Л.В.Косюковой, Т.И.Куликовой, М.В.Николаевой и З.П.Ветровой за предоставленные материалы.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Гущин А.В., Емельянов Д.Н., Калинин А.И., Чернурков Н.Г.** Выдающиеся ученые-химики Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: ННГУ, 2008. 136 с.
2. **Шушунова А.Ф., Кириш С.И., Прусакова И.И.** Михаил Семенович Цвет в Нижнем Новгороде // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 10. С. 1110–1116.
3. **Сенченкова Е.М.** М. С. Цвет – создатель хроматографии. М.: Янус-К, 1997. С. 194.
4. **Вяхирев Д.А., Брук А.И., Гуглина С.А.** Объемно-хроматографический метод газового анализа // Докл. АН СССР. 1953. Т. 90. № 4. С. 577.
5. **Вяхирев Д.А., Комиссаров П.Ф.** Вакуумная газовая хроматография // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. № 1. С. 138–140.
6. **Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф.** Руководство к лабораторным работам по газовой хроматографии. Горький: Волго-Вятское книжное изд-во, 1967. 331 с.
7. **Брук А.И., Ветрова З.П., Вяхирев Д.А., Карабанов Н.Т., Яшин Я.И.** Силохромы с полимерными пленками на поверхности в газовой хроматографии // Коллоидн. журн. 1975. Т. 37. № 1. С. 118–122.
8. **Vetrova Z.P., Vyakhirev D.A., Karabanov N.T., Maidatsenko G.G., Yashin Ya.I.** Gas chromatography on mono-

- layers of Liquid crystals // *Chromatographia*. 1975. V. 6. No. 11. P. 643–644.
9. Kirsh S.I., Karabanov N.T., Vigdergauz M.S. Colloid stationary phases containing aerosil // *Chromatographia*. 1977. V. 10. No. 4. P. 188–190.
  10. Ветрова З.П., Карабанов Н.Т., Яшин Я.И. Селективные сорбенты на основе жидких кристаллов макропористых силикохромов // *ДАН СССР*. 1980. Т. 250. № 15. С. 1165–1167.
  11. Кириш С.И., Белонучкина Г.М., Карабанов Н.Т., Вигдергауз М.С. Коллоидные неподвижные фазы на основе стандартной сажи ПМ-15 // *Журн. аналит. химии*. 1978. Т. 33. № 10. С. 2005–2009.
  12. Кириш С.И., Карабанов Н.Т., Вигдергауз М.С. Изучение закономерностей хроматографического удерживания веществ коллоидными неподвижными фазами // *Заводская лаборатория*. 1978. Т. 44. № 1. С. 16–19.
  13. Кириш С.И., Мартынюк Р.Н., Карабанов Н.Т., Вигдергауз М.С. Хроматография в системе газ – коллоид // *Успехи химии*. 1983. Т. 52. № 5. С. 865–894.
  14. Vetrova Z.P., Karabanov N.T., Shuvalova T.N., Ivanova L.A., Yashin Ya.I. The use of p-n-butylloxybenzoic acid as liquid crystalline sorbent in gas chromatography // *Chromatographia*. 1985. V. 20. No. 1. P. 41–45.
  15. Карабанов Н.Т., Ветрова З.П., Иванова Л.И., Олефиренко Н.М., Девятъяров А.Ю. Количественный газохроматографический анализ примесей в диэтилсере на жидкокристаллической неподвижной фазе // *Журн. аналит. химии*. 1984. Т. 39. № 4. С. 749–751.
  16. Зорин А.Д., Карабанов Н.Т., Агафонов И.Л., Шушун Н.В., Ветрова З.П., Сидоров Ю.В., Фещенко И.А., Циновой Ю.Н. Анализ диметилртути методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии // *Журн. аналит. химии*. 1983. Т. 38. № 2. С. 293–296.
  17. Кириш С.И., Тайнов А.В., Кузмичев А.И., Шмуйлович С.М., Карабанов Н.Т. Идентификация примесей в тетраэтилсвинце сочетанием методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии // *Журн. аналит. химии*. 1981. Т. 36. № 9. С. 1855–1857.
  18. Тайнов А.В., Кириш С.И., Фещенко И.А., Карабанов Н.Т., Циновой Ю.Н. Количественный газохроматографический анализ летучих примесей в тетраэтилсвинце // *Журн. аналит. химии*. 1982. Т. 37. № 11. С. 2039–2042.
  19. Авт. свид. СССР № 679723 / 30.07.79. Бюл. № 28. Косюкова Л.В. Способ раздельного определения жирных и смоляных кислот в природных смолах, таловом масле и продуктах их переработки.
  20. Косюкова Л.В., Дунаев В.С. Методика определения жирных и смоляных кислот в природных смолах и таловых продуктах // *Химия древесины*. 1983. № 3. С. 56.
  21. Авт. свид. СССР № 1359737 / 15.12.87. Бюл. № 46. Косюкова Л.В., Резанова Н.Д., Хоргуани Т.В. Способ группового анализа нейтральных терпеноидов.
  22. Косюкова Л.В., Хоргуани Т.В. Индексы удерживания дитерпеновых соединений, выделенных из живиц хвойных пород древесины // *Журн. аналит. химии*. 1989. № 9. С. 81.
  23. Бомштейн А.Л., Горшков Ю.В. Сравнительная оценка стеринов, полученных из сульфатного мыла производства целлюлозно-бумажных предприятий // *Гидролизная и лесохимическая пром.* 1993. № 3. С. 11–14.
  24. ГОСТ 21533-76. Продукты лесохимические. Газохроматографический метод анализа. М.: Госстандарт СССР, 1976. 27 с.
  25. Косюкова Л.В., Беляева Ю.Л. Газохроматографическое определение сложных эфиров и терпеновых углеводородов в сточных водах и природных водоемах анализом равновесной паровой фазы // *Журн. аналит. химии*. 1978. № 4. С. 794–797.
  26. Бортников Г.Н., Вязанкин Н.С., Никулина Н.П., Яшин Я.И. Газовая хроматография этильных производных кремния, германия и олова // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1973. № 1. С. 21–24.
  27. Makarenko N.P., Yashin Ya.I. Analysis of organometallic compounds by liquid chromatography // *J. Chromatogr.* 1983. V. 257. P. 59.
  28. Ermoshkin A.E., Makarenko N.P., Sakodynskii K.I. High-performance liquid chromatography of organometallic compounds // *J. Chromatogr.* 1984. V. 290. P. 377.
  29. Bortnikov G.N., Gorbunova L.V., Kiselev A.V., Makarenko N.P., Mamysheva O.N., Yashin Ya.I. Study of the oxidation products of phenolsilicon compounds by the molecular liquid chromatography // *J. Chromatogr.* 1976. V. 116. P. 169–172.
  30. Bortnikov G.N., Brevnova T.N., Kiselev A.V., Makarenko N.P., Tcherepennikova N.F., Yashin Ya.I. Liquid chromatography of tert-butyl per-esters of silyl-substituted carboxylic acids on modified adsorbents // *J. Chromatogr.* 1976. V. 124. P. 337–341.
  31. Глухова Т.А., Поддельский А.И., Фаерман В.И. Масс-спектрометрическое исследование о-амидофенолятных комплексов сурьмы(V) // *Масс-спектрометрия*. 2013. Т. 10. № 3. С. 199.
  32. Глухова Т.А., Поддельский А.И., Фаерман В.И. Масс-спектры электронной ионизации катехолатных комплексов сурьмы(V) // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 2. С. 329.
  33. Рожков А.В., Басова Г.В., Коршунов А.О., Бочкарев Л.Н., Глухова Т.А., Ильичев В.А. Синтез и люминесцентные свойства функционализированных полинорборненов с борсодержащими фрагментами в боковых цепях // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 8. С. 1949.
  34. Куликова Т.И., Макаренко Н.П., Дружков Н.О. Влияние структуры замещенных орто-бензохинонов на их удерживание в ВЭЖХ // *Журн. физ. химии*. 2004. Т. 78. № 7. С. 1304.
  35. Куликова Т.И., Макаренко Н.П., Яшин Я.И. Влияние структуры арильных производных элементов IV группы на их удерживание в ВЭЖХ // *Журн. физ. химии*. 2003. Т. 77. № 7. С. 1297.
  36. Глухова Т.А., Куликова Т.И., Макаренко Н.П., Федюшкин И.Л., Ланин С.Н. Влияние строения сложных эфиров на термодинамические характеристики адсорбции и хроматографическое удерживание в ВЭЖХ // *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84. № 3. С. 578.
  37. Tolpygin A.O., Glukhova T.A., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A., Aleksanyan D.V., Cui D. Bis(alkyl) rare-earth complexes supported by a new tridentate amidinate ligand with a pendant diphenylphosphine oxide group. Synthesis, structures and catalytic activity in isoprene polymerization // *Dalton Transactions: An International Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. V. 44. No. 37. P. 16465–16474.

38. **Yakovenko M.V., Udilova N.Yu., Glukhova T.A., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A.** Amido rare-earth complexes supported by an ansa bis(amidinate) ligand with a rigid 1,8-naphthalene linker: synthesis, structures and catalytic activity in rac-lactide polymerization and hydrophosphonylation of carbonyl compounds // *New Journal of Chemistry*. 2015. V. 39. No. 2. С. 1083–1093.
39. **Ладиллина Е.Ю., Любова Т.С., Кузнецова О.В., Клапшин Ю.П., Батенькин М.А., Сидоренко К.В., Глухова Т.А., Горшков О.Н.** Новый фторсодержащий алкоксисилан с разветвленным циклическим заместителем, свойства полимеров на его основе // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. Б. 2015. Т. 57. № 2. С. 159.
40. **Шушунова Н.Ю., Арсеньев М.В., Глухова Т.А., Зайцев С.Д., Чесноков С.А.** Полимеризация бутилакрилата и бутилметакрилата в присутствии о-хинонметакрилата // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. Б. 2015. Т. 57. № 3. С. 198–208.
41. **Золотарева Н.В., Семенов В.В., Мяков В.Н., Куликова Т.И.** Формирование микроканалов в термоотверждаемом силиконовом каучуке с помощью нитевидных кристаллов п-аминобензойной кислоты // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2015. № 1. С. 189.
42. **Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф.** Тенденции в создании материалов на основе высокочистых веществ // *Российский химический журнал*. 1991. № 6. С. 656.
43. **Девятых Г.Г., Зорин А.Д., Амельченко А.М.** Хроматографический анализ смесей некоторых летучих неорганических гидридов // *Докл. АН СССР*. 1964. Т. 156. № 5. С. 1105.
44. **Krylov V.A.** Problems of the analysis of volatile aggressive compounds // **Kuss H., Telgheder U.**, editors. *Modern aspects of analytical chemistry*. Aachen, Mainz, 1997. P. 255–285.
45. **Krylov V.A.** Peculiarities of analysis of high-purity volatile aggressive compounds // *GIT Labor. J.* 1998. V. 2. No. 2. P. 104–108.
46. **Крылов В.А., Сакодынский К.И.** Капиллярные колонки из кварцевого стекла для газохроматографического анализа // *Хроматография. Итоги науки и техники*. М.: ВИНТИ АН СССР, 1984. № 5. С. 67–102.
47. **Крылов В.А., Березкин В.Г., Чернова О.Ю., Салганский Ю.М., Созин А.Ю.** Применение капиллярной газовой хроматографии для анализа высокочистого силана на содержание углеводородов // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60. № 9. С. 958–962.
48. **Девятых Г.Г., Зорин А.Д.** Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 207 с.
49. **Сапрыкин Ю.А., Головкин Б.М., Паздерский Ю.А., Зорин А.Д.** Хроматографическое определение углерода в хлоридах кремния с использованием высокочастотного эмиссионного детектора // *Журн. аналит. химии*. 1986. Т. 41. № 12. С. 2210–2214.
50. **Крылов В.А., Чернова О.Ю., Салганский Ю.М.** Высококчувствительное газохроматографическое определение примесей углерод- и водородсодержащих веществ в тетрахлориде кремния // *Журн. аналит. химии*. 2001. Т. 56. № 9. С. 956–961.
51. **Аглиулов Н.Х., Фещенко И.А., Девятых Г.Г.** Хроматографический анализ четыреххлористого германия на содержание микропримесей хлорорганических веществ // *Журн. аналит. химии*. 1968. Т. 23. № 4. С. 575–577.
52. **Чурбанов М.Ф., Балабанов В.В., Зуева М.В., Малыгина Л.С., Николаев Л.И., Улеватый Б.Е.** Получение и анализ халькогеноводородов особой чистоты // *Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты*. М.: Наука, 1976. С. 78–88.
53. **Девятых Г.Г., Ежелева А.Е., Крылов В.А., Батурина Н.М., Малыгина Л.С., Лазарев В.А.** Газохроматографическое определение фосфина в высокочистом моногермане // *Журн. аналит. химии*. 1985. Т. 40. № 12. С. 2161–2164.
54. **Девятых Г.Г., Аглиулов Н.Х., Лучинкин В.В.** // *Заводская лаборатория*. 1967. Т. 33. № 7. С. 901–902.
55. **Крылов В.А.** Анализ высокочистых летучих веществ // *Журн. аналит. химии*. 2002. Т. 57. № 8. С. 790–802.
56. **Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Созин А.Ю., Губинов А.В.** Хроматомасс-спектрометрическая идентификация примесей в четыреххлористом углероде высокой чистоты // *Масс-спектрометрия*. 2009. Т. 6. № 1. С. 31–36.
57. **Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю.** Хроматомасс-спектрометрическая идентификация примесей в изотопно-обогащенном силане // *Масс-спектрометрия*. 2007. Т. 4. № 2. С. 125–130.
58. **Крылов В.А., Сенников П.Г., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Созин А.Ю., Чупров Л.А., Адамчик С.А., Котков А.П.** Молекулярный анализ изотопно-обогащенного  $^{28}\text{SiF}_4$  и получаемого из него  $^{28}\text{SiH}_4$  // *Неорганические материалы*. 2008. Т. 44. № 7. С. 871–877.
59. **Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю., Зорин В.А., Березкин В.Г.** Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты // *Масс-спектрометрия*. 2008. Т. 6. № 4. С. 281–288.
60. **Слюсарева Л.И., Карабанов Н.Т., Вигдергауз М.С.** Факторы, обуславливающие концентрирование примесей основным компонентом // *Физ. хим. методы анализа*. Горький: ГГУ, 1984. С. 44.
61. **Крылов В.А., Мосягин П.В., Крылов А.В., Созин А.Ю., Нуштаева Л.Б.** Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в четыреххлористом углероде высокой чистоты // *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 10. С. 1084–1090.
62. **Крылов В.А., Чернова О.Ю., Пылова Е.В., Созин А.Ю., Крылов А.В.** Капельное экстракционное концентрирование примесей галогенорганических и ароматических веществ четыреххлористым углеродом // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62. , № 11. С. 1132–1136.
63. **Крылов В.А., Нестерова В.В.** Определение эфиров о-фталевой кислоты в воде методом хромато-масс-спектрометрии с эмульсионным микроэкстракционным концентрированием // *Журн. аналит. химии*. 2016. Т. 71. № 8. С. 809–817.
64. **Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О.** Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 4. С. 341–360.
65. **Золотов Ю.А.** Аналитическая химия в контексте общего положения российской науки // *Журн. аналит. химии*. 2006. Т. 61. № 2. С. 213–216.