

Определение примесей органических веществ в нитрате натрия методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии

***В.А. Крылов^{1, 2}, Т.Г. Сорочкина¹**

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, Российская Федерация, 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49

²Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Российская Федерация, 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23

*Адрес для переписки: Крылов Валентин Алексеевич, E-mail: k658995@mail.ru

Поступила в редакцию 5 апреля 2015 г., после исправлений – 9 июня 2015 г.

В настоящее время в нитрате натрия нормируются примеси металлов и неорганических солей. Сведения о содержании примесей органических веществ, являющихся источником углерода в получаемых на основе нитрата натрия оптических материалах, отсутствуют. В данной работе проведены идентификация и количественное определение примесей углеводородов в нитрате натрия с использованием высокочувствительных и экспрессных методов газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Для концентрирования примесей применены методы парофазной макроэкстракции и жидкофазной микроэкстракции. Применение метода парофазной макроэкстракции показало присутствие примесей легких углеводородов C_1 – C_4 , метод жидкофазной микроэкстракции позволил выявить примеси труднолетучих веществ – высокомолекулярных углеводородов C_{15} – C_{17} . Установлено, что в процессе парофазной макроэкстракции происходит разложение примесей углеводородов C_{15} – C_{17} . Поэтому надежное определение углеводородного примесного состава нитрата натрия возможно с применением жидкофазной микроэкстракции. Показано, что концентрация углеводородов C_{15} – C_{17} в нитрате натрия составляет 2×10^{-6} – 2×10^{-5} % мас. Источники примесей высокомолекулярных углеводородов C_{15} – C_{17} в нитрате натрия связаны скорее всего с причинами технологического характера, т.к. эти углеводороды являются основными составляющими масел, применяемых для герметизации аппаратуры, используемой при синтезе $NaNO_3$.

Ключевые слова: нитрат натрия, примесный состав, углеводороды, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 2, pp. 208-213

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.012

The determination of organic substances impurities in sodium nitrate by the methods of gas chromatography and gas chromatography - mass-spectrometry

***V.A. Krylov^{1, 2}, T.G. Sorochkina¹**

¹G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences, 49, ul. Tropinina, Nizhny Novgorod, GSP-75, 603959, Russian Federation

²N.I. Lobachevski Nizhny Novgorod State University, 23, Gagarina prosp., Nizhny Novgorod, GSP-20, 603950, Russian Federation

*Corresponding author: Valentin A. Krylov, E-mail: k658995@mail.ru

Submitted 05 April 2015, received in revised form 09 June 2015

At the present time the impurities of metals and inorganic salts are normalized in sodium nitrate. The data on the content of organic substances impurities, which are the source of carbon in the prepared based on sodium nitrate optical materials, are not available. In this work, the identification and determination of hydrocarbon impurities in sodium nitrate was carried out with the use of highly sensitive and express methods of gas chromatography and gas chromatography–mass-spectrometry. For the pre-concentration of the impurities the methods of vapor-phase macro-extraction and of liquid phase micro-extraction were investi-

gated. The use of the method of vapor-phase macro-extraction indicated the presence of the impurities of light C1-C4 hydrocarbons; the method of liquid phase micro-extraction made it possible to identify the impurities of semi-volatile C15-C17 hydrocarbons. It was found that in the process of vapor-phase macro-extraction, the decomposition of C15-C17 hydrocarbons takes place. That is why the reliable determination of hydrocarbon impurity composition is possible with the use of liquid phase micro-extraction. It was shown that the concentration of C15-C17 hydrocarbons in sodium nitrate is $2 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-5}$ мас. %. Accounting for the possible sources of hydrocarbon impurities in sodium nitrate, it is possible to state that the presence of the impurities of high molecular C15-C17 hydrocarbons is of the technological nature since these hydrocarbons are the main constituents of oils applied for pressurization of apparatus used for synthesis of NaNO_3 .

Key words: sodium nitrate, impurity composition, hydrocarbons, gas chromatography, chromatomass-spectrometry

ВВЕДЕНИЕ

Нитрат натрия используется при получении оптических стекол и в производстве волоконных световодов [1, 2]. Поэтому к его примесному составу предъявляются жесткие требования. В табл. 1 представлены сведения о примесном составе коммерческого нитрата натрия различных марок (ГОСТ 4168-79) [3]. Из таблицы видно, что в NaNO_3 нормируются примеси металлов и неорганических солей. Сведения о содержании примесей органических веществ отсутствуют. Примеси органических веществ являются источником углерода в получаемых на основе NaNO_3 материалах, поэтому их определение является актуальной задачей.

Ранее нами проведено определение примесей органических веществ в других неорганических соединениях – гексафторсиликате натрия и карбонате натрия [4]. Методом парофазного концентрирования установлено присутствие примесей углеводородов C_1 – C_4 , изучена динамика их выделения в зависимости от температуры. Установлено, что количество углерода, выделившегося в форме углеводородов, в гексафторсиликате натрия достигает $8 \cdot 10^{-5}$ % мас. Поэтому представляет интерес определение примесей углеводородов в другом неорганическом соединении – нитрате натрия.

Цель данной работы – идентификация и определение в NaNO_3 примесей углеводородов методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии с концентрированием примесей

парофазной макроэкстракцией и жидкофазной микроэкстракцией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся нитрат натрия – соль, в виде порошка зернением 0.1-0.6 мм, квалификации «хч» (ГОСТ 4168-79), чистотой 99.8 % мас. Температура плавления NaNO_3 – 306.5 °С, температура разложения – 380 °С. Растворимость NaNO_3 при 20 °С составляет 88 г на 100 г H_2O [5].

Парофазное макроэкстракционное концентрирование примесей

Парофазную макроэкстракцию осуществляли в ходе нагрева соли в интервале температур от 25 до 280 °С. При этих температурах NaNO_3 не меняет своего агрегатного состояния.

Для определения количества выделившихся углеводородов использовали хроматограф Цвет-100 с очисткой газа-носителя гелия марки Б (ТУ 51-940-80 изм.1-5) от углеводородов до $1 \cdot 10^{-8}$ % об. Разделение примесей осуществляли в насадочной разделительной колонке длиной 3 м, диаметром 2 мм, заполненной оксидом алюминия, содержащим 4 % мас. гидроксида натрия. Процедура приготовления сорбента описана в работе [6]. Температура колонки составляла 50 °С. Для регистрации примесей использовали пламенно-ионизационный детектор.

Таблица 1

Примесный состав нитрата натрия

Примесь	Содержание, % мас. (ГОСТ 4168-79)		
	«хч»	«чда»	«ч»
Нитриты	$\leq 4.5 \cdot 10^{-5}$	$\leq 5.0 \cdot 10^{-4}$	$\leq 1.0 \cdot 10^{-3}$
Сульфаты	$\leq 2.0 \cdot 10^{-3}$	$\leq 5.0 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1.0 \cdot 10^{-2}$
Фосфаты	$\leq 2.0 \cdot 10^{-4}$	$\leq 5.0 \cdot 10^{-4}$	$\leq 1.0 \cdot 10^{-3}$
Хлориды	$\leq 5.0 \cdot 10^{-4}$	$\leq 2.0 \cdot 10^{-3}$	$\leq 2.0 \cdot 10^{-3}$
Хлораты и перхлораты	$\leq 1.0 \cdot 10^{-3}$	$\leq 3.0 \cdot 10^{-3}$	$\leq 6.0 \cdot 10^{-3}$
Аммоний	$\leq 1.0 \cdot 10^{-3}$	$\leq 2.0 \cdot 10^{-3}$	$\leq 5.0 \cdot 10^{-3}$
Железо	$\leq 7.0 \cdot 10^{-5}$	$\leq 2.0 \cdot 10^{-4}$	$\leq 5.0 \cdot 10^{-4}$
Калий	$\leq 2.0 \cdot 10^{-3}$	-	-
Кальций	$\leq 2.0 \cdot 10^{-3}$	$\leq 5.0 \cdot 10^{-3}$	$\leq 5.0 \cdot 10^{-3}$
Магний	$\leq 1.0 \cdot 10^{-3}$	$\leq 2.0 \cdot 10^{-3}$	$\leq 2.0 \cdot 10^{-3}$
Мышьяк	$\leq 4.0 \cdot 10^{-5}$	$\leq 3.0 \cdot 10^{-4}$	$\leq 5.0 \cdot 10^{-4}$
Свинец	$\leq 2.0 \cdot 10^{-4}$	$\leq 3.0 \cdot 10^{-4}$	$\leq 5.0 \cdot 10^{-4}$

Эксперимент проводили на установке, схема которой приведена на рис. 1. Методика эксперимента была следующей. Во фланцевый баллон 1, изготовленный из нержавеющей стали и снабженный кранами 2 и 3, загружали нитрат натрия в количестве 70 г. Баллон помещали в трубчатую печь сопротивления 4 и соединяли с системой напуска хроматографической установки. Систему напуска и баллон вакуумировали, кран 2 закрывали и осуществляли нагрев баллона с NaNO_3 до определенной температуры. Время выдержки при каждой температуре составляло 1 час. Измерение температуры проводили с помощью высокотемпературного термометра 5. Давление газовой фазы над NaNO_3 контролировали вакуумметром 6 при открытом кране 3. После выдержки при каждой температуре, открывая кран 2, осуществляли дозирование в систему напуска хроматографической установки и анализ газовой фазы. Кран 2 на баллоне закрывали и продолжали нагрев баллона с NaNO_3 . Газовая фаза из системы напуска хроматографической установки после проведения анализа откачивалась форвакуумным насосом. Объем системы напуска хроматографической установки составлял 92.4 см^3 , объем газовой фазы в баллоне до вакуумметра 6, был равен 132.7 см^3 .

Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей

Применение метода жидкофазной микроэкстракции было обусловлено возможным присутствием в нитрате натрия примесей труднолетучих веществ. Микроэкстракцию проводили из водного раствора соли. Готовили 43 % мас. раствор в воде, очищенной дистилляцией и направленной кристаллизацией. В качестве экстрагента применяли четыреххлористый углерод высокой чистоты («о.с.ч.18-4» ТУ-6-09-321984), дополнительно очищенный высокоэффективной ректификацией [7]. CCl_4 соответствует общим требованиям, предъявляемым к экстрагентам в микроконцентрировании: низкая растворимость в воде (0.08 % мас., при 25°C) и низкая летучесть (114.5 мм. рт. ст., при 25°C), а также совместимость с используемым методом аналитического окончания – хромато-масс-спектрометрией. Плотность CCl_4 составляет 1.59 мг/мл, что заметно превышает плотность водного раствора соли (1.36 мг/мл). Поэтому он может быть легко отделен от раствора центрифугированием, что также упрощает проведение концентрирования.

Схема проведения концентрирования представлена на рис. 2. При комнатной температуре в пробирку с коническим дном помещали 6 мл анализируемого раствора соли. Затем шприцем в пробирку вводили 150 мкл CCl_4 и интенсивно перемешивали содержимое пробирки в течение 5 минут. Агрегирование частиц образовавшегося экстракта в отдельную фазу осуществляли центрифугированием. Для этого использовали центрифугу ЦЛН-2

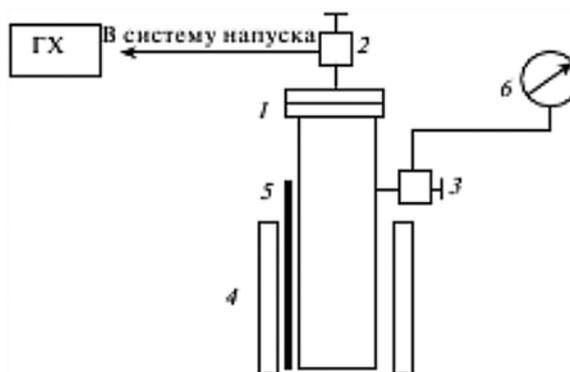


Рис. 1. Схема установки для анализа паровой равновесной фазы: 1 – фланцевый баллон с NaNO_3 ; 2, 3 – краны Гоффера; 4 – трубчатая печь сопротивления; 5 – термометр; 6 – вакуумметр

(МРТУ 42-1742-63) со скоростью вращения ротора 6000 оборот/мин в течение 10 минут. Далее в микрошприц МШ-10 (ТУ 2.833.106) отбирали аликвоту экстракта в количестве 2 мкл и вводили ее в хромато-масс-спектрометр.

Анализ жидкого концентрата выполняли на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором. Ионизацию примесей осуществляли в режиме электронной ионизации (70 эВ). Регистрацию хроматограмм проводили по полному ионному току (Scan) и в режиме селективного детектирования ионов (SIM). В режиме Scan диапазон регистрируемых масс составлял 12-250 а.е.м. Примеси идентифицировали, сравнивая их масс-спектры с данными базы данных NIST-98. В режиме SIM детектирование примесей проводили по наиболее интенсивным пикам масс-спектра, которые характеризовались максимальным соотношением сигнал/шум. Выбор линии масс-спектра проводили таким образом, чтобы она отсутствовала в спектре основного компонента. Во время выхода основного компонента – CCl_4 , питание катода, линз и ускоряющего напряжения отключали для предотвращения выхода из строя вышечисленных элементов детектора.

Для разделения примесей использовали капиллярную HP-5MS колонку 30 м x 0.250 мм x 0.25 мкм. Анализ осуществляли с программированием температуры колонки. Первые 10 мин температура колонки составляла 30°C , последующий рост темпе-

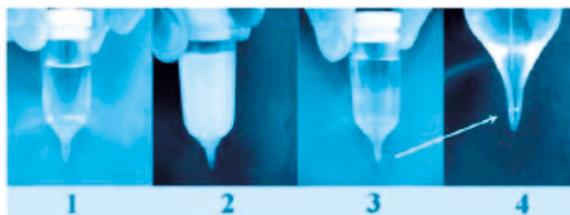


Рис. 2. Схема жидкостной микроэкстракции: 1 – анализируемый раствор; 2 – после добавления 150 мкл CCl_4 ; 3 – центрифугат; 4 – отбор аликвоты экстракта

Таблица 2

Масса веществ, выделившихся из 70 г NaNO₃ при нагреве до температуры T = 280 °С (время выдержки при каждой температуре составляло 1 час)

Вещество	Масса веществ, выделившихся при различных температурах, г				
	T = 125 °С	T = 168 °С	T = 196 °С	T = 235 °С	T = 280 °С
CH ₄	1.9×10 ⁻⁷	3.1×10 ⁻⁷	5.1×10 ⁻⁷	5.4×10 ⁻⁷	1.1×10 ⁻⁶
C ₂ H ₆	-	-	1.9×10 ⁻⁷	2.1×10 ⁻⁷	5.6×10 ⁻⁷
C ₂ H ₄	-	-	1.4×10 ⁻⁷	7.1×10 ⁻⁷	3.1×10 ⁻⁶
C ₃ H ₈	-	-	9.0×10 ⁻⁸	1.2×10 ⁻⁷	4.3×10 ⁻⁷
изо-C ₄ H ₁₀	-	-	2.1×10 ⁻⁷	2.4×10 ⁻⁷	1.4×10 ⁻⁶
н-C ₄ H ₁₀	-	-	5.4×10 ⁻⁸	1.5×10 ⁻⁷	4.4×10 ⁻⁷

ратуры до 150°С осуществляли со скоростью 10°С/мин. Температура испарителя составляла 150°С, а интерфейса хроматограф-масс-спектрометр – 200°С. Дозирование проб осуществляли микрошприцем МШ-10. Объем пробы, вводимой в колонку, составлял 0.2 мкл. В качестве газа-носителя применяли гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). Линейная скорость газа-носителя была установлена равной 30 см/с.

Количественное определение примесей в экстракте проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные зависимости строили на основе анализа образцов сравнения углеводородов в CCl₄, которые готовили в микропузырьках Agilent (5182-0714) методом взвешивания. Массу веществ контролировали с использованием весов ВЛР-200г-М (ГОСТ 24104-88) с погрешностью 0.0001 г.

Степень извлечения R, показывающую, какая доля абсолютного количества примеси сосредоточена в экстракте, определяли по уравнению (1) отношением абсолютного количества примеси в CCl₄ после первой экстракции к суммарному абсолютному количеству примеси во всех экстрактах.

$$R = Q_1 / \Sigma Q_i, \quad (1)$$

где Q₁ – абсолютное количество примеси в первом экстракте, ΣQ_i – суммарное абсолютное количество примеси во всех экстрактах, i – порядковый номер экстракции.

Экстракции проводили такое количество раз, пока содержание примеси в CCl₄ становилось меньшим предела обнаружения. Концентрации примесей углеводородов C₁ в исходном растворе NaNO₃ рассчитывали по уравнению [8]:

$$C_1 = (Q / R M) 100 \% , \quad (2)$$

где M – масса анализируемого раствора соли, Q – абсолютное количество примеси в экстракте.

На основании полученных результатов определяли содержание примесей углеводородов C (% мас.) в нитрате натрия:

$$C = C_1 100 \% / C_2 \quad (3)$$

где C₁ – концентрация примеси углеводорода в исходном растворе NaNO₃, C₂ – концентрация исходного раствора соли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Парофазное макроэкстракционное концентрирование примесей

Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы над нитратом натрия при статическом нагреве в интервале температур от 25 до 280 °С показал выделение следующих углеводородов: метана, этана, этилена, пропана, изо-бутана и бутана. На основании данных газохроматографического анализа, с учетом объема системы напуска и свободного объема в реакторе, была рассчитана масса углеводородов, выделившихся из нитрата натрия при заданных температурах. Результаты приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, метан выделяется во всем интервале исследованных температур. Выделение других углеводородов: этана, этилена, пропана, изо-бутана, бутана начинается при температуре 196 °С. С ростом температуры выделение углеводородов растет.

Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей

Хромато-масс-спектрометрическим анализом экстракта из раствора нитрата натрия обнаружены примеси углеводородов: н-C₁₅H₃₂ – пентадекана, н-C₁₆H₃₄ – гексадекана и н-C₁₇H₃₆ – гептадекана.

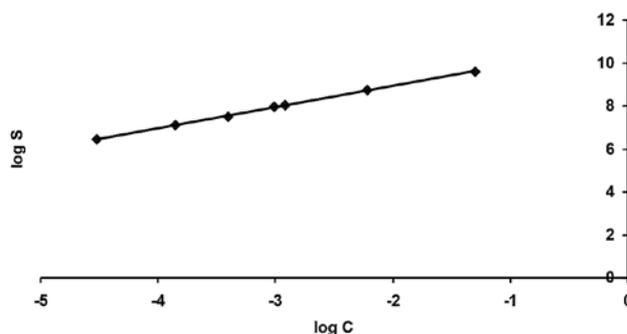


Рис. 3. Градуировочная зависимость площади S пика н-C₁₅H₃₂ (мм²) от его концентрации C (% мас.)

Таблица 3

Содержание углеводородов в экстракте из раствора NaNO_3

Примесь	C, % мас.
$n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-4}$
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-4}$

Легкие углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_4$ в экстракте из соли не обнаружены.

Построены градуировочные зависимости для определявшихся углеводородов. Образцы сравнения для построения градуировочных зависимостей $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ и $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ в CCl_4 имели концентрацию 3×10^{-5} – 2×10^{-2} % мас. Погрешность приготовления смесей не превышала 9 %. Во всех случаях наблюдали линейную зависимость сигнала от содержания примеси.

Пример градуировочной зависимости для $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ приведен на рис. 3. С использованием полученных градуировочных зависимостей рассчитаны концентрации примесей $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ и $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ в экстракте из раствора нитрата натрия. Результаты приведены в табл. 3.

Определение степеней извлечения углеводородов проводили с использованием 43 % мас. исходного раствора NaNO_3 . Степени извлечения были рассчитаны по уравнению (1). Для этого были проведены три последовательные экстракции из исходного раствора соли. После третьей экстракции примеси углеводородов в CCl_4 не были обнаружены. Поэтому суммарное абсолютное количество примеси в экстрактах было рассчитано из абсолютных количеств в первых двух экстрактах. Степени извлечения $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ и $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ составили соответственно 0.87 ± 0.09 , 0.83 ± 0.08 и 0.80 ± 0.08 .

Содержание углеводородов $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ (% мас.) в растворе NaNO_3 было рассчитано по уравнению (2) и приведено в табл. 4. По уравнению (3) были рассчитаны концентрации $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ и $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ (% мас.) в NaNO_3 . Результаты приведены в табл. 5. Из таблицы видно, что со-

Таблица 4

Содержание углеводородов в растворе NaNO_3

Примесь	C, % мас.
$n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$	$(4.6 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$	$(8.5 \pm 0.8) \times 10^{-7}$
$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$	$(6.7 \pm 0.7) \times 10^{-6}$

Таблица 5

Содержание углеводородов в NaNO_3

Примесь	C, % мас.
$n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-6}$
$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-5}$

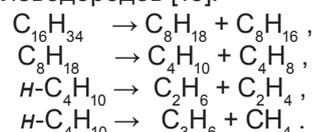
держание углеводородов $\text{C}_{15}\text{--C}_{17}$ в образце твердого нитрата натрия составило 2×10^{-6} – 2×10^{-5} % мас.

Вероятные источники примесей углеводородов в нитрате натрия

Как видно из предыдущего, применение жидкофазного микроэкстракционного концентрирования позволило обнаружить в нитрате натрия углеводороды $\text{C}_{15}\text{--C}_{17}$ нормального строения. При использовании парофазного макроэкстракционного концентрирования примесей тяжелые углеводороды в NaNO_3 не были обнаружены, а легкие углеводороды, кроме метана, обнаружены только при нагреве соли до температуры 200 °С.

Присутствие примесей органических веществ в NaNO_3 может быть следствием адсорбции примесей из окружающей среды либо носить технологический характер [9, 10]. Легколетучие вещества, находящиеся в соли в адсорбированном состоянии, должны десорбироваться при невысоких температурах. По результатам исследования такой примесью в NaNO_3 является только метан. Метан – постоянная примесь в воздухе, его содержание находится на уровне $1.4 \cdot 10^{-4}$ % об., поэтому его сорбция заметна [11,12]. Присутствие примесей $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ и $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ в нитрате натрия может быть связано с тем, что эти углеводороды являются основными составляющими масел, применяемых для герметизации аппаратуры, используемой при синтезе NaNO_3 [10].

При повышении температуры молекулы углеводородов подвергаются распаду. По литературным данным реакции расщепления n -алканов протекают уже при температурах 200–450 °С [13, 14], причем чем больше атомов углерода в молекуле исходного углеводорода, тем ниже его термическая устойчивость. Распад тяжелых парафиновых углеводородов с 10 и более атомами углерода в молекуле происходит преимущественно в середине цепи по связи C–C, в результате чего образуются различные промежуточные продукты разложения: предельные и непредельные углеводороды с меньшей молекулярной массой. Промежуточные продукты также могут разлагаться с образованием легких углеводородов [15]:



Поэтому выделение углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ при температурах 125–280 °С может быть объяснено разложением углеводородов $\text{C}_{15}\text{--C}_{17}$. В этой связи именно жидкостная микроэкстракция должна применяться для концентрирования примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент Российской Федерации. Волоконно-кристаллический поляризатор / Главатских Н.А., Логозинский В.Н., Соломатин В.А. № 2018159; заявл. 15.07.1992; опубл. 15.08.1994, 5 с.

2. Патент Российской Федерации. Устройство для изготовления волоконно-оптических поляризаторов / Главатских Н.А., Логозинский В.Н., Соломатин В.А. № 2054391; заявл.17.09.1993; опубл. 20.02.1996, 3 с.
3. ГОСТ 4168-79. Реактивы. Натрий азотнокислый. Технические условия. М., Государственный комитет СССР по стандартам. 1990. 14 с.
4. Выделение углеводородов C₁-C₄ при получении SiF₄ пиролизом Na₂SiF₆ / В.А. Крылов [и др.] // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 1. С.11-13
5. Справочник химика. В 6 т. Т.1. / Гл. ред. Б.П.Никольский. Л.: Химия, 1971. 587 с.
6. Крылов В.А., Сорочкина Т.Г. Газохроматографическое определение микропримесей углеводородов C₁-C₄ в тетрафториде кремния высокой чистоты // Ж. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 12. С. 1262-1266.
7. 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 // Ж. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 10. С. 1084-1090.
8. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 14 с.
9. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии: в 2 т. Т.1. М.: Химия, 1969. 61 с.
10. Позин М.Е. Технология минеральных солей: в 2 т. Т.2. Л.: Химия, 1974. 68 с.
11. Другов Ю.С. Хроматографический анализ неорганических газов // Заводская лаборатория. 1990. Т. 56, № 10. С. 10-19.
12. Другов Ю.С., Конопелько Л.А. Газохроматографический анализ газов. М.: Моимпекс, 1995. 456 с.
13. Карабин А.И. Сжигание жидкого топлива в промышленных установках. М.: Химия, 1987. 260 с.
14. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 240 с.
15. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974. 137 с.
1. Glavatskikh N.A., et al. *Volokonno-kristallicheskii polarizator* [Fiber crystal polarizer]. Patent RF, no. 2018159, 1994 (in Russian).
2. Glavatskikh N.A., et al. *Ustroistvo dlia izgotovleniia volokonno-kristallicheskikh polarizatorov* [Apparatus for manufacturing a fiber-optic polarizer]. Patent RF, no. 2054391, 1996 (in Russian).
3. *GOST 4168-79. Reaktivy. Natrii azotnokislyi. Tekhnicheskie usloviia* [Reagents. Sodium nitrate. Specifications]. Moscow, The USSR State Committee on Standards, 1989. 3 p. (in Russian).
4. Krylov V.A., Sorochkina T.G., Bulanov A.D., Lashkov A.Iu. [C₁-C₄ Hydrocarbon Release in the Preparation of SiF₄ through Na₂SiF₆ Pyrolysis]. *Inorganic materials*, 2012, vol. 48, no. 1, pp. 7-9. doi: 10.1134/S0020168511120089
5. Nikol'skii B.P., ed. *Spravochnik khimika. T.1.* [Directory chemist, Vol. 1]. Leningrad, Chemistry, 1971. 587 p. (in Russian).
6. Krylov V.A., Sorochkina T.G. [Gas chromatographic determination of trace hydrocarbons C₁-C₄ in the high-purity silicon tetrafluoride]. *Zhurn. analit. khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2005, vol. 60, no. 12, pp. 1262-1266 (in Russian).
7. Krylov V.A., Mosiagin P.V., Krylov A.V., Sozin A.Iu., Nushtaeva L.B. [Chromatography-mass spectrometric determination of impurities in high purity carbon tetrachloride]. *Zhurn. analit. khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2010, vol. 65, no. 10, pp. 1084-1090 (in Russian).
8. Zolotov Iu.A., Kuz'min N.M. *Kontsentrirovaniie mikroelementov* [Concentration of trace elements]. Moscow, Chemistry, 1982. 14 p. (in Russian).
9. Nesmeianov A.N., Nesmeianov N.A., *Nachala organicheskoi khimii. T. 1.* [Beginning organic chemistry. Vol. 1]. Moscow, Chemistry, 1969. 61 p. (in Russian).
10. Pozin M.E. *Tekhnologiya mineral'nykh solei. T. 2.* [Technology of mineral salts. Vol. 2]. Leningrad, Chemistry, 1974. 68 p. (in Russian).
11. Drugov Iu.S. [Chromatographic analysis of inorganic gases]. *Zavodskaiia laboratoriia* [Factory Laboratory], 1990, vol. 56, no. 10, pp. 10-19 (in Russian).
12. Drugov Iu.S., Konopel'ko L.A. *Gazokhromatograficheskii analiz gazov* [Gas chromatographic analysis of gases]. Moscow, Moimpeks, 1995. 456 p. (in Russian).
13. Karabin A.I. *Szhiganiie zhidkogo topliva v promyshlennykh ustanovkakh* [Combustion of the liquid fuel in industrial plants]. Moscow, Chemistry, 1987. 260 p. (in Russian).
14. Mukhina T.N., Barabanov N.L., Babash S.E. *Piroliz uglevodorodnogo syr'ia* [Pyrolysis of hydrocarbons]. Moscow, Chemistry, 1987. 240 p. (in Russian).
15. Morrison R., Boid R. *Organicheskaiia khimiia* [Organic chemistry]. Moscow, Mir, 1974. 137 p. (in Russian).