

РАЗВИТИЕ ТСХ В АРМЕНИИ ЗА 30 ЛЕТ

В 1938 году советскими учеными Н. А. Измаиловым и М. С. Шрайбер был предложен новый вариант хроматографии [1], существенно развивающий хроматографию, предложенную русским ботаником М. С. Цветом [2]. Эта дата, с которой уже прошло более полувека связана с рождением метода, называемого точкослойной хроматографией (ТСХ). Возможности метода ТСХ и некоторые его преимущества перед другими методами разделения микроколичеств веществ определяли довольно интенсивное развитие работ в этой области с дня возникновения.

Началом применения и развития метода ТСХ в Армении можно считать конец пятидесятых и начало шестидесятых годов. В области органического анализа метод ТСХ начал применяться в республике несколько раньше и используется более широко, чем в неорганическом анализе. Поскольку Армения имеет колоссальные запасы и большой ассортимент природных сорбентов, в республике получили развитие исследования физико-химических свойств природных и синтетических неорганических сорбентов и работы по приготовлению ТСХ-пластин с использованием этих сорбентов.

В области органического анализа пионером применения ТСХ был академик АН АрмССР М. А. Тер-Каранян, под руководством которого на кафедре биохимии Ереванского государственного университета в 1961—1962 годах для идентификации нуклеотидов использовались ТСХ-пластинки с незакрепленными слоями силикагеля и оксида алюминия отечественного производства. В Институте органической химии АН АрмССР (ИОХ) ТСХ начала применяться в 1964—1965 годах, в основном, для контроля органических реакций при синтезе гетероциклических, фосфорорганических и непредельных соединений. Вначале для этих целей применялась ТСХ на незакрепленном слое оксида алюминия, а затем началось широкое применение пластинок «Силуфол» производства ЧССР для идентификации и определения чистоты синтезированных соединений. Так, под руководством академика АН АрмССР С. А. Вартаняна метод ТСХ был применен к. х. н. С. А. Мелконяном и др. в области химии винилацетилена для исследования продуктов реакции, идентификации и выявления количественных закономерностей исследованных реакций [3, 4].

В Научно-исследовательском и технологическом институте аминокислот (НИТИА) АрмССР с 1972 г. широко применяется ТСХ для качественного и количественного определения аминокислот в культуральных жидкостях микробиологического синтеза и в других объектах, содержащих аминокислоты.

Наиболее широкое применение нашел ТСХ-метод в работах агрохимических, токсикологических лабораторий и при контроле чистоты окружающей среды. В Армянском сельскохозяйственном институте начиная с 1975 г. ТСХ применялась для определения чистоты пестицидов, синтезированных в проблемной лаборатории кафедры

общей химии под руководством члена-корреспондента АН АрмССР В. В. Довлатяна [5—8]. В основном это были соединения *сим-триазинов* ряда, обладающие биологической активностью. Особое внимание уделялось ТСХ-анализу гербицидов метазина и сульфазина. Продукты превращения гербицидов в почве, которые обладают малой летучестью и не выходят из хроматографической колонки, были идентифицированы методом ТСХ. Так, был идентифицирован один из продуктов превращения метазина в почве. Метод ТСХ использовал также для выяснения причины различий в сроках инактивации различных гербицидов.

Работа контрольно-токсикологической лаборатории республиканской станции защиты растений РПНО «Армсельхозхимия», организованной в 1974 году (зав. к.б.н. Э. К. Степанян), направлена на решение природоохранных задач. Здесь контролируются уровни остаточных количеств широко используемых пестицидов в выращиваемых с/х культурах как открытого, так и защищенного грунта в предуборочный период. Основной группой определяемых веществ методом ТСХ с использованием пластин «Силуфол», пластины с закрепленным цинкоксидным слоем, а также силикагелем являются инсектициды, фунгициды, гербициды, перетройды по методикам, принятым ГОСТом, во всех районах АрмССР на всех культурах.

В лаборатории аналитической химии и метаболизма химических веществ филиала ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимеров и пластических масс МЗ СССР, организованной в 1977 г. к.х.н. Ю. А. Буниняном, разработаны методики ТСХ-анализа ряда пестицидов, регуляторов роста растений, ингибиторов нитрификации, которые относятся к различным классам органических соединений. Указанные методы вошли в методические указания, утвержденные ГСЭМ МЗ СССР для санслужбы, контрольно-токсикологических и агрохимических лабораторий. В разработанных методиках используются различные сорбенты (силикагель, оксид алюминия, катиониты) в закрепленных гипсом или крахмалом слоях. Широкое применение нашли стандартные пластинки для ТСХ «Силуфол», а также пластины с ионитовыми слоями типа «Фиксипон-50» производства Венгерской Республики.

В Институте ботаники АН АрмССР к.б.н. Л. С. Маркосяном были разработаны методики ТСХ на целлюлозе для исследования количественного и качественного состава различных физиологически активных соединений и других метаболитов. Эти же методики применены в дальнейшем для исследования аминокислот, ростовых веществ растений и микроорганизмов.

Под руководством профессора Н. М. Бейлеряна на кафедре физической и коллоидной химии и в проблемной лаборатории кинетики полимеризационных процессов ЕрГУ успешно применяется метод ТСХ для изучения механизма окисления аминов, аминокислот пероксидом бензола и пересульфатом калия [9—11]. Ныне методом ТСХ изучается кинетика взаимодействия первичных и вторичных аминокислот с виниловыми мономерами.

В межкафедральной лаборатории экологической химии водной среды химического факультета ЕГУ под руководством к.х.н. Г. П. Пирумяна с помощью ТСХ изучается кинетика и механизм химической и фотохимической трансформации в природных водах пестицидов, ПАВ и некоторых органических соединений рыбохозяйственного назначения. Определяется также каталитическое влияние донных отложений на трансформацию различных антропогенных органических соединений.

Для контроля качества продукции—хлоропеновых каучуков к.х.н. Х. М. Ханамиряном с сотрудниками с 1987 г. с помощью ТСХ на пластинках с тонким слоем силикагеля, закрепленным гипсом, разработаны методики по определению стабилизаторов неозона Д и таурама Е в экстрактах каучуков, вырабатываемых на НПО «Нап-рит».

В Институте геологии АН АрмССР в лаборатории геологии нефти с 1980 года в хлороформном экстракте из скважин выделяют битумы, в которых методом ТСХ определяют смолы, масла и асфальтены. Для анализа в качестве сорбентов применяют слои из оксида алюминия, закрепленные гипсом.

Метод ТСХ применялся для определения основных классов липидов и фосфолипидов в биохимическом подразделении центральной научно-исследовательской лаборатории Ереванского института усовершенствования врачей МЗ СССР под руководством д.б.н. П. А. Казаряна. В 1979 г. им сконструирован спектральный денситометр в области спектра от 300 до 700 нм, предназначенный для количественного определения веществ, адсорбированных на ТСХ-пластинках, хроматографических бумагах, полиакриламидных или агаровых гелях при электрофорезе. С использованием ТСХ предложены методические рекомендации, а также способ определения активности воспалительного процесса при неспецифических заболеваниях легких, признанный изобретением (1986 г.) и широко внедренный в практику здравоохранения в Армянской ССР и некоторых других республиках. Эти методики включены в программу курсов усовершенствования врачей и на их основе издано учебное пособие «Хроматографические методы» [12].

В Ереванском медицинском институте ТСХ-пластины из силикагеля КСК применялись с 1969 года д.б.н. Э. Е. Мхечян и к.х.н. Ш. Л. Шахбазяном для разделения и идентификации ганглиозидов (гликолипиды и гликолинголипиды) на 9 фракций. В качестве ПФ была применена смесь хлороформа, метанола и воды.

Использование метода ТСХ в Институте тонкой органической химии АН АрмССР начато с 1962 года. Пионерами применения этого метода в институте были д.х.н. Э. А. Маркарян и д.х.н. В. А. Мчацакян. Ранние работы были связаны с анализом природных алкалоидов и их синтетических производных с применением незакрепленных слоев оксида алюминия. Затем начали применяться закрепленные слои силикагеля КСК и пластинки «Силуфол». В итоге методом ТСХ исследованы и исследуются такие лекарственные препараты, как:

арпенал, этиленал, ганглерон, каатерон, пуфемид, фуброметан и другие [13].

Вопросами приготовления, изучения свойств и применения сорбентов для ТСХ в АФ ИРЕА «Реахром» под руководством д. х. н. проф. С. Г. Бабянина начали заниматься в 1975 г. Работы ориентировались, в основном, на развитие следующих направлений: изучение строения неорганических сорбентов; исследование физико-химических свойств природных и синтезируемых неорганических сорбентов; определение пригодности этих материалов для приготовления ТСХ пластин; разработка устройств для нанесения высококачественных тонких слоев и технологии опытно-промышленного производства пластин для ТСХ; разработка композиции суспензии для нанесения хроматографических слоев и изучение их реологических свойств; разработка методов контроля качества приготавливаемых слоев. В качестве подложки для пластин в основном применяли алюминиевую фольгу толщиной 100 мкм и стеклянные пластинки толщиной 1,2 и 2,2 мм. Ряд исследований, посвященных методам обработки подложек, позволил оптимизировать условия повышения их адгезивной способности.

Большая работа была проведена в области разработки сорбентов высокой разрешающей способности. Получены и проверены на пригодность для ТСХ силикагели с различными текстурными характеристиками и узким распределением пор по размерам, ассортимент оксидов алюминия с различным рН, образцы алюмосиликатов и обработанного природного диатомита и др. Сочетание методов криогранулирования, струйного измельчения, воздушной сепарации и седиментации в оптимальных режимах позволило создать высокопроизводительный метод получения узкофракционированных сорбентов. Изучено влияние гранулометрического состава сорбента на его хроматографические свойства и найдена зависимость оптимального размера зерна сорбента от его текстурных характеристик. Предложен высокоэффективный сорбент для ТСХ, состоящий из двух типов силикагелей с различным зернением.

Существенное увеличение разделительной способности обеспечило использование оксида алюминия с размером частиц 1—2 мкм.

Изучена зависимость прочности, плотности и однородности слоя от реологических свойств суспензии. Получено уравнение, связывающее качество суспензионной жидкости и связующего с физико-химическими параметрами сорбента. В качестве связующих в исследовательских работах использовались мансовый крахмал, поливиниловый спирт и золь кремниевой кислоты. Разработаны оригинальные конструкции устройств для нанесения суспензии сорбента (аппликаторов) на фольгу и стеклянные пластины, позволяющие получать однородные по толщине слои при измерении количества загруженной в аппликатор суспензии, а также получения пластин с преадсорбционной зоной.

В АФ ИРЕА «Реахром» смонтированы автоматические опытно-промышленные установки непрерывного получения ТСХ-пластин на фольге и стеклянной подложке. В настоящее время осуществляется

промышленный выпуск ТСХ-пластин со слоями силикагелей, оксидов алюминия и диатомита, а также ВЭТСХ-пластин со слоем силикагеля на стеклянной и алюминиевых подложках, в т. ч. с люминофором на алюминиевой подложке размерами 5×15 , 15×15 и 20×20 см, а на стеклянной подложке размерами 5×6 и 6×10 см. Найдены способы приготовления пластин с препаративными слоями, отличающимися большой эффективностью разделения в сравнении с зарубежными образцами (Merck, PTLC) вследствие использования более мелкого зернистого состава в слое препаративной толщины и равномерного распределения частиц сорбента по толщине слоя. С помощью недорогой технологической переработки отходов фольготравильного цеха алюминиевого завода, представляющих влажный гидроксид алюминия бемитной модификации, получен активный оксид алюминия. Исследование полученного продукта в качестве адсорбента при разделении широкого круга веществ органического происхождения показало, что он не уступает импортным аналогам «Хемапол» (ЧССР), «Мерк» (ФРГ), «ВДН» (Великобритания).

В настоящее время ведутся работы по расширению ассортимента выпускаемой продукции. Исследуются возможности получения пластин со слоями модифицированных сорбентов, а также пластин специального назначения для разделения и идентификации наркотиков. Образцы пластин, изготовленных в АФ ИРЕА «Реахром», исследовались в различных советских и зарубежных организациях. Было получено более 100 положительных актов, свидетельствующих о пригодности пластин для анализа аминокислот, их производных, липидов, пептидов, гербицидов, углеводов, мед. препаратов, наркотических средств и множества других веществ [14—22].

В научно-исследовательском специальном технологическом отделе НПО ММП АрмССР с 1976 г. Г. Ш. Тер-Оганесяном и др. проводились исследования по разработке технологии получения пластин для тонкослойной хроматографии из диатомитов месторождений АрмССР на алюминиевой подложке. Им же собрана технологическая промышленная установка по производству пластин под названием «Диафол» и выпущена партия в количестве 10 тыс. шт. В дальнейшем авторами проведены исследования по помолу и фракционированию силикагеля, отработана технология вакуум-воздушного сепарирования, что позволило освоить производство двух видов силикагеля для ТСХ: аналитической (СТХ-1Д) и высокоэффективной (СТХ-1ВЭ). Исследования позволили освоить и наладить промышленное производство пластин на стеклянной подложке в Эстонии [23, 24]. В настоящее время ведутся работы по созданию новых материалов для ТСХ. В 1977—1978 годах были проведены исследования по разработке способа получения сорбента-носителя из диатомита Джрадорского месторождения и возможности его применения в ТСХ. Показано, что при разделении аминокислот диатомитовые пластины по селективности не уступают зарубежным [25].

В Институте неорганической химии (ИОНХ) АН АрмССР, в лаборатории, руководимой к.х.н. Э. Б. Оганесян, с 1978 г. проводятся исследова-

довании по синтезу сорбентов для ТСХ на основе карболизированного гидротетрагидрата кальция (КМК-20). Этот сорбент представляет собой поверхностно-слоистый силикатный материал, который по своей хроматографической активности и разделительной способности для некоторых классов органических веществ превосходит широко применяемые в ТСХ силикагели (КСК и «Силуфол») [26—30].

С 1983 г. на кафедре аналитической химии Ереванского государственного университета д.д.и. Д. С. Гайбакином с сотрудниками начата работа по применению ТСХ-метода для решения теоретических [31—33], методических [34—48] и практических [49—68] вопросов. В области теории ТСХ в сотрудничестве с польскими учеными из Люблинского университета им. М. К. Склодовской получена математическая модель сорбционного процесса в ТСХ на основе теории адсорбции из многокомпонентных растворов, которая позволила оптимизировать условия разделения рения, молибдена и ванадия на незакрепленном слое оксида алюминия. Получена математическая модель ТСХ на утолщенном незакрепленном слое сорбента-оксида алюминия и определены параметры сорбции редких элементов и их зависимость от состава элюента, что позволяет оптимизировать процесс количественного разделения методом препаративной ТСХ (ПТСХ). В сотрудничестве с проф. Б. Н. Набиванцем (Киевский политехнический институт) взамен параметра разделения ΔR_f предложен новый, более информативный критерий R_L , а взамен коэффициента разделительной способности R_s — новый параметр R_s^* , позволяющий более объективно оценивать полноту разделения ионов методом ТСХ в условиях получения диффузных зон.

В области методики хроматографии разработаны методы тонкослойной электрохроматографии (ТСЭХ) и ТСХ для исследования процессов комплексообразования рения, молибдена, ванадия и вольфрама с роданид-, цитрат-, тартрат- и оксалат-ионами в водных и водно-спиртовых средах, существенно ускоряющие определение концентрационных условий образования отдельных комплексов. ТСХ на незакрепленных слоях оксида алюминия и, особенно, её ионообменный вариант (ИОТСХ) с применением политовых тонких закрепленных слоев типа «Фиксепон-50» рекомендована как метод исследования ионного состояния редких элементов и выяснения сосуществования ионных форм в водных растворах и их взаимных превращений в сочетании с ИК и рентгеновской спектроскопией. Разработана методика определения микроколичеств рения на политовом тонком слое фиксепон-50 методом ионообменной тонкослойной электрохроматографии (ИОТСЭХ).

Проведена сравнительная оценка эффективных вариантов ТСХ (пробирочный, «Сэндвич», круговой и радиальный) при разделении рения, молибдена, ванадия и вольфрама и показаны их преимущества по сравнению с классической ТСХ. В сотрудничестве с проф. Н. М. Бейлеряном и сотр. предложено использовать ТСХ для быстрого контроля воздействия лазерного излучения (ЛИ) на сорбционные свойства хроматографических материалов. Показано существо-

вание оптимальной дозы облучения, способствующей увеличению активности адсорбционных центров сорбентов. Методом ТСХ на незакрепленных слоях оксида алюминия установлена зависимость сорбционного поведения 52 ионов 47 элементов от состава водно-органической ПФ. Последний облегчает выбор оптимальных условий разделения ряда смесей трудноразделяемых элементов и смеси ионов в различных степенях окисления.

Разработан препаративный метод хроматографического выделения и получения ионов на утолщенных слоях Al_2O_3 и показано, что он более чем в 10 раз превосходит по эффективности и экспрессности колоночную хроматографию. Автором настоящей статьи разработан способ приготовления пластин для ТСХ с слоями ионитов КУ-2 и АВ-17. Внедрение этих работ способствовало бы решению важных народнохозяйственных задач республики в области аналитической химии ряда редких элементов и производства хроматографических материалов.

На той же кафедре к. х. н. А. Г. Канкяном и к. х. н. С. Е. Гаспарян с 1970 г. ведутся исследования, посвященные применению природных сорбентов Армянской ССР (диатомит, бентонит, перлит и цеолит) в качестве носителей в ТСХ. Целью этих исследований была разработка методов разделения смесей неорганических ионов [69—76], а также решение методических вопросов по изучению физико-химических процессов [77—81]. В тонком слое диатомита осуществлено разделение катионов первой и второй подгруппы третьей аналитической группы (Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+}), катионов подгруппы меди четвертой аналитической группы (Cu^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} и Pb^{2+}) и катионов пятой аналитической группы (As^{3+} , Sb^{3+} и Sn^{2+}), а также ионов редких элементов и платиновых металлов.

Автор уверен, что область применения ТСХ-метода в Армении намного шире, чем приводится в данном обзоре, и вряд ли ему удалось охватить в рамках данной работы все исследования, проводимые в республике.

Автор надеется, что данная обзорная работа не только продемонстрирует области применения методов ТСХ в Армении, но также послужит нахождению новых областей применения в народнохозяйственных отраслях и будет способствовать дальнейшему сотрудничеству с учеными в СССР и за его рубежами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлов Н. А., Шрайбер М. С. — Фармация, 1938, № 3, с. 1.
2. Цвет М. С. — Тр. Варшавского общества естествоиспытателей. Отд. биол., 1903, т. 14, с. 20.
3. Мелконян С. А., Григорян Л. Г., Жамагорцян В. И., Вартанян С. Ы. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 3, с. 199.
4. Мелконян С. А., Григорян Л. Г., Жамагорцян В. И., Вартанян С. А. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 7, с. 571.
5. Папоян Т. З., Тарханян Г. К. — Сб. научн. тр. Арм. СХИ, 1982, вып. 31, с. 29.
6. Головкин Г. В., Мехакян Л. А., Тарханян Г. К., Папоян Т. З. — Сб. научн. тр. Арм. СХИ, 1982, вып. 31, с. 35.

7. Березюкский М. Я., Хачатрян А. Р., Палоян Т. З., Тарханян Г. К. — Химия в СХ, 1981, т. 20, № 7, с. 30.
8. Березюкский М. Я., Хачатрян А. Р., Палоян Т. З., Тарханян Г. К. — Химия в СХ, 1983, т. 21, № 1, с. 32.
9. Аветисян Р. М., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Акопян Г. Д. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 8, с. 644.
10. Акопян Р. М., Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1973, № 2, с. 127.
11. Бейлерян Е. М. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 8, с. 649.
12. Казарян П. А., Элюян Д. В. — Хроматографические методы (адсорбционные и распределительные), М., 1982, 40 с.
13. Бабалян Р. Г., Ойабашян Б. А. — Материалы III съезда фармацевтов Армении. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1985, с. 106.
14. Бабалян К. А., Арутюкян А. М., Бабалян С. Г. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 12, с. 101.
15. Арутюкян А. М., Амирханян С. А. — Сб. научн. тр. ИРЕА, М., 1983, № 1, с. 112.
16. Арутюкян А. М., Амирханян С. А. — Зав. лаб., 1985, т. 51, № 1, с. 37.
17. Арутюкян А. М., Амирханян С. А., Газумян А. Б. — ВИНТИ, № 192/79, 1986.
18. Авт. свид. 1290854, СССР/Бабалян С. Г., Арутюкян А. М. — Бюлл. изобр., 1987, № 2 (ДСП).
19. Арутюкян А. М., Амирханян С. А. — ЖПХ, 1986, т. 59, № 3, с. 516.
20. Авт. свид. 1258018, СССР/Арутюкян А. М., Исаханян С. С., Бабалян С. Г. — Бюлл. изобр., 1986, № 9 (ДСП).
21. Авт. свид. 13011484, СССР/Арутюкян А. М. — Бюлл. изобр., 1987, № 13.
22. Авт. свид. 1310017, СССР/Амирханян С. А., Алиев В. К., Арутюкян А. М., Каранетян А. А., Бабалян С. Г. — Бюлл. изобр., 1987, № 18.
23. Зейтунян Г. М., Тер-Оганесян Г. М., Гаврилова Т. Б. — Методы анализа и контроля производства в хим. пром. Научно-исследовательский ин-ст технико-экономических исследований в химии, М., 1974, № 20, с. 36.
24. Зейтунян Г. М., Гаврилова Т. Б., Бабалян Г. Г., Тер-Оганесян Г. Ш. — Промышленность Армении, 1984, № 9, с. 36.
25. Зейтунян Г. М., Гаврилова Т. Б., Бабалян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 9, с. 557.
26. Овсепян Г. Ш., Оганесян Г. Б., Мнацаканян В. А., Оганесян Э. Б. — ХПС, 1987, № 1, с. 149.
27. Оганесян Э. Б., Овсепян Г. Ш., Оганесян К. Б., Габриелян Ж. В., Мосикян С. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 30, № 1, с. 15.
28. Овсепян Г. Ш., Оганесян К. Б., Габриелян Ж. В., Оганесян Э. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 31, № 9, с. 535.
29. Овсепян Г. Ш., Мосикян С. М. — Арм. хим. ж., 1988, т. 31, № 12, с. 741.
30. Арутюкян Б. С., Оганесян К. Б., Овсепян Г. Ш., Оганесян Э. Б. — Арм. хим. ж., 1989, т. 32, № 3, с. 153.
31. Паппанец Б. П., Гайбикян Д. С. — ЖАХ, 1983, т. 38, № 11, с. 2085.
32. Gahbakian D. S., Rozylo J. K., Pontewaz M. — J. Liquid Chromatogr., 1985, v. 8, № 16, p. 2969.
33. Гайбикян Д. С., Веницианов Е. В., Гайбикян Р. Д. — Уч. зап. ЕГУ, 1988, № 2, с. 94.
34. Гайбикян Д. С., Агурия М. М. — Арм. хим. ж., 1967, т. 20, № 9, с. 696.
35. Гайбикян Д. С. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 1, с. 91.
36. Гайбикян Д. С. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, 1, с. 93.
37. Гайбикян Д. С., Бабалян Х. С., Григорян Ц. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 333.
38. Гайбикян Д. С., Каранетян Э. А. — ЖАХ, 1971, т. 26, вып. 2, с. 394.
39. Гайбикян Д. С. — Уч. зап. ЕГУ, естеств. науки, 1971, № 1, с. 71.
40. Гайбикян Д. С., Сагрудян С. И. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 8, с. 668.
41. Гайбикян Д. С., Есикян Р. Т. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 5, с. 394.
42. Гайбикян Д. С., Есикян Р. Т. — ЖАХ, 1974, вып. 8, т. 29, с. 1921.
43. Гайбикян Д. С., Бабалян Х. С., Саркисян Ж. В., Оганесян С. Б. — Рений. Химия, Технологии. Анализ, М., Наука, 1976, с. 179.

44. Гайбалян Д. С., Гюни Дж. С. — ЖНХ, 1976, т. 21, вып. 1, с. 128.
45. Гайбалян Д. С., Егикян Р. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 1, с. 7.
46. Гайбалян Д. С., Асатрян Н. В., Гайбалян Р. Д., Хачатрян А. Г. — Зав. лаб., 1988, т. 54, № 8, с. 19.
47. Гайбалян Д. С., Тоноян А. Ш., Буннатян К. А., Хачатрян А. Г. — Уч. зап. ЕГУ, 1988, № 3, с. 104.
48. Гайбалян Д. С., Овсепян Г. Ш. — Межвуз. сб. науч. тр. ЕГУ, Химия и хим. технология, 1989, вып. 5, с. 80.
49. Гайбалян Д. С., Атурян М. М. — Арм. хим. ж., 1967, т. 20, № 10, с. 806.
50. Гайбалян Д. С., Атурян М. М. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 12, с. 1015.
51. Гайбалян Д. С. — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 1, с. 13.
52. Гайбалян Д. С. — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 3, с. 219.
53. Гайбалян Д. С., Егикян Р. Т. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 1, с. 16.
54. Гайбалян Д. С. — Тр. Всесоюз. совещ. по проблеме ренния, М., Наука, 1970, ч. 1, с. 80.
55. Гайбалян Д. С., Бабалян Х. С. — Зав. лаб., 1971, № 1, с. 9.
56. Гайбалян Д. С., Егикян Р. Т. — Уч. зап. ЕГУ, естеств. науки, 1971, № 2, с. 63.
57. Гайбалян Д. С. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 10, с. 861.
58. Гайбалян Д. С., Егикян Р. Т. — ЖПХ, 1972, т. 35, № 12, с. 2623.
59. Гайбалян Д. С., Егикян Р. Т. — Уч. зап. ЕГУ, естеств. науки, 1973, № 1, с. 53.
60. Гайбалян Д. С., Саркисян Ж. В. — ЖАХ, 1974, т. 29, вып. 19, с. 1991.
61. Гайбалян Д. С., Егикян Р. Т., Мхитарян Л. Ф. — Уч. зап. ЕГУ, естеств. науки, 1975, № 2, с. 99.
62. Авт. свид. 1466470, СССР/Бейлерян Н. М., Гайбалян Д. С., Чалтыкян Р. О., Зурначян М. Е., Гайбалян Р. Д. — Бюлл. изобр., 1989, № 3 (ДСП).
63. Гайбалян Д. С., Турунджян С. М., Гайбалян Р. Д., Хачатрян А. Г. — Теория и практика сорб. процессов, Межвуз. сб. научн. тр., Воронеж, 1989, вып. 20, с. 113.
64. Gaibakian D. S., Rozylo J. K., Poinewaz M. — Ann. Univ. M. C. Skłodowska, Lublin. Polonia. Sectia A. A., 1983, v. 33, № 1, p. 1.
65. Gaibakian D. S., Rozylo J. K., Poinewaz M. — Chem. Anal. (PRL), 1985, v. 30, № 4, p. 527.
66. Rozylo J. K., Gaibakian D. S., Janica M. — Chem. Anal. (PRL), 1989, v. 34, № 2, p. 87.
67. Гайбалян Д. С., Харито Э. Б., Гайбалян Р. Д. — Теор. и практ. сорбционных процессов, Межвуз. сб. науч. тр., Воронеж, 1990, вып. 21, с. 119.
68. Гайбалян Д. С., Андроникашвили Т. Г., Хачатрян А. Г. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 12, с. 754.
69. Канканян А. Г., Гаспарян С. Е., Тиликян А. С. — Уч. зап. ЕГУ, 1975, № 3, с. 69.
70. Канканян А. Г., Гаспарян С. Е. — Уч. зап. ЕГУ, 1976, № 1, с. 67.
71. Канканян А. Г., Гаспарян С. Е., Согомонян С. Б. — Уч. зап. ЕГУ, 1976, № 2, с. 79.
72. Канканян А. Г., Гаспарян С. Е. — Уч. зап. ЕГУ, 1977, № 2, с. 94.
73. Гаспарян С. Е., Канканян А. Г. — Уч. зап. ЕГУ, 1982, № 1, с. 119.
74. Андроникашвили Т. Г., Гаспарян С. Е., Канканян А. Г. — Изв. АН ГрузССР, сер. хим., 1987, № 13, с. 229.
75. Канканян А. Г., Гаспарян С. Е. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 3, с. 207.
76. Гаспарян С. Е., Канканян А. Г. — Уч. зап. ЕГУ, 1974, № 2, с. 57.
77. Канканян А. Г., Гаспарян С. Е. — Уч. зап. ЕГУ, 1979, № 1, с. 74.
78. Канканян А. Г., Гаспарян С. Е. — Уч. зап. ЕГУ, 1980, № 1, с. 95.
79. Гаспарян С. Е., Канканян А. Г. — Уч. зап. ЕГУ, 1981, № 3, с. 92.
80. Гаспарян С. Е., Канканян А. Г., Андроникашвили Т. Г. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 3, с. 154.
81. Андроникашвили Т. Г., Гаспарян С. Е., Канканян А. Г. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 31.

Д. С. ГАЙБАЛЯН
Ереванский государственный университет