

**ANALIZA SYNTETYCZNYCH CZYNNIKÓW CHŁODNICZYCH  
METODĄ CHROMATOGRAFICZNĄ  
CZEŚĆ 2 – WYBÓR I OPTYMALIZACJA WARUNKÓW PRACY  
KOLUMNY I DETEKTORA W BADANIACH  
CHROMATOGRAFICZNYCH**

**Magdalena Wróbel-Jędrzejewska, Wojciech Sender, Paweł Kuleta, Urszula Stęplewska**

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie  
Oddział Chłodnictwa i Jakości Żywności  
Pracownia Techniki i Instalacji Chłodniczych  
Al. Marszałka J. Piłsudskiego 84, 92-202 Łódź  
magdalena.jedrzejewska@och-ibprs.pl

**Streszczenie**

W artykule przedstawiono i omówiono kroki doboru odpowiedniej kolumny (długości, wypełnienia) i detektora oraz optymalizacji jego pracy dla analiz syntetycznych czynników chłodniczych. Do dalszych badań, mających na celu optymalizację metody analizy syntetycznych czynników chłodniczych, wybrano kolumnę kapilarną firmy Restek (Rtx®-200) oraz detektor płomieniowo-jonizujący FID. Charakterystyka kolumny to: wypełnienie – trifluoropropylometylo-polisiloksan (TrFPrMeSil), długość – 105 m, średnica wewnętrzna – 320 µm i grubość fazy stacjonarnej – 0,5 µm. Optymalne parametry pracy detektora to: temperatura – 200°C, natężenie przepływu wodoru – 45 ml/min, natężenie przepływu powietrza – 450 l/min, stała czasowa – 50, atenuacja – 3,0.

**Słowa kluczowe:** Czynniki chłodnicze, chromatografia gazowa, kolumna kapilarna, detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID)

**SYNTHETIC REFRIGERANTS ANALYSIS WITH APPLICATION OF  
CHROMATOGRAPHIC METHOD  
PART II – SELECTION AND OPTIMIZATION OF WORKING CONDITIONS OF  
COLUMN AND DETECTOR IN CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS**

**Summary**

This article explains the steps concerning selection of the appropriate column (length, filling), detector and optimization of its work. For further research on optimization method of synthetic refrigerants, capillary column – Restek RTX ® -200 and a flame ionizing detector FID were chosen. Column characteristics are as follows: filling – trifluoropropylmethyl polysiloxane (TrFPrMeSil), length: 105 m, inner diameter: 320 µm, thickness of stationary

chase: 0.5  $\mu\text{m}$ . Optimal parameters for the detector are: temperature: 200°C, hydrogen flow rate: 45 ml/min, air flow rate: 450 ml/min, time constant: 50, attenuation: -3.0.

**Key words:** Refrigerants, gas chromatography, capillary column, flame ionization detector (FID)

## WPROWADZENIE

Czynniki chłodnicze uczestniczą w wymianie ciepła w urządzeniach chłodniczych, klimatyzacyjnych i pompach ciepła [Bonca i in. 1997, Clodic, Sauer 1999, Gutowski, Butrymowicz 2007]. Można je podzielić na syntetyczne i naturalne. Syntetyczne czynniki chłodnicze dzieli się w zależności od składu i liczby składników na jednorodne (jednoskładnikowe) i mieszaniny. W układach wieloskładnikowych wyróżnia się mieszaniny azeotropowe oraz zeotropowe (nieazeotropowe).

Do niedawna najczęściej stosowane w przemyśle były jednoskładnikowe syntetyczne czynniki chłodnicze. W przypadku ich użycia w instalacjach chłodniczych, wycieki mogły być usuwane w łatwy sposób przez uzupełnianie nowym czynnikiem. Parametry termodynamiczne tego układu pozostawały niezmienione. Czynniki chłodnicze z grupy wodorofluorowęglowodorów (HFC) posiadają istotną wadę. Mają one negatywny wpływ na środowisko naturalne. Obowiązująca legislacja zmusza użytkowników do wymiany jednorodnych czynników chłodniczych na inne [Michalski 2009, Dzierżanowski 2005, Stęplewska 2009, Stęplewska i in. 2009]. Najczęściej są stosowane dwu- lub trójskładnikowe mieszaniny związków HFC i HCFC [Bonca i in. 1997]. Skład procentowy tych mieszanin jest ściśle określony [Schnotale 2002, Nagel, Bier 1996, Coquelet i in. 2006, Coquelet, Richon 2009, Ibreighith i in. 1992], ponieważ ich właściwości termodynamiczne silnie zależą od ich składu. Instalacje technologiczne posiadające takie czynniki chłodnicze są hermetyczne. W przypadku powstania nieszczelności, proporcje składników tych mieszanin ulegają zmianie, co wpływa negatywnie na cały system chłodniczy. Związki te są bezwonne oraz bezbarwne. Ze względu na ich właściwości, niewielkie wycieki są trudne do zidentyfikowania przez obsługę techniczną, gdyż początkowo nie pogarszają sprawności urządzenia chłodniczego. W większości zakładów produkcyjnych brak jest ciągłych, stacjonarnych systemów kontroli wycieków z instalacji chłodniczych, głównie z powodu ich kosztowności. Wczesne wykrycie nawet najmniejszych nieszczelności jest korzystne, gdyż działania prewencyjne mogą zapobiec całkowitemu rozszczerzeniu instalacji.

Dzięki zastosowaniu analizy chromatograficznej do badania składu powietrza w pomieszczeniach z instalacjami chłodniczo-klimatyzacyjnymi istnieje możliwość stwierdzenia emisji czynnika chłodniczego do atmosfery nawet w przypadku mikrowycieków

oraz oceny skali ewentualnej emisji. Według licznych danych literaturowych [Berthillier 1975, Fishbein 1973, Hierasimczyk i in. 2002, Witkiewicz 1992, Witkiewicz, Hepter 2009] technika ta jest najczęściej stosowaną metodą do szybkiej analizy złożonych mieszanin związków chemicznych oraz oceny czystości tych związków, zarówno w przemyśle, jak i w różnych laboratoriach.

Drugim aspektem analizy chromatograficznej jest identyfikacja i ocena dokładnego składu (w przypadku mieszanin) syntetycznych czynników chłodniczych pracujących w instalacjach oraz stosowanych do serwisu po regeneracji. Jest to bardzo istotne ze względu na utrzymanie prawidłowych właściwości termodynamicznych układu chłodniczego.

Celem tej pracy było opracowanie jednoznacznej metody chromatograficznej analizy syntetycznych czynników chłodniczych, która w przyszłości mogłaby znaleźć zastosowanie w przemyśle chłodniczym do identyfikacji i oceny ilościowej syntetycznych czynników chłodniczych pracujących w urządzeniach chłodniczo-klimatyzacyjnych oraz stosowanych do serwisu po regeneracji. Przedstawiono i omówiono kroki doboru odpowiedniej kolumny (długości, wypełnienia) i detektora oraz optymalizacji jego pracy dla tych analiz.

## **MATERIAŁ I METODY BADAŃ**

### **1. Badania kolumny chromatograficznej**

Materiał badawczy przedstawiono w tabeli 1. Analizę syntetycznych czynników chłodniczych wykonano przy użyciu chromatografu gazowego Clarus 500 firmy Perkin Elmer. Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rysunku 1.

**Tabela 1.** Analizowane związki wraz z temperaturami wrzenia

*The analyzed compounds with boiling temperatures*

Nr	Nazwa czynnika	Skład mieszaniny	Normalna temperatura wrzenia [°C]
<b>jednoskładnikowe</b>			
1	R-125	HFC-125 (100%)	-48,6
2	R-143a	HFC-143a (100%)	-47,4
3	R-290	Propan (100%)	-42,9
4	R-22	HCFC-22 (100%)	-40,9
5	R-134a	HFC-134a (100%)	-26,1
6	R-124	HCFC-124 (100%)	-13,2
7	R-142b	HCFC-142b (100%)	-9,1
<b>dwuskładnikowe lub trójskładnikowe</b>			
8	R-402a	R-125/R-290/R-22 (60%/2%/38%)	-49,2
9	R-404a	R-125/R-143a/R-134a (44%/52%/4%)	-46,7
10	R-409a	R-22/R-124/R-142b (60%/25%/15%)	-34,2
11	R-507	HFC-125/HFC-143a (50%/50%)	-46,7

Próbki przygotowano do badań przez rozcieńczanie analizowanych gazów (pobranych z fazy ciekłej), wykorzystując do tego celu pipetę szklaną o pojemności 1 litra oraz strzykawkę gazoszczelne o pojemności 250 µl oraz 100 ml. Identyfikacji pików dokonano na podstawie czasów retencji substancji wzorcowych.



**Rysunek 1.** Schemat stanowiska pomiarowego służącego do badań chromatograficznych, gdzie 1 – butla z wodorem, 2 – butla z helmem, 3 – układ filtrów do oczyszczania gazu nośnego, 4 – kompresor powietrza, 5 – chromatograf gazowy, 6 – komputer, 7 – rurka do zaworu sześciodrożnego (dozowanie próbki), 8 – rurka do układu odzysku (do regeneracji)

*Scheme of laboratory set up for chromatographic research, where 1 – hydrogen, 2 – helium, 3 – filter system for purification of carrier gas, 4 – air compressor, 5 – gas chromatograph, 6 – computer, 7 – tube for sample dosage, 8 – tube to the recovery system (for regeneration)*

**Tabela 2.** Zastosowane kolumny kapilarne do rozdzielania chlorofluorowęglowodorów

*Capillary columns applied for separation of chlorofluorocarbons*

Nazwa	Rtx 200	Rtx 200	HP - 1701
Wymiary	30 m x 320 $\mu$ m	105 m x 320 $\mu$ m	60 m x 250 $\mu$ m
Faza stacjonarna	Trifluoropropylometylo- polisiloksanowa TrFPrMeSil	Trifluoropropylometylo- polisiloksanowa TrFPrMeSil	14% Cyjanopropylfenylo 86% Metylopolisiloksan CNPhMeSil
Oznaczenie	K1	K2	K3

Aparat wyposażony jest w dozownik typu Split/Splitless oraz detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Przetestowano trzy kolumny chromatograficzne, które scharakteryzowano w tabeli 2. Ponadto zastosowano układ dwukolumnowy, kapilary z różnymi fazami siloksanowymi (TrFPrMe i CNPrPhMe) o długościach odpowiednio 105 m (K2) i 60 m (K3) połączone szeregowo. Pomiary wykonywano w temperaturze 30°C, detektor i dozownik

pracowały odpowiednio w temperaturze 200°C i 150°C. Gaz nośny (hel 5.0) osiągał natężenie przepływu 2,5 ml/min. Próbkę dozowaną była w objętości 500 µl za pomocą pętli dozującej i zaworu sześciodrożnego z podziałem strumienia 1:10 [Perkin Elmer 2002].

Kolumny K1 i K2 o średniej polarności z wypełnieniem siloksanowym firmy Restek, typ Rtx®-200 zawierają grupy funkcyjne, które są resztą trifluoropropylową oraz metylową w stosunku 1:1. Kolumny te, polecane przez dystrybutorów sprzętu do chromatografii, przeznaczone są do rozdziału chlorowanych i fluorowanych węglowodorów, a zastosowanie znajdują w analizie m.in. alkoholi, ketonów, glikoli czy nitrozoamin. Kolumna K3 przeznaczona do rozdziału chlorofluorowęglowodorów znajduje ponadto zastosowanie w analizie m.in. pestycydów.

## **2. Badania detektora**

Wykorzystano kolumnę kapilarną K2. Badania optymalizacji parametrów detektora zostały przeprowadzone w analogiczny sposób jak dla kolumny chromatograficznej, z wyjątkiem zastosowanej temperatury pieca kolumny (25 i 30°C).

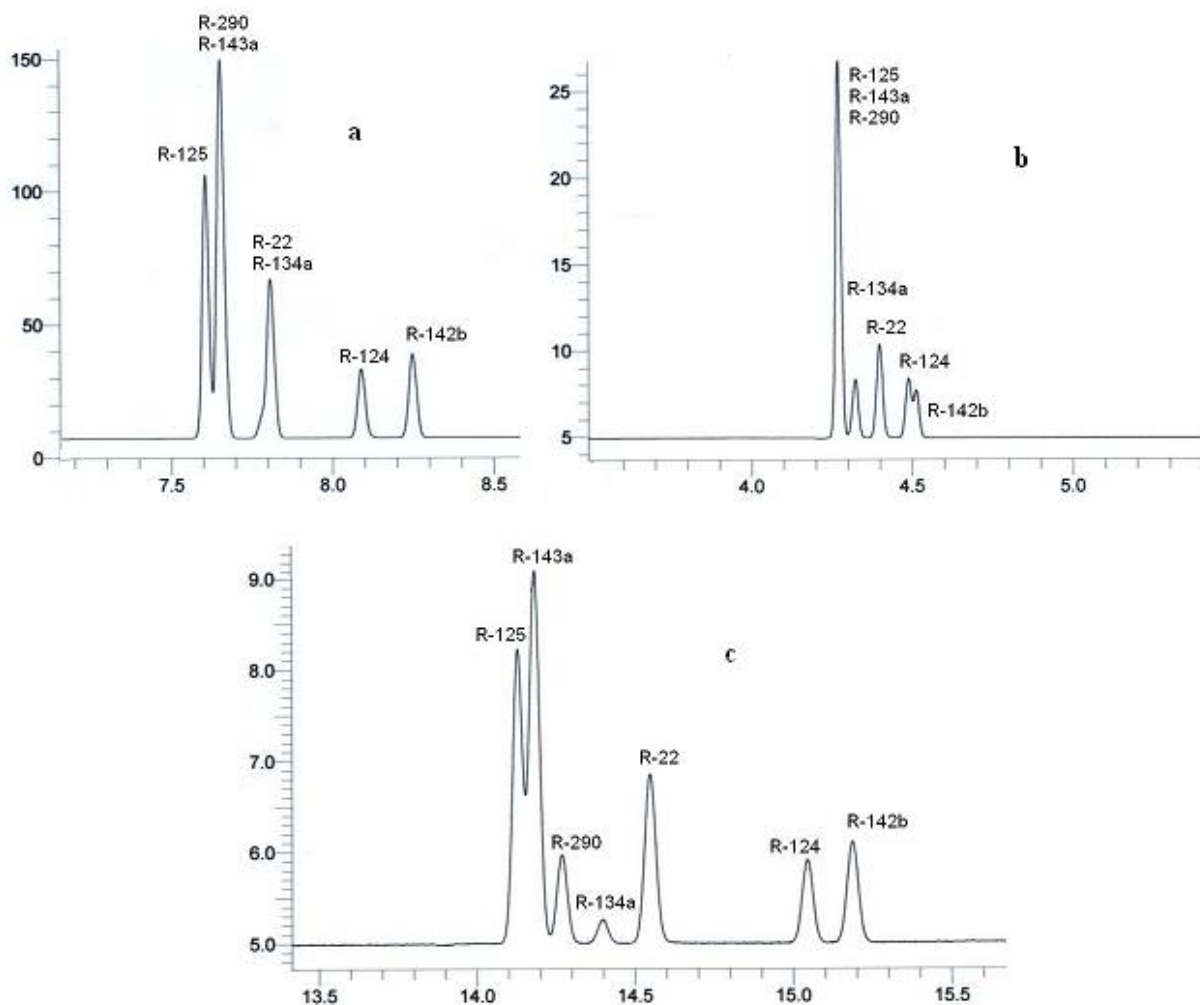
W celu ukazania wpływu poszczególnych parametrów pracy detektora (temperatury, natężenia przepływu wodoru, natężenia przepływu powietrza, stałej czasowej, atenuacji) zbadano rozdział chromatograficzny czynników chłodniczych wymienionych w tabeli 1.

## **WYNIKI I DYSKUSJA**

### **1. Badanie wpływu zastosowanej fazy stacjonarnej na jakość rozdziału chromatograficznego wybranych syntetycznych czynników chłodniczych**

Rozdział mieszaniny trzech trójskładnikowych syntetycznych czynników chłodniczych, tj. R-402a, R-404a i R-409a, zbadano z zastosowaniem dwóch kolumn kapilarnych z różnym wypełnieniem. Rezultaty przeprowadzonych badań przedstawiono na rysunku 2.

Częściowy rozdział nastąpił z udziałem kolumny kapilarnej K2 i K3. W przypadku K3 widoczny jest efekt nałożenia się widm trzech substancji, co utrudnia ich identyfikację. Najlepszy rozdział mieszaniny otrzymano dzięki wykorzystaniu szeregowego połączenia dwóch kolumn kapilarnych (kolejno K2 oraz K3). Poprzez zastosowanie dwóch różnych faz stacjonarnych jednocześnie możliwe jest rozdzielanie substancji, którego nie dało się uzyskać, stosując te kolumny oddzielnie. Ponadto dodatkowym czynnikiem, który poprawia rozdział, oprócz korzystnego efektu dwóch różnych faz stacjonarnych, może być wydłużenie długości kolumny, czyli zwiększenie liczby pól teoretycznych. Interesujące wydało się zatem zbadanie wpływu długości kolumny na rozdział chromatograficzny czynników chłodniczych przy tym samym rodzaju fazy stacjonarnej.



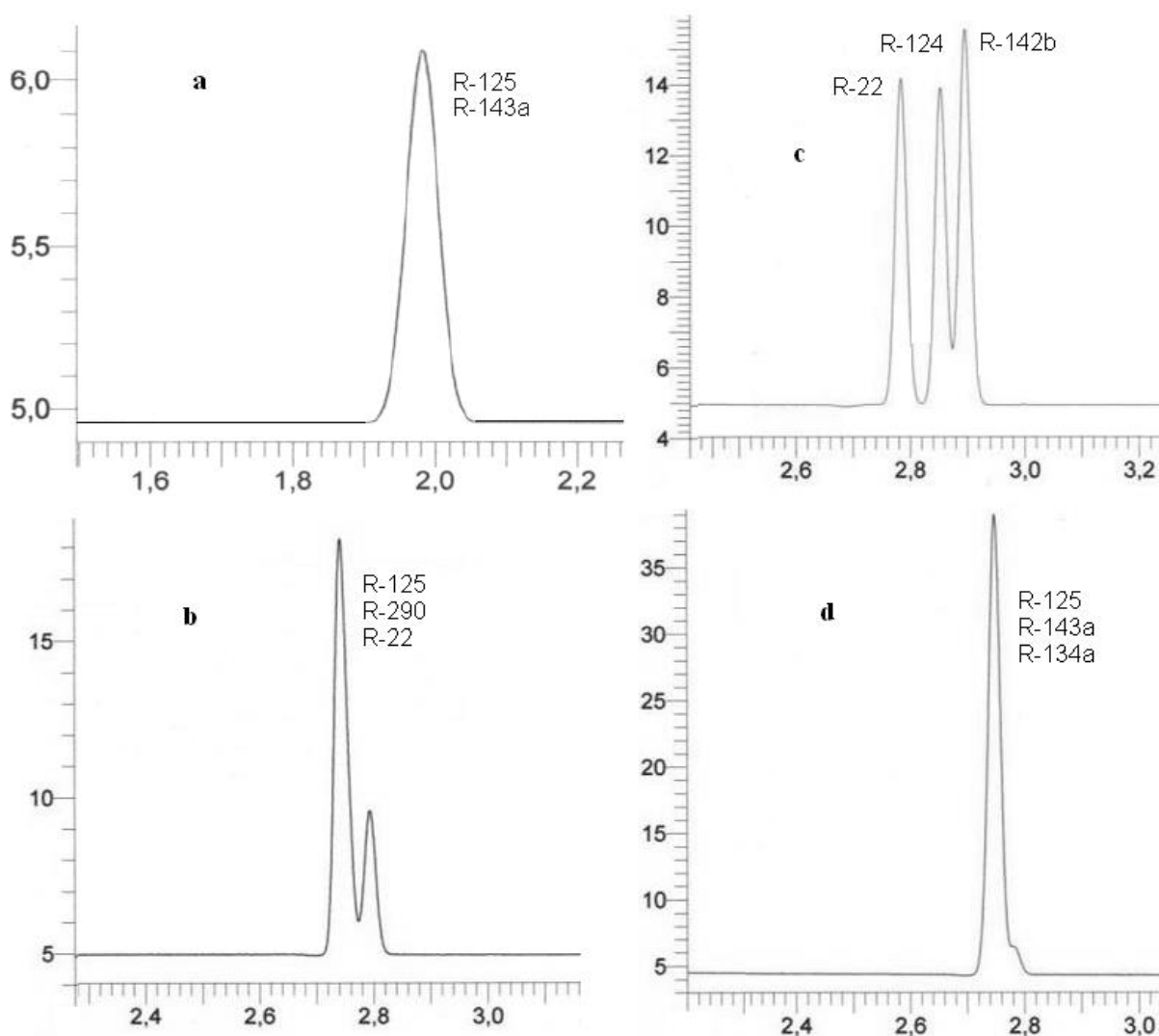
**Rysunek 2.** Wpływ rodzaju fazy stacjonarnej na jakość rozdzielania chromatograficznego mieszaniny (R-402a, R-404a i R-409a). Wypełnienia:  
a) trifluoropropylometylosiloksan (TrFPrMeSi) - K2  
b) cyjanopropyl-fenylometylosiloksan (CNPhMeSi) - K3  
c) trifluoropropylometylosiloksan + cyjanopropyl-fenylometylosiloksan (TrFPrMeSi+CNPhMeSi) - K2 +K3.

*Influence of type of stationary phase on the quality of chromatographic separation of the mixture (R-402a, R-404a and R-409A). Fillings:*  
a) trifluoropropylmethyl siloxane (TrFPrMeSi) - K2  
b) cyanopropylphenylmethyl siloxane (CNPhMeSi) - K3  
c) trifluoropropylmethyl siloxane + cyanopropylphenylmethyl siloxane (TrFPrMeSi+CNPhMeSi) K2 +K3.

## 2. Badanie wpływu długości kolumny kapilarnej na jakość rozdzielania chromatograficznego syntetycznych czynników chłodniczych

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono chromatogramy czterech czynników chłodniczych (R-507, R-402a, R-404a i R-409a) otrzymane z zastosowaniem kolumn kapilarnych różniących się długością: K1 i K2. Rezultaty badań dotyczące krótszej kapilary (K1)

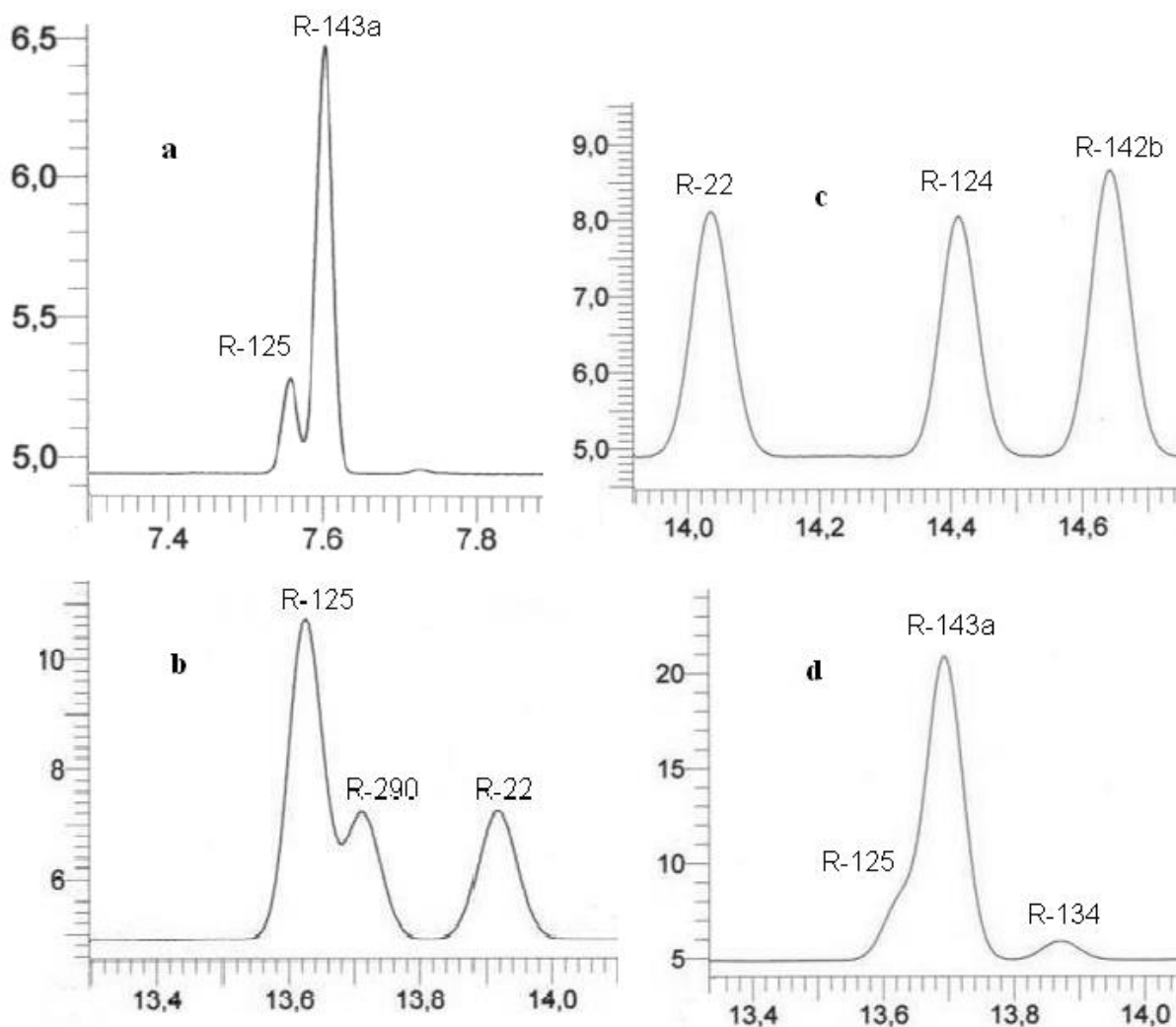
zaprezentowano na rysunku 3, natomiast dłuższej (K2) na rysunku 4. Analizując otrzymane chromatogramy (rysunek 3), można stwierdzić, że w przypadku niektórych mieszanek (R-507, R-404a) otrzymano wyniki w postaci pojedynczego pików, co oznacza, że ich składniki nie zostały rozdzielone (rysunek 3a i 3d). Natomiast czynnik R-402a (rysunek 3b) uległ rozdzieleniu na dwa pików, zatem całkowita separacja pików nie miała miejsca.



**Rysunek 3.** Rozdział chromatograficzny na kolumnie K1 o długości 30 m następujących czynników chłodniczych: a) R-507a (R-125/R-143a)  
 b) R-402a (R-125/R-290/R-22)  
 c) R-409a (R-22/R-124/R-142b)  
 d) R-404a (R-125/R-143a/R-134a).

*Chromatographic separation on K1 column (length – 30 m) of following refrigerants: a) R-507a (R-125/R-143a)  
 b) R-402a (R-125/R-290/R-22)  
 c) R-409a (R-22/R-124/R-142b)  
 d) R-404a (R-125/R-143a/R-134a).*





**Rysunek 4.** Rozdział chromatograficzny na kolumnie K2 o długości 105 m następujących czynników chłodniczych: a) R-507a (R-125/R-143a)  
 b) R-402a (R-125/R-290/R-22)  
 c) R-409a (R-22/R-124/R-142b)  
 d) R-404a (R-125/R-143a/R-134a).

*Chromatographic separation on K2 column (length – 105 m) of following refrigerants: a) R-507a (R-125/R-143a)  
 b) R-402a (R-125/R-290/R-22)  
 c) R-409a (R-22/R-124/R-142b)  
 d) R-404a (R-125/R-143a/R-134a).*

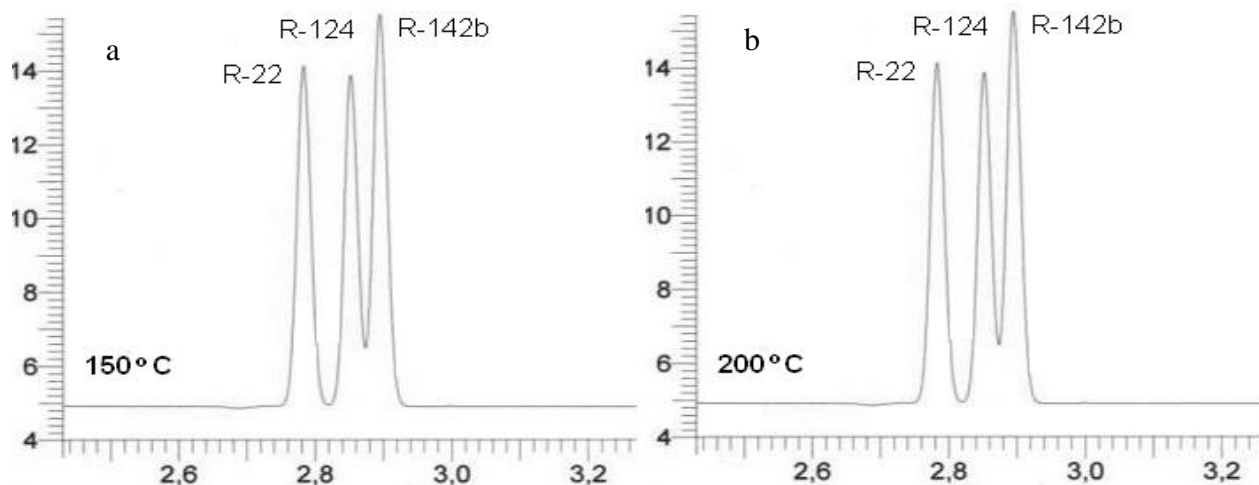
Tylko trójskładnikowy R-409a (rysunek 3c) uległ rozdziłowowi na 3 blisko położone piki, odpowiadające odpowiednio R-22, R-124 i R-142b. Mimo prób obniżenia temperatury oraz zmian natężenia przepływu gazu nośnego, nie udało się uzyskać całkowitego rozdziłowu składników mieszanin R-507a, R-402a oraz R-404a. Stwierdza się, iż zastosowana kolumna nie reprezentuje dostatecznej sprawności, gdyż poszczególne związki, tj. HFC-125, HFC-143a, HCFC-22, R-290, współeluuują, a w efekcie są rejestrowane przez detektor w tym samym czasie, dając nakładanie się pików odpowiadających poszczególnym składnikom.

Lepsze wyniki rozdziału chromatograficznego uzyskano poprzez zmianę kolumny kapilarnej na trzykrotnie dłuższą z tym samym rodzajem wypełnienia (rysunek 4). Wraz ze wzrostem długości kolumny zwiększa się jej sprawność. Wydłużenie kolumny powoduje zwiększenie odległości pomiędzy pikami substancji, bowiem mają one do pokonania dłuższą drogę w kierunku detektora. Zwiększają się również opory przepływu. Odbywa się to kosztem czasu analizy, który wydłuża się o około 5 min. Uzyskano również rozsuniecie pików mieszaniny R-409a (rysunek 4c) i rozdział wszystkich składników mieszanin R-507a (rysunek 4a) oraz R-404a (rysunek 4d). Mimo iż rozdzielane substancje ulegają elucji w niewielkim przedziale czasu, możliwa jest identyfikacja z dużą pewnością mieszanin czynników chłodniczych.

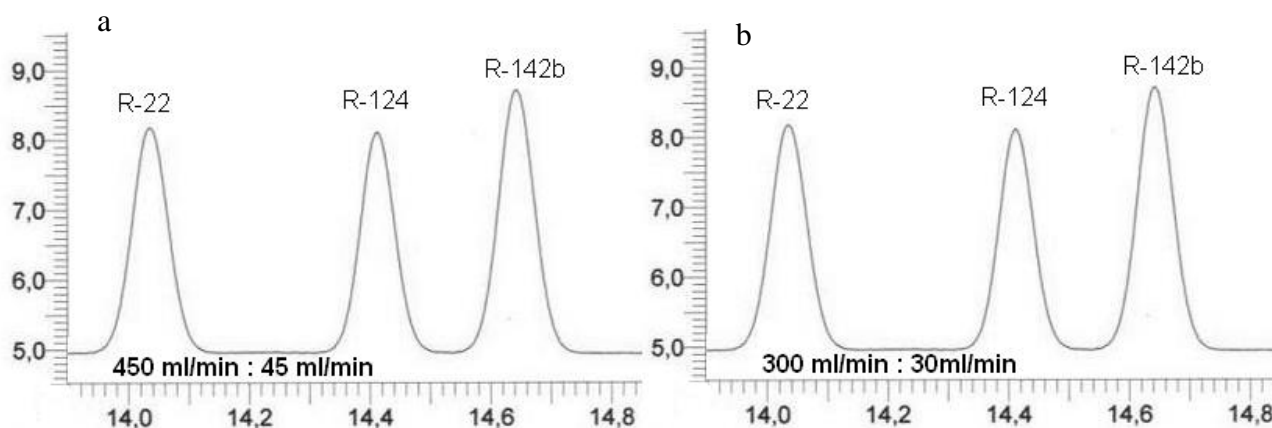
### **3. Badanie wpływu parametrów detektora FID na jakość rozdziału chromatograficznego czynników chłodniczych**

Zbadano wpływ parametrów detektora FID dla wszystkich badanych czynników chłodniczych. Z uwagi na występowanie tych samych prawidłowości dla każdego analizowanego związku, zaprezentowano wyniki tylko dla jednego przykładowego reprezentanta: R-409a. Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono odpowiednio wpływ temperatury oraz natężenia przepływu gazów (powietrza i wodoru) na obraz chromatograficzny badanego czynnika chłodniczego. W obydwu przypadkach można zaobserwować wyraźnie brak wpływu zmiany tych parametrów, w badanym zakresie, na uzyskany chromatogram. Zatem decydujący wpływ na wybór tych parametrów miały dane literaturowe [Fishbein 1973] oraz konsultacje z badaczami zajmującymi się podobną tematyką. Detektor FID wymaga wysokiej temperatury, powyżej 100°C, aby nie dochodziło do kondensacji pary wodnej, powstałej w wyniku zachodzącego w jego wnętrzu procesu spalania, oraz aby zostały usunięte inne zanieczyszczenia. Rysunki 5a i 5b przedstawiają wpływ temperatury pracy detektora na chromatogram czynnika chłodniczego R-409a. Optymalna temperatura pracy detektora wynosi 200°C. Według źródeł literaturowych detektor FID będzie działał z wysoką czułością, gdy ilość powietrza doprowadzanego do niego będzie dziesięciokrotnie większa od przepływu wodoru oraz gdy przepływy będą względnie wysokie [Witkiewicz 1992]. Rysunki 6a i 6b przedstawiają odpowiednio chromatogramy R-409a dla natężeń przepływu powietrza i wodoru (niezbędnego do pracy detektora) 450 ml/min:45 ml/min i 300 ml/min:30 ml/min. Wyniki te są identyczne. Do dalszych analiz wybrano przepływ gazów wynoszący 450 ml/min dla powietrza i 45 ml/min dla wodoru. Inne parametry detektora, takie jak stała czasowa lub atenuacja, pozwalają dostosować czułość detektora do potrzeb analizy. Czułość jest wyższa, gdy stała czasowa jest mniejsza, ponieważ tłumienie jest mniejsze. W analizie

chlorowanych i fluorowanych związków chłodniczych optymalna stała czasowa wynosi 50, natomiast atenuacja -3.



**Rysunek 5.** Chromatogramy R-409a dla temperatur pracy detektora 150°C (a) i 200°C (b)  
*R-409a chromatograms for detector temperatures 150°C (a) i 200°C (b)*



**Rysunek 6.** Chromatogramy R-409a dla natężeń przepływu powietrza i wodoru (niezbędne do pracy detektora) 450 ml/min:45 ml/min (a) i 300 ml/min:30 ml/min (b)  
*R-409a chromatograms for air and hydrogen flow rates (necessary for detector) 450 ml/min:45 ml/min (a) i 300 ml/min:30 ml/min (b)*

## WNIOSKI

1. Najlepszy rozdział mieszaniny trzech trójskładnikowych czynników chłodniczych, tj. R-402a, R-404a i R-409a, uzyskano z zastosowaniem kolumny kapilarnej z wypełnieniem cyjanopropylfenylo-metylosiloksanowym (CNPrPhMeSil).
2. Czynnikiem, który poprawia rozdział, jest zwiększenie długości kolumny. Zastosowanie kolumny kapilarnej o ponadtrzykrotnie większej długości dało znacznie lepsze wyniki rozdziału zbadanych mieszanin.
3. Do dalszych badań, mających na celu optymalizację metody identyfikacji i oceny

ilościowej czynników chłodniczych (w postaci pełno-procentowej) pracujących w instalacjach chłodniczych oraz stosowanych do serwisu po regeneracji, wybrano kolumnę kapilarną firmy Restek o symbolu Rtx®-200 i wymiarach: długość 105 m i średnica wewnętrzna 320 µm oraz detektor płomieniowo-jonizujący FID. Optymalne parametry pracy detektora to: temperatura: 200°C, natężenie przepływu wodoru: 45 ml/min, natężenie przepływu powietrza: 450 ml/min, stała czasowa: 50, atenuacja: -3,0.

## **PIŚMIENNICTWO**

1. Berthillier A. tł. Wieluński J., Czajkowska T. (1975). Chromatografia i jej zastosowania. Warszawa: PWN
2. Bonca Z., Butrymowicz D., Dambek D., Depta A., Targański W. (1997). Czynniki chłodnicze i nośniki ciepła. Gdańsk: IPPU MASTA
3. Clodic D., Sauer F. (1999). Vademecum odzysku czynników chłodniczych. Gdańsk: IPPU MASTA
4. Coquelet C., Richon D. (2009). Experimental determination of phase diagram and modeling: Application to refrigerant mixtures. *Int. J. Refrigeration*, 32 (7), 1604-1614
5. Coquelet C., Rivollet F., Jarne C., Valtz A., Richon D. (2006). Measurement of physical properties of refrigerant mixtures. Determination of phase diagrams. *Energy Conversion and Management*, 47 (20), 3672-3680
6. Dzierżanowski A. (2005). Substancje zubożające warstwę ozonową. Praktyczne stosowanie przepisów prawnych. Kraków: Centralny Ośrodek Chłodnictwa
7. Fishbein L. (1973). Chromatography of environmental hazards. *Met. Gaseous and industrial pollutants*, Chapter 21: Chlorinated aliphatic hydrocarbons
8. Gutowski K. M., Butrymowicz D.J. (2007). Chłodnictwo i klimatyzacja. Warszawa: WNT
9. Hierasimczyk K., Wardencki W., Namieśnik J. (2002). Chemia analityczna. Chromatografia. Gdańsk: Politechnika Gdańska
10. Ibrough M., Fiebig M., Leipertz A., Wu G. (1992). Thermal Diffusivity of the Alternative Refrigerants R123, R134a, R142b and R152a in the Liquid Phase. *Fluid Phase Equilib.*, 80, 323-332
11. Michalski G. (2009). Syntetyczne czynniki chłodnicze w Europie. Czas na właściwą decyzję. *Chłod. Klim.*, 10, 54-57
12. Nagel M., Bier K. (1996). Vapour-liquid equilibrium of ternary mixtures of the refrigerants R125, R143a and R134a. *Int. J. Refrigeration*, 19 (4), 264-271
13. Perkin Elmer (2002). Claus 500 GC. USA
14. Schnotale J. (2002). Stabilność składu mieszanin zeotropowych i jej wpływ na bezpieczeństwo instalacji. *Chłod. Klim.*, 7, 55-59
15. Stęplewska U. (2009). Regulacje prawne dotyczące stosowania syntetycznych czynników chłodniczych. *Prz. Piek.Cukier.*, 3, 106-107
16. Stęplewska U., Maćkowiak K., Kuleta P. (2009). Syntetyczne czynniki chłodnicze – przegląd regulacji prawnych. *Przem. Spoż.*, 9, 26-29

17. Witkiewicz Z. (1992). Podstawy chromatografii. Warszawa: WNT
18. Witkiewicz Z., Hepter J. (2009). Chromatografia gazowa. Warszawa: PWN