



УДК 543.544

Приготовление поликапиллярных колонок с полиметилфенилсилоксановыми неподвижными фазами

Науменко И.И.¹, Соболева В.К.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск

²ООО «Мультихром», Новосибирск

Поступила в редакцию 04.04.2016 г.

Изучена зависимость характеристик поликапиллярных колонок (ПКК), полученных нанесением полиметилфенилсилоксановых неподвижных фаз (НФ) с различным содержанием фенильных групп на поверхность капилляров ПКК, от природы поверхности и типа растворителя, используемого для растворения НФ. Показано, что неподвижные фазы удается удовлетворительно наносить на поверхность, дезактивированную метилфенилсодержащими реагентами с содержанием фенильных групп больше, чем в НФ. Использование хлороформа в качестве растворителя НФ приводит к получению более эффективных ПКК, чем применение бензола и толуола.

Ключевые слова: газовая хроматография, скоростная хроматография, поликапиллярные колонки, нанесение неподвижных фаз, полиметилфенилсилоксан, дезактивация поверхности.

Application of polymethylphenylsiloxane coating to multicapillary columns

Naumenko I.I.¹, Soboleva V.K.²

¹Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IPGG SB RAS), Novosibirsk,

²Multichrom Ltd., Novosibirsk

Owing to their short length, fast multicapillary columns (MCC) have limited peak capacity, so for wider analytical opportunities there is a need for a set of columns with assorted stationary phases (SP) of different separating properties. The paper is devoted to the aspects of coating of MCCs with the following polymethylphenylsiloxane SPs: OV-5 (phenyl group content 5%), OV-7 (20%), OV-61 (31%), OV-17 (50%), and OV-25 (75 %). Particular emphasis is placed on the influence of the nature of capillary surface and type of solvent used for dissolving stationary phases on the performance of columns. 0.25 m long multicapillary tubes (MCT) were used as the base for MCC. Their surfaces were deactivated by hexamethyldisilazane (HMDS) (phenyl group content 0%), 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-diphenyldisilazane (33%), 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraphenylcyclo-tetrasiloxane (50%), 1,3-dimethyl-1,1,3,3-tetraphenyldisilazane (67%), and hexaphenyl-cyclotrisiloxane (HPTS) (100%). Because of the different ratios of methyl and phenyl radicals in the solvents, the modified surface has different polarity which increases with the rise of phenyl radical content. To improve the efficiency of MCC, the 'correlated' method of SP coating was used: greater amount of SP was impregnated into wider capillaries.

The case of OV-7 SP application shows that the use of chloroform as a solvent for SP results in the MCC with the efficiency of over 3000 theoretical plates (t.p.). Alternatively, benzene and toluene provide MCC with lower efficiency. During the investigation of the influence that the nature of capillary surface has on MCC performance it was found that coating a nonpolar surface (deactivated by HMDS) with all kinds of SPs resulted in less efficient MCCs. SPs with up to 33% phenyl group content (OV-5, OV-7 and OV-61) can

be successfully applied to the surface that has been silanized by reagents with phenyl group content lower than 50%, with the MCC efficiency exceeding 3000 t.p. Applying OV-17-vinyl on the surface deactivated by a reagent with phenyl group content 50% leads to the formation of surface film that is stable in narrow temperature range. Greater phenyl group content in the reagent provides higher efficiency MCC. Applying OV-25 only provides decent results (2000-2500 t.p.) when the surface is deactivated by HPTS.

So, the main finding is that the application of polymethylphenylsiloxane SPs: OV-5, OV-7, OV-61, OV-17 and OV-25 on MCT is only successful provided that the surface of capillaries is deactivated by reagents with phenyl group content higher than in the SP.

Keywords: gas chromatography, high speed gas chromatography, multicapillary columns, stationary phase coating, polymethylphenylsiloxane, surface deactivation

Введение

Наибольшее применение в газохроматографической (ГХ) практике получили наполненные (насадочные) и капиллярные колонки. Для обоих типов колонок высота, эквивалентная теоретической тарелке, имеет сопоставимые значения, но полые капиллярные колонки обычно отличаются значительно большей длиной и, следовательно, большей эффективностью. До широкого распространения капиллярных колонок в наполненных колонках, ввиду их относительно низкой селективности, использовали сотни различных неподвижных фаз [1]. Появившиеся относительно недавно скоростные поликапиллярные колонки, состоящие из 800-4000 капилляров диаметром 25-80 мкм, покрытых пленкой НФ, обеспечивают ГХ разделение в течение нескольких десятков секунд в изотермическом режиме при невысоком перепаде давления газа-носителя [2,3]. Короткие прямые ПКК имеют обычно длину 0.15-0.25 м, спиральные – около 1 м. Так же, как и наполненные колонки, ПКК обладают небольшой пиковой емкостью, поэтому при ГХ разделении сложных смесей есть высокая вероятность наложения хроматографических пиков. По этой причине для решения разнообразных аналитических задач производители ПКК предлагают широкий ассортимент ПКК с различными по толщине и природе неподвижными фазами [4]. При этом особенности нанесения различных неподвижных фаз на поверхность капилляров ПКК практически не описаны. Целью данной работы является исследование закономерностей нанесения широко используемых в газовой хроматографии полиметилфенилсиликоновых НФ с различным соотношением метильных и фенильных групп на поверхность капилляров ПКК, в частности, изучение влияния на эффективность получаемых поликапиллярных колонок типа растворителя для НФ и природы поверхности капилляров.

Существует большое количество публикаций, касающихся методов изготовления капиллярных колонок из стекла или плавленого кварца; для примера достаточно привести обзоры [5,6]. Процесс изготовления колонок из капилляров достаточно тонкий и сложный, и включает, как правило, следующие стадии: модификацию поверхности капилляра, создание однородного слоя (пленки) НФ (нанесение НФ) и последующую иммобилизацию пленки. Поликапиллярные колонки, состоящие из однородных стеклянных капилляров, также изготавливают по аналогичной схеме. Однако при нанесении НФ на ПКК обычным образом эффективность получаемых колонок будет определять разброс диаметров капилляров исходной многоканальной трубки (МКТ) [7,8], являющейся основой ПКК. Поэтому предложен метод коррелированной загрузки НФ в капилляры ПКК, заключающийся в том, что в капилляры большего диаметра вносится большее количество неподвижной фазы [7,8]. Это дает возможность компенсировать более высокую скорость газа-носителя в этом капилляре большим удерживанием веществ в неподвижной фазе, что приводит к уменьшению разброса времен выхода пиков и, соответственно, к повышению

эффективности колонки. Таким образом, удается получить колонки с эффективностью более 60% от эффективности единичного капилляра.

Методы подготовки поверхности стеклянных и кварцевых капиллярных колонок для покрытия пленками неполярных и слабополярных неподвижных фаз, в частности, полиметилфенилсилоксанов, разнообразны. Помимо того, что поверхность капилляра должна обладать достаточным поверхностным натяжением для смачивания жидкостью, она должна быть дезактивирована. Для придания смачиваемости поверхности используют физические и химические методы. Чаще применяют химические методы модификации, которые приводят как к дезактивации поверхности, так и к улучшению ее смачиваемости. Для этого используют высокотемпературную обработку (силанизацию) замещенными дисилазанами [9-11], при этом наибольшее применение получили 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дифенилдисилазан (ТМДФДС) [9, 12, 13] и 1,3-диметил-1,1,3,3-тетрафенилдисилазаном (ДМТДФДС) [10]. Успешным оказалось использование циклических силоксанов с фенильными, цианпропильными и трифторпропильными группами [14, 15], которые при повышенной температуре раскрываются и полимеризуются с одновременным образованием химических связей полимера с поверхностью. Линейные полисилоксаны, в частности, многие полярные фазы, при высокой температуре ведут себя аналогично [14].

В данной работе для нанесения полиметилфенилсилоксанов использованы прямые МКТ, дезактивированные замещенными дисилазанами или метилфенилсилоксанами с различным соотношением метильных и фенильных радикалов.

Эксперимент

МКТ, внутренняя поверхность которых силанизирована реакциями с гексаметилдисилазаном (содержание фенильных групп 0%), ТМДФДС (33%), 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетрафенилциклотетрасилоксаном (50%), ДМТДФДС (67%) и гексафенилциклотрисилоксаном (100%), предоставлены фирмой ООО «Мультихром» (г. Новосибирск). Начальная длина МКТ составляла примерно 0.28 м, количество капилляров 1141-1261, диаметр капилляров около 40 мкм. В работе использовали НФ OV-5 (содержание фенильных групп 5%) и OV-7 (20 %) фирмы Ohio Valley Specialty Company (США), OV-61 (31 %), OV-17 (50 %) и OV-25 (75 %) - компании Alltech Associates (США). Нанесение НФ проводили статическим методом низкого давления. Для нанесения готовили 2.5% (вес/объем) раствор НФ в соответствующем растворителе, перед использованием раствор дегазировали кипячением в течение нескольких секунд и заполняли дезактивированные МКТ. Для создания коррелированного распределения НФ в ПКК использован известный способ неполного заполнения колонок [16]. Конец поликапиллярных колонок, заполненный подаваемым раствором, герметизировали специальной заглушкой, а другой присоединяли к форвакуумному насосу с помощью гибкого пластикового шланга и помещали МКТ в водяной термостат, имеющий температуру 30-80°C. Вакуумирование проводили в течение 30 мин, после чего выключали насос, отсоединяли ПКК и снимали заглушку. После каждой технологической операции МКТ обрезали с обеих сторон на 2-3 мм, конечная длина ПКК обычно составляла 240-260 мм.

Хроматографические характеристики колонок определены путем хроматографирования теста Гроба (состав: н-декан, н-ундекан, н-додекан, 2,3-бутандиол, 1-октанол, 2,6-диметиланилин, 2,6-диметилфенол). Для тестирования ПКК помещали в термостат хроматографа и присоединяли один конец к испарителю с помощью квар-

цевого капилляра с фитингом, продували потоком инертного газа (~40 см³/мин, аргон) в течение нескольких минут и далее нагревали в режиме повышения температуры от 40 до 200-250°C со скоростью 10°C/мин, и кондиционировали при конечной температуре в течение 1 ч. Охлаждали термостат вместе с колонкой, присоединяли другой конец ПКК к детектору и тестировали. В работе использовали модернизированный хроматограф ЦВЕТ-500М, снабженный серийным пламенно-ионизационным детектором, устройством быстрого ввода пробы, описанным в работе [17], и оригинальным электрометрическим усилителем с постоянной времени 2 мс. Для визуализации и обработки хроматограмм на персональном компьютере использовали программу «Хромкод» (ООО «Сиббертех», г. Новосибирск). Хроматографирование проведено в следующих условиях: поток газа-носителя (азот) составлял 35-40 см³/мин, температура термостата колонок 100°C, температура испарителя и детектора 250°C. Качество ПКК оценивали по эффективности, выраженной числом теоретических тарелок (т.т.), последнего пика на хроматограмме.

Обсуждение результатов

Влияние типа растворителя неподвижной фазы на характеристики колонок. В качестве растворителя при нанесении исследуемых НФ рекомендуют использовать хлороформ или толуол [18]. Влияние типа растворителя на характеристики получаемых ПКК было изучено на примере нанесения силикона OV-7 на поверхность МКТ, обработанных ТМДФДС. В качестве растворителей использованы хлороформ, бензол и толуол. Показано, что путем применения раствора в хлороформе при температуре удаления растворителя 40°C получены ПКК с эффективностью более 3000-3500 теоретических тарелок (т.т.); напротив, малоэффективными оказались колонки, полученные с использованием в качестве растворителя бензола и толуола. Это можно объяснить тем, что молекула хлороформа обладает наибольшим дипольным моментом ($3.17 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) по сравнению с молекулами бензола и толуола (соответственно, 0 и $1.33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) [19], что обуславливает наибольшую степень взаимодействия растворителя с полимерными звеньями, содержащими фенильные группы и представляющими собой диполи. В соответствии с теорией Хаггинса [20] в таком растворителе полимер будет находиться в более раскрученном состоянии, что будет способствовать лучшему взаимодействию молекул полимера с поверхностью и образованию более устойчивой пленки.

При изменении температуры испарения растворителя в вакууме в диапазоне от 45 до 80°C для бензола и толуола происходит постепенное увеличение эффективности получаемых ПКК. Такие результаты можно объяснить увеличением вязкости растворов полисилоксана OV-7 при повышении температуры, вызванным раскручиванием полимерных цепей [21] и приводящим к лучшему взаимодействию с поверхностью. Тем не менее, эффективность ПКК, получаемых при применении ароматических углеводородов в качестве растворителя во всех случаях оставалась ниже, чем при использовании хлороформа. Кроме того, при температуре нанесения выше 60°C резко уменьшается надежность герметизации одного из концов МКТ и, соответственно, увеличивается выход бракованных ПКК. Учитывая это, дальнейшие исследования были проведены с применением только хлороформа при температуре нанесения около 40°C.

Влияние природы поверхности капилляров МКТ на характеристики колонок. Для исследования влияния типа поверхности на характеристики получаемых ПКК полиметилфенилсилоксаны были нанесены на МКТ, силанизированные реагентами с

различным содержанием фенильных заместителей. Следует ожидать, что на силанизированной поверхности капилляров соотношение содержания метильных и фенильных групп будет близко к их соотношению в используемых силанизирующих реагентах. Полярность поверхности капилляров будет определяться относительным содержанием фенильных групп: от неполярной для гексаметилдисилазана до максимально полярной для гексафенилциклотрисилоксана.

Попытки покрытия любой из исследуемых НФ многоканальных трубок с неполярной поверхностью давали неудовлетворительный результат - всегда получали малоэффективные колонки с числом 2000-3000 т.т./м. Визуально сразу после удаления растворителя колонки выглядели матовыми, что свидетельствовало, по видимому, о сворачивании пленки НФ в капли. Отметим, что по этому простому признаку практически всегда можно определить каплеобразование НФ на поверхности капилляров и вследствие этого пониженную эффективность ПКК.

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты, полученные при создании пленок НФ на других типах поверхности МКТ. Успешным считали результаты покрытий, дающие ПКК с удельной эффективностью более 12000 т.т./м, неуспешным – менее 6000 т.т./м, промежуточные значения считали удовлетворительными. Видно, что НФ с содержанием фенильных групп до 33% (OV-5, OV-7 и OV-61) могут быть успешно нанесены на поверхность с содержанием фенильных групп $\leq 50\%$. Нанесение НФ OV-17 на поверхность, дезактивированную реагентами с содержанием фенильных групп $< 50\%$, приводит к получению малоэффективных ПКК.

При содержании фенильных радикалов, равном 50%, образуются пленки НФ, устойчивые в узком интервале температур. Неустойчивость пленки проявлялась в быстром падении эффективности ПКК при повышении температуры кондиционирования колонки после нанесения от 100 до 150°C (рис. 1). Показано, что для ПКК длиной 250 мм после кондиционирования при температуре 100°C в течение 30 мин эффективность колонки составляет около 3000 т.т. (по 2,6-диметиланалину), дальнейшее нагревание при 120°C приводит к уменьшению эффективности примерно в 2 раза, а после аналогичной процедуры при 150°C ГХ колонка сильно деградирует. Такое поведение можно объяснить равенством энергий взаимодействия между молекулами самой НФ и их взаимодействия с поверхностью (случай равенства работ адгезии и когезии), когда образование пленки НФ не приводит к понижению энергии системы. В этом случае каплеобразование (переход пленка/объемная жидкость) лимитируется подвижностью НФ, которая возрастает при повышении температуры.

Таблица 1. Результаты нанесения метилфенилсиликоновых неподвижных фаз на поверхность МКТ длиной 250-260 мм с различной полярностью.

Неподвижная фаза	Содержание фенильных групп в реагенте для дезактивации поверхности МКТ, %				
	0	33	50	67	100
OV-5	неуспешно	успешно	успешно	—	—
OV-7	неуспешно	успешно	успешно	—	—
OV-61	неуспешно	неустойчиво	успешно	успешно	успешно
OV-17	неуспешно	неуспешно	неустойчиво	успешно	успешно
OV-25	неуспешно	—	неуспешно	неуспешно	удовл.

При нанесении OV-17 на МКТ, дезактивированные реагентами с большим содержанием фенильных групп (более 50%), напротив, получали ПКК, обладающие

высокой эффективностью (более 3000 т.т.) после кондиционирования при температуре 200°C. Нанесение силикона OV-25 удалось осуществить удовлетворительно лишь на МКТ, дезактивированные силоксаном со 100% содержанием фенильных групп. При попытке нанесения данной НФ на менее полярную поверхность всегда получали визуально матовые и малоэффективные колонки. Следует отметить, что нанесение данного силикона проводили в типовых условиях, единых для всех исследуемых НФ. Возможно, оптимизация параметров и режимов этой стадии позволит улучшить характеристики ПКК с НФ OV-25.

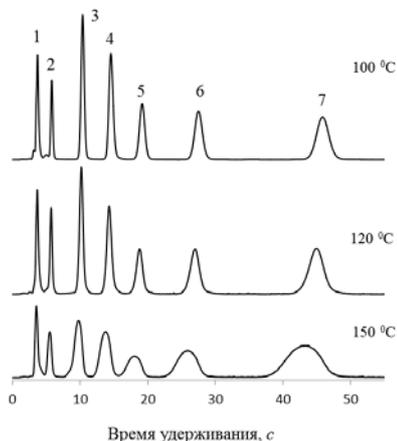


Рис. 1. Хроматограммы разделения теста Гроба на прямой ПКК с НЖФ OV-17 (толщина пленки 0.2 мкм) после различных температур кондиционирования колонок. Цифрами обозначены: 1 – бутандиол-2,3, 2 – н-декан, 3 – н-ундекан, 4 – октанол-1, 5 – н-додекан, 6 – 2,6-диметилфенол, 7 – 2,6-диметианилин. Условия хроматографирования стандартные.

Таким образом, были получены ПКК со следующими НФ: OV-5, OV-7, OV-61, OV-17, обладающие эффективностью более 3000 т.т. при длине 240-260 мм; колонки с неподвижной фазой OV-25 отличались меньшей эффективностью (2000-2500 т.т.). Следует отметить, вопросы подготовки поверхности капилляров МКТ и иммобилизации пленки НФ вынесены за рамки данной статьи.

В полученных экспериментальных результатах хорошо прослеживается связь характеристик ПКК с соотношением содержания фенильных заместителей в наносимых полиметилфенилсилоксанах и на поверхности капилляров МКТ. Видно, что высокая эффективность (для OV-25 – удовлетворительная) достигается при нанесении НФ на поверхность МКТ, дезактивированную реагентом с содержанием фенильных заместителей большим, чем в неподвижной фазе. Это можно объяснить следующим образом. Образование устойчивой пленки из раствора полимера - процесс многостадийный, в котором важную роль играет адгезия полимера к подложке [20], зависящая от физико-химических свойств поверхности. Наиболее сильный вклад при взаимодействии полимерных цепей метилфенилсилоксанов друг с другом будут вносить взаимодействия звеньев, содержащих фенильные группы, представляющих собой диполи. Вследствие этого, увеличение полярных фенильных групп на поверхности должно приводить к образованию более устойчивых пленок НФ.

Полученные нами результаты согласуются в целом с результатами работы [11], посвященной изучению устойчивости пленок НФ различной полярности на поверхности стеклянных капилляров, силанизированных реагентами с различным соотношением радикалов метил/фенил. Для нанесения использованы полимерные НФ с различными заместителями, для дезактивации - реагенты с относительным содер-

жанием фенильных радикалов 0, 33, 66 и 100%. Показано, что с возрастанием полярности НФ для удовлетворительной смачиваемости поверхности относительное содержание фенильных групп на поверхности должно быть больше.

В качестве примера возможного практического использования ПКК на рисунке 2 приведена хроматограмма разделения паров некоторых распространенных взрывчатых веществ (ВВ) на колонке с НФ OV-5. Время разделения смеси, включающей как легколетучие, так и тяжелые ВВ, такие как ТЭН (тетранитропентаэритрит) и гексоген (1,3,5-тринитро-1,3,5-триазаацетоксан), составляет около 80 с. Хроматографические пики ВВ симметричны даже при вводе следовых проб, что свидетельствует об отсутствии активности поверхности и НФ. На хроматограмме присутствует несколько пиков, относящихся к продуктам разложения тринитроглицерина и ТЭН, количество пиков и их амплитуда зависят в основном от температуры испарителя хроматографа.

Наибольшее практическое применение в настоящее время получили ПКК с НФ OV-5. Они используются в качестве газохроматографических колонок в газоанализаторах, предназначенных для анализа выдыхаемого воздуха человеком с целью ранней диагностики онкологических заболеваний [22-23]. Другое приложение таких колонок – использование в составе портативных газовых хроматографов для определения ВВ.

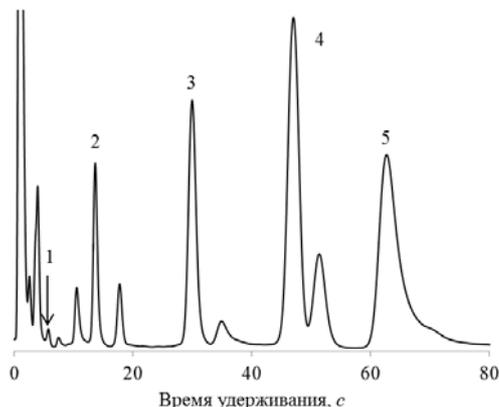


Рис. 2. Хроматограмма разделения ВВ на прямой ПКК длиной 220 мм с НФ OV-5 (0.2 мкм) при температуре 140 °С, поток газа-носителя (аргон) 40 см³/мин, детектор электронного захвата, температура испарителя и детектора 200 и 210 °С соответственно. Цифрами на хроматограмме обозначены: 1 - тринитроглицерин, 2 - 2,4-динитротолуол, 3 - 2,4,6-тринитротолуол, 4 - ТЭН и 5 - гексоген.

Заключение

Пленки метилфенилсиликоновых неподвижных фаз с различным содержанием фенильных групп могут быть удовлетворительно нанесены на поверхность многоканальных трубок, дезактивированных реагентами с содержанием фенильных заместителей большим, чем в используемой неподвижной фазе. Использование хлороформа в качестве растворителя для НФ приводит к получению более эффективных ПКК, чем при применении бензола и толуола.

Список литературы

1. Sacks R.D. High-Speed Gas Chromatography: Modern practice of gas chromatography. 4th ed. Edit. Grob R.L., Barry E.F., Wiley, 2004, 256 p.

2. Малахов В.В., Сидельников В.Н., Уткин В.А. // *Доклады АН*. 1993. Т. 329. № 6. С.739-751.
3. Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К. Спринтеры в газовой хроматографии – поликапиллярные хроматографические колонки: Хроматография во благо России. М. Граница. 2007. С. 634-648.
4. Поликапиллярные колонки для скоростной газовой хроматографии. URL: <http://mcc-chrom.ru> (дата обращения: 30.01.2016)
5. Blomberg L.G. // *J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* 1984. Vol. 7. No 5. pp. 232-244.
6. Simon J., Szepesy L. // *J. Chromatogr.* 1976. Vol. 119. pp. 495-498.
7. Солдатов В.П., Науменко И.И., Ефименко А.П., Чертилина Л.Н., Ваганов В.С. А.с. № 1651200 (СССР), 1986.
8. Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К. // *Журнал физической химии*. 2007. Т. 81. № 3. С. 488-492.
9. Grob K., Grob G., Grob K, Jr. // *J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* 1979. Vol. 2. No 1. pP. 31.
10. Grob K., Grob G., Grob K, Jr. // *J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* 1979. Vol. 2, pP. 677.
11. Grob K., Grob G. // *J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* 1980/ Vol. 3. Pp. 197.
12. Grob K., Jr., Neukom H.P. // *J. Chromatogr.* 1985. Vol. 323. pp. 237-245.
13. Grob K., Blum W. // *J. Chromatogr.* 1985. Vol. 346. pp. 341-345.
14. Blomberg L., Buijten J., Markides K., Wannman T. // *J. Chromatogr.* 1983. Vol. 279. No 1. pp. 9-20.
15. van de Ven L., Rutten G., Rijks J.A., de Haan J., Cramers C. // *J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* 1986. Vol. 9. No 12. pp. 741-746.
16. Солдатов В.П., Ефименко А.П., Науменко И.И., Чертилина Л.Н. А.с. № 1659838 (СССР), 1986.
17. Науменко И. И., Ефименко А. П., Балдин М. Н., Грузнов В. М. // *Датчики и системы*. 2013. №11. С. 51-55.
18. SUPELCO catalog 2000: Chromatography Products for Analysis and Purification. Sigma-Aldrich Co., USA. 2000. 38 p.
19. Краткий справочник физико-химических величин. Под. ред. Равдела А.А., Пономаревой А.М. Ленинград. Химия. 1983. 229 с.
20. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М. Высшая школа. 1982. 654 с.
21. Woolley C.L., Markides K.E., Lee M.L., Bartle K.D. // *J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* 1986. Vol. 9. p. 506.
22. Ruzsanyi V., Baumbach J.I., Sielemann S., Litterst P. et al. // *J. Chromatogr. A*. 2005. Vol. 1084., pp. 145-151.
23. Ruzsanyi V., Fischer L., Herbig J., Ager C., Amann A. // *J. Chromatogr. A*. 2013. Vol. 1316. pp. 112-118.

References

1. Sacks R.D. High-Speed Gas Chromatography: Modern practice of gas chromatography. 4th ed. Edit. Grob R.L., Barry E.F., Wiley, 2004, p. 256.
2. Malakhov V.V., Sidelnikov V.N., Utkin V.V., *Doklady AN*, 1993, Vol. 329, No 6, pp.739-751.
3. Efimenko A.P., Naumenko I.I., Soboleva V.K. Sprintery v gazovoi khromatografii – polikapillyarnye khromatograficheskie kolonki: Khromatografiya vo blago Rossii, M., Granitsa, 2007, pp. 634-648.
4. Multicapillary Columns for the Fast Gas Chromatography. URL: <http://mcc-chrom.com/> (accessed 04 February 2016)
5. Blomberg L.G., *J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.* 1984, Vol. 7, No 5, pp. 232-244.
6. Simon J., Szepesy L., *J. Chromatogr.* 1976. Vol. 119, pp. 495-498.
7. Soldatov V.P., Naumenko I. I., Efimenko A.P, Chertilina L.N., Vaganov V.S., Patent SU, no. 1651200, 1986.
8. Efimenko A. P., Naumenko I. I, Soboleva V. K., *Russian J. Phys. Chem.*, 2007, Vol. 81, No 3, pp. 488-492.
9. Grob K., Grob G., Grob K, Jr., *J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.*, 1979, Vol. 2, No 1, pp. 31.
10. Grob K., Grob G., Grob K, Jr. *J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.*, 1979, Vol. 2, pp. 677.
11. Grob K., Grob G., *J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.*, 1980, Vol. 3, pp. 197.

12. Grob K., Jr., Neukom H.P., *J. Chromatogr.*, 1985, Vol. 323, pp. 237-245.
13. Grob K., Blum W., *J. Chromatogr.*, 1985, Vol. 346, pp. 341-345.
14. Blomberg L., Buijten J., Markides K., Wannman T., *J. Chromatogr.*, 1983, Vol. 279, No 1, pp. 9-20.
15. van de Ven L., Rutten G., Rijks J.A., de Haan J., Cramers C., *J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.*, 1986, Vol. 9, No 12, pp. 741-746.
16. Soldatov V.P., Efimenko A.P., Naumenko I. I., Chertilina L.N., Patent SU, no. 1659838, 1986.
17. Naumenko I. I., Efimenko A. P., Baldin M.N., Gruznov V.M., *Sensors & Systems*, 2013, No 11, pp. 51-55
18. SUPELCO catalog 2000: Chromatography Products for Analysis and Purification. Sigma-Aldrich Co., USA, 2000, p. 38.
19. *Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin*, edit. Ravdel A.A. & Ponomareva A.M., Leningrad, Khimija, 1983, p. 229.
20. Shur A.M. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. M., Vychshaya Shkola, 1982, 654 p.
21. Woolley C.L., Markides K.E., Lee M.L., Bartle K.D., *J. High. Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.*, 1986, Vol. 9, pp. 506.
22. Ruzsanyi V., Baumbach J.I., Sielemann S., Litterst P. et al., *J. Chromatogr. A.*, 2005, Vol. 1084, pp. 145-151.
23. Ruzsanyi V., Fischer L., Herbig J., Ager C., Amann A., *J. Chromatogr. A.*, 2013, Vol. 1316, pp. 112-118.

Науменко Иван Иванович - к.х.н., старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск

Соболева Валентина Константиновна – ведущий инженер ООО «Мультихром», Новосибирск

Naumenko Ivan I., p.h.d., senior researcher of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IPGG SB RAS), E-mail: root@multichrom.nsk.ru

Soboleva Valentina K., lead engineer, Multichrom Ltd., Novosibirsk, E-mail: root@multichrom.nsk.ru