

УДК 543.544

СРАВНЕНИЕ СИСТЕМНЫХ КОНСТАНТ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2023 г. В. Н. Сидельников^а, М. В. Шашков^{а, *}^аФГБУН ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

*e-mail: shashkov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Расширение возможных областей использования современной газовой хроматографии в значительной мере определена термостабильностью неподвижных жидких фаз (НЖФ) что позволяет разделять сложные смеси высококипящих соединений. Способом повышения термостабильности неполярных и слабополярных полисилоксановых НЖФ является введение жестких фрагментов в полисилоксановую цепь. В настоящее время существует обширный набор колонок с термостабильными НЖФ, которые, в ряде случаев, имеют индекс “ms”. Однако в большинстве случаев природа данных фаз и способы приготовления колонок не разглашаются. В данной работе с использованием модели линейной зависимости свободной энергии (LSER) мы сравнили селективность ряда фирменных колонок с колонками собственного приготовления, в которых силоксан-силариленовая фаза и сами способы приготовления колонок известны. Рассмотрены различные типы межмолекулярных взаимодействий в рамках модели LSER.

Ключевые слова: газовая хроматография, хроматографическая полярность, карборан, силарилен, полисилоксановые неподвижные жидкие фазы

DOI: 10.31857/S0044185623700730, **EDN:** HVKGJA

ВВЕДЕНИЕ

Современные неподвижные жидкие фазы, используемые для изготовления капиллярных колонок открытого типа, обладают высокой вязкостью, хорошими диффузионными и сольватационными свойствами по отношению к большинству веществ, химически инертны, имеют широкий диапазон рабочих температур (низкие температуры стеклования, низкое давление паров) и обычно подходят для шивки и иммобилизации, что способствует их стабилизации на поверхности колонок [2, 21, 22]. В настоящее время весь набор этих свойств наблюдаются только для стационарных фаз на основе полисилоксанов и полиэтиленгликолей, что обеспечивает их доминирующее положение в современной технологии колонок. Одним из главных условий разделения веществ методом газовой хроматографии является то, что разделяемые компоненты должны находиться в газовой фазе, то есть должны иметь летучесть при температуре анализа и быть достаточно термически стабильными. Успешное разделение соединений с высокими температурами кипения в газовой хроматографии в значительной мере определяется

тем, насколько термостабильны неподвижные жидкие фазы (НЖФ), которые необходимы для проведения данного разделения.

Значения энергий связи Si–O в полисилоксане составляет 422–494 КДж/моль, в то время как энергия активации распада полидиметилсилоксана составляет 167–213 КДж/моль [23]. Поэтому наблюдаемая термостабильность полисилоксановых полимеров значительно ниже той, которая следует из энергетике силоксановой цепи. Оказалось, что низкая энергия активации распада обусловлена высокой подвижностью полисилоксанового скелета, флуктуации которого увеличивают вероятность образования переходного состояния, способствующего выбросу из молекулы небольших циклических силоксанов [5]. Этот тип распада полисилоксана приводит к тому, что для большинства неполярных полисилоксановых фаз при их использовании в газовой хроматографии максимально допустимая рабочая температура (МДРТ) не превышает 320°C [24]. Одним из эффективных приемов повышения термостабильности полисилоксана является модификация силоксанового скелета, которая позволяет снизить

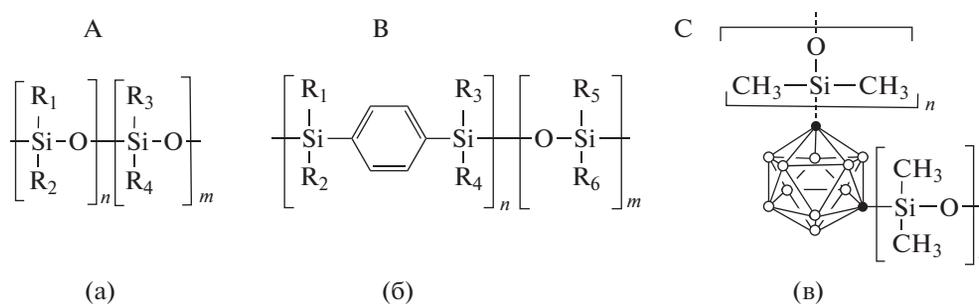


Рис. 1. Полисилоксановые неподвижные фазы для высокотемпературной газовой хроматографии: (а) обычный полисилоксан с чередующимися мономерными звеньями; (б) поли(силоксан) на основе силариллен-силоксанового сополимера; и (в) поли(силоксан) на основе химического сополимера карборан-силоксан [[20]].

гибкость и подвижность силоксановой цепи, тем самым сделать невозможным образования переходных состояний, способствующих выбросу циклических силоксанов.

Таким образом, термическая стабильность линейных полисилоксанов повышается за счет включения в полимер таких групп жесткости как: силариллен [3], карборан [17], дифениленый эфир и бифиниллен [14]. Первыми коммерческими термостабильными фазами, представленными в 1970-х годах, стали карборан-полисилоксановые сополимеры под торговыми названиями Dexsil 300, Dexsil 400 и Dexsil 410. Они интенсивно использовались в качестве неподвижных фаз в насадочных и капиллярных колонках. В настоящее время несколько производителей выпускают колонки с карборановой НЖФ, например, HT5 и HT8 (SGE, Ringwood, Australia); HT-5 (Supelco, Bellefonte, PA, USA); UAC-DX30 (Quadrex Corporation, Woodbridge, CT, USA); Rtx-500 и MXT-500 Sim Dist (Restek Corporation, Bellefonte, PA, США); Dexsil 300, Dexsil 400 и Dexsil 410 в качестве колонок Heliflex по индивидуальному заказу (Alltech Associates Inc., Локерен, Бельгия). Сами полимеры, используемые для приготовления этих колонок, практически отсутствуют в продаже [16]. В настоящее время наиболее распространенными среди термостабильных фаз стали полисилоксан-силарилленовые сополимеры [1, 13–16]. Включение в полимерную цепь данных компонентов существенно повышает термостабильность фазы по крайней мере до 360°C [7, 8].

Структура термостабильных полисилоксановых НЖФ приведена на рис. 1 [18]. Следует отметить, что указанный изготовителем и действительная микроструктура полимера стационарной фазы, находящейся в колонке, могут отличаться из-за включения концевых и сшивающих групп в стационарную фазу в процессе изготовления колонки. Указанный состав НЖФ также может отличаться вследствие различных соотношений мономеров, которые использованы при их синтезе.

Все эти данные крайне редко, если вообще когда-то раскрываются производителем.

Все вышеперечисленные различия влияют на селективность колонок. В данной работе проведено сравнение типов взаимодействий термостабильных колонок на основе модели линейной зависимости свободной энергии (LSER) [9] различных производителей. Напомним, что основной модели является предположение, что свободная энергия взаимодействия между веществом и неподвижной фазой зависит линейно от каждого из индивидуальных типов взаимодействий. При заданной температуре вместо энергии используют логарифм константы распределения (K_L), в итоге базовое уравнение модели выглядит следующим образом:

$$\lg K_L = c + eE + sS + aA + bB + lL, \quad (1)$$

где K_L – константа распределения молекул analyта между подвижной и неподвижной фазой, c – модельная константа. Заглавные буквы (E , S , A , B , L), называемые дескрипторами, являются коэффициентами, учитывающие вклад в межмолекулярные взаимодействия со стороны аналитов. Они определяются экспериментально и в литературе можно найти дескрипторы для большого количества соединений [4, 19]. Системные константы (e , s , a , b , l) являются параметрами, которые описывают вклад в межмолекулярные взаимодействия со стороны неподвижной фазы. Параметр (e) отвечает за π - π и n - π взаимодействия, (s) – за диполь-дипольные (в том числе и индукционные). (a) и (b) являются оценкой вклада фазы в образование обратимой водородной связи, причем (a) отвечает за силы, где неподвижная фаза выступает в качестве акцептора водорода, а (b) – в качестве донора. Константа (l) учитывает дисперсионную составляющую межмолекулярных взаимодействий. Модель LSER в настоящее время является наиболее широко используемой моделью для характеристики взаимодействий неподвижных фаз с аналитами в газовой хроматографии.

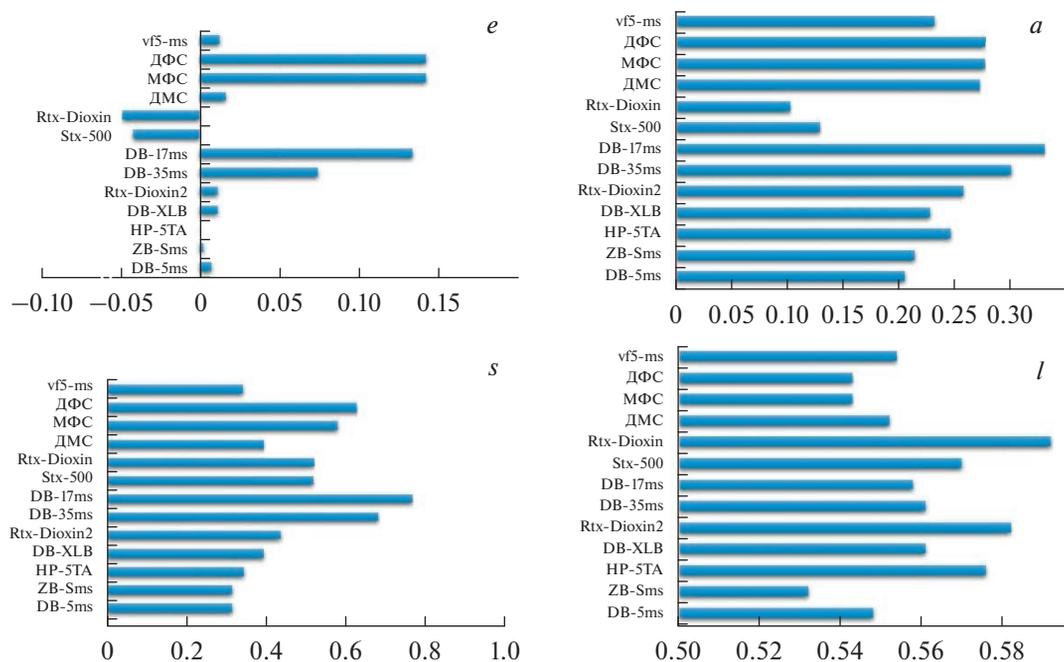


Рис. 2. Системные константы e , s , a , l для термостабильных НЖФ при 120°C.

В научной периодике можно найти работы, в которых модель LSER была использована для характеристики типов взаимодействий термостабильных фаз коммерческих колонок [20]. Однако, как уже говорилось выше, состав НЖФ и методы приготовления, использованные в производстве коммерческих колонок, как правило не являются открытой информацией. Поэтому, в данной работе приведено сравнение системных параметров модели LSER для термостабильных колонок низкой и средней полярности. Это полезно с точки зрения реализации возможности взаимной замены колонок на доступные аналоги при решении различных аналитического разделения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрены следующие термостабильные коммерческие колонки: vf -5ms, Rtx-Dioxine, Stx-500, DB-17ms, DB-35ms, Rtx-Dioxin2, DB-XLB, HP-5TA, ZB-5ms, DB-5ms, а также термостабильные колонки собственной разработки с НЖФ на основе диметилсилоксансилариленового (ДМС), метилфенилсилоксан-силариленового (МФС) и дифенилсилоксан-силариленового (ДФС) полимеров приготовленные авторами [10]. Структуры и соотношение сомономеров для данных фаз приведены на рис. 3.

Термостабильность всех вышеупомянутых колонок обусловлена наличием в полисилоксановой цепи либо карборанового, либо силариленового блока. Данные по системным константам для НЖФ, использованных при приготовлении

этих колонок, взяты для карборановых: Rtx-Dioxine и Stx-500 из [7, 8, 18], а для колонок с полисилоксан-силариленовыми НЖФ DB-17ms и DB-35ms, DB-XLB, HP-5TA и ZB-5ms из [6–8, 12, 18]. Также взяты данные по системным константам для силариленовых НЖФ собственной разработки ДМС, МФС и ДФС [10].

Системные константы перечисленных выше фаз в виде диаграмм приведены на рис. 2. В данном случае проведено сравнение констант при температуре 120°C для параметров e , s , a , l . Системная константа (b), ответственная за образование водородной связи по донорному типу, в данном случае не рассматривается, поскольку все рассматриваемые полимеры не обладают способностью выступать в качестве донора протонов и поэтому для них данная константа близка к нулю.

При рассмотрении системных констант можно прийти к заключению что DB-5ms, ZB-5ms, vf -5ms и HP-5TA имеют небольшие различия в системных константах, которые, скорее всего, возникают из-за разницы в процессе изготовления колонки или некоторых отличиях в структуре полимера. Для фаз в этих колонках можно заметить небольшую разницу в только в константах (l). Следует отметить, что данные фазы указаны производителями как подходящие заменители популярных поли(диметилдифенилсилоксановых) стационарных фаз, содержащих 5% включения мономера дифенилсилоксана. Хотя силарилен-силоксановые стационарные фазы имеют сходные характеристики разделения с поли(ди-

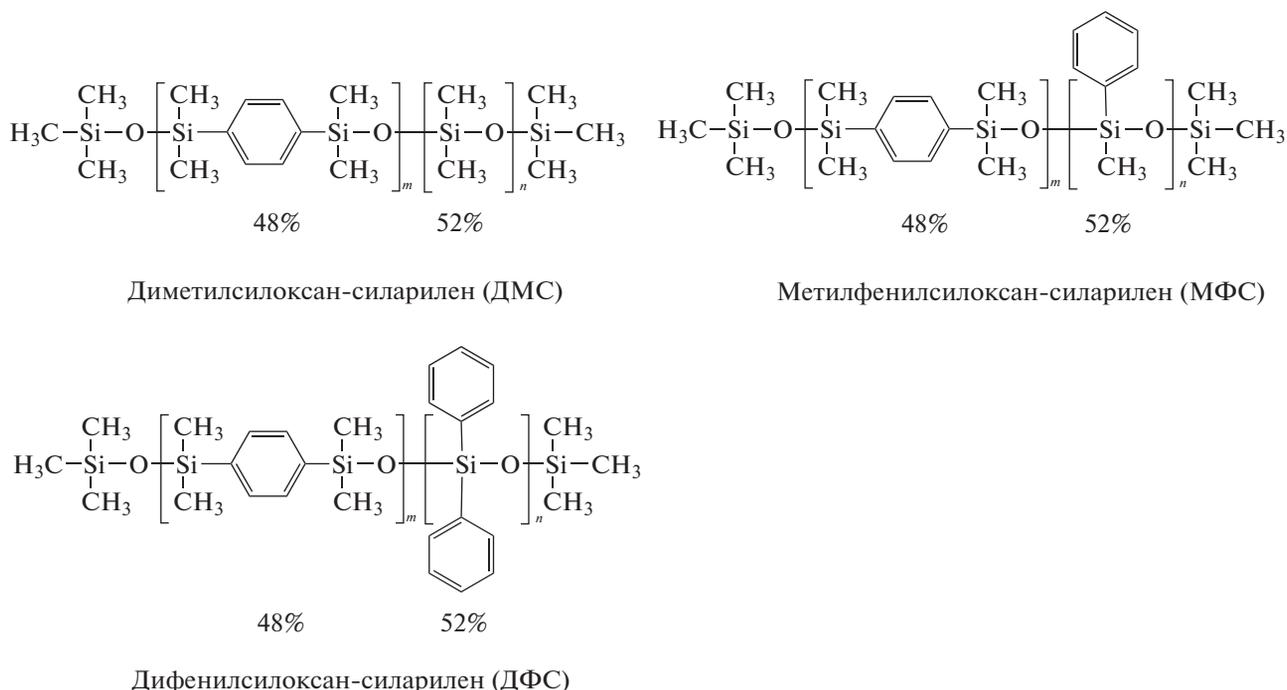


Рис. 3. Силариленовые фазы с различными заместителями в силоксановой цепи.

метилдифенилсилоксанами), они не эквивалентны по селективности [7, 8]. Это, объясняется тем, что для силариленовых фаз вклад в селективность оказывают пара-фениленовые вставки в самой цепи. В то время как в традиционных полисилоксановых фаз – фенильные группы в качестве боковых радикалов.

Несколько отличается от данных фаз колонка с НЖФ DB-XLB, состав которой не раскрывается производителем, обладающая самым большим значением константы (s) в данной группе фаз. Однако, как указано в [7, 8] значение (s) зависит от температуры и может исчезнуть при высоких температурах ($>200^{\circ}\text{C}$), и тогда стационарные фазы становятся более похожими друг на друга по селективности. При сравнении системных констант также можно видеть, что стационарная фаза Rtx-Dioxin2 аналогична фазе DB-XLB и имеет сходные с ней характеристики разделения с [7, 8]. Стоит отметить, что DB-XLB по селективности наиболее близка к силариленовой фазе ДМС. В ДМС 100% боковых групп – метильные, а дополнительная полярность достигается избытком силариленовых групп в цепи (около 50%). Мы полагаем, что фаза DB-XLB также отличается от ZB-5ms, vf-5ms и HP-5TA тем, что содержит несколько больше силариленовых групп.

Различие системных констант для DB-35ms, и DB-17ms и условно близких поли(диметилдифенилсилоксановых) неподвижных фаз DB-35 и Rtx-50, содержащих 35 и 50% дифенилсилоксано-

вого сомономера соответственно, невелико, тем не менее, заметно [7, 8].

Судя по системным константам НЖФ vf-5ms наиболее близка к DB-5ms, однако нет публикаций, которые бы свидетельствовали об их эквивалентности по селективности. Данная пара фаз исторически производилась в разных компаниях, однако сегодня эти фазы выпускаются одной компанией (Agilent). Не исключено, что на сегодняшний день технология их производства унифицирована и для их изготовления используется один и тот же полимер.

Карборан-силоксановая неподвижная фаза Stx-500 представляет собой слабополярную НЖФ с характеристиками разделения, сходными с поли(диметилдифенилсилоксановыми) стационарными фазами, содержащими 5% дифенилсилоксанового мономера [7, 8, 18]. Однако Stx-500 не эквивалентен по селективности, поскольку является значительно более полярным и менее основным с водородной связью (а) по сравнению с 5% дифенилсилоксановыми НЖФ. Было показано, что колонка Rtx-Dioxin имеет селективность, эквивалентную Stx-500 [7, 8]. Данные фазы, как видно из рисунка 2 имеют минимальное значение для констант (e) среди всех рассмотренных. Возможно что эта ситуация определена наличием больших карборановых фрагментов, которые экранируют фенильные группы полисилоксанов и тем самым уменьшают π - π взаимодействия.

Теперь рассмотрим системные константы для синтезированных нами силариленовых фаз ДМС, МФС и ДФС. Структуры данных НЖФ приведены на рис. 3.

Данные фазы были синтезированы с известным соотношением силариленовых, диметил-, метилфенил- и дифенилсилоксановых модулей. Во всех случаях содержание силариленовых модулей составляло 48%. Соотношение общего количества фенильных групп в боковых радикалах составляет: ДМС – 0%, МФС – 17.5%, ДФС – 35%.

При рассмотрении системных констант (рис. 2) для данных фаз можно увидеть, что высокие значения константы (ϵ) (π - π и n - π взаимодействия) среди всех рассмотренных наблюдаются для ДФС и МФС. Для ДМС данная константа в разы меньше и находится на уровне констант (ϵ) для фаз $\nu\text{f-5ms}$, Rtx-Dioxin2 , DB-XLB и DB-35ms . Объяснение такой разницы связано с тем, что ДФС и МФС обладают ароматическими фрагментами в боковых полисилоксановых блоках, в то время как ДМС содержит ароматический фрагмент только в силариленовых вставках. По-видимому, то же относится и к другим фазам, для которых константа (ϵ) имеет сходное с ДМС значение. При сравнении констант (ϵ) для других фаз можно увидеть, что наиболее близкими к ДФС и МФС являются фазы DB-35ms , и DB-17ms , что свидетельствует о значительном количестве ароматических групп в силоксановых фрагментах этих фаз.

По константам (s), которые относятся к дипольным взаимодействиям, ДФС и МФС наиболее близки к карборановым фазам Rtx-Dioxin и Stx-500 . Однако если в ДФС и МФС наличие дипольных взаимодействий определено наличием ароматических заместителей в молекулах, то в случае карборановых фаз наличие диполя может быть следствием наличия в структуре высокодипольных o - и m -карборанов, для которых дипольные моменты составляют 4.53D и 2.85D, соответственно [11]. Дипольный момент пара-карборана равен нулю, но для синтеза наиболее термостабильных полимеров, используют, как известно мета-карборан [16]. Более высокое значение константы (s) по сравнению с ДФС и МФС было найдено для НЖФ DB-35ms , и DB-17ms , что связано с большим содержанием боковых фенильных радикалов в силоксановой цепи.

При рассмотрении констант (a), ответственных за протоно-акцепторный тип водородной связи, можно увидеть, что ДФС, МФС и ДМС имеют идентичные значения, наиболее близкие к тем, что были найдены для DB-35ms , и DB-17ms Rtx-Dioxin2 , DB-XLB и HP-5TA . Наименьшие значения среди силариленовых НЖФ были найдены для фазы ZB-5ms и DB-5ms . Что касается силариленовых фаз то значения константы (a) для них существенно меньше, чем для силариле-

новых. Можно предположить, что слабые акцепторные свойства карборановых фаз (Stx-500 и Rtx-Dioxin) связаны с отсутствием в их составе ароматических групп, которая ответственна за акцепторные свойства полимеров, что и приводит для них ослаблению акцепторных свойств.

Что касается дисперсионных взаимодействий (константа l), то наибольшей способностью к ним обладают, в порядке уменьшения Rtx-Dioxin , Rtx-Dioxin2 , HP-5TA и Stx-500 . Высокую способность к данному типу взаимодействия карборановых Rtx-Dioxin и Stx-500 возможно объяснить наличием большого количества, по сравнению с силариленовыми фазами, метильных радикалов в силоксановых цепях полимера. Возможно, что силариленовая Rtx-Dioxin2 тоже обладает значительным количеством метильных радикалов что и повышает ее способность к дисперсионным взаимодействиям. Те же самые доводы возможны в случае объяснения относительно высокой способности к дисперсионным взаимодействиям (l) силариленовой фазы HP-5TA . Для всех перечисленных выше фаз мы не знаем их точного состава и способов предварительной обработки колонки.

В случае фаз ДФС, МФС и ДМС этот состав известен. Оказалось их способность взаимодействия по дисперсионному механизму идентична для ДФС и МФС и немного выше для ДМС. Однако следует отметить, что по сравнению с другими термостабильными фазами их взаимодействие с растворенными веществами по дисперсионному механизму ниже, чем для других рассмотренных фаз за исключением ZB-5ms . Это можно объяснить более высокой долей силариленовых звеньев в фазах ДФС, МФС и ДМС. Содержащая 100% метильных групп в боковых радикалах ДМС является более полярной по сравнению с другими фазами типа “5ms” и такой избыток полярности может возникнуть только из-за наличия дополнительных силариленовых вставок. Поскольку известно [20], что все фазы такого типа содержат силариленовые вставки, следовательно, в DB-5ms , ZB-5ms , $\nu\text{f-5ms}$ и HP-5TA их должно быть существенно меньше 48%.

В ряду фаз типа “5ms” особо стоит выделить ZB-5ms . Она имеет значительно ниже степень дисперсионных взаимодействий, в то время как по другим параметрам либо сравнима с аналогичными, либо уступает, в частности по параметру (ϵ). Возможно, данная колонка приготовлена по другой технологии, чем прочие колонки с индексом “5ms”.

Некоторое превышение константы (l) для ДМС над ДФС и МФС можно объяснить повышенным содержанием боковых метильных радикалов в силоксановой цепи. Что касается одинакового значения системной константы в случае ДФС и МФС, несмотря на различное количество

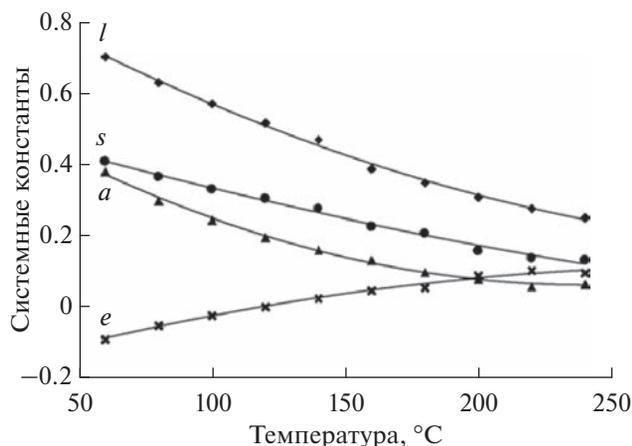


Рис. 4. Зависимость системных констант НЖФ НР-5 (полидиметилфенилсилоксана), содержащей 5% дифенилсилоксанового мономера от температуры [20].

боковых метильных групп в силоксановой цепи, то это возможно связано с одинаковым количеством метильных радикалов в силариленовом фрагменте для данных НЖФ.

Оценки взаимодействий, приведенные в данной работе, основаны на данных, приведенных на рис. 2 и относятся к элюированию вещества при температуре 120°C. Однако, наибольший интерес для термостабильных фаз представляют данные по типам взаимодействий именно при повышенных температурах, то есть при температурах, когда НЖФ на основе классических полисилоксановых полимеров ограничены их термостабильностью. Вместе с тем, системные константы изменяются с ростом температуры. Пример такого рода зависимостей в области температур 60–240°C показан на рис. 4 для полидиметилфенилсилоксановой НЖФ НР-5, которая в своем составе содержит 5% дифенилсилоксанового мономера. Общая тенденция заключается в том, что взаимодействия дипольного типа и водородной связи стационарной фазы снижаются с температурой, и обычно это происходит с разными наклонами. Поэтому в зависимости от температуры фазы различные типы взаимодействий вносят различный вклад в удерживание. Видно, что вклад водородных связей по акцепторному механизму (*a*), столь важный для низких температур, уменьшается, также как и взаимодействия дипольного типа (*s*), но даже в области 240°C вносят вклад в механизм удерживания. Дисперсионные взаимодействия (*l*) также уменьшаются. Следует отметить, что дисперсионные взаимодействия не имеют зависимости от температуры, но уменьшаются за счет увеличения среднего расстояния между молекулами растворенного вещества и НЖФ при нагреве [20].

Системная константа (*e*) для НР-5 изначально отрицательна при низких температурах и стано-

вится положительной при более высоких температурах. Из рисунка 4 следует, что тип взаимодействия по механизму π - π и n - π (параметр *e*) является единственным, который увеличивается с ростом температуры. Вполне возможно, что при более высоких температурах относительный вклад этого типа взаимодействий может стать более значительным, поскольку это единственный тип межмолекулярных взаимодействий, который увеличивается с температурой.

Однако измерения при температурах выше 140°C требуют другого набора дескрипторов, и должны включать более высококипящие тестовые вещества, чем те, которые используются в настоящее время. Решение этой проблемы является текущим направлением работ по характеристике колонок с термостабильными фазами. Следует заметить, что зависимости системных констант от температуры (системные карты) полезны для оптимизации селективности. Базу данных системных констант можно использовать для облегчения выбора колонки, определения начальных условий разделения и разработки метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время наибольшее распространение среди термостабильных неполярных и слабополярных термостабильных колонок имеют преимущественно колонки с силариленовыми группами в полисилоксановой смеси. Использование модели линейной зависимости свободной энергии (LSER) для фирменных и синтезированных НЖФ показало, что при 120°C преимущественным типом взаимодействия для рассмотренных НЖФ являются взаимодействия дипольного характера и в меньшей степени водородного связывания и дисперсионного. Наименьший вклад в удерживание при данной температуре приходится на тип взаимодействия по механизму π - π и n - π . При рассмотрении уже существующих температурных зависимостей для системных констант можно прийти к выводу, что взаимодействия по типу (*s*), (*a*), (*l*) с увеличением температуры уменьшаются, в то время как взаимодействия по типу *e*, наоборот, увеличиваются. В настоящее время не существует набора дескрипторов, которые могли бы быть использованы для характеристики разделительных свойств капиллярных колонок при высокой температуре. Наконец, следует отметить, что не существует термостабильных полисилоксановых фаз, идентичных по значениям системных констант (следовательно и по селективности) фазам на основе 100% диметилполисилоксана (НР-1, DB-1, НР-101, SE-30). Фазы DB-5ms, ZB-5ms, vf-5ms и НР-5ТА хоть и имеют индекс-5, но не идентичны по полярности фазам без силариленовых групп, хотя последние имеют такой же индекс (Например: НР-5, DB-5, OV-5,

SE-54). Силоксан-силариленовые фазы с продекларированным производителем идентичным составом не всегда идентичны по селективности ввиду различных технологий их нанесения и обработки капилляра. Тем не менее, существующие термостабильные НЖФ на основе карборановых и силариленовых вставок покрывают широкий спектр задач высокотемпературной газовой хроматографии (в первую очередь с масс-спектрометрическим детектированием) и в настоящее время не имеют пригодных альтернатив для решения такого рода задач.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bemgård A., Blomberg L., Lyman M. et al.* // J. High Resolut. Chromatogr. 1988. V. 11. № 12. P. 881–890.
2. *Blomberg L.G., Markides K.E.* // J. High Resolut. Chromatogr. 1985. V. 8. № 10. P. 632–650.
3. *Buijten J., Blomberg L., Hoffmann S. et al.* // J. Chromatogr. A. 1984. V. 301. P. 265–269.
4. *Callihan B.K., Ballantine D.S.* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 893. № 2. P. 339–346.
5. *Grassie N., Macfarlane I.G.* // European Polymer Journal. 1978. V. 14. P. 875.
6. *Kiridena W., Patchett C.C., Koziol W.W. et al.* // J. Sep. Sci. 2004. V. 27. № 15–16. P. 1333–1338.
7. *Kiridena W., Patchett C.C., Koziol W.W. et al.* // J. Sep. Sci. 2006. V. 29. № 2. P. 211–217.
8. *Kiridena W., DeKay C., Patchett C.C. et al.* // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1128. № 1–2. P. 228–235.
9. *Kollie T.O., Poole C.F.* // Anal. Chim. Acta. 1992. V. 259. № 1. P. 1–13.
10. *Komarova A.O., Shashkov M.V., Sidel'nikov V.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 11. P. 1961.
11. *Laubengayer A.W., Rysz W.R.* // Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 10. P. 1513–1514.
12. *Li Q., Poole C.F.* // J. Sep. Sci. 2001. V. 24. № 2. P. 129–135.
13. *Mayer-Helm B.X., Kählig H., Rauter W.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1042. № 1–2. P. 147–154.
14. *Mayer-Helm B. X., Rauter W., Rauchbauer G. et al.* // J. Sep. Sci. 2004. V. 27. № 4. P. 335–342.
15. *Mayer B.X. et al.* // J. Sep. Sci. 2003. V. 26. № 1516. P. 1436–1442.
16. *Petsch M., Mayer-Helm B.X., Söllner V.* // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 383. P. 322–326.
17. *Pollock G.E.* // Anal. Chem. 1972. V. 44. № 3. P. 634–635.
18. *Poole C.F., Ahmed H., Kiridena W. et al.* // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1104. № 1–2. P. 299–312.
19. *Poole C.F., Atapattu S.N., Poole S.K. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2009. V. 652. № 1–2. P. 32–53.
20. *Poole C.F., Poole S.K.* // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1184. № 1–2. P. 254–280.
21. *Rotzsche H.* Stationary Phases in Gas Chromatography. Elsevier Science, 1991.
22. *Zeeuw J. de, Luong J.* // TrAC Trends Anal. Chem. 2002. V. 21. № 9–10. P. 594–607.
23. *Воронков М.Г., Южелевский Ю.А., Милешкевич В.П.* Силоксановая связь. Новосибирск: Наука., 1976. 413 с.
24. *Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я.* Газовая хроматография. М: ТрансЛит, 2009. 528 с.