ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 7, с. 1124–1130

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.08

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ

© 2021 г. Е. Ю. Яковлева[a,b,*], Ю. В. Патрушев[a,b,**]

[a] Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, 630090 Новосибирск, Россия

[b] Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

*e-mail: yakovl@catalysis.ru,

**e-mail: patrush@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20.08.2020 г.
После доработки 21.12.2020 г.
Принята к публикации 22.12.2020 г.

Приготовлена капиллярная колонка размером 30 м × 0.53 мм со слоем 2.82 мкм поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП). Исследованы загрузочная емкость, термостабильность и проведено сравнение с коммерческой колонкой Rt-Q-BOND – 30 м × 0.32 мм × 10 мкм. Показано, что загрузочная емкость по этилбензолу для колонки со слоем ПТМСП, толщиной 2.82 мкм составляет 160 нг, что в 8.0 раза больше, чем для колонки Rt-Q-BOND со слоем полидивинилбензольного сорбента толщиной 10 мкм. Разделительная способность приготовленной колонки, рассчитанная для некоторых пар пиков компонентов бутен-бутановой фракции, превосходит колонку Rt-Q-BOND. Макрозона метана, содержание которого в смеси составляет более 90%, селективно отделяется от сопутствующих примесей. Сравнительная оценка сходимости времен удерживания сернистых соединений на исследуемой и коммерческой колонках показала удовлетворительную повторяемость: относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) не превышает 0.47%.

Ключевые слова: капиллярная колонка, поли(1-триметилсилил-1-пропин), термостабильность, загрузочная емкость, показатель повторяемости, углеводороды, сернистые соединения

DOI: 10.31857/S0044453721070281

В 2000 году впервые было предложено использовать ПТМСП в качестве хроматографического сорбента в капиллярной газовой хроматографии [1], а затем для хроматографии на насадочных (в виде сорбента Хромосорб W + 10 мас. % ПТМСП) [2] и поликапиллярных [3] колонках. Оказалось, что ПТМСП характеризуется необычными свойствами, не имеющими аналогов среди известных хроматографических сорбентов. Так, например, ароматические углеводороды элюируются намного ранее соответствующего *н*-алкана (бензол элюируется существенно ранее *н*-гексана, толуол – ранее *н*-гептана, нафталин – ранее *н*-декана) [1, 4, 5]. Тиофен не только хорошо отделяется от макрозоны бензола, но и элюируется раньше, что имеет практическое значение для определения микропримеси тиофена в бензоле [6]. Исследована возможность применения капиллярных колонок с ПТМСП для разделения реакционноспособных соединений, таких как летучие неорганические гидриды (SiH_4, H_2S, PH_3, GeH_4, AsH_3), хлорорганические соединения, в том числе трудно разделяемые на других сорбентах фреоны 113 и 132. Важно отметить, что помимо ПТМСП, только на одном сорбенте (Carbopack BHT) возможно элюировать примесь фосфина ранее германа, что важно для определения этой примеси в GeH_4 [7].

ПТМСП находит применение для решения разных аналитических задач, в том числе и для анализа продуктов каталитических реакций [8–12]. Для оценки возможностей ПТМСП выступать в качестве неподвижной фазы для решения различных задач разделения необходимо дальнейшее исследование хроматографических свойств данного сорбента. В настоящей работе рассмотрено влияние толщины пленки ПТМСП на разделительную способность капиллярной колонки при анализе смеси легких углеводородов, в том числе структурных изомеров бутана и серосодержащих соединений.

Известно, что увеличение толщины пленки неподвижной фазы приводит к смещению равновесия сорбция/десорбция в сторону неподвижной фазы. При этом не только увеличиваются

времена удерживания соединений, но и повышается загрузочная емкость колонок и их разрешающая способность [13, 14]. Для того чтобы улучшить разделительные свойства капиллярной колонки с ПТМСП, необходимо было приготовить капиллярную колонку с более толстым слоем ПТМСП. Однако здесь возникают трудности, связанные с низкой растворимостью ПТМСП [15, 16]. Ограниченная растворимость ПТМСП приводит к тому, что невозможно приготовить раствор достаточной концентрации для получения толстой пленки сорбента на внутренней поверхности капилляра. Кроме того, при высокой концентрации ПТМСП раствор имеет высокую вязкость, что приводит к закупориванию капилляра в процессе нанесения сорбента. Решением этой проблемы может быть увеличение диаметра капиллярной колонки. В этом случае при той же самой концентрации полимера в растворе можно увеличить толщину пленки неподвижной фазы. В данной работе были приготовлены две капиллярные колонки длиной 30 м диаметром 0.32 и 0.53 мм с пленкой неподвижной фазы максимально возможной толщины. При этом фазовое отношение β для обеих колонок было равно 47. Для приготовленных колонок и колонки Rt-Q-BOND были исследованы загрузочная емкость, термостабильность и разделительные свойства приготовленных колонок. Проведена оценка сходимости измерений в условиях повторяемости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы и колонки

Для приготовления раствора неподвижной фазы использовали ПТМСП (abcr GmbH, Germany) и толуол (НПО “Экрос”, г. Санкт-Петербург). Загрузочную емкость капиллярных колонок определяли по этилбензолу, растворенному в ацетонитриле (оба производства НПО “Экрос”, г. Санкт-Петербург). Для изготовления колонок использовали кварцевые капилляры диаметром 0.32 мм и 0.53 мм (Trajan Scientific and Medical, Australia). Для сравнения использовали капиллярную колонку Rt-Q-BOND (Restek, USA) длиной 30 м, диаметром 0.32 мм с неполярным полимерным сорбентом на основе дивинилбензола толщиной 10 мкм.

Приготовление колонок

Капиллярные колонки диаметром 0.32 и 0.53 мм были приготовлены статическим методом высокого давления. Для этого капилляр заполняли 2.1% раствором ПТМСП в толуоле. После чего один конец капилляра запаивали, а открытый конец вводили с постоянной скоростью в термостат при температуре 200°C [10].

Были приготовлены колонки:

1) ПТМСП032 размером 30 м × 0.32 мм с толщиной слоя 1.70 мкм;

2) ПТМСП053 размером 30 м × 0.53 мм с толщиной слоя 2.82 мкм.

Для сравнения использовали колонку Rt-Q-BOND размером 30 м × 0.32 мм × 10 мкм.

Приготовление модельных смесей

Смесь I для тестирования была приготовлена путем смешивания индивидуальных веществ: диоксида углерода, карбонилсульфида, диоксида серы, сероуглерода, легких углеводородов C_1-C_4, меркаптанов.

Смесь II была приготовлена добавлением к метану смеси I и бутен-бутановой фракции (ББФ) (1,3-бутадиен, *изо*-бутен, 1-бутен, *изо*-бутан, *транс*-2-бутен, *цис*-2-бутен, *н*-бутан). Содержание метана в данной смеси составляло более 90%. Это сделано для того, чтобы состав смеси II был близок к составу природного газа, за исключением диоксида серы. Диоксид серы в природном газе не содержится.

Хроматографические характеристики колонок были изучены при разделении модельной смеси II.

Определение загрузочной емкости колонок проводили на хроматографе Кристалл 2000 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) (производство “Купол”, Ижевск), температура испарителя 250°C, детектора – 230°C, газ-носитель – азот.

Термостабильность (зависимость фонового тока детектора от температуры колонки) исследовали на хроматографе Agilent 7890 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Газ-носитель – гелий.

Разделение смеси II и оценку сходимости времен удерживания анализируемых компонентов проводили на хроматографе Agilent 7890 с микродетектором по теплопроводности (μ-ДТП). Температура испарителя 250°C, детектора – 230°C, газ-носитель – гелий. Хроматографирование проводили в изотермическом режиме и в условиях программирования температуры. Температуру термостата колонки поддерживали с точностью ±0.5°C. Для обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение ChemStation (Agilent) и NetChrom (Мета-хром).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперимент по определению загрузочной емкости капиллярных колонок, приготовленных на основе функционализированного (окисленного закисью азота) ПТМСП подробно описан в работе [11]. Показано, что с увеличением толщины слоя полимера от 0.5 до 0.8 мкм загрузочная емкость возрастает в 6 раз. Аналогичная процедура

измерений была проведена для приготовленных колонок ПТМСП032 и ПТМСП053 с толщиной пленки сорбента 1.70 и 2.82 мкм соответственно.

Значения предельной величины нагрузки хроматографических колонок зависят в основном от толщины пленки неподвижной фазы и геометрических параметров колонки.

Капиллярная колонка ПТМСП053 с диаметром капилляра 0.53 мм и толщиной слоя сорбента 2.82 мкм была приготовлена впервые и поэтому необходимо было оценить максимальное количество пробы (этилбензола), которое можно ввести в данную хроматографическую колонку без ее перегрузки. В колонку вводили разное количество этилбензола в виде раствора в ацетонитриле. Объем пробы каждый раз был постоянный (1 мкл). Рассчитывали число теоретических тарелок N для каждой концентрации этилбензола. Для минимальной концентрации этилбензола (0.4 мкг/мл) эффективность была максимальной (N_{max}). Для оценки загрузочных свойств колонок строили зависимость относительной эффективности N/N_{max} от величины вводимой пробы. На рис. 1 представлены такие зависимости для исследуемых колонок ПТМСП032 и ПТМСП053 с различной толщиной пленки ПТМСП и колонки сравнения Rt-Q-BOND с сорбентом на основе дивинилбензола. Температуру колонки подбирали такую, чтобы фактор удерживания этилбензола на всех колонках был примерно одинаковым.

Величину загрузочной емкости определяли, как массу введенного вещества (этилбензол), при которой эффективность (N) снижается на 20%. Полученные значения величин загрузочной емкости для исследуемых колонок представлены в табл. 1.

В пористослойных капиллярных колонках загрузочная емкость зависит от удельной площади поверхности сорбента. Если в газожидкостной хроматографии аналит сорбируется всем объемом неподвижной фазы, то в газоадсорбционной хроматографии при использовании типичных сорбентов органической и неорганической природы процессы сорбции-десорбции происходят на границе раздела фаз. Однако ПТМСП с этой точки зрения не является классическим адсорбентом [1, 4, 5].

Результаты, полученные при исследовании загрузочной емкости трех типов капиллярных колонок и представленные на рис. 1 и в табл. 1, показали, что с увеличением толщины пленки загрузочная емкость, измеренная по этилбензолу для колонки ПТМСП053 размером 30 м × 0.53 мм и толщиной слоя 2.82 мкм, значительно превосходит соответствующий показатель, измеренный для колонки ПТМСП032 (30 м × 0.32 мм × 1.70 мкм) с тем же полимером в качестве неподвижной фазы (160 и 20 нг, соответственно). Кроме того, загрузочная емкость колонки ПТМСП053 в 8 раз выше, чем колонки Rt-Q-BOND с дивинилбензольным сорбентом. При этом объем сорбента, находящегося внутри колонки Rt-Q-BOND примерно в 3 раза больше, чем в колонке ПТМСП053. Это может быть связано с тем, что пористая структура ПТМСП, образованная в результате трехмерной конформации линейного полимера является проницаемой для молекул сорбата на большую глубину, что позволяет использовать данный полимер для изготовления мембран [17]. Поэтому по загрузочным свойствам ПТМСП должен быть похож не на традиционный сорбент, а на неподвижную жидкую фазу, т.е. поглощать аналиты во весь объем слоя сорбента.

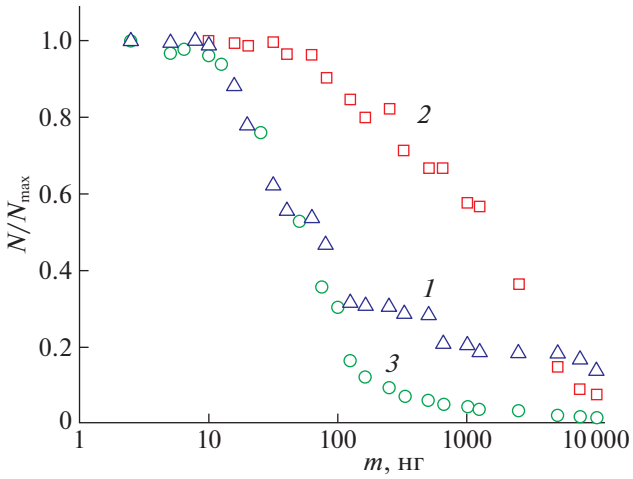

Рис. 1. Зависимости относительной эффективности хроматографических колонок от величины вводимой пробы (этилбензол); *1* – колонка ПТМСП032 (30 м × × 0.32 мм × 1.70 мкм), *2* – колонка ПТМСП053 (30 м × 0.53 мм × 2.82 мкм), *3* – колонка Rt-Q-BOND (30 м × 0.32 мм × 10 мкм).

Далее исследовали зависимость фонового тока детектора (ПИД) от температуры колонок в условиях программированного нагрева.

Таблица 1. Характеристики и загрузочная емкость (m) капиллярных колонок

Колонка	T, °C	k	d, мм	d_f, мкм	β	m, нг
ПТМСП032	140	6.7	0.32	1.70	47	20
ПТМСП053	170	6.1	0.53	2.82	47	160
Rt-Q-BOND	200	5.6	0.32	10	8	20

Обозначения: β – фазовое отношение, рассчитанное из диаметра капилляра и толщины слоя сорбента, k – фактор удерживания этилбензола, d – диаметр колонки, d_f – толщина слоя сорбента, m – величина вводимой пробы, вызывающая снижение эффективности на 20%.

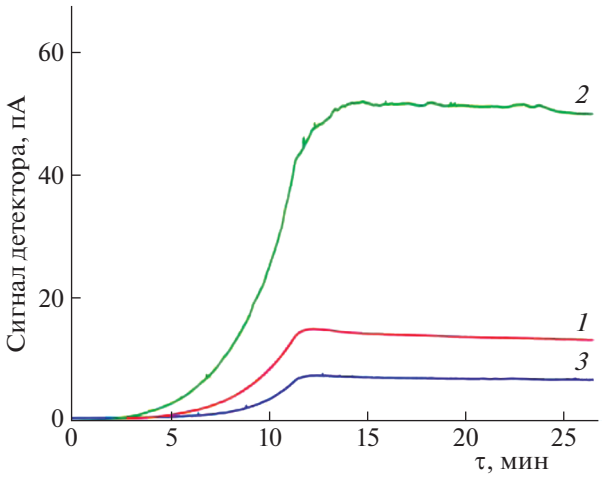

Рис. 2. Зависимость величины фонового тока детектора (ПИД) от толщины пленки сорбента: *1* – колонка ПТМСП032, *2* – колонка ПТМСП053, *3* – колонка Rt-Q-BOND. Температура колонки: от 50 до 220°C со скоростью 15 K/мин.

Повышение фонового тока детектора зависит от количества неподвижной фазы (низкомолекулярных продуктов разложения полимера), унесенной из колонки. Количество унесенной неподвижной фазы зависит от многих факторов, в том числе от природы, структуры, от объема боковых заместителей в полимерной цепи сорбента или неподвижной жидкой фазы, от толщины пленки и геометрических размеров колонки [14]. Поэтому важно было изучить влияние толщины слоя ПТМСП, нанесенного на стенки капиллярных колонок разного диаметра, на термическую стабильность хроматографической колонки.

Хотя термогравиметрическое исследование ПТМСП, приведенное в работе [10], показывает незначительную потерю массы до температуры 363°C в инертной атмосфере и 282°C в окислительной (воздух), в работе [11] было показано, что максимальная рабочая температура для колонки с ПТМСП, при которой остаются неизменными хроматографические свойства, составляет 220°C. Поэтому исследование термостабильности проводили после кондиционирования капиллярных колонок в токе гелия при температуре 220°C в течение 12 ч.

Зависимости величины фонового тока детектора от температуры представлены на рис. 2. При увеличении температуры колонок от 50 до 220°C со скоростью 15 K/мин наблюдали увеличение фонового тока до 13 пА для колонки ПТМСП032 (d_f = 1.70 мкм) и до 51 пА для колонки ПТМСП053 (d_f = 2.82 мкм). В этих же условиях значение фонового тока для колонки Rt-Q-BOND с дивинилбензольным сорбентом повышалось до 7 пА. Низкая по сравнению с дивинилбензольным сорбентом термостабильность ПТМСП согласуется с особенностью его структуры, характеризующейся наличием объемных триметилсилильных заместителей в линейной цепи полимера [18–21].

Для оценки разделительных свойств колонки ПТМСП053 с толстым слоем сорбента хроматографировали смесь легких углеводородов и серосодержащих соединений. На рис. 3б представлены результаты разделения тестовой смеси II. Объем вводимой пробы составляет 1 мл. На рис. 3а представлена хроматограмма той же смеси на колонке сравнения Rt-Q-BOND. Чтобы исключить перегрузку данной колонки, объем пробы уменьшили в 4 раза (250 мкл). Для лучшего визуального восприятия хроматографических пиков масштаб по оси ординат на рис. 3а был увеличен.

В табл. 2 представлены значения факторов разрешения для некоторых пар пиков из хроматограммы, представленной на рис. 3. Выбор пар пи-

Таблица 2. Величина разрешающей способности R_s для пар компонентов и фактор асимметрии F_{as} для пиков углеводородов C_4 (рис. 3)

Колонка ПТМСП 30 м × 0.53 мм × 2.8 мкм		Колонка Rt-Q-BOND 30 м × 0.32 мм × 10.0 мкм	
R_s	F_{as}	R_s	F_{as}
1.3-бутадиен/изобутен 2.3	1.3-бутадиен 1.2	1.3-бутадиен/изобутан 0.8	1.3-бутадиен 0.5
изобутен/изобутан 1.0	изобутен 1.0	1.3-бутадиен/изобутен 0.3	изобутен 1.5
изобутан/транс-2-бутен 0.6	изобутан 0.7	изобутен/1-бутен 0.5	изобутан 0.6
транс-2-бутен/цис-2-бутен 0.8	*транс*-2-бутен 1.1	*н*-бутан/1-бутен 2.0	*транс*-2-бутен 1.4
н-бутан/транс-2-бутен 2.0	*н*-бутан 1.1	*транс*-2-бутен/н-бутан 0.9	*н*-бутан 1.3

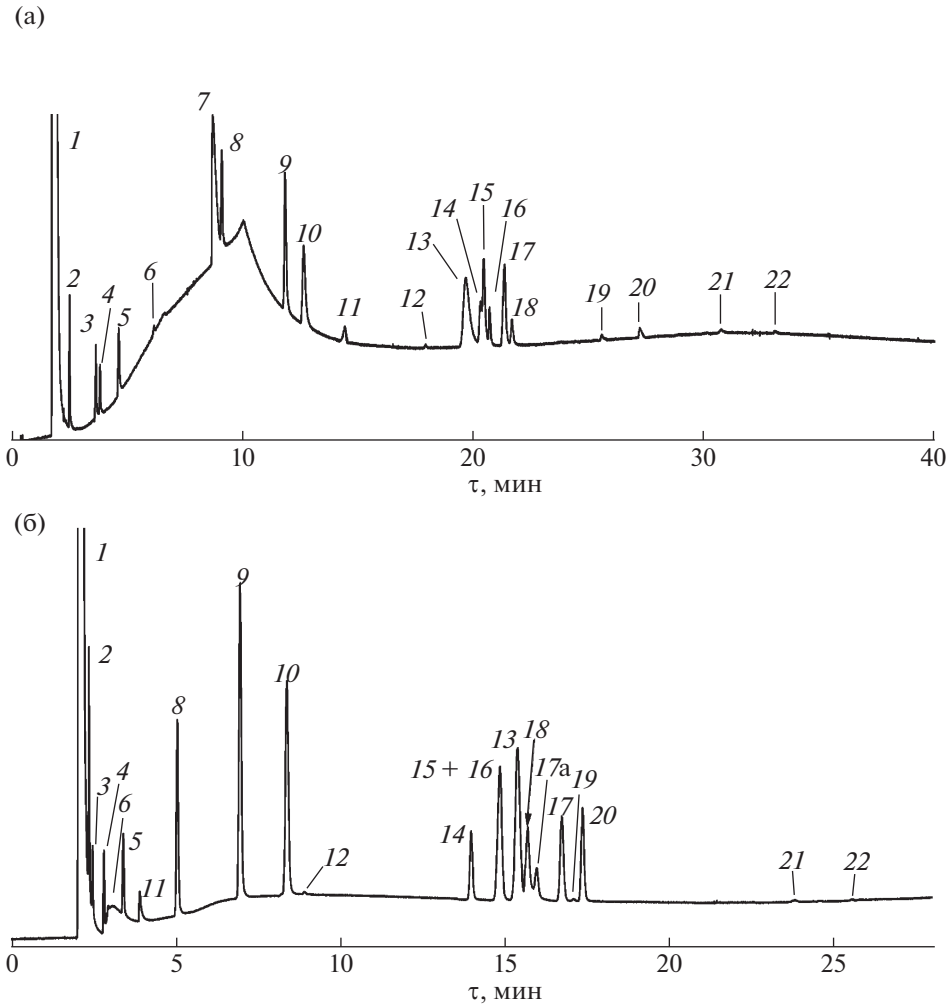

Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси II: а) на колонке Rt-Q-BOND, 35°C, 3 мин, нагрев со скоростью 5 K/мин до 200°C; б) на колонке ПТМСП053, 35°C, 2 мин, нагрев со скоростью 7 K/мин до 200°C; *1* – метан, *2* – диоксид углерода, *3* – ацетилен, *4* – этилен, *5* – этан, *6* – сероводород, *7* – вода, *8* – карбонил сульфид, *9* – пропилен, *10* – пропан, *11* – диоксид серы, *12* – метил-меркаптан, *13* – изобутан, *14* – 1,3-бутадиен, *15* – изобутен, *16* – 1-бутен, *17* – *н*-бутан, *17*а – *цис*-2-бутен, *18* – *транс*-2-бутен, *19* – этил-меркаптан, *20* – CS_2, *21* – изопропил меркаптан, *22* – пропил-меркаптан. Газ-носитель – гелий. Детектор – μ-ДТП.

ков, для которых рассчитывали разрешение, обусловлен их близкими временами удерживания или неполным разделением данных соединений на двух типах колонок. Как видно, величина фактора разрешения для большинства пар компонентов бутен-бутановой фракции на колонке ПТМСП053 близка к единице (табл. 2). Для этих же пар компонентов, разделяемых на колонке Rt-Q-BOND, фактор разрешения имеет меньшие значения.

Данные по сходимости времен удерживания серосодержащих соединений, представленных в табл. 3 и 4, свидетельствуют о точности проведения экспериментов, поскольку расхождения времен удерживания составляет 2–3 с. Это соответствует требованиям методики ASTM D5504 для капиллярной колонки с полисилоксановой неподвижной жидкой фазой, которая предписывает, что хроматографические параметры должны обеспечивать повторяемость (сходимость) времен удерживания 0.05 мин (3 с) в пределах длительности анализа [22]. Расчет сходимости результатов измерений времен удерживания компонентов анализируемой смеси проводили согласно Рекомендации по межгосударственной стандартизации (РМГ) 61 [23].

Относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО), рассчитанное в условиях повторяемости, для времен удерживания сернистых газов и меркаптанов, анализируемых на капиллярных колонках 30 м × 0.53 мм × 2.8 мкм с ПТМСП и коммерческой Rt-Q-BOND – 30 м × 0.32 мм × × 10 мкм, изменяется в диапазоне 0.47 и 0.1% соответственно.

Таблица 3. Времена удерживания компонентов смеси I ($n = 5$, $P = 0.95$)

№ анализа	t_R, мин				
	CO_2	H_2S	COS	SO_2	CS_2 (180°C)
ПТМСП053					
1	1.44	1.52	2.91	2.26	2.39
2	1.43	1.51	2.92	2.25	2.38
3	1.43	1.52	2.92	2.26	2.38
4	1.42	1.51	2.93	2.27	2.37
5	1.43	1.52	2.92	2.26	2.38
Среднее	1.44	1.53	2.91	2.25	2.39
ОСКО, %	0.08	0.09	0.04	0.06	0.23
Rt-Q-BOND					
1	1.71	1.77	3.32	7.14	4.6
2	1.7	1.76	3.31	7.15	4.61
3	1.71	1.77	3.32	7.16	4.61
4	1.72	1.78	3.33	7.14	4.59
5	1.73	1.76	3.33	7.15	4.6
Среднее	1.77	1.77	3.32	7.15	4.61
ОСКО, %	0.64	0.47	0.25	0.12	0.18

Таким образом, существенное увеличение загрузочной емкости приготовленной капиллярной колонки 30 м × 0.53 мм со слоем поли(1-триметилсилил-1-пропина) толщиной 2.82 мкм по сравнению с колонками ПТМПС 30 м × 0.32 мм × × 1.70 мкм и Rt-Q-BOND 30 м × 0.32 мм × 10 мкм позволяет исключить ее перегрузку и улучшить разделительную способность при вводе больших объемов газовых проб (1–4 мл) для определения низких концентраций анализируемых веществ, в том числе, коррозионно агрессивных сернистых соединений.

Продемонстрирована перспективность применения капиллярной колонки ПТМСП053 с ПТМСП для анализа природного газа и продуктов нефтепереработки, которая обусловлена высокой селективностью разделения бутен-бутановой фракции и сернистых соединений. При этом время разделения смеси на колонке ПТМСП примерно в 1.4 раза меньше, чем на коммерческой колонке Rt-Q-BOND.

Рассчитанное относительное среднеквадратичное отклонение для времен удерживания сернистых соединений, анализируемых на исследуемой и коммерческой колонках, не превышает 0.47%.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710081-1, проект № АААА-А17-117041710078-1).

Таблица 4. Времена удерживания меркаптанов ($n = 5$, $P = 0.95$)

№ анализа	t_R, мин					
	метилмеркаптан	этилмеркаптан	изопропилмеркаптан	пропилмеркаптан	изобутилмеркаптан	бутилмеркаптан
ПТМСП053						
1	4.01	8.37	12.30	13.60	17.49	18.21
2	4.01	8.38	12.32	13.59	17.48	18.24
3	4.01	8.37	12.30	13.60	17.47	18.23
4	4.01	8.36	12.31	13.58	17.47	18.23
5	4.01	8.36	12.30	13.58	17.46	18.22
Среднее	4.01	8.36	12.30	13.58	17.46	18.22
ОСКО, %	0.00	0.10	0.07	0.07	0.07	0.06
Rt-Q-BOND						
1	13.66	19.25	23.03	24.49	28.63	29.97
2	13.68	19.25	23.01	24.48	28.61	29.98
3	13.69	19.24	23.00	24.46	28.50	29.95
4	13.69	19.25	23.01	24.47	28.60	29.97
5	13.68	19.24	23.02	24.46	28.62	29.96
Среднее	13.68	19.25	23.01	24.47	28.61	29.97
ОСКО, %	0.10	0.03	0.05	0.05	0.06	0.04

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березкин В.С., Королев В.Г., Хотимский А.А.* // Докл. АН. 2000. Т. 370. № 2. 200.
2. *Berezkin V.G., Popova T.P., Shiryaeva V.E.* // Russ. Chem. Bull. 2000. V. 50. P. 233. https://doi.org/10.1023/A:1009565931485
3. *Березкин В.Г., Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Хотимский В.С.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 520.
4. *Berezkin B.G., Korolev A.A., Malyukova I.V., Popova T.P. et al.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 960. P. 151. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00333-3
5. *Berezkin V.G., Popova T.P., Shiryaeva V.E. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2002. V.51. № 5. P. 828. https://doi.org/10.1023/A:1016036901597
6. *Березкин В.Г., Мухина В.П., Королев А.А. и др.* // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2004. № 5. С.9.
7. *Krylov V.A., Berezkin B.G., Chernova O.Y. et al.* // J. of Anal. Chem. 2003. V. 58. № 4. P. 421. https://doi.org/10.1023/A:1023258017379
8. *Yakovleva E.Y., Belotserkovskaya V.Y.* //J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 7. P. 646. https://doi.org/10.1134/S1061934813070125
9. *Яковлева Е.Ю., Патрушев Ю.В., Белоцерковская В.Ю.* // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 2. С. 15. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-2-15-19
10. *Patrushev Y.V., Yakovleva E.Y., Shundrina I.K. et al.* // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 291. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.013
11. *Yakovleva E.Y., Patrushev Y.V., Pai Z.P.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 5. P. 1018. https://doi.org/10.1134/S0036024418050357
12. *Yakovleva E.Y., Patrushev Y.V., Pai Z.P.* // Katal. v Promyshlennosti. 2017. V. 17. № 6. P. 460–464. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-460-464
13. *Cazes J.* ed. Encyclopedia of chromatography, Taylor and Francis Group, LLC, 2010.
14. *Jennings W.* Gas Chromatography with Glass Capillary Columns, Elsevier, 1978. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384350-0.50001-5
15. *Vasilyev G.B., Mironova M.V., Litvinova E.G. et al.* // Polym. Sci. Ser. A. 2013.V. 55. № 8. P. 510. (2013) 510–517. https://doi.org/10.1134/S0965545X13070067
16. *Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G. et al.* // J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem. 2003. V. 41. P. 2133. https://doi.org/10.1002/pola.10757
17. *Sato S., Suzuki M., Kanehashi S., Nagai N.* // J. Memb. Sci. 2010. V. 360. P. 352. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.029
18. *Starannikova L.E., Teplyakov V.V.* // Polym. Sci. Ser. A. 1997. V. 39. P. 1690.
19. *Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.* Химия и физика полимеров. М.: Колос, 2007. 367 с.
20. *Dorkenoo K.D., Pfromm P.N.* // Films, Macromolecules. 2000. V. 33. P. 3747. https://doi.org/10.1021/ma9921145
21. *Baschetti M.G., Ghisellini M., Quinzi M. et al.* // J. Mol. Struct. 2005. V. 739. P. 75. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.08.027
22. Методическая заметка http://paclp.tech/lab_instruments/sense/AN_-_SeNse_ASTM_D5623_RU.pdf (дата проверки 6.02.2020), (n.d.).
23. РМГ 61-2010 Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.