

Методы иммобилизации гидроксилсодержащих неподвижных жидких фаз в капиллярной газовой хроматографии

В.П.Мухина, В.Г.Березкин, Я.А.Левин

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук

420088 Казань, ул. Арбузова, 8, факс (843) 275 – 2253

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

117912 Москва, Ленинский просп., 29, факс (095) 230 – 2224

Обобщены и систематизированы основные результаты по иммобилизации гидроксилсодержащих неподвижных жидких фаз в капиллярной газовой хроматографии. Особое внимание уделено влиянию химических реакций, протекающих при иммобилизации, на характеристики капиллярных колонок. Отмечено, что наряду с совершенствованием методов иммобилизации известных фаз перспективным является синтез новых неподвижных жидких фаз, свойства и условия иммобилизации которых оптимизированы с учетом особенностей анализируемых объектов.

Библиография — 176 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1164
II. Радиационное иницирование	1165
III. Вещественное иницирование	1165
IV. Композиционная иммобилизация	1166
V. Термическая иммобилизация	1171
VI. Дизайн иммобилизуемых гидроксилсодержащих неподвижных фаз	1171
VII. Заключение	1172

I. Введение

В современной газовой хроматографии в основном используются методы капиллярной хроматографии. Такое положение стало возможным благодаря развитию принципиально новой технологии получения открытых капиллярных колонок с иммобилизованной внутри капилляра неподвижной жидкой фазой.

Идея иммобилизации неподвижной жидкой фазы на внутренней поверхности капиллярной колонки появилась на рубеже 1960–1970-х годов,^{1,2} а современное воплощение получила десятилетие спустя благодаря работам К.Гроба и Г.Гроба,^{3–7} Бломберга с соавт.⁸ и Сандры с соавт.⁹

Иммобилизация — способ стабилизации пленки полимерной неподвижной фазы путем ее структурирования (сшивки) и (в определенных случаях) прививки к стенкам капиллярной колонки. От традиционных способов стабилизации неподвижной фазы с использованием различных

вариантов геометрической и/или химической модификации внутренней поверхности капиллярной колонки^{10–17} иммобилизация отличается тем, что имеет место воздействие не только на стенки колонки, но и непосредственно на пленку неподвижной фазы.

В результате иммобилизации макромолекулы неподвижной фазы лишаются возможности мигрировать по внутренней поверхности колонки и образовывать существенные местные утолщения. Одновременно неподвижная фаза приобретает новое важное качество — неэкстрагируемость, что заметно упрощает эксплуатацию и регенерацию капиллярных колонок. При сопоставлении свойств фазы до и после иммобилизации отмечено повышение воспроизводимости и стабильности хроматографических характеристик колонки, расширение области рабочих температур, выявлена возможность получения толстых (до 100 мкм)^{18, 19} и полислоистых пленок неподвижной фазы.^{20, 21}

Очевидные практические преимущества капиллярных колонок с иммобилизованными неподвижными фазами способствовали высокой интенсивности исследований в этой области в последние годы и быстрому внедрению достижений в практику. К настоящему времени разработаны эффективные методы иммобилизации неполярных и умеренно полярных полисилоксанов (ПС).^{16, 22–33} Как правило, иммобилизация неподвижных фаз этого класса сопровождается минимальными изменениями их химической природы и хроматографических характеристик. Методы иммобилизации полярных неподвижных фаз сопряжены с большими трудностями и находятся в стадии совершенствования.

В.П. Мухина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОФХ КНЦ РАН. E-mail: vp@iopc.kcn.ru

В.Г.Березкин. Доктор химических наук, заведующий лабораторией хроматографии ИНХС РАН. E-mail: berezkin@ips.ac.ru

Я.А.Левин. Доктор химических наук, заведующий лабораторией органического синтеза ИОФХ КНЦ РАН.

Область научных интересов авторов: физическая и аналитическая химия, процессы разделения, органическая химия, химия полимеров.

Дата поступления 8 мая 1998 г.

В обзоре систематизированы экспериментальные данные об иммобилизации гидроксилсодержащих неподвижных фаз. Особый интерес представляют такие соединения как ди- и полиолы в связи с их уникальной селективностью при разделении полярных и поляризуемых сорбатов.^{34–40} В практике капиллярной газовой хроматографии наиболее часто в качестве гидроксилсодержащих неподвижных фаз используется полиэтиленгликоль (ПЭГ) высокой молекулярной массы (не ниже $2 \cdot 10^4$) торговых марок Карбовакс, Суперокс, CP-WAX, DB-WAX и др.^{41–44} Химическое строение макромолекул полимера соответствует общей формуле $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$.⁴⁵

Наряду с органическими гидроксилсодержащими неподвижными фазами в обзоре рассмотрены α,ω -дигидроксиполисилоксаны.

Следует отметить, что исследования в области методов получения капиллярных колонок относятся к сфере коммерческих интересов фирм, выпускающих хроматографическое оборудование. По этой причине многие публикации носят рекламный характер, что затрудняет интерпретацию результатов. Часть рассматриваемых нами вопросов в некоторой степени освещена в ряде обзоров (см., например,^{12, 28, 46, 47}), однако в последние годы накоплен новый экспериментальный материал, требующий обобщения.

II. Радиационное иницирование

Суть радиационного иницирования процесса иммобилизации неподвижных фаз заключается в том, что для образования начальных активных центров используют излучения высокой энергии.

Изучена возможность иммобилизации ряда гидроксилсодержащих неподвижных фаз, таких как Карбовакс-20М, CP-WAX-51 ($M = 2 \cdot 10^4$), Суперокс-0.1 ($M = 1 \cdot 10^5$) и Суперокс-6 ($M = 6 \cdot 10^6$), под действием γ -излучения ⁶⁰Co (см.^{27, 41, 42, 46–51}) и низкотемпературной плазмы аргона.⁵²

Эффективность γ -квантов в качестве инициаторов иммобилизации ПЭГ невелика. Например, Карбовакс-20М удалось иммобилизовать на 90% при дозе облучения 24 Мрад,^{49, 51} тогда как 80–100%-ная сшивка метилполисилоксана происходит уже при поглощении 2–10 Мрад.^{28, 29, 50, 53–55} Подобные результаты можно рассматривать как свидетельство сложности радиационно-химических превращений в ПЭГ. Однако этот вопрос практически не изучен.^{56–62} В кратком сообщении⁵¹ на основании результатов, полученных методами капиллярной газовой хроматографии, ИК-спектроскопии и ЯМР ¹³C, утверждается, что жесткое радиационное воздействие заметно не влияет на химическую природу и диффузионную проницаемость ПЭГ. На наш взгляд, такой вывод нуждается в дополнительных подтверждениях.

Наиболее распространены представления, согласно которым механизм структурирования полимеров под действием радиации имеет радикальный характер,^{58–60, 63, 64} хотя не исключена^{43, 60, 63} возможность участия в процессах образования поперечных связей ионов и ион-радикалов.

Действие радиации на ПЭГ зависит не только от суммарной дозы поглощения, но и от таких факторов как средняя молекулярная масса полимерной неподвижной фазы и наличие в ней примесей или специально введенных добавок. Так, при дозе облучения 10 Мрад степень иммобилизации фракций Карбовакс-20М и CP-WAX-51 составляет 10–14% (см.^{48, 65}), а фракции Суперокс-6 — 25% (см.⁶⁵). Если при этом к CP-WAX-51 добавить 5–10 мас.% кумилпероксида, степень иммобилизации неподвижной фазы увеличивается до 50–65%. В последнем случае полимер подвержен как прямому действию излучения, так и косвенному, состоящему в иницировании гомолиза пероксида.

Спрингстон и Дезаро⁵² использовали в качестве инициатора иммобилизации ПЭГ марки Суперокс-0.1 низкотемпе-

ратурную плазму аргона. Степень иммобилизации неподвижной фазы не превышала 12%, к тому же капиллярные колонки приобретали адсорбционную активность.

III. Вещественное иницирование

Вещественное иницирование иммобилизации неподвижных фаз основано на использовании индивидуальных соединений, способных разлагаться на свободные радикалы в определенной температурной области.

В качестве вещественных инициаторов иммобилизации ПЭГ обычно используют кумилпероксид, реже — бензоилпероксид и алифатические азосоединения.

В сравнении с неполярными полисилоксанами ПЭГ проявляет заметно меньшую (как минимум, в 10 раз) способность к иммобилизации под действием органических пероксидов и азосоединений, причем этот процесс весьма чувствителен к условиям эксперимента.

Например, Этлер и Виг⁶⁵ изучали иммобилизацию ПЭГ марки CP-WAX-51, иницированную кумилпероксидом, на стенках стеклянных капилляров, модифицированных кристаллами BaCO_3 . При отношении масс неподвижной фазы и кумилпероксида, равном 10:1, и температуре процесса 160–180°C степень иммобилизации фазы не превышала 19%. Руссо с соавт.⁶⁶ в качестве модификатора внутренней поверхности капилляров использовал графитированную термическую сажу. При таком же содержании инициатора и температуре 150°C удалось иммобилизовать ПЭГ-20М ($M = 2 \cdot 10^4$) на 75%. По мнению авторов, при этом происходила прививка неподвижной фазы к адсорбированному стеклом слою сажи. Если принять во внимание химические свойства поверхности графитированной термической сажи^{36, 67} и неэффективность иммобилизации относительно низкомолекулярного ПЭГ (например, ПЭГ-600, ПЭГ-1500), то представляется маловероятным, чтобы прививка была доминирующим процессом при иммобилизации данной фазы. Степень иммобилизации более высокомолекулярного ПЭГ марки Суперокс-4 ($M = 4 \cdot 10^6$) на поверхности капилляров, дезактивированных дифенилтетраметилдисилазаном (когда прививка в принципе возможна), в аналогичных условиях составила всего 45%.⁶⁸

В некоторых экспериментах использовались стеклянные капилляры с активной (не дезактивированной) поверхностью.^{69, 70} Так, Якабе с соавт.⁶⁹ добился 80%-ной иммобилизации фракции ПЭГ-20М в присутствии 15% кумилпероксида и при температуре процесса 160°C. Быстрицкому⁷⁰ потребовалось 20–40% этого инициатора, чтобы при 150°C иммобилизовать Карбовакс-20М на 65–97%.

Трудно объяснить экспериментальные результаты, полученные в работах^{69, 71}. Согласно исследованию⁶⁹, при содержании кумилпероксида 2–3% степень иммобилизации ПЭГ-20М на стекле составляет 60%, а по данным статьи⁷¹, этот показатель для ПЭГ марки CPTM-WAX-40М ($M = 4 \cdot 10^4$) на кварце, дезактивированном ПЭГ-20М, равен лишь 3%.⁷¹

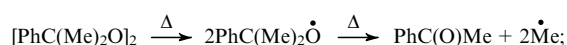
Таким образом, очевидно, что на иммобилизацию ПЭГ под действием кумилпероксида оказывают влияние и неконтролируемые факторы объективного и субъективного характера. Например, образцы ПЭГ-20М различного происхождения могут отличаться степенью полидисперсности, количеством и природой примеси катализатора полимеризации.⁷²

Согласно результатам рассмотренных выше работ, применение больших концентраций кумилпероксида в конечном счете и приводит к желаемому результату — иммобилизации ПЭГ, однако, по мнению большинства исследователей, ухудшает эффективность^{66, 69, 73} и адсорбционную инертность^{66, 71, 73–75} капиллярных колонок. Более того, иммобилизация под действием данного инициатора изменяет полярность ПЭГ^{69, 71, 73, 75, 76} и придает кислотные свойства неподвижной фазе.^{69, 68, 73, 77, 78} Мартинес де ля Гандара с соавт.⁷³ пришел к выводу, что источником подобных проб-

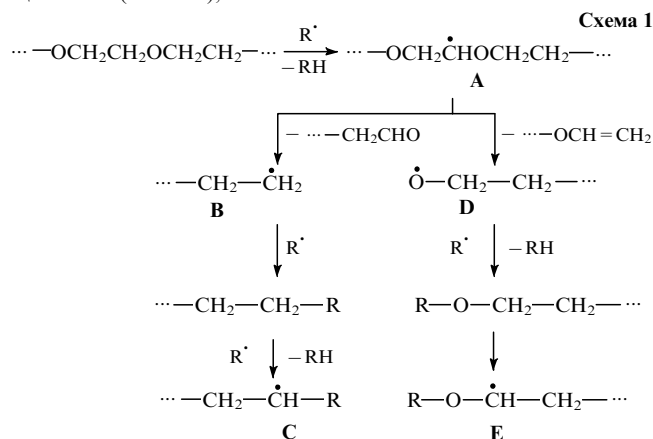
лем отчасти является классическая методика иммобилизации, согласно которой инициатор вводится в раствор фазы перед ее нанесением на стенки капилляра. Авторы разработали двухстадийную методику, предусматривающую нанесение кумилпероксида отдельным слоем на пленку неподвижной фазы. Однако этот технический прием не дал ощутимых преимуществ: достаточная степень иммобилизации (80–90%) Карбовакса-20М была достигнута при добавлении 20% пероксида, но иммобилизованная фаза по-прежнему проявляла кислотные свойства. Бломберг и Маркиес⁷⁹ также использовали двухстадийную методику, но отметили низкую воспроизводимость результатов.

Выше было отмечено, что ПЭГ иммобилизуются под действием органических пероксидов заметно менее эффективно, чем полисилоксаны. Рассмотрим подробнее причины этого явления. Блом⁸⁰ полагает, что при иммобилизации ПЭГ значительная часть пероксида расходуется на побочную реакцию окисления концевых гидроксильных групп. Безусловно, этот процесс имеет место. Однако количество ОН-групп в высокомолекулярном ПЭГ невелико. Например, в Карбоваксе-20М их ~0.17%.⁸¹ Между тем известно,^{43,82} что алкилпероксиды способны вызывать не только полимеризацию, но и деполимеризацию ПЭГ. Кроме того, радикалы, возникающие при термолитическом распаде пероксида, способны внедряться в химическую структуру полимера,^{23,29,83} что, несомненно, оказывает влияние на процесс иммобилизации. И, наконец, макрорадикалы, образующиеся из ПЭГ и ответственные за его сшивку, способны претерпевать распад с разрывом полимерной цепи.^{84–86} Учитывая это, можно полагать, что иммобилизация ПЭГ под действием кумилпероксида включает следующие стадии:

1) иницирование свободно-радикальной реакции

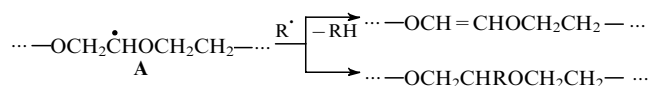


2) образование макрорадикалов А–Е и других в результате протекания различных реакций, например реакций S_N2-замещения (отрыва водорода), присоединения, β-расщепления (схема 1);



R* — любой свободный радикал, присутствующий в системе: метил, кумилоксил, макрорадикал.

3) рекомбинацию и диспропорционирование макрорадикалов, что приводит к обрыву кинетической цепи, например, с участием радикала А



Если R* — макрорадикал, то рекомбинация ведет к сшивке макроцепей и постепенному развитию иммобилизации.

Нельзя исключить возможность протекания и других реакций, в частности, связанных с гетеролитическим распадом кумилпероксида, присутствием следов O₂, H₂O и т.п.

Таким образом, причина сравнительно низкой эффективности иммобилизации ПЭГ под действием пероксидов, по видимому, заключается в том, что макрорадикалы многих типов (особенно типа А) претерпевают мономолекулярный β-распад (деструкцию полимера), приводящий к уменьшению степени полимеризации ПЭГ. Компенсация этого эффекта возможна за счет высокой скорости генерирования радикалов, достигаемой при высокой начальной концентрации пероксида, когда конкуренция радикал-радикальных реакций (второй порядок по радикалу) и реакции распада (первый порядок по радикалу) складывается не в пользу последних. Возможны и другие пути решения проблемы. Например, радикальную иммобилизацию ПЭГ облегчает введение винильных групп⁸⁴ в структуру полимера или использование специальных активных добавок (см. ниже).

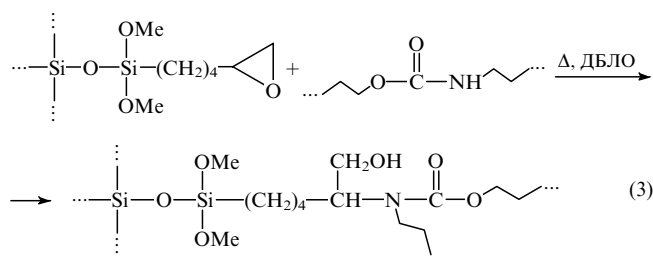
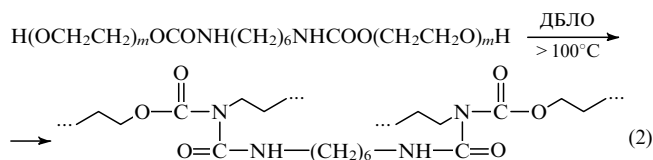
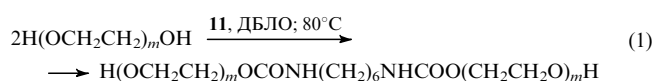
Сопоставление радиационного и вещественного иницирования иммобилизации гидроксилсодержащих неподвижных фаз показывает, что эффективность обоих способов невелика, однако радиационный способ имеет экспериментальные преимущества: во-первых, исключено нагревание капиллярной колонки до иммобилизации неподвижной фазы, во-вторых, инициатор процесса (источник излучения) находится вне колонки. Следовательно, пленка фазы не подвергается термическому воздействию и не загрязняется продуктами распада инициатора, как при вещественном иницировании.

IV. Композиционная иммобилизация

Для повышения эффективности иммобилизации гидроксилсодержащих неподвижных фаз часто используют сшивающие и сшивающе-прививающие полифункциональные агенты. Основная функция первых заключается в образовании поперечных химических связей между макромолекулами неподвижной фазы; вторые наряду с этим способны прививать фазу к стенкам колонки. Впрочем, в случае соответствующей модификации внутренней поверхности колонки сшивающий агент также может вызвать прививку фазы к стенке колонки. В то же время сшивающе-прививающий агент сам может выступать в качестве модификатора, создавая на стенках колонки промежуточный моно- или полимолекулярный слой, способный взаимодействовать с неподвижной фазой. Поскольку сшивающие и сшивающе-прививающие агенты обычно составляют заметную часть массы иммобилизованной неподвижной фазы, иммобилизацию с их участием можно назвать композиционной. Наиболее широко в качестве сшивающе-прививающих агентов используются полифункциональные алкокси- и ацетоксисиланы: γ-глицидоксипропилтриметоксисилан (1),^{87–90} винилтриметоксисилан (2),⁸⁷ метилтриэтоксисилан (3),^{88,89} тетраацетоксисилан (4).⁹¹

Трайтлер с соавт.⁸⁷ впервые предложил использовать для иммобилизации Карбовакса-20М алкоксисиланы (1 или 2). Инициатором процесса служила смесь кумилпероксида и дибутилдилаурата олова (ДБЛО). Силан 1 позволяет получать более термостабильные и адсорбционно инертные капиллярные колонки. При отношении масс неподвижной фазы и 1, равном 2:1, степень иммобилизации Карбовакса-20М на поверхности боросиликатного стекла составила 70–75%, что на 10–25% выше, чем на кварце. По мнению авторов, это результат каталитического действия щелочных и щелочноземельных металлов, входящих в состав стекла. Поскольку в иммобилизуемой смеси присутствует в достаточном количестве сильный катализатор (1.34% ДБЛО), мы предполагаем, что могут существовать и другие причины. Возможно, гидроксильная поверхность стекла обеспечивает лучшую прививку неподвижной фазы. На основании

поверхности капиллярной колонки. При этом возникают аллофанатные фрагменты, сшивающие сополимер (процесс (2)), а также происходит его прививка к стенкам капиллярной колонки (процесс (3)).



Согласно данным работ ^{47, 105, 106}, иммобилизация ПЭГ с участием изоцианатов **11–13** позволяет получить неподвижные фазы, термостабильные до 305–320°C. Однако эти данные не согласуются с известными фактами. Так, установлено, ^{43, 114} что выше 200°C уретановые фрагменты диссоциируют по механизму деполимеризации. Возможен разрыв связей с образованием олефина и первичного амина. ⁶³ Термическая деструкция аллофанатных групп начинается уже при 120°C. В области 300–320°C с заметной скоростью разлагается ПЭГ. ⁴³ Очевидно, характеризуя термостабильность неподвижной фазы, недостаточно определить максимальную рабочую температуру, при достижении которой свойства фазы еще существенно не ухудшаются. Следует также иметь представление о «времени жизни» колонки (или величине фонового тока) при этой температуре и о химической инертности фазы в области высоких температур.

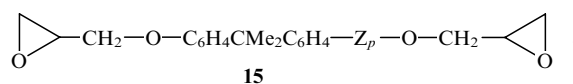
Иммобилизация кислотных производных ПЭГ по способу Горка с соавт. ^{105–111} отличается тем, что наряду с изоцианатом в реакционную смесь вводят 3,5-динитросалициловую кислоту (3,5-ДНСК). По-видимому, кислота необходима, чтобы компенсировать потерю карбоксильных групп и, следовательно, специфических свойств фазы в ходе иммобилизации. Между тем, если рассмотреть возможные взаимодействия в системе ПЭГ–изоцианат–3,5-ДНСК, то станет очевидным, что карбокси-функцию сохраняет только та часть кислоты, которая не входит в структуру иммобилизованной неподвижной фазы. Этот вывод подтверждается данными о потере кислотных свойств после экстракции фазы рядом органических растворителей. ⁴⁷

Работ, посвященных иммобилизации относительно низкомолекулярного ПЭГ ($M < 10^4$), мало. Очевидно, это связано с ограниченной устойчивостью пленок таких неподвижных фаз на поверхности стекла и кварца и узким интервалом рабочих температур. ³⁷ Однако низкомолекулярный ПЭГ характеризуется высокой функциональной селективностью. ^{36, 37} Так, при переходе от ПЭГ-20М к ПЭГ-600 индексы Мак Рейнольдса $y-z$ возрастают на 60–95 единиц. В капиллярной газовой хроматографии потребность в фазах с высокой функциональной селективностью до сих пор не удовлетворена, ^{115–122} поэтому развитие методов иммобилизации низкомолекулярных гликолей представляется весьма актуальным.

Оригинальный способ иммобилизации ПЭГ-2500 и ПЭГ-10000 предложили Сандра с соавт. ⁷² Композицию ПЭГ и 3-триэтоксисилпропилизоцианата (**14**) иммобилизуют на стенках кварцевого капилляра под действием воды, которую

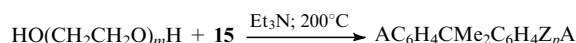
импульсно дозируют в поток газа-носителя. Развитие процесса начинается с гидролиза изоцианата **14**. При этом образуется силоксановый полиизоцианат, ¹²³ действие которого в дальнейшем подобно действию рассмотренных выше органических изоцианатов.

В основе способа иммобилизации низкомолекулярного ПЭГ-400, предложенного авторами работ ^{124, 125}, лежит его взаимодействие с эпоксидной диановой смолой (ЭД)



$\text{Z} = \text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $p = 0-3$.

Согласно представлениям, развитым в исследованиях ^{95, 126–130}, иммобилизация неподвижной фазы в этом случае происходит следующим образом. Под действием катализатора (триэтиламина) гидроксильные группы ПЭГ реагируют с эпоксидными группами ЭД, в результате чего образуется линейный сополимер.



$\text{A} = \text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$.

При избытке ЭД (молярное отношение ПЭГ:ЭД < 1) происходит структурирование сополимера по вторичным ОН-группам. Возможна прививка фазы к поверхности стекла как по эпоксидным, ¹³¹ так и по гидроксильным группам. ¹³² Из множества соединений, способных ускорять взаимодействие ПЭГ-400 и ЭД, авторы отдали предпочтение триэтиламину, учитывая не только его активность как катализатора, но и возможное влияние на химическую инертность, каталитические и адсорбционные свойства неподвижной фазы. Смола ЭД в качестве сшивающего агента также имеет ряд преимуществ: во-первых, она обладает хорошей адгезией к поверхности стекла и кварца, что стабилизирует пленку неподвижной фазы на стенках капиллярной колонки; во-вторых, макромолекулы ЭД не содержат иных функциональных групп, кроме концевых эпоксидных и алифатических ОН-групп, и смола, так же как ПЭГ, относится к простым полиэфирам, т.е. характеристики их термической и химической стабильности сравнимы; ¹³³ в-третьих, потеря гидроксильных групп ПЭГ при взаимодействии с ЭД компенсируется образованием новых ОН-групп.

Таким образом, применение агентов **1–15** в целом способствует повышению эффективности иммобилизации гидроксилсодержащих неподвижных фаз (табл. 1). Однако проблема повышения качества иммобилизованных фаз остается. Так, сополимер ПЭГ марки Суперокс-4TM и силоксана **7** имеет центры основной и кислотной адсорбции; ⁷⁵ ПЭГ марки CPTM-WAX-40М, иммобилизованный с помощью силоксана **6**, проявляет слабые кислотные свойства; ⁷¹ Карбовакс-20М, иммобилизованный в присутствии изоцианатов **11–13**, обладает ярко выраженным основным характером. ⁴² Триаллилизацианурат, используемый в количестве 10% от массы ПЭГ-20М, вызывает асимметрию хроматографических пиков всех тест-сорбатов Гроба. ⁶⁹ Вероятно, это следствие высокой функциональности используемых агентов.

Вне зависимости от способа ее проведения иммобилизация нарушает молекулярную упорядоченность ПЭГ, ^{134, 135} что приводит к снижению степени кристалличности и температуры плавления неподвижной фазы. Этот эффект наименее выражен при радиационной иммобилизации ПЭГ, наиболее — при композиционной иммобилизации. Фернандес-Санчес с соавт. ¹³⁴ установил, что при 40°C степень кристалличности ПЭГ марки Суперокс-20М составляет 83–86%, а после иммобилизации кумилпероксидом по способу Быстрицкого ⁷⁰ — 47–53%, тогда как на долю кристаллической фазы полимера, иммобилизованного с участием силана **1**

Таблица 1. Имобилизация ПЭГ и его аналогов.

Материал колонки	Модификатор колонки	Инициатор или катализатор		Сшивающий агент		Условия иммобилизации			Z, %	Область рабочих температур НФ, °C	Ссылки
		I	II	III	IV	режим	T, °C	τ, ч			
Неподвижная фаза — CP-WAX-51											
В-стекло	BaCO ₃	γ- ⁶⁰ Со	(10)	—	—	Ст.	25	—	10	> 40	65
	BaCO ₃	γ- ⁶⁰ Со, КП	(10), 5–10	—	—	»	25	—	50–65	> 40	65
	BaCO ₃	КП	10	—	—	»	180	2	19	—	65
Неподвижная фаза – CP TM -WAX-40M											
Кварц	ПЭГ	КП	2	—	—	Дн.	200	1	3	—	71
Na-стекло, кварц	ПЭГ	КП	2	9	4	Дн.	200	1	40	30–300	71
	—	—	—	Этиленоксид	—	Ст.	280	3	67	30–260	71
	ПЭГ	КП	20	2	4	Ст.	200	1	80–90	30–300	71
Неподвижная фаза — Суперокс-01											
Кварц	—	Плазма Ar	—	—	—	Ст.	25	—	12	—	52
Неподвижная фаза — Суперокс-4											
Стекло	ДФС	КП	5	—	—	Ст.	180	1	32	< 280	68
	ДФС	КП	10	—	—	»	180	1	45	< 280	68
	ДФС	Ирганокс	10, 10	—	—	»	180	1	100	—	68
	ДФС	АтО	10	—	—	»	180	1	0	—	68
Неподвижная фаза — Суперокс-4 TM											
Пирекс, кварц	ПЭГ	КП	3	7	10	Ст., дн.	180	3	30	—	75
	ПЭГ	КП	3	7	50	»	180	3	90	—	75
Неподвижная фаза — Суперокс-6											
В-стекло	BaCO ₃	γ- ⁶⁰ Со	(10)	—	—	Ст.	25	—	25	> 40	65
Неподвижная фаза — Карбовакс-20M											
Кварц	—	γ- ⁶⁰ Со	(24)	—	—	—	25	—	90	30–280	49, 51
	1	КП, ДБЛО	1.50, 1.35	1	50	Дн.	240	24	50–60	80–280	87
В-стекло, Na-стекло	SE-54	γ- ⁶⁰ Со	(2)	—	—	Ст.	25	—	3	—	48
	SE-54	γ- ⁶⁰ Со	(10)	—	—	»	25	—	14	—	48
	—	КП	20	—	—	Дн.	150	2	65	< 260	70
	—	КП	40	—	—	»	150	2	97	< 260	70
Пирекс	1	КП, ДБЛО	1.50, 1.35	1	50	»	240	24	70–75	80–280	87
	ПЭГ	КП	20	—	—	Ст.	130	1	80–90	—	73
Неподвижная фаза — Карбовакс-20M											
Симакс	1	ДБЛО	1	11	17	Ст.	145	6	87	60–305	105, 106
	1	ДБЛО	1	11	25	»	145	6	98	60–305	105, 106
	1	ДАБЦО	1	12	15	»	145	6	97	60–310	107
	1	ДАБЦО	1	13	20	»	145	6	97	60–320	107
Na-стекло, кварц	ПЭГ	КП	40	10	100	»	200	—	—	—	102
Неподвижная фаза — Карбовакс-20M-TPA (FFAP, OV-351)											
Симакс	1	ДАБЦО	1	13, 3,5-ДНСК	20 10	Ст.	145	5	97–100	60–220	109
Неподвижная фаза — Карбовакс-20 TM											
Пирекс	ПЭГ	КП	3	7	50	Ст., дн.	180	3	50	—	75
Неподвижная фаза — Касторвакс-DD-026											
Симакс	1	ДАБЦО	0.1	13	55	Ст.	145	5	96	80–225	110

Таблица 1 (окончание).

Материал колонки	Модификатор колонки	Инициатор или катализатор		Сшивающий агент		Условия иммобилизации			Z, %	Область рабочих температур НФ, °C	Ссылки
		I	II	III	IV	режим	T, °C	τ, ч			
Неподвижная фаза — ПЭГ-20М											
В-стекло	ГТС	КП	5	—	—	Ст.	150	1	75	—	66
	ГТС	КП	30	—	—	»	150	1	80	—	66
	—	БП	10	—	—	»	200	1	90	40–280	77
Кварц	—	КП	3	3	5	Ст.	160	1	80	—	69
	—	КП	5	3	5	»	160	1	85	—	69
	—	КП	—	—	—	Ст	160–200	4–6	40–84	< 300	100
Стекло	NaCl	BF ₃	—	1	—	Ст.	150	4	—	—	90
Пирекс	—	КП	3	—	—	Дн.	160	1	50	—	69
	—	КП	15	—	—	Дн.	160	1	80	—	69
Неподвижная фаза — ПЭГ-2500, ПЭГ-НМ-10 000											
Кварц	ПЭГ	H ₂ O	—	14	—	Дн.	150	0.25	—	—	72
Неподвижная фаза — ПЭГ-400											
Пирекс	—	(C ₂ H ₅) ₃ N	—	15	100	Ст.	200	2	55–61	30–280	124, 125
Неподвижная фаза — акриловый эфир ПЭГ-20М											
Стекло	NaCl	АИБН	0.1–1	—	—	Ст.	100	2	—	—	84
Неподвижная фаза — диэтиленгликольадипат											
Пирекс	ПЭГ	КП	20	—	—	Ст.	130	1	60	—	73
Неподвижная фаза — УКОН (50НВ-2000, 2800, 5100, LB550X)											
Стекло	3	CF ₃ COOH	0.5	3	7	Ст.	200	2	50	20–250	88
Неподвижная фаза — Плороник Р-94											
Стекло	1	CCl ₃ COOH	4	1	—	Ст.	200	2	20	20–250	88
Неподвижная фаза — Синпероник Т/904, Т/908											
Стекло	1	Ирганокс	0.8	1	8	Ст.	200	2	90–100	< 280	89

Примечание. Приняты следующие обозначения: *I* — инициатор или катализатор; *II* — концентрация инициатора или катализатора, мас. % (в скобках указана доза облучения, Мрад); *III* — сшивающий или сшивающе-прививающий агент; *IV* — концентрация сшивающего или сшивающе-прививающего агента, мас. %; НФ — неподвижная фаза; ст. — статический режим иммобилизации (в запаянной колонке); дн. — динамический режим иммобилизации (в токе газа-носителя); *Z* — эффективность иммобилизации, равная отношению факторов емкости капиллярной колонки до (*K*) и после (*K'*) экстракции иммобилизованной неподвижной фазы: $Z = (K/K')100$; ДФС — дифенилтетраметилдисульфид; Ирганокс — тетраakis-β-4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилпропионат пентаэритрита; ГТС — графитированная термическая сажа; БП — бензоилпероксид; АИБН — азобисизобутиронитрил; 3,5-ДНСК — 3,5-динитросалициловая кислота; АтО — азо-*трет*-октан; SE-54 — метилсилоксан, содержащий 5% фенилполисилоксановых звеньев. Сшивающие и сшивающе-прививающие агенты: **1–15** — см. текст. Изоцианаты **12** и **13** склонны к олигомеризации; соответствующие олигомеры известны под торговыми названиями Десмодур N75 (число функциональных групп 5–6) и Десмодур L75 (число функциональных групп 6–7). Основные свойства неподвижных фаз указанных торговых марок приводятся в хроматографических справочниках и фирменных каталогах.

по способу Трайтлера с соавт.,⁸⁷ приходится всего 24–31%. Минимальная рабочая температура высокомолекулярного ПЭГ, подвергнутого иммобилизации, в большинстве случаев снижается на 20–30°C.^{49, 51, 65, 70, 71, 77, 134–137} Этот эффект хорошо иллюстрирует температурная зависимость удерживания сорбата на колонке, содержащей ПЭГ-20М, до и после иммобилизации (рис. 1). Однако применение больших количеств агентов приводит к противоположному результату — повышению нижнего предела рабочих температур из-за высокой плотности структурирования неподвижной фазы.^{87, 107, 110}

Следует отметить, что композиционная иммобилизация в большинстве случаев ведет к образованию новых фаз, которые могут быть охарактеризованы как статистические сополимеры исходных фаз и сшивающих агентов.

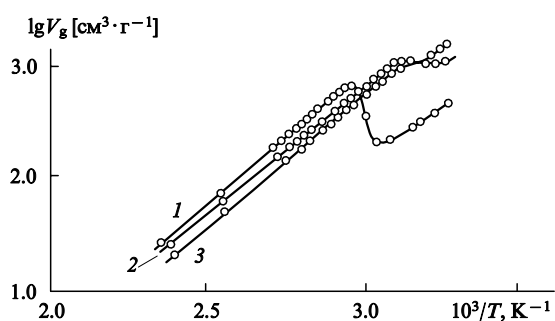
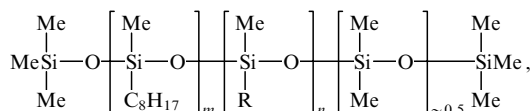


Рис. 1. Температурная зависимость удерживания бутанола-1 на капиллярных колонках, содержащих ПЭГ-20М до (1) и после иммобилизации под действием кумилпероксида (2) или смеси кумилпероксида с γ-глицидоксипропилтриметоксисиланом (3).¹³⁴

лось, что свойства многих неподвижных фаз не соответствуют необходимой совокупности требований, наиболее полно сформулированных Бломбергом.³⁹ Согласно этим требованиям, неподвижные фазы должны обладать определенным типом селективности, химической инертностью, термической стабильностью, воспроизводимостью свойств, достаточной диффузионной проницаемостью, способностью к иммобилизации *in situ*. Накопленный к середине 1980-х годов экспериментальный материал позволил приступить к целенаправленному синтезу фаз, предназначенных специально для капиллярной газовой хроматографии.^{115, 116, 120, 157–160} В последние годы для определения состава, структуры, а также условий иммобилизации новых фаз, применяемых для анализа конкретных объектов, используют компьютерное моделирование.^{23, 120, 161–164} Например, неподвижная фаза DB-Dioxin, описанная в работах^{162, 163}, представляет собой реализацию компьютерной модели селективной неподвижной фазы для разделения ряда изомеров полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов.

Ведется поиск фаз, сравнимых с ПЭГ по селективности, но имеющих более широкий интервал рабочих температур и легче иммобилизуемых. С этой целью исследуются блок-сополимеры диметилполисилоксана и ПЭГ,¹⁶⁵ сополимеры этиленгликоля и силоксана (фаза марки OV-330).⁷¹ Однако лучшие хроматографические характеристики показал полисилоксан с привитыми олигоэтиленоксидными фрагментами (ПС-ОЭО).^{166–169}



$R = (\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OMe}$,
 $m = 0.02 \div 0.05$, $n = 0.45 \div 0.48$.

Состав и структура сополимера оптимизированы с учетом перечисленных выше требований, предъявляемых к фазам: полисилоксану свойственны термическая стабильность, хорошая адгезия к стеклу и кварцу и превосходная диффузионная проницаемость; олигоэтиленоксид обеспечивает требуемый тип селективности, а октильный заместитель упрощает иммобилизацию под действием инициаторов радикальных процессов. Подобная «щеточная» структура, удачно сочетающая достоинства силоксанового скелета и функционально-селективных заместителей, характерна для большинства неподвижных фаз нового поколения.^{170–175} Некоторые характеристики таких фаз приведены в табл. 2.

Следует подчеркнуть, что успехи практической реализации возможностей капиллярной газовой хроматографии в значительной степени определяются совершенством и разнообразием свойств капиллярных колонок. Поэтому синтез новых неподвижных фаз, состав и структурные параметры которых оптимизированы с учетом общих требований и особенностей анализируемого объекта, представляется одним из основных направлений развития капиллярной газовой хроматографии.

Таблица 2. Фактор емкости (k'), индекс удерживания (I), число эффективных теоретических тарелок (N) и область рабочих температур кварцевой капиллярной колонки (20 м × 200 мкм) с различными неподвижными фазами.¹⁶⁸

Неподвижная фаза	Додеканол		Бифенил		N , тт · м ⁻¹	Область рабочих температур, °С
	k'	I	k'	I		
ПС-ОЭО	16.0	1800	15.2	1920	5700	20–280
Карбо-вакс-20М	15.4	1756	15.5	1925	5400	60–220
Bondable PEG 17.1	1985		14.2	1740	5600	40–260

VII. Заключение

Гидроксилсодержащие неподвижные жидкие фазы в настоящее время являются наиболее распространенными селективными фазами в капиллярной газовой хроматографии. Полярность таких фаз меняется в достаточно широких пределах. Рассмотренные в настоящем обзоре методы получения иммобилизованных фаз позволяют создать наиболее оптимальную для данного вида разделения неподвижную фазу этого типа.

Дальнейшее развитие методов получения гидроксилсодержащих неподвижных жидких фаз должно, по нашему мнению, проходить в следующих основных направлениях: 1) получение гидроксилсодержащих хиральных фаз; 2) повышение термической стабильности гидроксилсодержащих фаз; 3) целенаправленное изменение свойств гидроксилсодержащих фаз путем растворения в них органических и неорганических соединений.

В заключение отметим, что иммобилизованные фазы представляют интерес также и для использования в насадочных колонках.¹⁷⁶

Литература

1. K.Grob. *Helv. Chim. Acta*, **51**, 718 (1968)
2. *Gas Chromatography*. (Ed. S.G.Perry). Applied Science Publ., London, 1973
3. K.Grob, G.Grob. *J. Chromatogr.*, **211**, 243 (1981)
4. K.Grob, G.Grob. *J. Chromatogr.*, **213**, 211 (1981)
5. K.Grob, G.Grob. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **4**, 491 (1981)
6. K.Grob, G.Grob. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **5**, 13 (1982)
7. K.Grob, G.Grob. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **6**, 153 (1983)
8. L.Blomberg, J.Buijten, K.Markides, T.Wannman. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **4**, 578 (1981)
9. P.Sandra, G.Redant, E.Schacht, M.Verzele. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **4**, 411 (1981)
10. В.А.Руденко. *Капиллярная хроматография*. Наука, Москва, 1978
11. В.Дженнингс. *Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках*. Мир, Москва, 1980
12. В.А.Крылов, К.И.Сакодынский. В кн. *Хроматография. Т. 5. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1984. С.67
13. В.Г.Березкин, А.Р.Джумаев, С.А.Болотов. *Журн. анал. химии*, **40**, 1660 (1985)
14. К.Тесаржик, К.Комарек. *Капиллярные колонки в газовой хроматографии*. Мир, Москва, 1987
15. В.Г.Березкин, Т.П.Попова, А.А.Королев, В.Е.Ширяева, Г.Ф.Шальгин. *Зав. лаб.*, **56** (3), 15 (1990)
16. M.L.Lee, B.W.Wright. *J. Chromatogr.*, **184**, 235 (1980)
17. Ж.Гишон, К.Гийемен. *Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля*. Мир, Москва, 1991
18. S.Blomberg, J.Roeraade. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **11**, 457 (1988)
19. В.Г.Березкин, А.А.Королев, Т.П.Попова, В.Е.Ширяева. *Журн. анал. химии*, **44**, 1402 (1989)
20. В.Г.Березкин, В.Е.Ширяева, Т.П.Попова. *Журн. анал. химии*, **47**, 825 (1992)
21. В.Г.Березкин, В.Е.Ширяева, Т.П.Попова. *Журн. физ. химии*, **67**, 841 (1993)
22. M.Lee, F.Jang, K.Bartle. *Open Tubular Column Gas Chromatography*. Wiley, New York, 1984
23. J.K.Haken. *J. Chromatogr.*, **300**, 1 (1984)
24. K.Grob. *Making and Manipulating Capillary Columns for Gas Chromatography*. Huethig, Heidelberg, 1986
25. W.Jennings. *Analytical Gas Chromatography*. Academic Press, New York, 1987
26. B.Xu, N.P.E.Vermeulen. *J. Chromatogr.*, **445**, 1 (1988)
27. G.Anders. *GIT Fachz. Lab.*, **33**, 1141 (1989)
28. А.В.Архиповский, С.А.Волков, Г.А.Смолянинов. В кн. *Хроматография. Т. 7. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1989. С.61
29. V.Borek, J.Hubacek, V.Rehakova. *Chem. Listy*, **79**, 364 (1985)
30. L.G.Blomberg. *J. Microcolumn. Separ.*, **2**, 62 (1990)

31. R.E.Clement, F.I.Onuska, C.A.Eiceman, H.H.Hill Jr. *Anal. Chem.*, **62**, 414R (1990)
32. C.A.Eiceman, R.E.Clement, H.H.Hill Jr. *Anal. Chem.*, **64**, 170R (1992)
33. Я.И.Яшин. *Журн. физ. химии*, **67**, 804 (1993)
34. M.B.Evans, J.E.Smith. *J. Chromatogr.*, **36**, 489 (1968)
35. J.Buijten, L.G.Blomberg. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **5**, 529 (1982)
36. *Руководство по газовой хроматографии*. (Под. ред. Э.Лейбница, Х.Г.Штрuppe). Мир, Москва, 1988
37. А.Н.Король. *Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии*. Химия, Москва, 1985
38. J.A.Yancey. *J. Chromatogr. Sci.*, **23**, 370 (1985)
39. L.G.Blomberg. *Trends Anal. Chem.*, **6** (2), 41 (1987)
40. J.A.Yancey. *J. Chromatogr. Sci.*, **32**, 403 (1994)
41. P.Sandra, M.Verzele, M.Verstappe, J.Verzele. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **2**, 288 (1979)
42. M.Verzele, G.Redant, M.Van Roelenbosch, M.Godefroot, M.Verstappe, P.Sandra. In *Fourth International Symposium on Capillary Chromatography. (Abstracts of Reports)*. Hindelang, 1981. P.239
43. *Chrompack International. General Catalog*. Middelburg, 1994
44. *Supelco. Chromatography Products*. Supelco Inc., Bellefonte, PA, 1997
45. *Энциклопедия полимеров*. Сов. энциклопедия, Москва, 1977
46. P.H.Silvis, J.W.Walsh, D.M.Shelow. *Am. Lab.*, **19**, 41 (1987)
47. M.Horka, K.Janak, K.Tesarik. *Chem. Listy*, **83**, 125 (1989)
48. V.Borek, D.Subrtova, J.Hubacek. *Chem. Listy*, **81**, 208 (1987)
49. E.A.Lyons, W.A.Georg, E.F.Barry. In *Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. (Abstracts of Reports)*. Atlantic City; New York, 1986. P.1106
50. C.Wu, Z.Zeng, W.Zhao. *Sepu*, **6**, 340 (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 111047 (1989)
51. E.F.Barry, W.A.George. In *Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. (Abstracts of Reports)*. Atlantic City; New York, 1990. P.91
52. S.R.Springston, D.A.Dezaro. *J. Chromatogr.*, **479**, 79 (1989)
53. Gy Vigh, O.Etler. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **7**, 620 (1984)
54. O.Etler, Gy Vigh. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **7**, 700 (1984)
55. J.A.Hubball, P.R.DiMauro, E.F.Barry, E.A.Lyons, W.A.George. *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 185 (1984)
56. Ф.Бовей. *Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1959
57. *Polyethers. Vol. XIII*. (Ed. N.G.Gaylord). Interscience, New York, 1963. P.129
58. *Действие радиации на органические материалы*. (Под. ред. Р.Болта, Дж.Кэррола). Атомиздат, Москва, 1965
59. *Радиационная химия макромолекул*. (Под. ред. М.Доула). Атомиздат, Москва, 1978
60. В.К.Милинчук, Э.Р.Клишпонт, С.Я.Пшежецкий. *Макроради-калы*. Химия, Москва, 1980
61. В.Ф.Говарикер, Н.В.Висванатхан, Дж.Шридхар. *Полимеры*. Наука, Москва, 1990
62. Ф.Г.Фабуляк. *Молекулярное тепловое движение в поверхностных слоях полимеров*. Наукова думка, Киев, 1991
63. *Химические реакции полимеров*. (Под. ред. Е.Феттеса). Мир, Москва, 1967
64. Дж.Оудиан. *Основы химии полимеров*. Мир, Москва, 1974
65. O.Etler, Gy Vigh. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **8**, 42 (1985)
66. M.V.Russo, G.C.Goretty, A.Liberti. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **8**, 535 (1985)
67. А.К.Буряк, М.П.Глазунов, О.Б.Муратовская, А.В.Ульянов. В кн. *Международный симпозиум "ISCM-94". Хроматография и масс-спектрометрия в анализе объектов окружающей среды. (Тез. докл.)*. С.-Петербург, 1994. С.129
68. I.Naase-Aschoff, K.Naase-Aschoff. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **11**, 491 (1988)
69. Y.Yakabe, Y.Sudoh, Y.Takahata. *J. Chromatogr.*, **558**, 329 (1991)
70. L.Bystricky. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **9**, 240 (1986)
71. J.Buijten, L.Blomberg, K.Markides, T.Wannman. *J. Chromatogr.*, **268**, 387 (1983)
72. P.Sandra, K.A.Turner, H.M.McNair, A.D.Brownstein. *J. Chromatogr.*, **477**, 63 (1989)
73. V.Martinez de la Gandara, J.Sanz, I.Martinez-Castro. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **7**, 44 (1984)
74. P.Sandra, M.Van Roelenbosch, I.Timmerman, M.Verzele. *Chromatographia*, **16**, 63 (1982)
75. M.Przybyciel, M.A.Santangelo, M.D.Walla. *Adv. Capillary Chromatogr.*, **125** (1986)
76. D.Cavender. In *Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. (Abstracts of Reports)*. Chicago, 1994. P.810
77. Z.Liangmo, H.Mingxian, W.Guanghua, Z.Daogian. *Anal. Chem. (China)*, **15**, 542 (1987); *Chem. Abstr.*, **107**, 211219 (1987)
78. R.M.M.De Nijs, J.De Zeeuw. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **5**, 501 (1987)
79. L.G.Blomberg, K.E.Markides. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **8**, 632 (1985)
80. W.Blum. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **9**, 350 (1986)
81. Gy Vigh, A.Bartha, J.Hlavay. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **4**, 3 (1981)
82. C.W.McGary. *J. Polymer. Sci.*, **46**, 51 (1960)
83. В.Л.Антоновский. *Органические перекисные инициаторы*. Химия, Москва, 1972
84. A.Huang, Y.Wang, Y.Sun. *Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **26**, 453 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 177619 (1991)
85. Т.В.Иванова, М.Я.Мельников, Н.В.Фок. *Докл. АН СССР*, **231**, 649 (1976)
86. Н.К.Фрунзе, А.А.Берлин. *Высокомолекулярные соединения*, **11A**, 1449 (1969)
87. H.Traitler, L.Kolarovic, A.Sorio. *J. Chromatogr.*, **279**, 69 (1983)
88. W.Blum. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **10**, 32 (1987)
89. W.Blum. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **10**, 97 (1987)
90. He Lin, H.Aijin, S.Yilang. *Beijing Daxue Xuebao, Acta Sci. Natur. Univ. Pekinensis*, **30**, 403 (1994); *РЖХим.*, 6 Б 2539 (1995)
91. I.Abe, H.Kobara, T.Wasa. *Chromatographia*, **35**, 503 (1993)
92. H.Traitler. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **6**, 60 (1983)
93. Пат. 2125428 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **76**, 100836 (1972)
94. Пат. 2743682 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **89**, 90668 (1978)
95. А.М.Пакен. *Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы*. Госхимиздат, Ленинград, 1962
96. И.Флеминг. В кн. *Общая органическая химия. Т.6*. (Под. ред. Д.Бартона, У.Д.Оллиса). Химия, Москва, 1984. С.66
97. M.P.Dawes, G.Moad, S.Lopes. *Am. Lab.*, **22**, 60 (1990)
98. W.Blum, L.Damasceno. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **10**, 472 (1987)
99. A.Reiner. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **13**, 71 (1990)
100. H.Liu, A.Zhang, Y.Jin, R.Fu. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **12**, 537 (1989)
101. Пат. 2785147 США; *Chem. Abstr.*, **51**, 7756 (1957)
102. G.Schomburg, I.Benecke, G.Severin. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **8**, 391 (1985)
103. W.M.L.Chow, B.Caddy. *J. Chromatogr.*, **318**, 255 (1987)
104. Z.-R.Zeng, C.-Y.Wu, H.Yan, Z.-F.Huang, Y.-T.Wang. *Chromatographia*, **34**, 85 (1992)
105. M.Horka, V.Kahle, K.Janak, K.Tesarik. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **8**, 259 (1985)
106. M.Horka, V.Kahle, K.Janak, K.Tesarik. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **8**, 454 (1990)
107. Пат. 251281 Чехословакия; *Chem. Abstr.*, **109**, 243318 (1988)
108. M.Ciganek, M.Dressler, J.Teply. *Chromatographia*, **27**, 109 (1989)
109. M.Horka, K.Janak, V.Kahle, K.Tesarik. *Chromatographia*, **23**, 553 (1987)
110. M.Horka, K.Janak, V.Kahle, K.Tesarik. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **10**, 678 (1987)
111. M.Horka. *Chem. Pap.*, **42**, 365 (1988)
112. Дж.Х.Саундерс, К.К.Фриш. *Химия полиуретанов*. Химия, Москва, 1968
113. Ю.С.Липатов, Ю.Ю.Керча, Л.М.Сергеева. *Структура и свойства полиуретанов*. Наукова думка, Киев, 1970
114. В.В.Коршак. *Термостойкие полимеры*. Наука, Москва, 1969
115. P.Sandra, F.David, M.Proot, G.Diricks, M.Verstappe, M.Verzele. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **8**, 782 (1985)
116. R.R.Freeman, D.Kukla. *J. Chromatogr. Sci.*, **24**, 392 (1986)
117. P.Sandra. In *Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. (Abstracts of Reports)*. Atlantic City; New York, 1986. P.770
118. L.G.Blomberg. In *Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. (Abstracts of Reports)*. Atlantic City; New York, 1987. P.748

119. A.Bemgard. Doctoral Thesis. University of Stockholm, Stockholm, 1989
120. W.Jennings. *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 385 (1990)
121. Белякова, В.И.Ротин. *Журн. физ. химии*, **65**, 3409 (1991)
122. *Хроматографический вестник*. (Под ред. К.И.Сакодынского). Ассоциация хроматографистов им. М.С.Цвета, Москва, 1991
123. В.П.Кузнецова, Н.Н.Ласковенко, К.В.Запунная. *Кремнийорганические полимеры*. Наукова думка, Киев, 1984
124. В.П.Мухина, Я.А.Левин, В.Г.Березкин, А.А.Королев. *Журн. анал. химии*, **49**, 612 (1994)
125. Пат. 2018822 РФ; *Бюл. изобрет.*, (16), 119 (1994)
126. Пат. 2731444 США; *Chem. Abstr.*, **50**, 6837 (1956)
127. Г.Ли, К.Невилл. *Справочное руководство по эпоксидным смолам*. Мир, Москва, 1973
128. И.З.Чернин, Ф.М.Смехов, Ю.В.Жердев. *Эпоксидные полимеры и композиции*. Химия, Москва, 1982
129. Д.А.Кардашов. *Эпоксидные клеи*. Химия, Москва, 1973
130. Ю.Ю.Керча, З.В.Онищенко, В.С.Кутянина, Л.А.Шелковникова. *Структурно-химическая модификация эластомеров*. Наукова думка, Киев, 1989
131. А.В.Киселев, В.И.Лыгин. *Инфракрасные спектры поверхностных соединений*. Наука, Москва, 1972
132. В.А.Тертых, Л.А.Белякова. *Химические реакции с участием поверхности кремнезема*. Наукова думка, Киев, 1991
133. S.S.Stivala, L.Reich. *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 654 (1980)
134. E.Fernandez-Sanchez, A.Fernandez-Torres, J.A.Garcia-Dominguez, D.Salvador-Moya. *J. Chromatogr.*, **556**, 485 (1991)
135. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Еникопьян. *Сетчатые полимеры. Синтез. Структура. Свойства*. Наука, Москва, 1979
136. G.Takeoka, W.Jennings. *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 177 (1984)
137. P.Sandra, F.David, H.M.McNair. *Analysis*, **20**, (3), 117 (1992)
138. K.Grob, G.Grob. *J. Chromatogr.*, **347**, 351 (1985)
139. W.Blum. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **8**, 718 (1985)
140. F.David, P.Sandra, G.Diricks. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **11**, 256 (1988)
141. A.Bemgard, L.G.Blomberg, M.Lyrmann, S.Claude, R.Tabacchi. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **10**, 302 (1987)
142. A.Bemgard, L.G.Blomberg, M.Lyrmann, S.Claude, R.Tabacchi. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **11**, 881 (1988)
143. T.Welsch, U.Teichmann. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **14**, 153 (1991)
144. C.Madani, E.M.Chambaz. *Chromatographia*, **11**, 725 (1978)
145. C.Madani, E.M.Chambaz, M.Rigaud, J.Durand, P.Chebroux. *J. Chromatogr.*, **126**, 161 (1976)
146. L.Blomberg, T.Wannman. *J. Chromatogr.*, **168**, 81 (1979)
147. L.Blomberg, T.Wannman. *J. Chromatogr.*, **186**, 159 (1979)
148. M.Verzele, F.David, M.Van Roelenbosch, G.Diricks, P.Sandra. *J. Chromatogr.*, **279**, 99 (1983)
149. G.Berrod, A.Vidal, E.Papirer, J.B.Donnet. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 833 (1981)
150. W.Blum, W.J.Richter, G.Eglinton. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **11**, 148 (1988)
151. W.Blum, G.Eglinton. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **12**, 290 (1989)
152. К.И.Сакодынский. *Новые возможности хроматографии в химической промышленности*. НИИТЭХим, Москва, 1988
153. В.П.Мухина, Я.А.Левин, В.Г.Березкин. *Журн. анал. химии*, **48**, 654 (1993)
154. V.G.Berezkin, Ya.A.Levin, V.P.Mukhina. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **17**, 280 (1994)
155. С.Н.Ушаков. *Поливиниловый спирт*. Изд-во АН СССР, Москва, 1960
156. В.П.Мухина, Я.А.Левин, В.Г.Березкин, Р.М.Мухамедеева. *Журн. анал. химии*, **50**, 961 (1995)
157. M.F.Mehran, W.J.Cooper, R.Lautamo, R.R.Freeman, W.Jennings. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **8**, 715 (1985)
158. R.R.Freeman, R.M.A.Lautamo. *Am. Lab.*, **18**, 60 (1986)
159. R.R.Freeman, W.Jennings. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **10**, 231 (1987)
160. L.A.Harden, J.H.Garrett, J.G.Solch, T.O.Tiernan, D.J.Wagel, M.L.Taylor. *Chemosphere*, **18**, 85 (1989)
161. K.J.Hyver, R.D.De Veaux. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **12**, 208 (1989)
162. R.M.A.Lautamo, K.T.Klatt, R.R.Freeman, J.H.Garrett, L.A.Harden, J.G.Solch, T.O.Tiernan. In *Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy*. (Abstracts of Reports). Atlantic City; New York, 1990. P.106
163. *Capillary Chromatography*. (Eds W.G.Jennings, J.G.Nikelly). Huethig, Heidelberg, 1991
164. W.L.Lielinski, W.Welsh, S.Ciaramitaro, W.Tong. In *Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy*. (Abstracts of Reports). New Orleans, LA, 1995. P.1254
165. M.Galin, A.Mathis. *Macromolecules*, **14**, 677 (1981)
166. B.A.Jones, T.J.Shaw, E.S.Francis, D.W.Later, A.C.Finlinson, B.J.Tarbet, J.S.Bradshaw, C.A.Rouse, K.E.Markides, M.L.Lee. In *Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy*. (Abstracts of Reports). New Orleans, LA, 1988. P.750
167. C.A.Rouse, A.C.Finlinson, K.Jones, S.Sumpter, K.E.Markides, J.S.Bradshaw, M.L.Lee. In *Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy*. (Abstracts of Reports). New Orleans, LA, 1988. P.47
168. C.A.Rouse, A.C.Finlinson, B.J.Tarbet, J.C.Pixton, N.M.Djordjevic, K.E.Markides, J.S.Bradshaw, M.L.Lee. *Anal. Chem.*, **60**, 901 (1988)
169. B.J.Tarbet, J.S.Bradshaw, D.F.Johnson, A.C.Finlinson, C.A.Rouse, K.Jones, S.R.Sumpter, E.C.Huang, Z.Juvancz, K.E.Markides, M.L.Lee. *J. Chromatogr.*, **473**, 103 (1989)
170. C.Wu, Xi Zhou, Z.Zeng, X.Lu, Li Zhang. *Anal. Chem.*, **63**, 1974 (1991)
171. I.D.Albrecht, K.P.Naikwadi, F.W.Karosek. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **14**, 143 (1991)
172. R.Fu, R.Jing, J.Gu, Z.Huang, Y.Chen. *Anal. Chem.*, **65**, 2141 (1993)
173. V.Schurig, Z.Juvancz, C.J.Nicholson, D.Schmalzing. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **14**, 58 (1991)
174. R.M.A.Lautamo, K.T.Klatt, R.R.Freeman, J.H.Garrett, L.A.Harden, J.G.Solch, T.O.Tiernan. In *Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy*. (Abstracts of Reports). Atlantic City; New York, 1990. P.318
175. G.A.Eiceman, H.H.Hill, B.Davani. *Anal. Chem.*, **66**, 621R (1994)
176. В.Г.Березкин, В.Р.Алишоев, К.Н.Шукурова, В.С.Гавричев, Г.Н.Туркельтауб. *Журн. анал. химии*, **46**, 879 (1991)

THE METHODS FOR IMMOBILISATION OF HYDROXYL-CONTAINING LIQUID STATIONARY PHASES IN CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

V.P.Mukhina, V.G.Berezkin, Ya.A.Levin

A.E.Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences
8, Ul. Arbusova, 420083 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)275-2253

A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
29, Leninskii prosp., 117912 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)230-2224

The main data on immobilisation of hydroxyl-containing stationary liquid phases in capillary gas chromatography are generalised and systematised. Special attention is paid to the influence of chemical immobilisation reactions on the operational characteristics of capillary columns. It is noted that the synthesis of novel stationary liquid phases the properties and im-mobilisation conditions for which have been optimised with allowance made for specific peculiarities of the objects tested and further improvement of existing methods of immobilisation of already known phases are the most promising trends. Bibliography — 176 references.

Received 8th May 1998