

УДК 543.544

ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ ДИАМЕТРОВ КАПИЛЛЯРОВ МНОГОКАНАЛЬНЫХ ТРУБОК ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© И. И. Науменко¹, А. П. Ефименко²*Статья поступила 3 июля 2015 г.*

Описана установка для измерения дисперсии диаметров капилляров многоканальных трубок (МКТ), используемых в качестве исходного сырья для производства поликапиллярных колонок. Обоснован принцип работы: определение проводят расчетным путем из характеристик хроматографического пика несорбирующегося вещества, хроматографируемого через МКТ, в качестве которого использован метан. При равных длинах капилляров и равном перепаде давления на капиллярах МКТ скорость движения газа-носителя и, следовательно, пробы метана однозначно связана с диаметром капилляров, что позволяет из дисперсии времен прохождения каналов пробой метана получить дисперсию диаметров капилляров МКТ. Установка, по существу, представляет собой работающий при комнатной температуре хроматограф, снабженный системой быстрого ввода газообразной пробы, пламенно-ионизационным детектором, газовым блоком и регистрирующей системой. Особенностью конструкции является возможность присоединения к устройству ввода пробы (УВП) и детектору исследуемых МКТ различных длины (50 – 1200 мм) и диаметра, что обеспечивается подвижностью УВП и использованием быстрострельных фитингов различного типоразмера. Исследованы характеристики установки: оценена точность измерений; составляющая около 3 %, определен вклад в дисперсию пика метана внеколоночного размывания, равный $\sigma_{ec}^2 = (7,21 \pm 0,24) \cdot 10^{-4} \text{ с}^2$. Представлены примеры измерений для различных партий многоканальных трубок.

Ключевые слова: газовая хроматография; поликапиллярные колонки; многоканальные трубки; относительная дисперсия диаметров капилляров.

Газовая хроматография (ГХ) является одним из наиболее распространенных и развиваемых аналитических методов. Необходимость проведения все большего числа анализов за ограниченное время вызывает потребность в развитии скоростной хроматографии. Относительно недавно появились скоростные поликапиллярные колонки (ПКК), которые позволяют проводить ГХ-разделение в течение нескольких секунд [1]. Однако эффективность коммерческих ПКК ограничена [2] и составляет лишь часть потенциальной эффективности единичного капилляра. Это в значительной степени связано с разбросом диаметров капилляров исходной многоканальной трубки (МКТ) [3, 4]. Методы коррелированной загрузки неподвижной фазы [3] позволяют улучшить ситуацию, но определяющим фактором остается однородность геометрических размеров капилляров. Методу оценки однородности капилляров МКТ посвящена данная работа.

Обоснование метода. В качестве величины, характеризующей неоднородность диаметров капилляров МКТ, используют квадрат относительного сред-

неквадратического отклонения (ОСКО) площадей поперечного сечения капилляров МКТ [1, 3]:

$$\Delta_s^2 = \frac{\sigma_s^2}{\langle S \rangle^2}, \quad (1)$$

где σ_s — среднеквадратическое отклонение (СКО) площадей, а $\langle S \rangle$ — средняя площадь сечения капилляров МКТ. Величину Δ_s^2 называют относительной дисперсией площадей капилляров (по аналогии с относительным среднеквадратическим отклонением). В данной работе в качестве такой характеристики используется величина $\Delta_d^2 = \sigma_d^2 / \langle d \rangle^2 = \Delta_s^2 / 4$, где σ_d — СКО диаметров капилляров, $\langle d \rangle$ — средний диаметр капилляра. Этот параметр будем называть относительной дисперсией диаметров капилляров.

Прямое измерение геометрических размеров капилляров МКТ представляет определенную сложность. Измерения можно проводить с помощью измерительного микроскопа путем выборочного или сплошного определения диаметров капилляров на торце трубки. Далее строят гистограмму распределения и определяют средний диаметр, СКО распределения и относительную дисперсию диаметров капилля-

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² ООО «Мультихром», г. Новосибирск, Россия;
e-mail: root@multichrom.nsk.ru

ров. По техническим характеристикам оптические микроскопы видимого диапазона, внесенные в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (Сведения об утвержденных типах средств измерений) [5], имеют абсолютную погрешность измерения линейных размеров от 1 до нескольких мкм, а для ультрафиолетового диапазона — 0,1 мкм. Следовательно, точность измерений уменьшается с уменьшением среднего диаметра капилляров в пучке.

Оценим характеристики погрешности при оптических измерениях, используя рекомендации [6]. При погрешности измерения x СКО для измеряемого диаметра d_i равно $x/3$, а дисперсия, соответственно, равна $x^2/9$. Тогда рассчитываемое на основе измерений диаметров n капилляров пучка значение относительной дисперсии диаметров капилляров

$$\Delta_d^2 = \frac{1}{n\langle d \rangle^2} \sum_i^n (d_i - \langle d \rangle)^2, \quad (2)$$

а его дисперсию можно оценить как $\Delta_d^2 \frac{8}{9} \frac{x^2}{\langle d \rangle^2} + \Delta_d^4 \frac{4}{9} \frac{x^2}{\langle d \rangle^2}$, где $\langle d \rangle$ — средний диаметр.

Вторым членом суммы можно пренебречь, так как он значительно меньше первого. Использование современных вычислительных средств для обработки результатов измерений позволяет также пренебречь возникающими при этом погрешностями расчета, а существующие программно-аппаратные комплексы (анализаторы изображений) позволяют проводить измерение и расчет погрешности в автоматическом режиме [7]. Однако стоимость такого комплекса, включающего измерительный микроскоп, цифровую камеру и персональный компьютер со специализированным программным обеспечением, весьма высока. Следует отметить, что оптические методы не учитывают возможное различие длин капилляров в пучке, а реально и неоднородность сечения капилляров по длине МКТ. Кроме того, сложность подготовки образца МКТ с ровным торцом, необходимым для микроскопических исследований, делает этот метод непригодным для массовых измерений.

Учитывая это, нами предложен простой способ оценки дисперсии диаметров капилляров МКТ [8], позволяющий быстро проводить входной контроль качества МКТ, предназначенных для изготовления ПКК. Суть метода заключается в следующем.

Некоторые параметры для капилляров с различной формой сечения

Форма сечения	d	Po [9]	γ [10]
Круг	h	16	0,0052
Квадрат	h	14,22708	0,0084
Правильный шестиугольник	h	15,054	—
Шестиугольник со скругленными углами	—	—	—

На входе в исследуемую МКТ создают поток газа-носителя и вводят вещество-метку. На выходе МКТ, начиная со времени запуска вещества-метки, регистрируют его концентрацию в потоке с помощью подходящего детектора и строят гистограмму ее зависимости от времени. При равных длинах и равном перепаде давления на капиллярах МКТ скорость движения газа-носителя и, следовательно, метки однозначно связана с площадью сечения капилляров, что позволяет из дисперсии времен прохождения каналов веществом-меткой получить дисперсию диаметров капилляров МКТ. Следует отметить, что процессы, происходящие при этом, по сути, идентичны хроматографированию через МКТ несобирающегося вещества.

Рассмотрим процессы, происходящие в МКТ. Средняя по сечению линейная скорость газа-носителя u через капилляр произвольного сечения равна:

$$u = -\frac{d^2}{2Po\mu} \frac{dP}{dL}, \quad (3)$$

где d — гидравлический диаметр капилляра; Po — число Пуазейля, зависящее от формы сечения капилляра; μ — динамическая вязкость газа; dP/dL — градиент давления; L — длина капилляра. В уравнении (3) использован параметр «гидравлический диаметр», поскольку каналы в МКТ, как правило, не круглые, а имеют в сечении шестигранник со скругленными углами. Гидравлический диаметр капилляра d равен умноженному на 4 отношению площади сечения капилляра к его периметру. Гидравлические диаметры и числа Пуазейля для некоторых сечений капилляров представлены в таблице.

Время прохождения вещества-метки через капилляр длины L зависит от геометрических размеров следующим образом:

$$t = \frac{L}{u} \sim \frac{L^2}{d^2}, \quad (4)$$

тогда для пучка капилляров с одинаковой формой сечения легко получить, что дисперсия времен прохождения вещества-метки через пучок равна:

$$\sigma_{mc}^2 = 4t^2 \frac{\sigma_d^2}{d^2} + 4t^2 \frac{\sigma_L^2}{L^2} = 4t^2 (\Delta_d^2 + \Delta_L^2), \quad (5)$$

где σ_d^2 — дисперсия диаметров капилляров; d — средний диаметр капилляров в пучке; σ_L^2 — дисперсия длин капилляров; Δ_d^2 — относительная дисперсия диаметров капилляров, Δ_L^2 — относительная дисперсия длин капилляров.

Дисперсия пика времени выхода вещества-метки является суммой дисперсий:

$$\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_{mc}^2 + \sigma_{ec}^2, \quad (6)$$

где σ_1^2 — дисперсия времени выхода вещества-метки в отдельном капилляре; σ_{mc}^2 — дисперсия за счет раз-

ной скорости прохождения вещества-метки через разные капилляры; σ_{ec}^2 — дисперсия, вносимая аппаратурой (внеколоночная дисперсия).

Дисперсию вещества-метки в отдельном капилляре произвольного сечения σ_1^2 можно оценить из значения высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) H_1 неударживаемого вещества:

$$\sigma_1^2 = \frac{H_1 t^2}{L}, \quad (7)$$

где t — время выхода максимума пика. H_1 , в свою очередь, можно вычислить по уравнению Голя — Гиддинга [11], которое для капилляра с произвольной формой сечения можно записать в следующем виде:

$$H_1 = \frac{B}{u} + Cu = \frac{L\sigma_1^2}{t^2} = \frac{2Dif}{u} + 2\gamma \frac{d^2 uf}{Df}, \quad (8)$$

где $j = \frac{3}{2} \frac{P^2 - 1}{P^3 - 1}$; $f = \frac{9}{8} \frac{(P^4 - 1)(P^2 - 1)}{P^3 - 1}$; $P = P_i/P_0$; P_i — давление на входе капилляра; P_0 — давление на выходе капилляра; D — коэффициент диффузии в газовой фазе; u — линейная скорость газа-носителя; d — гидравлический диаметр капилляра; γ — коэффициент «дисперсности» (значения γ для некоторых сечений капилляров приведены в таблице).

Дисперсия расчета H_1 равна:

$$\sigma_{H_1}^2 = \sum_i \frac{\partial H_1}{\partial X_i} \sigma_{X_i}^2, \quad (9)$$

где X_i — параметр расчета; $\sigma_{X_i}^2$ — дисперсия параметра.

Для шестигранника со скругленными углами значения параметров P_0 и γ в литературе найти не удалось. Очевидно, что значение коэффициента γ для шестигранника со скругленными углами находится между значениями для сечений в виде круга и квадрата. Формально можно взять их среднее значение, равное 0,0068, и считать $3\sigma_\gamma = 0,0016$, чтобы перекрыть весь диапазон возможных значений коэффициента γ . При этом $\Delta_\gamma = 7,84\%$, а $\Delta_{H_1} \approx 1\%$. Это связано с тем, что в используемых нами условиях дисперсия пика в отдельном капилляре в основном представлена чисто диффузионным размытием ($B/u \gg Cu$).

Дисперсия времени выхода вещества-метки σ_{ec}^2 вызвана размытием пика в устройстве ввода, детекторе и соединительных узлах, а также несовершенством системы регистрации. Значение σ_{ec}^2 для нашей установки было оценено экспериментально, полученные результаты приведены в экспериментальной части.

Таким образом, зная σ_1^2 и σ_{ec}^2 из выражений (5) — (7), можно определить значение относительной дис-

персии гидравлических диаметров капилляров в пучке:

$$\Delta_d^2 = \frac{\sigma^2}{4t^2} - \frac{H_1}{4L} - \frac{\sigma_{ec}^2}{4t^2} - \Delta_L^2. \quad (10)$$

Последний член уравнения (10) можно оценить следующим образом. При обрезке МКТ достигается разброс длин капилляров в 1 мм. Поэтому будем брать его среднее значение с $\sigma_l = 0,5$ мм со СКО = 0,5/3 мм, чтобы перекрыть все возможные значения. Таким образом, из результатов измерений характеристик пика вещества-метки можно вычислить значение относительной дисперсии Δ_d^2 диаметров капилляров МКТ.

Установка для определения дисперсии сечений капилляров МКТ. Установка для измерения относительной дисперсии площадей сечений капилляров должна включать источник стабилизированного потока газа-носителя, устройство ввода в поток газа вещества-метки, детектор, регистрирующий метку на выходе МКТ, систему записи временного профиля концентрации вещества-метки в потоке и соединительные коммуникации. Газовый хроматограф содержит такой набор узлов, однако прямое использование серийных хроматографов для этой цели затруднено ввиду их конструктивных особенностей: например, МКТ имеют длину 0,6 – 1,2 м, что превышает габариты термостатов колонок хроматографов, кроме того, необходимо устройство ввода пробы, обеспечивающее очень быстрый, в течение нескольких мс, ввод пробы.

По этой причине была изготовлена специализированная установка, представляющая, по сути, хроматограф, работающий при комнатной температуре и снабженный быстрым устройством ввода пробы, описанным в работе [12].

Схема установки приведена на рис. 1. Установка содержит четыре основных блока: блок подготовки газов (не показан), устройство ввода пробы (УВП), блок детектора (БД) и регистрирующую систему (РС). Устройство ввода пробы выполнено в виде компактного подвижного модуля, перемещаемого по направляющим и фиксируемого на них, что позволяет устанавливать МКТ длиной от 50 до 1200 мм между УВП и блоком детектора. УВП включает металлическую трубку 4 с тонким каналом вдоль оси. К трубке подведены газ-носитель по двум коммуникациям 2 и 3 от пневмоэлектроклапана 1, капилляр для подачи газа-метки (метана) и капилляр для сброса части потока в атмосферу через регулируемый дроссель 6. С одной стороны устройство закрыто колпачком с резиновой мембраной 5, с противоположной стороны закреплен быстросменный штуцер 7 для присоединения МКТ 8. Другой конец МКТ через аналогичный штуцер присоединяют к детектору 9. Сигнал детектора обрабатывается регистрирующей системой, включающей электрометрический усилитель 10 и персональный компьютер 11, связанные каналом RS-232.

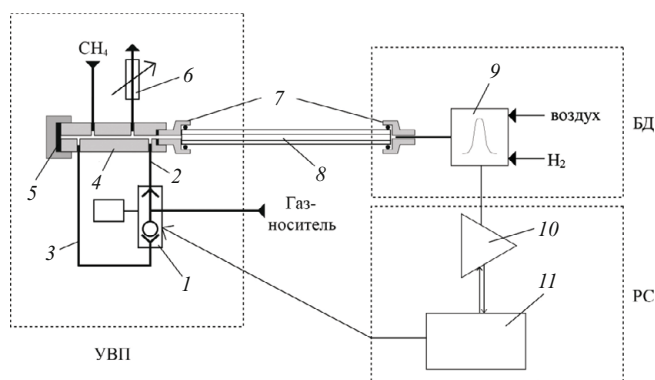


Рис. 1. Схема установки для измерения дисперсии диаметров капилляров многоканальных трубок: 1 — пневмоэлектродвигатель; 2, 3 — газовые линии; 4 — корпус устройства ввода пробы; 5 — резиновая мембрана; 6 — газовый дроссель; 7 — быстросъемные штуцеры; 8 — образец МКТ; 9 — детектор; 10 — электрометрический усилитель; 11 — персональный компьютер

Работает установка следующим образом. Газ-носитель от стабилизатора расхода газового блока поступает на пневмоэлектродвигатель 1 и в нормальном положении (электромагнит выключен) по трубке 2 попадает в канал УВП, большая часть газа-носителя поступает в МКТ, меньшая — сбрасывается через дроссель 6 в атмосферу. Поток вещества-метки, в качестве которой использован метан, также поступает в трубку 4, причем дроссель отрегулирован таким образом, чтобы сбрасывать весь поступающий поток метана (5–7 мл/мин) и часть потока газа-носителя (обычно 5–7 мл/мин), поэтому в нормальном положении клапана 1 газ-метка не может попасть в МКТ. При переключении клапана 1 поток газа начинает течь по каналу 3, захватывает пробу газа-метки и поступает в МКТ 8, после отключения пневмоэлектродвигателя ввод метки прекращается и через МКТ опять течет чистый газ-носитель. Одновременно со срабатыванием пневмоэлектродвигателя начинается запись зависимости обработанного сигнала детектора от времени (хроматограммы) на персональном компьютере. Пик введенной пробы метана, перемещаемой вдоль МКТ потоком газа-носителя, размывается из-за разности скоростей в различных по сечению капиллярах. На выходе МКТ пик регистрирует детектор 9, чувствительный к метану, сигнал которого усиливается электрометрическим усилителем 10 и далее обрабатывается с помощью компьютера 11. Длительность дозирования пробы метана определяется временем подачи напряжения на пневмоэлектродвигатель 1, которое задается программно с помощью персонального компьютера 11. При длительности ввода в диапазоне 1–10 мс удается получить очень узкие пробки метана, незначительно влияющие на конечную форму пика, что трудно реализовать другими методами ввода пробы.

Блок подготовки газов (газа-носителя, метана, водорода и воздуха) и пламенно-ионизационный детектор были взяты из комплекта хроматографа

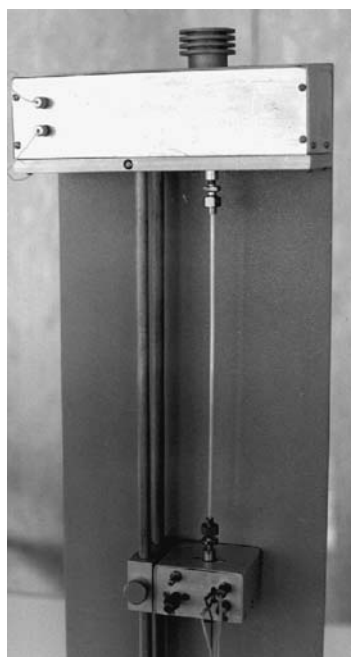


Рис. 2. Фотография установки для измерения относительной дисперсии диаметров многоканальных трубок (газовый блок и система регистрации не показаны)

ЛХМ-80. Усиление сигнала детектора и управление пневмоэлектродвигателем осуществляли посредством оригинального модуля, включающего электрометрический усилитель и δ, σ -аналогово-цифровой преобразователь, частота дискретизации сигнала составляла 50–500 Гц. Модуль связан с персональным компьютером по каналу RS-232, для управления модулем, визуализации и обработки хроматографических данных использовали программу Изид 2.2 (ООО «Мультихром», г. Новосибирск), работающую в среде Windows™.

Конструктивно стенд «Метан» выполнен в виде несущей панели с соосно расположенными неподвижным блоком детектора и подвижным устройством ввода пробы (рис. 2). Использование сменных малообъемных штуцеров делает возможной работу с МКТ, имеющими диаметр (по апофеме) от 1 до 6 мм.

Экспериментальная часть. Все эксперименты проведены с использованием МКТ диаметром 2,2 мм (по апофеме), длиной 1150–1200 мм, диаметр капилляров — 40 ± 2 мкм (здесь и далее число со знаками $\pm$ соответствует величине $3 \times \text{СКО}$), количество капилляров — около 1200. Для измерения избыточного давления использован образцовый манометр со шкалой до 2,5 кг/см², модель 11202; измерение потоков газов проводили расходомером ADM1000 (J&W, США). Время выхода, эффективность пика метана и относительную дисперсию диаметров капилляров МКТ рассчитывали программным образом.

Для оценки значения внеколоночного вклада σ_{ec}^2 в дисперсию пика метана определяли параметры хроматографического пика метана для отдельного капилляра (не входящего в состав МКТ) в стандартных условиях измерения характеристик МКТ, для чего капилляр и МКТ были интегрированы в единую структуру

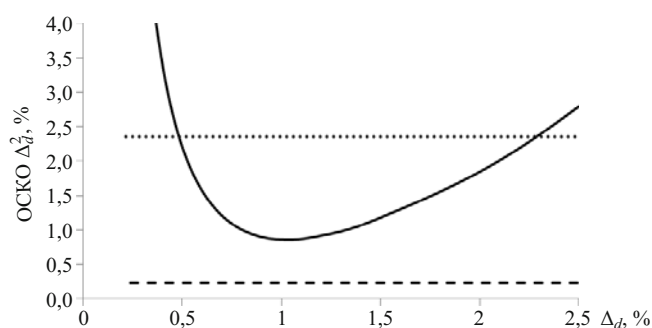


Рис. 3. Зависимость ОСКО параметра Δ_d^2 от значения Δ_d для МКТ с диаметром капилляров $d = 40$ мкм (сплошная линия — описываемая установка, точечная — для микроскопа видимого диапазона, пунктирная — для ультрафиолетового микроскопа)

и исследованы на установке. На боковую грань МКТ силиконовым герметиком точно по всей длине и в виде сплошной зоны (длиной примерно по 25 мм) на концах МКТ приклеили кварцевый капилляр в алюминиевой оболочке. После герметизации его обрезали с обеих сторон вровень с торцами МКТ, полученную структуру закрепили в штуперах установки и исследовали. Длина структуры (МКТ + капилляр) составила 1189 ± 1 мм. Диаметр кварцевого капилляра, определенный с помощью оптического микроскопа «Биолам» с измерительным окуляром, составил 97 ± 8 мкм. Условия измерения: температура — 22 ± 1 °С, атмосферное давление — 740 ± 5 мм рт. ст., расход газоносителя (аргона) — около 40 мл/мин, перепад давления на структуре — $1,25 \pm 0,01$ атм. Получили диаграмму с двумя пиками со временами выхода $1,01 \pm 0,05$ и $5,310 \pm 0,005$ с, эффективностью 1365 ± 43 и 2665 ± 30 т.т. для кварцевого капилляра и МКТ соответственно. Из уравнения (10) следует, что для единичного капилляра $\Delta_d^2 = 0$ и $\Delta_L^2 = 0$, следовательно

$$\sigma_{ec}^2 = 4t^2 \left(\frac{\sigma^2}{4t^2} - \frac{H_1}{4L} \right) \quad (11)$$

Величина σ^2 , входящая в уравнение (11), была вычислена из эффективности пика метана для единичного капилляра, а ВЭТТ H_1 оценена по уравнению Голя — Гиддинга (8) для конкретных условий. Зная t и L , рассчитали внеколоночный вклад $\sigma_{ec}^2 = (7,21 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$ с², что соответствует СКО ≈ 27 мс, относительное СКО $\Delta_d = 0,800 \pm 0,024$ %. Согласно вычислениям по уравнению (9) точность измерения в данном эксперименте составила 3 %, подробности расчета ввиду их громоздкости опущены.

Также были обработаны данные, полученные в этом же эксперименте для МКТ. Наблюдаемая дисперсия пика вещества-метки согласно выражению (6) является суммой нескольких величин. Значение внеколоночного вклада было оценено выше, вклад в размывание единичного капилляра диаметром 40 мкм рассчитали из выражений (7) и (8). Полученные расчет-

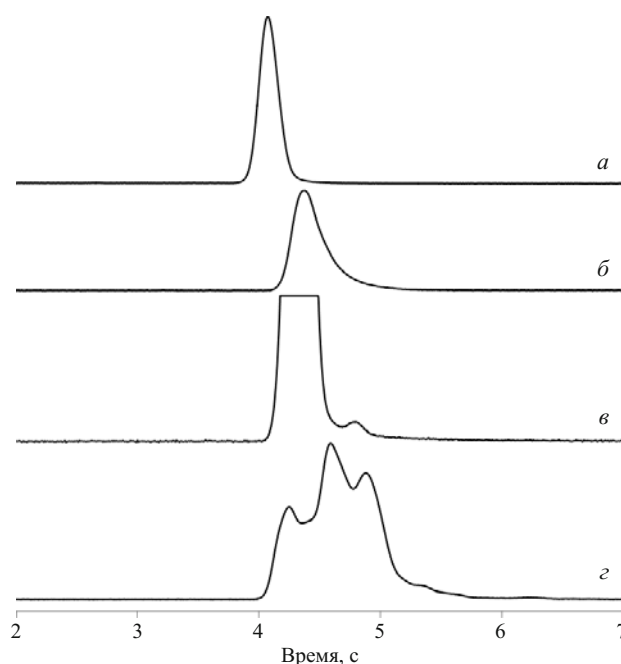


Рис. 4. Примеры хроматограмм, полученных на стенде при исследовании МКТ

ные данные показывают, что в измеряемую на установке величину Δ_d^2 вклад единичного капилляра составляет 25 %, аппаратный вклад — около 7 %. По этой причине при определении Δ_d^2 МКТ необходимо учитывать этот фактор и вносить соответствующие поправки.

На рис. 3 приведены рассчитанная по уравнению (9) зависимость ОСКО величины Δ_d^2 от значения Δ_d при измерении с помощью микроскопов и описанной установки в вышеуказанных условиях для МКТ с $d = 40$ мкм.

С увеличением Δ_d дисперсия пика увеличивается, при этом сумма остальных уширяющих его дисперсий и погрешности их определения мало изменяется, поэтому погрешность измерения целевой величины вначале также уменьшается. Однако при дальнейшем увеличении Δ_d вклад погрешности измерения дисперсии пика (член σ_N^2 / N^4) становится определяющим и быстро растет, так как σ_N^2 в расчетах принимали постоянным. В результате наблюдается минимум в зависимости погрешности измерения от значения Δ_d .

Многочисленные эксперименты на установке с МКТ из различных партий (вытяжек) показали, что форма пика метана на выходе МКТ обычно близка к гауссовой (рис. 4, а), иногда пик скошен с одного из фронтов (рис. 4, б). В то же время в различных партиях выявлены МКТ, в которых сечения отдельных каналов сильно отличаются от среднего (рис. 4, в). В некоторых партиях МКТ каналы или группы каналов проявляются на хроматограммах в виде отдельных пиков (рис. 4, г), что свидетельствует о том, что их диаметры

сильно отличаются от среднего. Значение Δ_d^2 для МКТ из различных партий колебалось в пределах 0,25 – 1,5 %, но для большинства партий составляло около 0,5 %.

Экспериментально было установлено, что при существующем уровне технологии изготовления ПМК из МКТ, имеющих ОСКО-диаметров капилляров более 2,9, сложно получить ПМК с удовлетворительной эффективностью (более 10000 т.т./м). Особенно это критично при производстве коротких ПМК, имеющих ограниченную селективность, поэтому первой стадией процесса изготовления ПМК является разбраковка МКТ на установке с целью отделения явно бракованных (см. рис. 4, в, з) или обладающих повышенной дисперсией диаметров капилляров МКТ, которые часто присутствуют в каждой поступающей партии.

Таким образом, теоретически обоснован хроматографический метод определения относительной дисперсии диаметров капилляров МКТ и создана установка для измерений дисперсии диаметров капилляров, позволяющая тестировать МКТ длиной 50 – 1200 мм и диаметром 1 – 6 мм. Точность метода измерения составила 3 %, вклад внеколоночного размытия в наблюдаемую дисперсию пика метана $\sigma_{ec}^2 = (7,21 \pm 0,24) \cdot 10^{-4} \text{ с}^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малахов В. В., Сидельников В. Н., Уткин В. А. О возможности использования пакета капилляров в качестве хроматографической колонки / Доклады АН. 1993. Т. 329. № 6. С. 739 – 751.
2. Некоторые характеристики поликапиллярных колонок. URL: <http://mcc-chrom.ru> (дата обращения 04.06.15).
3. Ефименко А. П., Науменко И. И., Соболева В. К. Эффективность поликапиллярных колонок / Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 488 – 492.
4. Ефименко А. П., Науменко И. И., Соболева В. К. Спринтеры в газовой хроматографии — поликапиллярные хроматографические колонки: в сб. «Хроматография во благо России». — М., 2007. С. 634 – 648.
5. Сведения об утвержденных типах средств измерений. URL: http://fundmetrology.ru/10_tipy_si/7list.aspx (дата обращения 04.06.15).
6. Руководство по выражению неопределенности измерения. — СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 1999. С. 134.
7. Пантелеев В. Г., Егорова О. В., Клыкова Е. И. Мир материалов и технологий. Компьютерная микроскопия. — М.: Техносфера, 2005.
8. А. с. 1415060 СССР G01 B 13/00. Способ измерения относительной дисперсии сечений капилляров / Солдатов В. П., Науменко И. И., Ефименко А. П., Арчаков А. П., Малахов В. В. и др. — № 4156001/25-28; заявл. 04.12.86; опубл. 07.08.88, бюл. № 29.
9. Shah R. K., London A. L. Laminar Flow Forced Convection Heat Transfer and Flow Friction in Straight and Curved Ducts — A Summary of Analytical Solutions/ Technical Report #75. California: Stanford University press. 1971. URL: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/736260.pdf> (дата обращения 04.06.15).
10. Datta S., Ghosal S. Characterizing Dispersion in Microfluidic Channels / Lab. Chip. 2009. Vol. 9. N 17. P. 2537 – 2550.
11. Giddings J. C., Seager S. L., Stuck L. R., Stewart G. H. Plate height in gas chromatography / Anal. Chem. 1960. Vol. 32. P. 867.
12. Науменко И. И., Ефименко А. П., Балдин М. Н., Грузнов В. М. Система ускоренного ввода пробы в хроматографическую колонку / Датчики и системы. 2013. № 11. С. 51 – 55.

REFERENCES

1. Malakhov V. V., Sidel'nikov V. N., Utkin V. A. O vozmozhnosti ispol'zovaniya paketa kapillyarov v kachestve khromatograficheskoi kolonki / Dokl. RAN. 1993. Vol. 329. N 6. P. 739 – 751 [in Russian].
2. Nekotorye kharakteristiki polikapillyarnykh kolonok. URL: <http://mcc-chrom.ru> (accessed 04.06.15) [in Russian].
3. Efimenko A. P., Naumenko I. I., Soboleva V. K. Éffektivnost' polikapillyarnykh kolonok / Zh. Fiz. Khimii. 2007. Vol. 81. N 3. P. 488 – 492 [in Russian].
4. Efimenko A. P., Naumenko I. I., Soboleva V. K. Sprintery v gazovoi khromatografii — polikapillyarnye khromatograficheskie kolonki / in: Chromatography for the benefit of Russia. — Moscow, 2007. P. 634 – 648 [in Russian].
5. Svedeniya ob utverzhennykh tipakh sredstv izmerenii. URL: http://fundmetrology.ru/10_tipy_si/7list.aspx (accessed 04.06.15) [in Russian].
6. Rukovodstvo po vyrazheniyu neopredelennosti izmereniya. — St. Petersburg: Izd. VNIIM im. D. I. Mendeleeva, 1999. P. 134 [in Russian].
7. Pantelev V. G., Egorova O. V., Klykova E. I. Mir materialov i tekhnologii. Komp'yuternaya mikroskopiya [The world of materials and technologies. Computer microscopy]. — Moscow: Tekhnosfera, 2005 [in Russian].
8. USSR Inventor's Certificate 1415060 G01 B 13/00. Sposob izmereniya otnositel'noi dispersii sechenii kapillyarov / Soldatov V. P., Naumenko I. I., Efimenko A. P., Archakov A. P., Malakhov V. V., et al. — N 4156001/25-28; appl. 04.12.86; publ. 07.08.88, Byull. N 29 [in Russian].
9. Shah R. K., London A. L. Laminar Flow Forced Convection Heat Transfer and Flow Friction in Straight and Curved Ducts — A Summary of Analytical Solutions/ Technical Report #75. California: Stanford University press. 1971. URL: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/736260.pdf> (accessed 04.06.15).
10. Datta S., Ghosal S. Characterizing Dispersion in Microfluidic Channels / Lab. Chip. 2009. Vol. 9. N 17. P. 2537 – 2550.
11. Giddings J. C., Seager S. L., Stuck L. R., Stewart G. H. Plate height in gas chromatography / Anal. Chem. 1960. Vol. 32. P. 867.
12. Naumenko I. I., Efimenko A. P., Baldin M. N., Gruznov V. M. Sistema uskorennoogo vvoda proby v khromatograficheskuyu kolonku / Dat-chiki Sist. 2013. N 11. P. 51 – 55 [in Russian].