# – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

# СТАЦИОНАРНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ

© 2021 г. В. Е. Ширяева<sup>*a*</sup>, Т. П. Попова<sup>*a*</sup>, А. А. Королев<sup>*a*</sup>, А. Ю. Канатьева<sup>*a*</sup>, А. А. Курганов<sup>*a*,\*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

\**e-mail: kurganov@ips.ac.ru* Поступила в редакцию 30.04.2020 г. После доработки 27.05.2020 г. Принята к публикации 14.06.2020 г.

Приготовлены капиллярные колонки с предварительно или *in situ* синтезированными сверхсшитыми полистирольными фазами. Показано, что колонки со стационарными фазами на основе пресинтезированных сверхсшитых полистиролов, сферических монодисперсных частиц или "наногубок", несмотря на их микропористую структуру, показывают недостаточную кинетическую эффективность и селективность при разделении легких углеводородов. Более высокая кинетическая эффективность наблюдалась у колонок, где сверхсшитая полистирольная фаза была синтезирована непосредственно в колонке, хотя структура пористости этой фазы остается неизвестной. У всех колонок со сверхсшитой полистирольной стационарной фазой отмечена хорошая термостабильность, которая выражается как в отсутствии химической деструкции, так и физического старения при температурах до 250°С.

*Ключевые слова:* капиллярные колонки, сверхсшитые полистирольные фазы, сферические монодисперсные частицы, кинетическая эффективность, термостабильность, химическая деструкция **DOI:** 10.31857/S0044453721040233

Среди многочисленных классификаций стационарных фаз, используемых в газовой хроматографии (ГХ), наиболее очевидная и простая классификация — это разделение стационарных фаз на жидкие и твердые пористые стационарные фазы. Жидкие стационарные фазы на начальных этапах развития ГХ действительно были высококипящими жидкостями, которые наносили на твердые макропористые носители. С развитием капиллярной ГХ, жидкости были постепенно вытеснены полимерными стационарными фазами [1, 2], которые в большинстве случаев представляют собой стеклообразные полимеры с низкой температурой стеклования, например, полисилоксаны [3]. Строго говоря, полимерные стационарные фазы жидкостями не являются, особенно, если учесть, что в большинстве случаев соврефазы" подвергаются менные "жилкие сшиванию, с целью придания фазе нерастворимости и возможности регенерации фазы путем промывки растворителем. Однако, как недавно было показано [4], степень сшивки жидких полимерных стационарных фаз составляет всего несколько процентов, поскольку более интенсивное сшивание полимера приводит к потере подвижности полимерных цепей, повышению

температуры стеклования и ухудшению разделяющей способности колонки. Фактически полимерные фазы находятся не в жидком, а в вязкоэластичном состоянии, но их хроматографическое поведение очень близко к поведению истинно жидких фаз, что и объясняет сохранение за ними этого названия. Общей чертой жидких стационарных фаз (как истинных, так и псевдожидких) является отсутствие у них какой-либо пористости.

Вторая группа стационарных фаз характеризуется явно выраженной пористостью, которая обнаруживается традиционными методами ее измерения, такими как низкотемпературная сорбция азота или ртутная порозиметрия. Пористые полимеры известны уже давно [5]. Как правило, это гранулированные, нерастворимые в органических растворителях адсорбенты, и их применение в ГХ с наполненными колонками не вызывало каких-либо осложнений. Напротив, сложности возникают при нанесении пористых стационарных фаз на стенки капиллярной колонки (так называемые PLOT-колонки). Обычно стационарные фазы наносятся на стенки капиллярной колонки динамическим или статическим методом из раствора полимера. Так как сшитые полимеры не-

растворимы ни в одном известном растворителе, то вместо раствора приходится использовать суспензию полимера в подходящем растворителе, что вызывает проблемы, связанные прежде всего с седиментацией полимера в процессе нанесения, а также с закреплением полимера на стенках колонки. С этой точки зрения, вероятно, более предпочтительным является синтез пористого полимера непосредственно в капиллярной колонке [6–9]. Надо, однако, отметить, что проведение синтеза в капиллярной колонке с получением ультратонкого слоя полимера (обычная толщина слоя стационарной фазы составляет меньше микрона) не всегда гарантирует образование той же пористой структуры, какая была получена для макрообразца.

Интересной альтернативой при получении PLOT-колонок явилось предложение [10, 11] использовать для их приготовления полимеры с так называемой внутренней пористостью [12, 13]. Пористая структура этих полимеров формируется самопроизвольно при выделении полимера из раствора (например, при упаривании или осаждении), что прекрасно сочетается с традиционными методами нанесения стационарных фаз в капиллярной ГХ. Колонки, приготовленные с типичным представителем полимеров с внутренней пористостью – политриметилсилилпропином [10, 11], - показали хорошую эффективность и селективность при разделении легких углеводородов, но, одновременно, выявили нестабильность колонок во времени, связанную с так называемым физическим старением полимеров [14, 15]. Дело в том, что при быстром выделении полимера из раствора, громоздкие полимерные цепи не успевают сформировать плотную, отвечающую минимуму энергии структуру. В результате возникает рыхлая, пористая структура, которая во времени медленно реструктурируется в термодинамически более стабильную структуру. Это приводит к уменьшению объема пор и внутренней поверхности полимера, а в условиях хроматографии – к уменьшению времен удерживания аналитов. Попытки стабилизировать пористую структуру полимеров с внутренней пористостью предпринимались неоднократно [14, 16, 17], но результаты были очень ограниченны: низкая степень сшивки не предотвращает физическое старение, а высокая степень сшивки изменяет структуру полимера и уменьшает его пористость.

Стабильной пористой структурой обладают сверхсшитые полимеры [18]. Этот тип полимеров получают сшиванием полимерных цепей в хорошем растворителе, благодаря чему формируется микропористая структура с высокоразвитой внутренней поверхностью. Высокая степень сшивки, которая может доходить до нескольких сотен процентов [19], обеспечивает отсутствие физического старения и сохранение пористости полимера в процессе эксплуатации. Сверхсшитые полимеры нерастворимы ни в одном известном растворителе, и приготовление капиллярных колонок с этим типом полимеров встречает те же сложности, как они были уже отмечены для традиционных PLOT-колонок. Цель данной публикации — изучить возможные способы приготовления PLOT-колонок со стационарной фазой на основе сверхсшитого полистирола и изучить их разделяющие свойства в условиях ГХ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Пре-синтезированные сверхсшитые полимеры

Три образца пре-синтезированных сверхсшитых полистиролов были любезно предоставлены проф. В.А. Даванковым. Два образца представляли собой монодисперсные микропористые сферические частицы размером 3 и 5 мкм, соответственно, со степенью сшивки близкой к 100% (табл. 1). Третий образец был получен в виде суспензии в дихлорэтане и представлял собой так называемые "наногубки", полученные сшиванием индивидуальных макромолекул полистирола молекулярной массы 300 кДа в сильно разбавленном растворе, исключающем взаимное проникновение клубков [20]. По данным авторов, [20] микросферы имели степень сшивки, близкую к 100%, и диаметр около 17 нм, определенный методом ультрацентрифугирования. Авторы [20] отмечают высокую склонность "наногубок" к агломерации и образованию ассоциатов, хотя проведенное нами определение размера "наногубок" методом светорассеяния, показало почти полное отсутствие ассоциатов при среднем диаметре "наногубок" 30 нм (рис. 1). Поэтому, мы не проводили какого-либо фракционирования "наногубок" и использовали суспензию для приготовления колонок в том виде, как она была получена от проф. В.А. Даванкова.

#### Приготовление колонок

Приготовление колонок с пре-синтезированными сверхсшитыми полистиролами. Все колонки были приготовлены статическим методом высокого давления [21, 22]. Для этого колонку заполняли суспензией сверхсшитого полистирола (0.025 г/см<sup>3</sup>), запаивали один из концов, а открытый конец вводили в испарительное кольцо, нагретое до 150°С. Из кольца колонка со скоростью примерно 30 см/мин поступала в термостат, нагретый до 90°С. Когда вся колонка перемещалась в термостат, запаянный конец капилляра отрезали и продували колонку гелием при температуре 100°С в течение часа.

Для приготовления колонок на основе "наногубок" использовали суспензию, предоставлен-

Колонка	Стационарная фаза	$d_{ m p}$ , мкм	$L \times d_{\rm c},$ M × MM	<i>S</i> , м²/г	<i>V</i> <sub>p</sub> , см <sup>3</sup> /г	$d_{\rm pp}$ , нм
1	Микрочастицы сверхсшитого полистирола	5	15 × 0.165	458	0.73	6.2
2	Микрочастицы сверхсшитого полистирола	3	15 × 0.165	627	0.39	2.5
3	Сверхсшитые наногубки на основе полистирола	0.017 [19] 0.03*	10 × 0.165	—	_	_
4	Поли(три-метилсилил-пропин)	_	25 × 0.22	550—780 [14]	0.39**	0.3–0.5 1.5–2.0 [14]***
5	Синтезированный в колонке сверхсшитый полистирол	—	10 × 0.165	_	_	_

Таблица 1. Свойства колонок и сверхсшитых полистирольных стационарных фаз

Обозначения:  $d_p$  – диаметр частиц, L и  $d_c$  – длина и внутренний диаметр колонки, S – внутренняя поверхность сшитого полистирола,  $V_p$  – объем пор,  $d_{pp}$  – средний диаметр пор, \*– эта работа, \*\*– рассчитано нами, исходя из доли свободного объема ПТМСП 0.3 и плотности полимера 0.76 г/см<sup>3</sup> [14], \*\*\*– бимодальное распределение пор.

ную проф. В.А. Даванковым, без какой-либо дополнительной обработки. Концентрация "наногубок" в суспезии, по нашим измерениям, составляла ~0.1%.

Приготовление колонок со сверхсшитым полистиролом, синтезируемым внутри капилляра. Кварцевый капилляр обрабатывали при комнатной температуре в течение суток 30% раствором 3-аминопропил-триэтоксисилана в ацетоне для прививки к поверхности аминопропильных групп. По окончании модификации капилляр высушивали в токе гелия и проводили нанесение слоя поли(*n*-хлорметилстирола) методом статического нанесения, как это описано выше (см. 2.1). По окончании нанесения слоя поли(*n*хлорметилстирола), колонку заполняли 10% раствором четыреххлористого олова в хлористом метилене и оставляли стоять при комнатной температуре в течение 10-14 ч для формирования пористого сверхсшитого слоя полистирола. Затем колонку промывали метилен хлоридом, спиртом,

водой, разбавленной соляной кислотой, снова водой, спиртом и высушивали в токе гелия.

Хроматографические измерения. Все хроматографические измерения выполнены на хроматографе фирмы Шимадзу GC-17А, снабженном ПИД и инжектором с делителем потока. В качестве газа-носителя использовался гелий (класс А). Максимальное входное давление в системе составляло 400 кПа при выходном давлении равном 100 кПа (атмосферное). Тестовые смеси были составлены из алифатических углеводородов С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, температура испарителя 250°С, деление потока газа-носителя 50 : 1. Разделения проводились либо в изотермическом режиме, либо с программированием температуры разделения, как указано в подписях к рисункам. Детектирование проводилось с помощью пламенно-ионизационного детектора при температуре детектора 300°С, потоке водорода 40 мл/мин, потоке воздуха 300 мл/мин и потоке газа поддува 30 мл/мин. Сбор данных и их первичная обработка проводи-



**Рис. 1.** Распределение "наногубок" по размерам, определенное методом динамического светорассеяния. Растворитель дихлорэтан, концентрация 0.1% (1) и 0.05% (2).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

лись с помощью программы ЭкоХром (БойСофт, Россия).

Измерение светорассеяния. Размер частиц "наногубок" определяли методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK). Результаты измерения приведены на рис. 1.

Измерение пористости. Объем пор и внутренняя поверхность сверхсшитых полистиролов были определены методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Сбор данных и их обработка выполнялись с использованием программного обеспечения ASAP 2020 V4.00. Время уравновешивания пробы составляло 5 с. Величины, представленные в таблице 1, определены согласно: внутренняя поверхность *S* по BET; общий объем пор  $V_{\rm p}$  по одной точке при  $p/p_{\rm o} = 0.9948$  и средний диаметр пор  $d_{\rm pp}$  по уравнению  $d_{\rm pp} = 4V_{\rm p}/S$ .

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пре-синтезированные сверхсшитые полимеры характеризуются высокой степенью сшивки. Они нерастворимы ни в одном известном растворителе, но их нанесение на внутреннюю поверхность капиллярной колонки удалось провести из суспензии полимера в хлорированном растворителе (метиленхлорид, дихлорэтан и т.п.), как это предложено нами ранее [23]. Были приготовлены колонки со слоем монодисперсных сверхсшитых полистирольных частиц размером 3 и 5 мкм и колонка с нанесенным слоем сверхсшитых полистирольных губок (табл. 1). Из приготовленных колонок, только колонки, полученные на основе гранулированных полистиролов, разделяли смесь легких углеводородов С1-С3 (рис. 2). Колонка со слоем сверхсшитых губок (колонка 3 в табл. 1) показала очень слабое удерживание тест-сорбатов, вероятно, вследствие очень тонкого слоя стационарной фазы, получаемого при нанесении суспензии губок на стенки капиллярной колонки.

Колонки со стационарной фазой на основе гранулированных сверхсшитых полистиролов были проверены прежде всего на физическое старение, отмеченное у колонок на основе полимеров с внутренней пористостью [24, 25]. С этой целью колонки прогревались в течение 1 ч при заданной температуре, затем колонки охлаждались до 40°С и на них проводилось разделение стандартной смеси легких углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. Контролировались фактор удерживания пропана k и высота эквивалентной теоретической тарелки Н по пропану. Наблюдаемые изменения показаны на рис. 3 для колонки № 2 (табл. 1). Как видно из рисунка, фактор удерживания пропана практически не изменяется при прогреве колонки вплоть до 200°С ( $k = 0.62 \pm 0.04$ ), тогда как эффективность начинает ухудшаться при прогреве колонки выше 100°С.

Интересно отметить, что в работе [26], где сверхсшитые полистиролы исследовались в качестве стационарных фаз в ГХ в наполненных колонках, сообщалось об уменьшении исправленного объема удерживания сорбатов при прогреве колонки. Авторы связали это уменьшение исправленного объема удерживания при прогреве колонки с конформационными изменениями структуры полимерного сорбента, приводящими к уменьшению его внутренней поверхности. Вероятно, конформационные изменения являются причиной обнаруженных нами изменений свойств капиллярных колонок. Но, так как удерживание сорбатов при термообработке колонок оставалось постоянным (рис. 3), то, по-видимому, внутренняя поверхность исследованных сорбентов при прогреве не изменяется. Уменьшается эффективность колонок, которая, как известно, определяется доступностью сорбционных центров для молекул сорбата. Объективное сравнение эффективностей колонок дают кинетические кривые (рис. 4), которые показывают минимальное время, которое затрачивает колонка, чтобы генерировать заданное число теоретических тарелок [27, 28]. Как видно из рисунка, наибольшее время для генерации требуемого числа тарелок затрачивает колонка со стационарной фазой на основе 3-микронных пре-синтезированных сверхсшитых полистирольных частиц (колонка 2 в табл. 1). Несколько лучше выглядит колонка со стационарной фазой на основе 5-микронных частиц (колонка 1 в табл. 1), и это несмотря на больший размер частиц, который должен затруднять диффузию сорбата в стационарной фазе.

Вероятно, лучшая доступность сорбционных центров у 5 микронных частиц обусловлена большим размером пор по сравнению с 3-микронным аналогом (табл. 1). В то же время, колонки со стационарными фазами на основе как 3, так и 5 микронных сорбентов по своей кинетической эффективности заметно уступают стационарным фазам на основе полимера с внутренней пористостью поли(триметилсилилпропина) (ПТМСП) (колонка 4 в табл. 1). Следует, однако, отметить, что ПТМСП на сегодняшний день является единственным полимером с внутренней пористостью, демонстрирующим столь высокую кинетическую эффективность. Многочисленные попытки синтезировать аналоги этого полимера, несмотря на титанические усилия синтетиков [29], не увенчались успехом и приводили к полимерам средней кинетической эффективности [30, 31]. В то же время, эти исследования показали, что наряду с величиной поверхности, размером и объемом пор, критическим параметром для применения полимеров в качестве стационарных фаз в ГХ является доступность порового пространства, кото-



**Рис. 2.** Разделение тестовой смеси легких углеводородов  $C_1-C_3$ . Условия:  $a-b - изотерма 40^\circ C$ ,  $r - 40^\circ 1$  мин, затем  $20^\circ$ /мин до  $100^\circ$ ; газ-носитель – гелий, давление на входе колонок: 15 кПа, 20 кПа, 50 кПа.

рая, к сожалению, никак не детектируется традиционными методами измерения пористости. Как и сама пористая структура сорбента, доступность порового пространства задается в процессе синтеза полимера и, в этой связи, мы провели синтез сверхсшитого полимера непосредственно в капиллярной колонке (колонка 5 в табл. 1).

Синтез стационарной фазы выполнялся в три этапа: сначала поверхность кварцевого капилляра обрабатывалась 3-аминопропилтриэтоксисиланом для закрепления на поверхности капилляра аминопропильных групп. Затем, на модифицированную поверхность стандартным методом наносился слой поли(хлорметилстирола), котометильных групп, химически прививался к поверхности капилляра. Без химической прививки поли(хлорметилстирол) просто вымывался из колонки на следующей стадии, когда колонка заполняется раствором четыреххлористого олова в хлористом метилене для проведения сшивания привитого слоя поли(хлорметилстирола). В результате выполнения всех трех этапов в колонке формируется слой привитого сверхсшитого полистирола. К сожалению, характеристики пористости сформированного слоя стационарной фазы остаются неизвестными и лишь по аналогии, поскольку условия сшивания близки к тем, кото-

рый, в результате взаимодействия амино- и хлор-



**Рис. 3.** Изменение высоты эквивалентной теоретической тарелки  $H(\Box, \blacksquare)$  и фактора удерживания пропана  $k(\bigcirc, \bullet)$  при прогреве колонки со стационарной фазой на основе сверхсшитого полистирола (открытые символы – колонка 2, закрытые символы – колонка 5).

рые описаны для формирования микропористого сверхсшитого полистирола [32], мы предполагаем, что приготовленная стационарная фаза также имеет микропористую структуру. Это предположение подтверждается способностью колонки разделять легкие углеводороды (рис. 2г). В отличие от колонок со сверхсшитыми пре-синтезированными стационарными фазами, эффективность колонки с синтезированной сверхсшитой фазой слабо меняется при прогреве свежеприготовленной колонки. Несколько большие изменения претерпевает фактор удерживания k (рис. 3). Однако, если колонка после приготовления кондиционировалась в течение 1-2 ч при температуре порядка 250°С, то при дальнейшей работе она сохраняет постоянными свои хроматографические характеристики и позволяет эффективно разделять легкие углеводороды (рис. 2г). В то же время более тяжелые углеводороды удерживаются фазой излишне долго и элюирование даже нбутана требует повышенной температуры (рис. Кинетическая эффективность у колонок с insitu синтезированной сверхсшитой полистирольной фазой оказалась заметно более высокой, чем у колонок с пре-синтезированными фазами (рис. 4), хотя она и остается ниже, чем у колонки с ПТМСП. Это указывает на необходимость дальнейшей оптимизации пористой структуры сверхсшитой полистирольной стационарной фазы, которую предполагается провести в ходе дальнейших исследований.



**Рис. 4.** Кинетические зависимости для капиллярных колонок со стационарной фазой на основе сверхсшитых полистиролов. Нумерация колонок в соответствии с таблицей 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-03-00040).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977.
- Rotzsche H. Stationary Phases in Gas Chromatography, J. Chromatogr. Library. V. 48. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1991.
- 3. *Bloomberg L.G.* Silicone Stationary Phases for Gas Chromatography. LC GC Europe 2001. V. 14 (2). P. 106.
- Korolev A., Shyrayeva V., Popova T. et al. // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1460. P. 147.
- 5. *Silverstein M.S., Cameron N.R., Hillmyer M.A.* (Eds.). Porous Polymers. NJ: Wiley, Hoboken, 2011.
- Patrushev Y.V., Sidelnikov V.N. // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1351. P. 103.
- Shende C., Kabir A., Townsend E., Malik A. // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 351.
- Lefebvre D., Rayes R.S.-El., Jousseaume V. et al. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1413. P. 85.
- Yue G., Luo Q., Zhang J. et al. // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 938.
- Berezkin V.G., Korolev A.A., Khotimskii V.S. // Doklady Phys. Chem. 2000. V. 370. P. 1.
- Berezkin V.G., Popova T.P., Shirayeva V.E. // Bull. Rus. Acad. Sci. Ser. Chim. 2001. V. 50. P. 233.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

- 12. Yampolskii Yu., Starannikova L., Belov N. et al. // J. Membr. Sci. 2014. V. 453. P. 532.
- 13. Chapala P.P., Bermeshev M.V., Gavrilova N.N. // Polym. Sci. Ser. A. 2017. V. 59. P. 143.
- Belotserkovskaya V., Yakovleva E. // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1298. P. 109.
- Shiryaeva V.E., Popova T.P., Korolev A.A. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 151.
- Kelman S.D., Rowe B.W., Bielawski C.W. et al. // J. Membr. Sci. 2008. V. 320. P. 123.
- 17. Bazhenov S.D., Borisov I.L., Bakhtin D.S. et al. // Green Energy & Environment. 2016. V. 1. P. 235.
- 18. *Davankov V.A., Tsyurupa M.P.* Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials, Synthesis, Structure, Properties and Application. Elsevier. 2010.
- Saifutdinov B.R., Davankov V.A., Petukhova G.A. et al. // Doklady Physical Chemistry. 2015. V. 462. Part 2. P. 135.
- Davankov V.A., Timofeeva G.I., Ilyin M.M., Tsurupa M.P. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1997. V. 35. P. 3847.
- 21. Halasz I., Horvath C. // Anal. Chem. 1963. V. 35. P. 499.

- Golovnya V., Mistryukov E.A. // J. High Resolut. Chromatogr. 1979. V. 2. P. 609.
- 23. Ширяева В.Е., Попова Т.П., Королев А.А. и др. // Журн. физ. химии. 2020. В печати.
- 24. Shiryaeva V.E., Korolev A.A., Popova T.P. et al. // J. Chromatogr. Sci. 2019. P. 1.
- 25. Shiryaeva V.E., Popova T.P., Kant'eva A.Yu. et al. // Russian J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 946.
- Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1479.
- 27. Jespers S., Roeleveld K., Lynen F. et al. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1386. P. 81.
- Kurganov A., Kanateva A., Yakubenko E. // J. Sep. Sci. 2016. V. 39. P. 162.
- 29. *Lee M., Bezzu C.G., Carta M. et al.* // Macromolecules. 2016. V. 49. P 4147.
- Shiryaeva V.E., Popova T.P., Kant'eva A.Yu. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 946.
- 31. Yakubenko E., Korolev A., Chapala P. et al. // Anal. Chim. Acta. 2017. V. 986. P. 153.
- Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 696.