

*На правах рукописи*  
РГБ ОА  
5.10.00 2.10.01

**ПЕННЕР НАТАЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА**

**СВЕРХСШИТЫЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ  
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

02.00.02 - Аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., ст.н.с. Нестеренко П.Н.

Москва 2000

Работа выполнена в лаборатории хроматографических методов анализа кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук,  
старший научный сотрудник Нестеренко П.Н.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Белякова Л.Д.

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Иванов А.Е.

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии им.  
Вернадского В.И. РАН

Защита диссертации состоится 17 мая 2000 г. в 16 часов 10 минут, в ауд. 344 на заседании диссертационного совета Д.053.05.60 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова по адресу: 119899, Москва, ГСП, Воробьевы горы, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан            апреля 2000 г.

Отзывы и замечания просьба отправлять по адресу:  
119899, Москва, ГСП, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, кафедра аналитической химии, ученому секретарю диссертационного совета.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Торочешникова И.И.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Одной из наиболее важных задач современной ОФ ВЭЖХ является разработка универсальных сорбентов, селективных к различным группам органических соединений. Расширение круга анализируемых объектов, в частности необходимость разделения большого числа азотсодержащих органических оснований и использования подвижных фаз с высокими рН, выдвигает ряд специальных требований к сорбентам, используемым для разделения, среди которых: высокая химическая и гидролитическая стабильность и отсутствие на поверхности сильных адсорбционных центров. Химически модифицированные кремнеземы не удовлетворяют этим требованиям, ввиду их невысокой устойчивости в щелочных элюентах и присутствия силанольных групп на поверхности. В настоящее время основной тенденцией в исследованиях по созданию новых неподвижных фаз для ВЭЖХ является разработка сорбентов на основе различных органических полимеров. Наибольшее внимание среди сорбентов этой группы привлекают ПС-ДВБ сорбенты, которые, однако, не лишены недостатков, характерных для всех полимерных сорбентов, главным из которых является невысокая эффективность, ввиду недостаточной жесткости их структуры.

Возможным путем решения этой проблемы может быть использование сверхсшитых полистиролов (ССПС), представляющих новое поколение полимерных сорбентов, синтез и структура которых принципиально отличаются от других ПС-ДВБ сорбентов. Они имеют ряд новых уникальных физико-химических свойств, таких как: высоко развитая удельная поверхность, сочетание гидрофобности и смачиваемости водой поверхности частиц сорбентов, исключительно высокая жесткость полимерной структуры и выраженное средство к некоторым классам органических соединений. Совокупность этих качественно новых для полимерных сорбентов свойств позволяет выделить ССПС в отдельную группу неподвижных фаз перспективных для использования в ВЭЖХ.

**Цель и задачи исследования.** Целью работы была оценка применимости и изучение свойств ССПС как неподвижной фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Конкретные задачи исследования были следующими:

- изучение физико-химических свойств ССПС и механизма удерживания на нем, сравнение его свойств со свойствами других сорбентов для ВЭЖХ;
- изучение закономерностей хроматографического удерживания органических соединений разных классов на колонках, заполненных ССПС;
- разработка методик определения гидрофильных ароматических соединений методом ОФ ВЭЖХ на ССПС в различных объектах, в том числе в природных водах с предварительным сорбционным концентрированием.

**Научная новизна.** Изучен новый класс сорбентов для ВЭЖХ – микродисперсные сверхсшитые полистиролы, имеющие структуру, принципиально отличающуюся от обычных ПС-ДВБ сорбентов.

При изучении физико-химических свойств ССПС обнаружены исключительно высокая механическая прочность и жесткость полимерной

матрицы, что впервые позволило получить эффективность 75-80 тысяч тт/м для полимерного сорбента с размером частиц 5 мкм.

Особенностями хроматографических свойств ССПС являются значительный вклад  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий в механизм удерживания, высокое сродство к гидрофильным органическим ароматическим соединениям, включая фенолы, сочетание высокой эффективности и селективности разделения изомерных полярных гидрофильных органических соединений. Показано, что ССПС является анионообменником нового типа и имеет протонированные карбонильные группы в качестве анионообменных.

На колонке, заполненной ССПС, впервые проведено одновременное разделение пирокатехина, резорцина, гидрохинона, *o*-, *m*-, *p*-аминофенолов, *n*-N-метиламинофенола и *n*-фенилендиамин.

**Практическая значимость.** Проведена оценка возможностей нового класса сорбентов – сверхсшитых полистиролов – для разделения и определения различных органических соединений: экотоксикантов, консервантов, алкалоидов антибиотиков, органических кислот в водах, пищевых продуктах, продукции косметической и фармацевтической промышленности. Разработаны методики ВЭЖХ определения на колонках, заполненных ССПС:

- пирокатехина, резорцина, гидрохинона, *o*-, *m*-, *p*-аминофенолов и *p*-фенилендиамин в красках для волос;
- бензойной и сорбиновой кислот в газированных напитках.

Разработана методика определения в водах пирокатехина, резорцина и гидрохинона методом ОФ ВЭЖХ с предварительным *on-line* концентрированием на концентрирующей колонке, встроенной в петлю инжектора, нижняя граница определяемых содержаний фенолов составляет 2-3 мкг/л.

**На защиту выносятся** следующие положения:

- возможность применения ССПС в качестве неподвижной фазы в ОФ ВЭЖХ;
- результаты изучения физико-химических свойств ССПС и вкладов различных взаимодействий в удерживание на нем;
- результаты изучения хроматографического удерживания различных классов органических соединений: фенола и его хлор-, нитро-, метил-, амино- и оксипроизводных, ПАУ, фталатов, фенилендиаминов, алифатических и ароматических карбоновых кислот, сульфаниламидных препаратов, ксантинов – в условиях ОФ ВЭЖХ на колонке, заполненной ССПС;
- результаты изучения концентрирования пирокатехина, резорцина, гидрохинона и фенола в статических и динамических условиях;
- методики определения пирокатехина, резорцина, гидрохинона, *o*-, *m*-, *p*-аминофенолов и *n*-фенилендиамин в красках для волос, бензойной и сорбиновой кислот в напитках, а также методика ОФ ВЭЖХ определения пирокатехина, резорцина и гидрохинона в водах с предварительным *on-line* концентрированием.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации изложены в 11 публикациях и доложены на XII Международном симпозиуме по ионной хроматографии (Сан-Хосе, 1999), XXIII Международном симпозиуме по высокоэффективной жидкостной хроматографии (Granada, 1999), V Азиатской конференции по аналитической химии Asianalysis V (Xiamen, 1999):

Всероссийском симпозиуме по химии поверхности, адсорбции и хроматографии (Москва, 1999), Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-97» и «Ломоносов-98» (Москва), Всероссийском симпозиуме по теории и практике хроматографии и электрофореза (Москва, 1998).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, семи глав экспериментальной части, выводов и списка литературы (195 наименований). Работа изложена на 178 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 45 таблиц.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **обзоре литературы** рассмотрены основные типы промышленно выпускаемых полимерных сорбентов для ОФ ВЭЖХ, их характеристики, хроматографические свойства, области применения, а также использование для определения органических соединений с небольшой молекулярной массой. Описаны особенности синтеза и структуры ССПС.

В **экспериментальной части** приведены параметры исследованных в работе ССПС сорбентов с различной пористой структурой, размером и геометрией частиц (табл.1), а также использованных для сравнения ПС-ДВБ сорбента PLRP-S 300, полидивинилбензола (П-ДВБ) и гексадецилсиликагеля.

**Таблица 1.** Исследованные в работе сорбенты и их основные характеристики.

Сорбент	$d_p$ , мкм	Степень сшивки, %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , мл/г	$D_{пор}$ , Å, макро (микро)
Сверхсшитые полистиролы					
MN-S-3	3	>100	1232	0,48	242
MN-S-5G	5	>100	638 -652		
MN-S-5	5	>100			
MN-S-9	9	>100	1150	0,35	380-400
MN-S-10	10	>100	1000	0,3-0,4	200
MN-200	12*	>100	800-1000	1,0-1,1	850-950 (15)
ПС-ДВБ сорбенты					
П-ДВБ	5	80	500	0,7	500
PLRP-S 300 (Polymer Labs)	8	60	380		300
Гексадецилсиликагель (БиоХимМак) – Sil C16					
Диасорб 130T C16	5*	–	250		130

\*частицы имеют нерегулярную форму.

Микросферические ССПС и П-ДВБ были любезно предоставлены компанией Purolite, UK. Частицы MN-200 с размером 12 и 25-35 мкм были получены размалыванием крупной фракции сорбента с размером 0,3-1,2 мм с последующим выделением узкой фракции путем седиментации из воды.

В работе использовали отечественный жидкостной хроматограф Милихром 1-А со спектрофотометрическим детектором и хроматографической колонкой 62×2 мм, заполненной сорбентом MN-200, а также хроматографическую систему, состоящую из насосов высокого давления Beckman 114М и Milton Roy A 802, инжектора Rheodyne 7125, детекторов: спектрофотометрического Carlo Erba

## ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА КАК СОРБЕНТА ДЛЯ ВЭЖХ.

К физико-химическими свойствам полимерных сорбентов относятся: механическая прочность, степень изменения объема в органических и водно-органических средах, структура сорбента, включающая  $D_{\text{пор}}$  и распределение пор по размеру,  $S_{\text{уд}}$ , а также гидрофобность поверхности, сила  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий, вклад различных механизмов в удерживание и эффективность, первые два свойства определяют применимость сорбента в ОФ ВЭЖХ.

Для оценки механической прочности ряда ССПС сорбентов были получены зависимости давления на входе в хроматографическую колонку от объемной скорости ПФ. Они линейны во всем диапазоне объемных скоростей от 0 до 3 мл/мин вплоть до давления 40 МПа. Это свидетельствует от том, что ССПС сохраняет форму, не сжимается необратимо и имеет достаточно высокую жесткость и механическую прочность для его использования в ОФ ВЭЖХ.

Степень изменения объема ССПС в ТГФ и АЦН, которые сильно сольватируют поверхность ПС-ДВБ сорбентов и чаще всего используются в ОФ ВЭЖХ, оценивали фактором набухания (SP):

$$SP = \frac{p(\text{орг.растворитель}) - p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2\text{O})},$$

где  $p = P/\eta$  - отношение давления на входе в хроматографическую колонку при пропускании через нее чистого растворителя к вязкости этого растворителя. Значения SP-фактора для MN-200 (0,15 для ТГФ и 0,33 для АЦН) и MN-S-5G (0,06 для АЦН) сопоставимы с подобными значениями для ОДС (0,05 для ТГФ), и намного ниже таковых для других распространенных полимерных сорбентов (0,4-1,8 для ТГФ). Таким образом, параметры структуры ССПС практически не зависят от состава ПФ.

Пористую структуру ССПС MN-200 изучали методом ГПХ с использованием *n*-алканов ( $C_5$ - $C_{20}$ ) и олигомеров линейного ПС (ММ 950 – 1400000) в качестве стандартов. Средний  $D_{\text{пор}}$  сорбента соответствует максимумам на дифференциальной кривой или точкам перегиба на интегральной кривой распределения (рис.1) и равен 11 Å для микропор и 1000 Å для макропор, что близко к значениям, полученным по адсорбции азота (табл.1),  $S_{\text{уд}}$  по результатам ГПХ составляет около 1500 м<sup>2</sup>/г.

Гидрофобность ССПС оценивали по параметрам, рассчитанным по удерживанию ряда *n*-алкилбензолов (табл.2)  $\alpha(\text{CH}_2)$  – тангенс угла наклона зависимости  $\lg k' - C_n$  – можно рассматривать как меру селективности или сродства сорбента к алкильным группам, тогда как  $\alpha(\text{Ph})$  характеризует сродство сорбента к ароматическим соединениям. Среди изученных сорбентов ССПС имеет самое высокое сродство к фенильной группе  $\alpha(\text{Ph})$  MN-200 >> PLRP-S >> Sil C16, тогда как его селективность к алкильным группам  $\alpha(\text{CH}_2)$  ниже, чем у Sil C16. Для сферических ССПС  $\alpha(\text{CH}_2)$  составляет 0,072-0,083, расчет проводили по удерживанию ди-*n*-алкилфталатов в ПФ: АЦН.

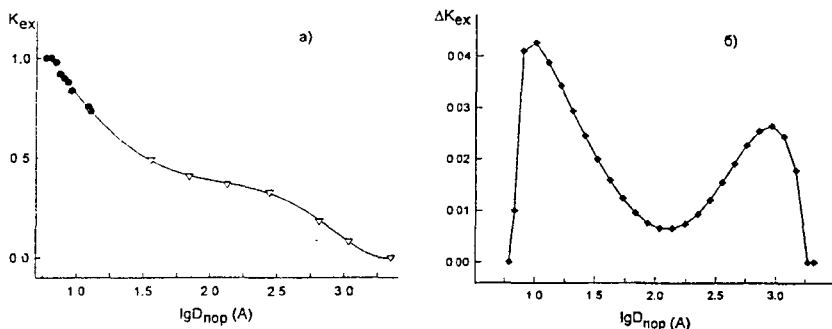


Рис. 1. Интегральная (а) и дифференциальная (б) функции распределения пор по размеру для ССПС MN-200. Колонка: 62×2 мм; ПФ: ТГФ; объемная скорость ПФ: 15 мл/мин. Алканы (—●—), олигомеры ПС (—○—).

Таблица 2. Инкременты удерживания метиленовой и фенильной групп, рассчитанные по удерживанию *n*-алкилбензолов из уравнения  $\lg k' = \alpha(\text{CH}_2)C_n + \alpha(\text{Ph})$ . ПФ: АЦН-вода (70:30).

Сорбент	MN-200	PLRP-S 300	Sil C16
$\alpha(\text{CH}_2)$	0,127	0,114	0,130
$\alpha(\text{Ph})$	0,309	0,124	0,086

Вклад  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий в удерживание оценивали по корреляции  $\lg k' - \lg P_{ow}$  (логарифм коэффициента распределения в системе октанол-вода) (рис.2) и по тангенсу угла наклона  $\alpha_\pi$  зависимости  $\lg k'$  от  $n_\pi$  - числа  $\pi$ -электронов в молекуле ПАУ (рис.3). Экспериментальные точки корреляции  $\lg k' - \lg P_{ow}$  для ССПС расположены, в основном, выше линии бензол-толуол-этилбензол, что говорит о значительном вкладе  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий в механизм удерживания на ССПС, который особенно выражен в случае сорбатов с электроноакцепторными заместителями.

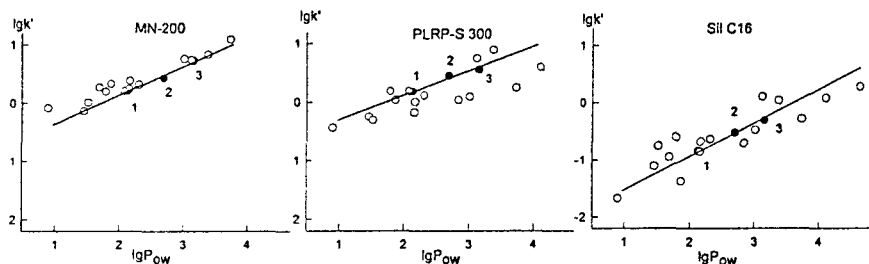


Рис. 2. Вклад  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий в удерживание на сорбентах разной природы. ПФ: АЦН-вода-уксусная кислота (70:29:1). Сорбаты: замещенные бензолы и ПАУ. Черные точки: 1- бензол, 2 - толуол, 3 - этилбензол.

Вклад  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий (рис.3)  $\alpha_\pi$  для ССПС MN-200 ( $\alpha_\pi=0,096$ ) значительно выше, чем для PLRP-S ( $\alpha_\pi=0,072$ ) и для Sil C16 ( $\alpha_\pi=0,043$ ). Сила  $\pi$ - $\pi$ -

взаимодействий для сферических ССПС сорбентов (табл. 3) увеличивается с уменьшением размера частиц сорбента от 10 ( $\alpha_\pi=0,076$ ) до 3 мкм ( $\alpha_\pi=0,131$ ), вне зависимости от  $S_{уд}$  и  $D_{пор}$ .

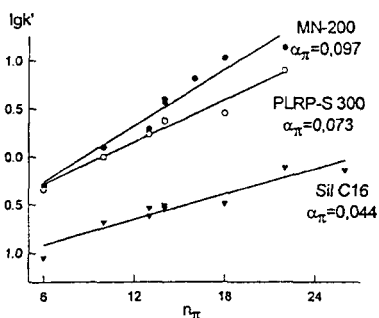


Рис. 3. Сравнение силы  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий для сорбентов разной природы. ПФ: АЦН.

Таблица 3.  $\alpha_\pi$  микросферических ССПС. ПФ: АЦН.

Сорбент	MN-S-3	MN-S-5G	MN-S-5	MN-S-9	MN-S-10
$\alpha_\pi$	0,131	0,102	0,096	0,085	0,076

Структурную селективность ССПС оценивали по отношению коэффициентов емкости трифенилена (ТФ) и *o*-терфенила (ОТ) ( $\alpha=k'(ТФ)/k'(ОТ)$ ). ТФ имеет жесткую плоскую структуру, ОТ – объемную, где вокруг двух связей Ph–Ph возможно вращение. Значения  $\alpha$  для ССПС составляет 3,50 – 4,78, что близко к  $\alpha$  для обычных ПС-ДВБ сорбентов и значительно выше, чем для ОДС ( $\alpha=1,44$ ).

Для оценки эффективности колонок, заполненных ССПС, были получены зависимости относительной ВЭТТ ( $h=H/d_p$ ), от линейной скорости элюента ( $u$ ) для фенола (рис.4). Эффективность MN-200 выше, чем PLRP-S, а при низких скоростях ПФ сравнима с эффективностью гексадецилсиликагеля. При  $u > 20$  см/мин зависимость  $h-u$  для MN-200 имеет плато и лучше описывается расширенным уравнением Ван-Деемтера или уравнением Родригеса, которое помимо вкладов вихревой ( $A$ ), продольной ( $B$ ) диффузии и сопротивления массопереносу ( $C$ ) учитывает вклад конвекции ( $K$ ):  $h = A(u) + \frac{B(u)}{u} + (C(u) + K(u)) \cdot u$  – и позволяет сравнивать кинетику сорбции-десорбции молекулы на поверхности неподвижной фазы.

При высоких скоростях ПФ эффективность MN-200 мало зависит от  $u$ , скорость массообмена между ПФ и ССПС значительно выше, чем для PLRP-S и Sil C16, что приводит к увеличению эффективности при использовании ССПС в хроматографии, а также сокращает время, необходимое для уравнивания хроматографической колонки при смене ПФ.



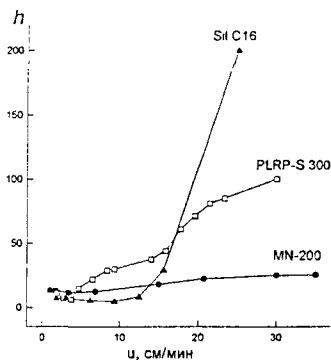


Рис. 4. Зависимости относительной ВЭТ ( $h$ ) от линейной скорости ПФ ( $u$ ) для различных сорбентов. Модельное соединение: фенол. ПФ: АЦН-вода-уксусная кислота (50:49:1).

Максимальная эффективность разделении получена для сферического ССПС MN-S-5G и составила 75-80 тыс. тт/м,  $H \approx 12,5$  мкм,  $h \approx 2,5$  (рассчитано по пику резорцина).

### АНИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ССПС

Поверхность ССПС MN-200 имеет заряд, причем и величина, и знак дзета-потенциала ( $\xi$ ) зависят от pH ПФ (рис. 5). По литературным данным, наряду с углеродом и водородом MN-200 содержит небольшое количество хлора и около 6% кислорода. На поверхности MN-200 присутствуют кетонные, эфирные (R-O-R') и спиртовые функциональные группы, а также катионообменные группы трех типов: слабо, сильно кислые и фенольные.

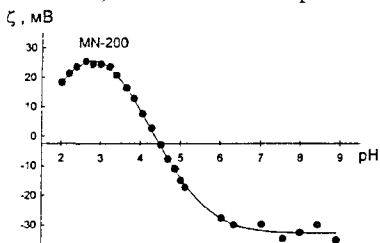
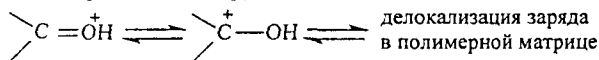


Рис. 5. Дзета-потенциал ( $\xi$ ) поверхности немодифицированного ССПС MN-200.

(Sreat M. // Trans.I.Chem.Eng. 1998. V.76. P. 115-126.)

Условия: суспензию микрочастиц ССПС титровали 0,1 М HCl или 0,1 М NaOH.

Положительный заряд поверхности ССПС MN-200, по-видимому, связан с присутствием кислорода в полимерной матрице. В этом случае ССПС является анионообменником нового типа, поскольку его анионообменные группы – это протонированные карбонильные группы:



Удерживание неорганических анионов на ССПС определяется зарядом поверхности сорбента и концентрацией элюента, зависимость  $k'$  – pH имеет максимум (рис. 6), положение которого зависит от природы элюента и смещается в сторону уменьшения pH при уменьшении элюирующей способности кислоты в ряду:  $HClO_4 > HNO_3 > H_2SO_4$ . Профили  $\xi$ -потенциала MN-200 и микросферического ССПС MN-S-10 совпадают, но  $k'$  всех анионов на MN-S-10 выше, чем на MN-200 из-за более высокой концентрации анионообменных групп.

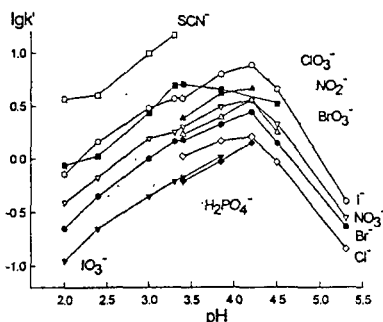
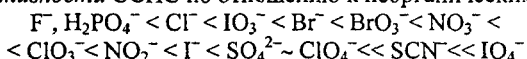
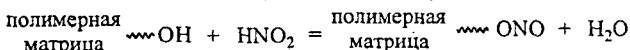


Рис. 6. Зависимость удерживания неорганических анионов от pH ПФ. Колонка: MN-S-10, ПФ: 0,005-10 мМ хлорная кислота.

Ряд селективности ССПС по отношению к неорганическим анионам



отличается от ряда селективности на традиционных анионообменниках, содержащих четвертичные аммониевые группы, двумя особенностями: относительно слабым удерживанием  $SO_4^{2-}$  и сильным удерживанием  $NO_2^-$ . Вероятно, нитрит удерживается на поверхности ССПС за счет специфических взаимодействий с OH-группами с образованием эфира:



Слабое удерживание сульфата связано с сильным отталкиванием двухзарядного аниона от отрицательно заряженных групп на поверхности ССПС.

Влияние ионной силы и температуры на удерживание неорганических анионов на ССПС невелико. Значения их теплот адсорбции лежат в интервале от -2 до 19 кДж/моль, что говорит о преимущественно анионообменном механизме удерживания неорганических анионов на ССПС. Несмотря на невысокую эффективность (~3400 тт/м), на ССПС MN-S-10 удалось разделить 6-7 неорганических анионов (рис.7).

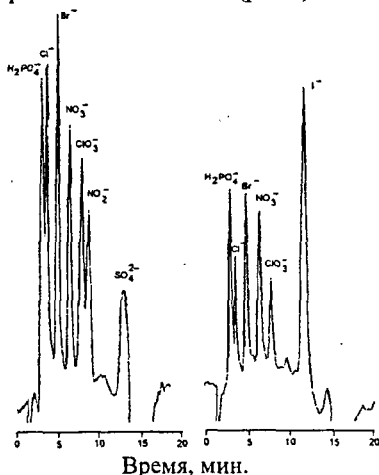


Рис. 7. Разделение неорганических анионов на MN-S-10. Колонка: 250×4,6 мм, ПФ: 0,2 мМ хлорная кислота, объемная скорость ПФ 1,5 мл/мин. Детектирование кондуктометрическое.

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАЗНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ССПС

### Фенол и его хлор-, нитро- и метилпроизводные

Зависимости  $\lg k'$  фенолов на ССПС от содержания АЦН в ПФ, описываются уравнениями второго порядка ( $r^2=0,999$ ):  $\lg k' = a - mX + dX^2$ , где  $X$  – концентрация органического растворителя в ПФ, об.%. Форма зависимостей  $k'$  – рН ПФ для фенолов (рис.8) несколько отличается от традиционной для ОФ ВЭЖХ: в области рН 5,4-6,5 наблюдали небольшое увеличение  $k'$  фенолов, что связано с изменением заряда поверхности ССПС с положительного при рН<4,3 на отрицательный при рН>4,3. Область максимального удерживания фенолов соответствует области нейтральности поверхности сорбента, смещение которой в сторону более высоких рН связано с присутствием органического растворителя в ПФ.

$\pi$ -взаимодействия электронов ароматических колец в структуре ССПС с молекулами фенолов вносят значительный вклад в механизм удерживания фенолов. Значения  $k'$  всех изученных фенолов на колонке, заполненной ССПС выше, чем на других сорбентах, в том числе и на немодифицированном ПС-ДВБ сорбенте PLRP-S. Использование микросферических ССПС позволяет разделять сложные смеси фенолов, относящихся к приоритетным экотоксикантам (рис.9), при этом эффективность, рассчитанная по пику фенола, составила около 50000 тг/м.

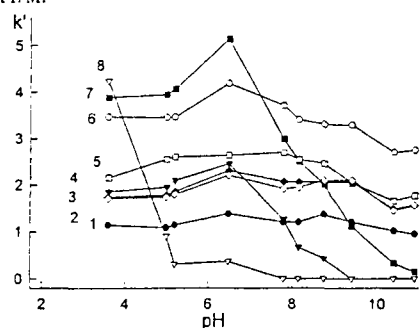


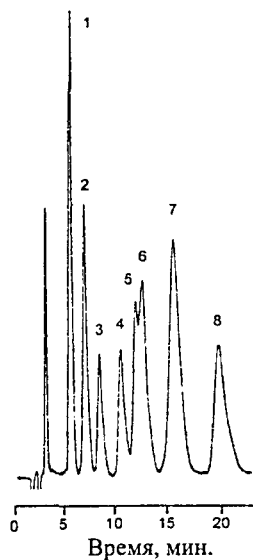
Рис. 8. Зависимость удерживания фенолов от рН ПФ. Элюент: 5мМ фосфатный буфер– АЦН (50:50), сорбент: MN-200.

- 1 – фенол; 2 – п-крезол;
- 3 – м-крезол; 4 – п-нитрофенол;
- 5 – о-крезол;
- 6 – 2,6-диметилфенол;
- 7 – о-нитрофенол;
- 8 – 2,4-динитрофенол.

### Окси-, аминифенолы и фенилендиамины

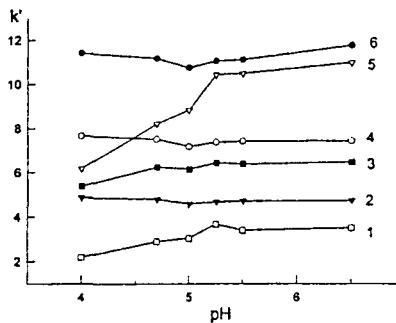
Недавние исследования показали, что окси-, аминифенолы и фенилендиамины в больших концентрациях могут наносить вред здоровью человека. Ввиду низкой селективности большинства сорбентов к этим гидрофильным органическим соединениям, их ОФ ВЭЖХ разделение и определение представляет сложную аналитическую задачу, особенно в случае изомерных аминифенолов, поскольку их хроматографические пики в значительной мере асимметричны ввиду дополнительных взаимодействий сорбент-сорбат. ССПС имеет высокое сродство к гидрофильным ароматическим соединениям и позволяет повысить селективность их разделения.

Зависимости  $\lg k' - C(\text{АЦН})$  для окси- и аминифенолов, как и в случае хлор-, нитро- и метилпроизводных, хорошо описываются уравнениями 2-го порядка с коэффициентами корреляции, близкими к 1. Механизм удерживания



**Рис. 9.** Хроматограмма смеси фенола (1), *n*-нитрофенола (2), 2,6-диметилфенола (3), 4-хлор-3-метилфенола (4), *o*-нитрофенола (5), 2,4-дихлорфенола (6), 2,4-динитрофенола (7) и 2,4,6-трихлорфенола (8). Колонка: MN-S-5G, 150×4,6 мм, ПФ: АЦН – 20 мМ фосфорная кислота (70:30), объемная скорость ПФ 0,5 мл/мин, детектирование УФ 280 нм.

этих производных фенола помимо неспецифических дисперсионных взаимодействий включает  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия с ароматическим кольцом, причем роль вторых достаточно велика. Удерживание оксифенолов в диапазоне pH от 4 до 6,5 практически не изменяется, а протонирование аминофенолов при pH ниже 5,5 приводит к уменьшению их  $k'$  (рис.10).



**Рис. 10.** Зависимость удерживания amino- и оксифенолов от pH. Колонка: MN-S-5G, ПФ: АЦН - 5 мМ фосфат калия (30:70).

1 – *n*-аминофенол, 2 – гидрохинон, 3 – *m*-аминофенол, 4 – резорцин, 5 – *o*-аминофенол, 6 – пирокатехин

Для подавления вторичных взаимодействий аминофенолов с неподвижной фазой в ПФ добавляли фосфат или цитрат аммония, увеличение концентрации которых приводит к уменьшению удерживания аминофенолов и к улучшению формы их пиков. Увеличение концентрации фосфата аммония до 0,3 М наиболее эффективно подавляет вторичные взаимодействия с сорбентом. Использование ССПС позволяет разделять сложные смеси окси-, аминофенолов и *n*-фенилендиамина (рис.11). Разделение изомерных фенилендиаминов на ССПС (рис.12) проводили при  $\text{pH} > 11$ , что невозможно при использовании ХМК.

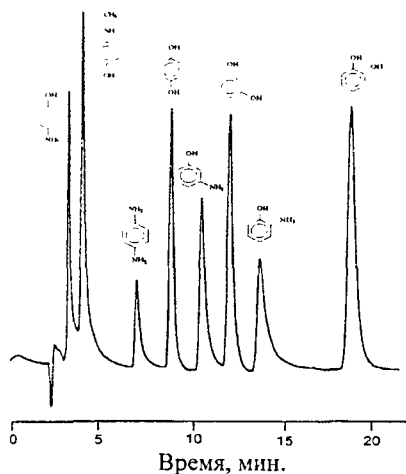


Рис. 11. Хроматограмма модельной смеси окси-, амина фенолов, метола и *p*-фенилендиамин. Колонка: MN-S-5G, 250×4,6 мм, ПФ АЦН – 0,3М NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (рН 5,15) (25:75), объемная скорость ПФ 0,5 мл/мин, детектирование УФ 280 нм.

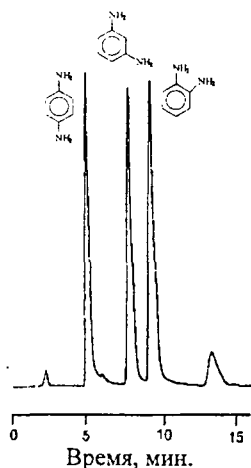
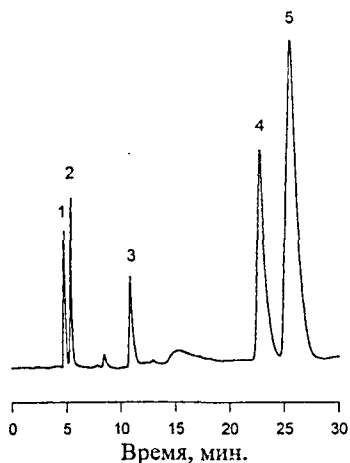


Рис. 12. Хроматограмма смеси изомерных фенилендиаминов на MN-S-5G. ПФ: АЦН – K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, рН 11,5 (50:50), остальные условия как на рис.11.

#### Алифатические карбоновые кислоты.

Изучение особенностей хроматографического удерживания и разделения ряда алифатических моно-, ди-, три- и оксикарбоновых кислот на колонках, заполненных немодифицированным ССПС, показало, что зависимость их удерживания  $k'$  от рН при постоянной ионной силе ( $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 7,5 \text{ мМ}$ ) имеет форму, характерную для удерживания кислот в ОФ ВЭЖХ. Селективность разделения карбоновых кислот на ССПС максимальна при рН ниже 2, где все исследуемые кислоты находятся в молекулярной форме и удерживаются в основном по обращенно-фазовому механизму. Зависимости  $\lg k' - C(\text{АЦН})$  для гидрофильных кислот (щавелевая, винная) практически линейны, для более гидрофобных гомологов они лучше описываются квадратичной функцией, что говорит о наличии дополнительных взаимодействий. Удерживание всех исследованных кислот на ССПС выше, чем на сульфированном ПС-ДВБ сорбенте для ион-эксклюзионной хроматографии.

Хроматографические пики алифатических моно-, ди-, три- и оксикарбоновых кислот имеют симметричную форму и хорошо разрешены, что позволяет использовать ССПС для разделения сложных смесей кислот (рис. 13 и 14), и, возможно, для их количественного определения в различных объектах, в том числе в винах (рис. 15). Предварительную пробоподготовку образца вина не проводили, и присутствие в пробе 10-11 об.% этилового спирта не препятствует разделению.



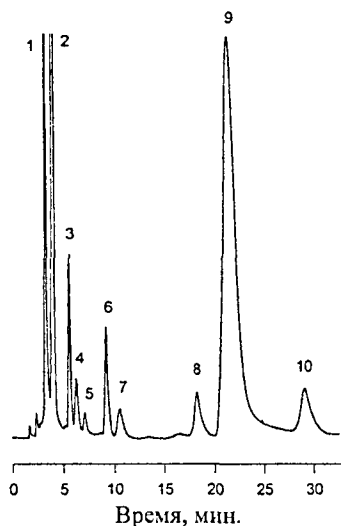
**Рис. 14.** Хроматограмма модельной смеси кислот.

Колонка: MN-S-5G, 250×4,6 мм, ПФ АЦН – 20 мМ фосфорная кислота (5:95), объемная скорость ПФ 1 мл/мин, детектирование УФ 210 нм.

- 1 – щавелевая, 2 – винная,
- 3 – муравьиная, 4 – яблочная,
- 5 – молочная, 6 – уксусная,
- 7 – лимонная, 8 – янтарная,
- 9 – малеиновая, 10 – пропионовая.

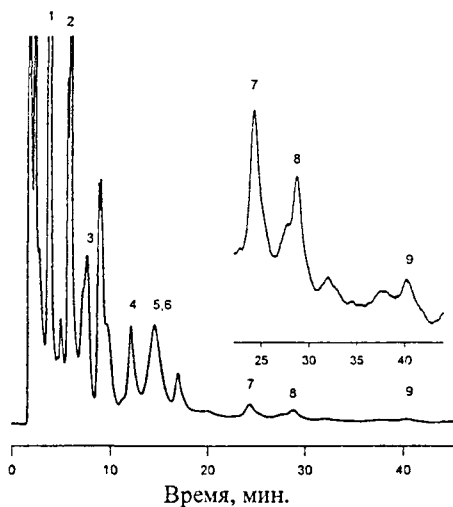
**Рис. 13.** Хроматограмма модельной смеси муравьиной (1), уксусной (2) пропионовой (3),  $\alpha$ -броммасляной (4) и масляной (5) кислот.

Колонка: MN-S-5G, 250×4,6 мм, ПФ АЦН – 20 мМ фосфорная кислота (19:81), объемная скорость ПФ 0,7 мл/мин, детектирование УФ 210 нм.



#### Ароматические карбоновые кислоты.

ССПС перспективен для разделения и определения ароматических карбоновых кислот и позволяет с высокой селективностью разделять сорбиновую и бензойную кислоты (рис.16,а) в том числе в напитках (рис. 16,б и в). Увеличение числа  $\pi$ -электронов ведет к существенному увеличению удерживания, поэтому бензойная кислота, имеющая 6  $\pi$ -электронов удерживается сильнее, чем сорбиновая, в молекуле которой содержится 4  $\pi$  электрона. Предложена методика определения этих кислот в напитках тип «Кола» (табл.4), где одновременно с кислотами можно контролировать содержание кофеина и аспартама.



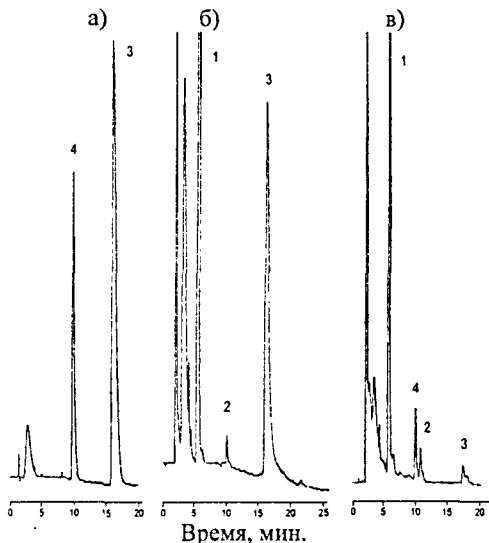
**Рис. 15.** Хроматограмма образца сухого белого вина. Объем пробы 20 мкл.

Колонка: MN-S-5G, 250×4,6 мм, ПФ: АЦН – 20 мМ фосфорная кислота (5:95), объемная скорость ПФ 1 мл/мин, детектирование УФ 210 нм.

- 1 – винная, 2 – яблочная, 3 – молочная, 4 – уксусная, 5 – лимонная, 6 – малоновая, 7 – янтарная, 8 – малеиновая, 9 – фумаровая.

**Рис. 16.** Хроматограммы модельной смеси кислот (а) и напитков Пепси лайт (б) и Кола I (в). Колонка: MN-S-5G, 250×4,6 мм, ПФ: АЦН – 20 мМ фосфорная кислота (50:50), объемная скорость ПФ 0,5 мл/мин, детектирование УФ 254 нм.

Объем пробы 10 мкл.  
1 – аспартам,  
2 – кофеин,  
3 – бензойная кислота,  
4 – сорбиновая кислота.

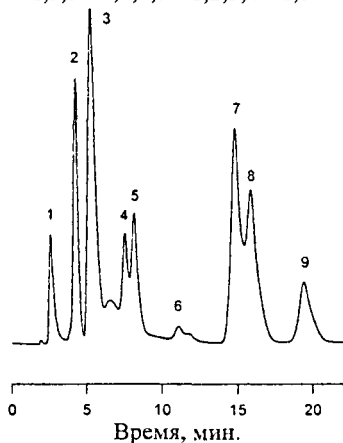


**Таблица 4.** Характеристики методики и результаты определения сорбиновой и бензойной кислот методом ОФ ВЭЖХ на ССПС MN-S-5G. (n=3, P=0,95).

Кислота	ПО, мМ	Диапазон определяемых содержаний, мМ	Содержание, мг/л		
			Пепси лайт	Кола I	Кола II
Бензойная	$3,8 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-2} - 3,0$	115±3	8±2	121±4
Сорбиновая	$3,2 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-5} - 2,0 \times 10^{-3}$	–	–	–

Одновременное разделения сложных смесей ароматических моно-, ди- три- и тетракарбоновых кислот можно проводить на ССПС MN-S-5G (рис. 17). 1 ряду изомерных моно-, ди-, три- и тетрабензолкарбоновых кислот  $t_R$  изменяется следующим образом:

1,3,5-<1,2,4,5-<1,2,3,4-<1,3-<1,4-<1,2,4-<1,2,3-  $\approx$  1,2-<бензойная



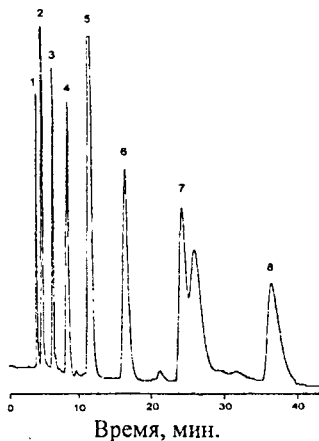
**Рис. 17.** Хроматограмма модельно смеси ароматических кислот.

Колонка: MN-S-5G, 250×4,6 мм, ПФ АЦН – 20 мМ фосфорная кислота (45:55 объемная скорость ПФ 1 мл/мин детектирование УФ 235 нм.

1 – тримезиновая, 2 – пиромеллитовая, 3 – прегниновая, 4 – изофталевая, 5 – терефталевая, 6 – тримеллитовая, 7 – гемимеллитовая, 8 – фталевая, 9 – бензойная.

#### Разделение ди-*n*-алкилфталатов

Ди-*n*-алкилфталаты широко используют в качестве пластификаторо Селективность микросферических ССПС сорбентов к алкильным группа  $\alpha(\text{CH}_2)$  практически одинакова, а разрешающая способность достаточна дл. разделения смеси первых восьми членов гомологического ряда ди-*n*- алкилфталатов при использовании АЦН в качестве ПФ (рис. 18).



**Рис. 18.** Хроматограмма смеси ди-*n*- алкилфталатов.

Колонка: MN-S-5G, 250×4,6 мм, ПФ: АЦН объемная скорость ПФ 0,5 мл/мин детектирование УФ 254 нм.

1 – диметилфталат; 2 – диэтилфталат; 3 – ди-*n*-пропилфталат; 4 – ди-*n*-бутилфталат; 5 – ди-*n*-пентилфталат; 6 – ди-*n*-гексилфталат 7 – ди-*n*-гептилфталат; 8 – ди-*n*-октилфталат.

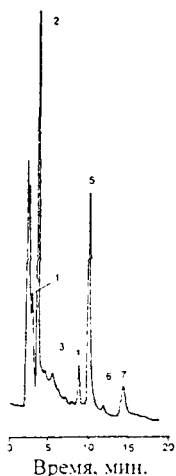


### Определение содержания окси-, аминифенолов и фенилендиаминов в красках для волос методом ОФ ВЭЖХ на сверхсшитом полистироле.

В состав красок для волос, обеспечивающих долговременное окрашивание, помимо парфюмерных добавок, экстрактов трав и ПАВ входят один или несколько изомерных окси- и аминифенолов (чаще всего *n*-аминофенол и резорцин), а также *m*- или *n*-фенилендиамин. ССПС позволяет разделять сложные смеси окси-, аминифенолов и фенилендиаминов (рис.11,12). Воспроизводимость времен удерживания всех компонентов смеси достаточно высока ( $s_r < 0,004$ ). Была предложена методика определения этих соединений в красках для волос. Перед ВЭЖХ определением фенолов и фенилендиаминов проводили пробоподготовку, включающую гомогенизирование, разбавление пробы и ее фильтрование через патрон с октилсиликагелем, поскольку краски содержат гидрофобные компоненты, которые могут сорбироваться на хроматографической колонке и мешать определению. Правильности методики, включающей пробоподготовку и ВЭЖХ определение, проверяли методом «введено-найдено» на примере оксифенолов (табл.5). Хроматограмма одного из образцов красок представлена на рис. 19, результаты определения – в табл. 6.

**Таблица 5.** Характеристики методики определения окси-, аминифенолов и *n*-фенилендиамина в красках для волос методом ОФ ВЭЖХ на ССПС MN-S-5G и оценка ее правильности ( $n=3, P=0,95$ ). Объем пробы 20 мкл.

Соединения	ПО, мкг/мл	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	Введено, мкг/мл*	Найдено, мкг/мл*	$s_r$
Пирокатехин	0,11	0,25 – 50	21,8	19,9±0,3	0,08
Резорцин	0,09	0,20 – 50	19,9	19,5±0,3	0,09
Гидрохинон	0,06	0,15 – 40	14,9	14,5±0,5	0,09
<i>o</i> -аминофенол	0,15	0,30 – 50			
<i>m</i> -аминофенол	0,11	0,25 – 50			
<i>n</i> -аминофенол	0,05	0,10 – 30			
<i>n</i> -фенилендиамин	0,10	0,20 – 30			



**Таблица 6.** Результаты ОФ ВЭЖХ определения окси-, аминифенолов и *n*-фенилендиамина в красках для волос (мас. %×10<sup>2</sup>) на ССПС MN-S-5G. ( $n=3, P=0,95$ ).

Соединения	Ро'кологор I	Ро'кологор II	L'Oreal
Резорцин	0,3±0,1	–	1,1±0,1
Гидрохинон	2,1±0,1	–	–
<i>o</i> -аминофенол	6,0±0,4	–	–
<i>m</i> -аминофенол	24,9±0,7	17,2±0,6	19,0±0,5
<i>n</i> -аминофенол	14,6±0,5	22,0±0,7	21,0±0,5
<i>n</i> -фенилендиамин	4,6±0,3	8,4±0,4	2,2±0,2

**Рис. 19.** Хроматограмма краски для волос Ро'кологор I.

Условия как на рис. 12. Объем пробы 20 мкл.

1 – *n*-аминофенол, 2 – *n*-метиламинофенол,  
3 – *n*-фенилендиамин, 4 – гидрохинон,  
5 – *m*-аминофенол, 6 – резорцин, 7 – *o*-аминофенол,  
8 – неизвестное вещество.

**Хроматографическое определение пирокатехина, резорцина и гидрохинона в воде с предварительным концентрированием в режиме *on-line* на концентрирующей колонке, встроенной в петлю инжектора**

Была изучена адсорбция оксифенолов в статических и динамических условиях. Изотермы адсорбции пирокатехина, резорцина и гидрохинона на ССП MN-200 в диапазоне равновесных концентраций фенолов в водном растворе 0,0-1,6 мМ удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра. Значения *D* ряду гидрохинон (370 мл/г) < резорцин (550 мл/г) < пирокатехин (1500 мл/г) соответствует росту гидрофобности этих соединений.

Для изучения сорбции оксифенолов на ССПС из водного раствора динамических условиях были построены их динамические выходные кривые при скорости пропускания 2 мл/мин и концентрации фенола 25 мкг/мл. Значения динамической емкости ССПС для пирокатехина, резорцина и гидрохинона составили 15,3, 11,2 и 11,3 мг/г соответственно. Сравнение различных сорбентов показало (табл. 7), что степени извлечения оксифенолов на ССПС намного выше чем на других полимерных сорбентах, имеющих среднюю (PLRP-S) и высокую (LiChrolut, Envichrom, Amberchrom) степень сшивки и сравнимы с результатами концентрирования на графитированной саже (Hypercarb).

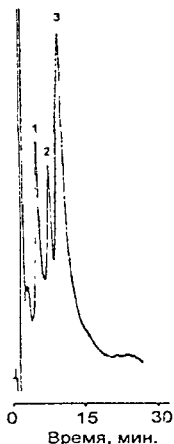
**Таблица 7.** Степени извлечения (%) оксифенолов при динамическом сорбционном концентрировании на сорбентах разных типов. Концентрация оксифенолов при концентрировании из 20 мл образца воды – 25мкг/л, 50 мл – 10 мкг/л, 100 мл – 20 мкг/л.

Сорбент	MN-200		Hypercarb		PLRP-S 100	Amberchrom	Envichrom	LiChrolut EN
Объем пробы, мл	20	50	20	50	100	100	100	100
Пирокатехин	95	85	87	52	<0,1	3,5	3	17
Резорцин	99	97	98	66	<0,1	0,7	1	16
Гидрохинон	82	59			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Для повышения чувствительности хроматографического определения чаще всего используют *on-line* концентрирование, которое позволяет упростить пробоподготовку, повысить точность и воспроизводимость определения, а также уменьшить время анализа и затраты на него. При использовании обычного хроматографического оборудования, включающего инжектор Rheodyne 712 концентрирующую колонку помещают в петлю инжектора, и раствор пробы через нее пропускают с помощью второго дополнительного насоса.

ССПС MN-200, наиболее перспективный сорбент для динамического концентрирования оксифенолов, обладает высокой селективностью и разделением, которое можно проводить в изократических условиях. Предложена методика хроматографического определения пирокатехина, резорцина и гидрохинона в воде с предварительным концентрированием в режиме *on-line*.

концентрирующей колонке, встроенной в петлю инжектора, позволяет определять оксифенолы при содержании до 2-3 мкг/л. Правильность методики проверена на образце воды методом “введено-найдено” (табл. 8). Хроматограммы этого образца представлены на рис. 20.



**Рис. 20.** Хроматограмма образца воды с добавками гидрохинона (1), резорцина (2) и пирокатехина (3) после динамического концентрирования из 50 мл раствора на концентрирующей колонке, встроенной в петлю инжектора.

Концентрирующая колонка: MN-200 (25-35 мкм), 50×4,6 мм, скорость пропускания пробы воды 1,5 мл/мин.

Аналитическая колонка: MN-200 (12 мкм), 150×3 мм. ПФ: АЦН-вода (13:87), 0,7 мл/мин. Детектирование УФ 280 нм.

Концентрации в образце: гидрохинона и резорцина – 10 мкг/л, пирокатехина – 15 мкг/л.

**Таблица 8.** Характеристики методики ВЭЖХ определения оксифенолов в воде с предварительным сорбционным концентрированием в режиме *on-line* и оценка ее правильности (n=3, P=0.95). Объем пробы 50 мл.

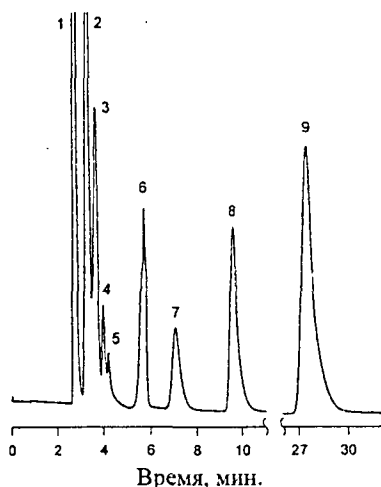
Фенолы	ПО, мкг/л	Диапазон определяемых содержаний, мкг/л	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	$s_r$
Пирокатехин	0,5	2-300	11,2	11 ± 2	0,09
Резорцин	0,8	3-350	13,2	11 ± 3	0,07
Гидрохинон	0,9	3-300	12,0	10 ± 3	0,1

## РАЗДЕЛЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ССПС

### Разделение сульфаниламидов

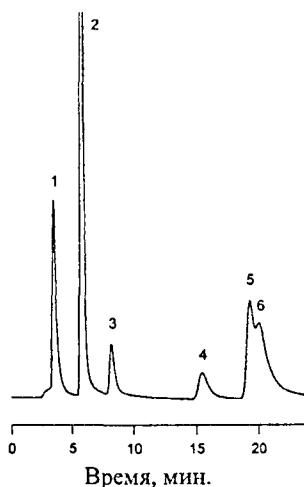
Препараты этой группы являются активными противомикробными средствами и в настоящее время широко используются в медицинской практике. Определение сульфаниламидных препаратов проводят в сильнощелочной среде при pH выше 9, где их пределы обнаружения значительно ниже, а селективность разделения выше, чем в кислой среде. Использование ХМК в этих условиях невозможно ввиду их невысокой устойчивости, поэтому для разделения сульфаниламидов обычно используют ПС-ДВБ сорбенты. Удерживание сульфаниламидов на ССПС изучали при pH 9,18 и pH 2, концентрацию АЦН в ПФ варьировали в диапазоне 14-50 об.%. Оптимальное разделение смеси 10 сульфаниламидов на MN-S-5G (рис. 21) получили при использовании щелочного элюента, где хроматографические пики симметричны, эффективность разделения

достигает 55000 тт/м. При разделении той же смеси с использованием кисло-элюента (рис. 22) форма пиков сульфаниламидов несимметрична, эффективность уменьшается до 25000 тт/м.



**Рис. 21.** Хроматограмма смеси сульфаниламидов. Колонка: MN-S-5G, 250×4,6 мм, ПФ: АЦН — 10 мМ боратный буфер, рН 9,18 (18:82), объемная скорость ПФ 0,5 мл/мин, детектирование УФ 254 нм.

1 — сульфаниловая кислота,  
2 — сульфацил, 3 — сульфаметоксазол,  
4 — этазол, 5 — норсульфазол,  
6 — сульфадиметоксин,  
7 — сульфадимезин, 8 — сульгин,  
9 — сульфаниламид.

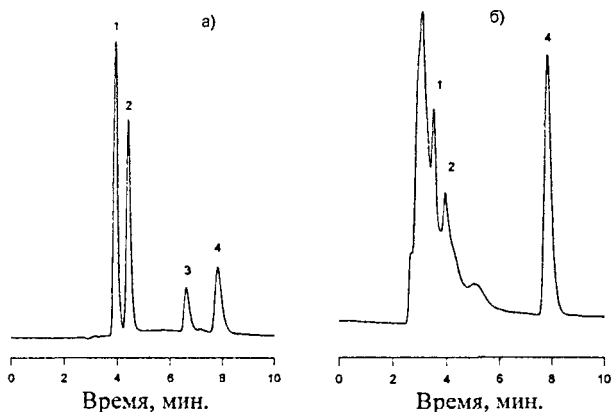


**Рис. 22.** Хроматограмма смеси сульфаниламидов. Колонка: MN-S-5G, 250×4,6 мм, ПФ: АЦН — 20 мМ фосфорная кислота (50:50), объемная скорость ПФ 0,5 мл/мин, детектирование УФ 254 нм.

1 — сульфаниловая кислота,  
2 — сульфаниламид,  
3 — сульфадиметоксин, 4 — этазол,  
5 — норсульфазол, 6 — сульгин, сульфаметоксазол.

#### Разделение метилксантинов.

В настоящее время большое внимание уделяют контролю содержания алкалоидов группы метилксантинов в пищевых продуктах и лекарственных препаратах. Было изучено удерживание важнейших представителей этой группы соединений: кофеина, теобромина и теофиллина на ССПС MN-S-5G при содержании АЦН в ПФ от 20 до 50 об.%. Удерживание увеличивается в ряд теобромин < теофиллин < кофеин. Хроматограмма смеси этих трех алкалоидов также хроматограмма образца цейлонского чая представлены на рис. Хроматографические пики метилксантинов симметричны, эффективность разделения составляет около 25000 тт/м.



**Рис. 23.** Хроматограмма смеси метилксантинов (а) и образца цейлонского чая (б). Колонка: MN-S-5G, 250×4,6 мм, ПФ: АЦН – 10 мМ фосфорная кислота, (50:50), объемная скорость ПФ 0,5 мл/мин, детектирование УФ 254 нм. 1 – теобромин, 2 – теофиллин, 3 – неизвестное вещество, 4 – кофеин.

### ВЫВОДЫ

1. Предложен и изучен новый класс сорбентов для ВЭЖХ – микродисперсные сверхсшитые полистиролы, имеющие структуру, принципиально отличающуюся от обычных ПС-ДВБ сорбентов. Особенностью ССПС является высокая механическая и гидролитическая стабильность, высокое сродство к ароматическим соединениям и значительный вклад  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий в механизм удерживания.
2. Установлено, что немодифицированный сверхсшитый полистирол является анионообменником нового типа, свойства которого определяются наличием на поверхности протонированных карбонильных групп. Селективность этого сорбента по отношению к неорганическим анионам существенно отличается от традиционной.
3. Высокая степень сшивки и жесткость матрицы ССПС позволяют достигать эффективности 80000 тг/м при диаметре частиц 5 мкм, что значительно выше, чем у других ПС-ДВБ сорбентов.
4. В условиях ОФ ВЭЖХ изучено удерживание фенолов и органических азотсодержащих соединений на колонках со сверхсшитым полистиролом сферической и нерегулярной формы. Для этого сорбента установлена высокая селективность разделения изомерных amino-, оксифенолов и фенилендиаминов, а также сульфаниламидных препаратов и алкалоидов группы ксантинов.
5. В условиях ОФ ВЭЖХ изучено удерживание ароматических и алифатических карбоновых кислот на ССПС. Использование этого сорбента перспективно для разделения сложных смесей алифатических и изомерных ароматических моно-, ди-, три-, тетра- и оксикарбоновых кислот.
6. Изучена адсорбция пирокатехина, резорцина, гидрохинона и фенола на ССПС в статических и динамических условиях. По эффективности динамического сорбционного концентрирования гидрофильных фенолов ССПС значительно превосходит все ранее использованные для этой цели сорбенты.

7. Предложены методики одновременного определения амино-, оксифенолов и фенилендиамина в промышленно выпускаемых красках для волос и определены сорбиновой и бензойной кислот в безалкогольных напитках, а также методики ВЭЖХ определения оксифенолов в водах с динамическим концентрированием режиме on-line.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих статьях:**

1. Penner N.A., Nesterenko P.N., Ilyin M.M., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Investigation of properties of hypercrosslinked polystyrene as stationary phase for high performance liquid chromatography. // *Chromatographia*. 1999. V. 50. P. 61-620.
2. Penner N.A., Nesterenko P.N. Anion-exchange ability of neutral hydrophobic hypercrosslinked polystyrene. // *Anal. Commun.* 1999. V.36. N.5. P. 199-201.
3. Penner N.A., Nesterenko P.N., Khryashchevskii A.V., Stranadko T.N., Shpigun O.L. The novel stationary phase for high performance liquid chromatographic separation and determination of phenols. // *Mendeleeev Commun.* 1998. P.24-27.

**и тезисах:**

1. Пеннер Н.А., Хоретоненко М.В. Изучение хроматографического удерживания фенолов на сверхсшитом полистироле. Тезисы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-97» Москва. 8-10 апреля 1997 года. С.9.
2. Пеннер Н.А., Рыбалко М.А. Разделение нейтральных гидрофильных органических соединений на колонке, заполненной сверхсшитым полистиролом. Тезисы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-98». Москва. 7-10 апреля 1998. С.14.
3. Пеннер Н.А., Нестеренко П.Н. Жидкостная хроматография фуллеренов на сверхсшитом полистироле. Тезисы Всероссийского симпозиума по теории и практике хроматографии и электрофореза. Москва. 13-17 апреля. 1998 г. С.13.
4. Пеннер Н.А., Нестеренко П.Н. Оценка применимости сверхсшитого полистирола для использования в качестве неподвижной фазы в ВЭЖХ. Тезисы Всероссийского симпозиума по теории и практике хроматографии и электрофореза. Москва. 13-17 апреля 1998 г. С. 82.
5. Пеннер Н.А., Нестеренко П.Н., Рыбалко М.А.. Разделение нейтральных гидрофильных органических соединений на колонке, заполненной сверхсшитым полистиролом. Тезисы докладов Всероссийского симпозиума по химии поверхности, адсорбции и хроматографии. Москва. 12-16 апреля 1999. С.237.
6. Davankov V.A., Ilyin M.M., Tsyurupa M.P., Penner N.A., Nesterenko P. Hypercrosslinked Polystyrene - Promising Column Packing Material for Preconcentration and HPLC Analysis of Organic Compounds. Proceedings of the Fifth Asian Conference on Analytical Sciences (Asianalysis V). Xiamen. 4-7 M 1999. P. 257.
7. Sotchilina K., Sotchiline V., Davankov V., Ilyin M., Tsyurupa M., Penner N., Nesterenko P. New polystyrene sorbents for sample preconcentration and as HPLC column packing material. Abstracts of Papers of XXIII International Symposium HPLC. Granada. 1999. P.B 5/31.
8. Penner N.A., Nesterenko P.N. Could the neutral hypercrosslinked polystyrene be an anion-exchanger? Abstracts of Papers of XII International Ion Chromatography Symposium. San Jose. 12-15 September 1999. P. 57.