

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

«Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
(Новосибирский государственный университет, НГУ)

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Кафедра аналитической химии

Тема работы

Исследование хроматографических свойств монолитной колонки
для ВЭЖХ с органическим сорбентом на основе винилимидазола.

Автор работы:

студент 4 курса

Юдина Юлия Сергеевна

Научный руководитель:

к.х.н. Патрушев Юрий Валерьевич

Новосибирск, 2015

Оглавление

Введение	3
1. Литературный обзор	4
1.1 Свойства полимерных монолитных колонок	4
1.2 Особенности синтеза монолитных колонок	5
1.2.1 Влияние сшивающего агента	5
1.2.2 Монофункциональные мономеры	6
2. Экспериментальная часть	9
2.1. Оборудование и реактивы	9
2.2. Приготовление монолитных колонок	9
2.3. Исследование хроматографических свойств приготовленных колонок.....	10
2.3.1. Зависимость эффективности монолитной колонки от скорости потока элюента	10
2.3.2. Зависимость фактора ёмкости от содержания винилимидазола в исходной полимеризационной смеси.....	10
3. Результаты и обсуждение	11
3.1. Разделение смеси фенолов на приготовленных колонках.....	13
3.2. Разделение смеси ароматических нитросоединений на приготовленных колонках.	14
Выводы.....	16
Список литературы.....	17

Введение

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – один из основных методов аналитической химии. ВЭЖХ востребована во многих областях промышленности, науки, медицины и т.д. Метод ВЭЖХ основан на разделении веществ за счет их различного физического и химического взаимодействия с хроматографической системой (неподвижная фаза и элюент).

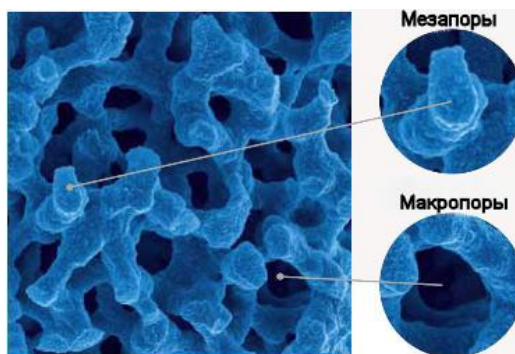


Рисунок 1. Вид сорбента монолитных колонок.

Новое направление в современной хроматографии - *монолитные колонки* (сплошная пористая фаза). Монолитные колонки (рис.1), в отличие от насадочных, не требуют процесса упаковки колонок сорбентом, поскольку монолит синтезируется непосредственно в самой колонке *in situ*. Уникальной является также морфология неподвижной фазы внутри колонки: размер каналов в структуре монолита, по которым перемещается подвижная фаза, не зависит от размера первичных частиц полимера, формирующих его структуру [1].

В настоящее время проводится достаточно много исследований монолитных колонок на основе сополимера стирола и дивинилбензола, в связи с возможностью использования таких колонок для разделения биомолекул. Селективность разделения на органических сорбентах зависит от химической природы мономеров, из которых синтезируют монолит. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых мономеров для синтеза монолитных сорбентов с различной селективностью. В данной работе показана возможность приготовления монолитных колонок для ВЭЖХ с сорбентом на основе дивинилбензола, стирола и винилимидазола.

Задачи работы следующие:

- 1) Разработка синтеза органического сорбента на основе дивинилбензола, стирола и винилимидазола внутри стеклянной трубки;
- 2) Исследование зависимости хроматографических свойств монолитных колонок от содержания винилимидазола в исходной полимеризационной смеси.

1. Литературный обзор

Наиболее интересное открытие конца XX века в области жидкостной хроматографии связано с разработкой и широким введением в практику монолитной хроматографии. Монолитные полимерные колонки изготавливают для различных хроматографических режимов, включая жидкостную хроматографию с обращенной фазой, гидрофильную хроматографию, ионообменную и т.д. Пористые свойства монолитных колонок и высокая скорость массообмена обуславливают перспективность их использования как биореакторов [2]. Кроме того наблюдаются успехи в развитии аналитических и препаративных методов разделения биополимеров на ультракоротких хроматографических колонках или дисках с монолитными сорбентами [3].

1.1 Свойства полимерных монолитных колонок

В последние годы интерес к монолитным полимерам в качестве неподвижных фаз значительно возрос благодаря относительной простоте приготовления, возможности синтеза монолитов с требуемыми свойствами и высокой проницаемости. По этим причинам монолитные материалы представляют интерес для использования их при разделении больших молекул, таких как белки, пептиды, нуклеиновые кислоты [4].

Как правило, пористые полимерные монолиты имеют типичную глобулярную структуру, в которой имеется большое количество пор. Высокую площадь поверхности обеспечивает большое количество микропор диаметром менее 2 нм, а также мезопоры размером от 2 до 50 нм. Макропоры с диаметром более 50 нм не вносят существенного вклада в общую площадь поверхности. Однако для того чтобы произошло взаимодействие с максимальным количеством активных центров поверхности, необходима проницаемость фазы для различных соединений. Маленькие молекулы могут проникать даже в некоторые микропоры, тогда как линейные макромолекулы могут проникать только в мезо- и макропоры [2].

Обычно полимерные монолиты обладают невысокой удельной площадью поверхности и непригодны для изократического разделения низкомолекулярных органических веществ с близкими свойствами. Актуальной задачей является получение полимерных монолитных колонок стандартного диаметра (2 – 4.6 мм) для разделения низкомолекулярных органических веществ. Получение колонок с таким диаметром затруднено вследствие неравномерной усадки полимера и отрыва монолита от стенки колонки в процессе синтеза [3].

1.2 Особенности синтеза монолитных колонок.

Для синтеза монолитных органических сорбентов используются различные методы: свободнорадикальная термически инициированная полимеризация [4], фотоиницируемая полимеризация [5], радиационная полимеризация [6].

Особенность синтеза монолитных органических материалов состоит в том, что на процесс формирования сорбента оказывают влияние многие факторы: температура полимеризации [7,8], время полимеризации [9,10], химическая природа порообразующего агента [11–13], природа мономеров.

1.2.1 Влияние сшивающего агента

На химическое строение и гидрофобно-гидрофильные свойства монолитного материала влияет природа сшивающего агента и его количественное соотношение с функциональным мономером. При высоком содержании дивинилового мономера образуется более сшитый полимер на ранних стадиях процесса полимеризации, следствием чего является раннее разделение фаз.

Наиболее часто используемые сшивающие агенты представлены на Рисунке 2. К ним относятся этиленгликольдиметакрилат (1) [14] и триметиленпропан триметакрилат (5) используемые для сшивания акрилатных и метакрилатных мономеров. Дивинилбензол (2) обычно применяется в комбинации со стирольными мономерами. Метилен-бис-акриламид (3), как правило, используется с акриламидом [15]. Дивиниловый мономер пентаэритритдиакрилатмоностеарат (4) [16] используют при сополимеризации с гидрофобными мономерами, например этиленгликольдиметакрилатом. С гидрофильными акрилатными и метакрилатными мономерами, часто применяется глицерин-1,3-диметакрилат (7) [17]. Поли(этиленгликоль)диакрилат (8) сополимеризуют с 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой, полученный материал используют в качестве основы капиллярных колонок, предназначенных для катионообменной хроматографии пептидов и белков [18].

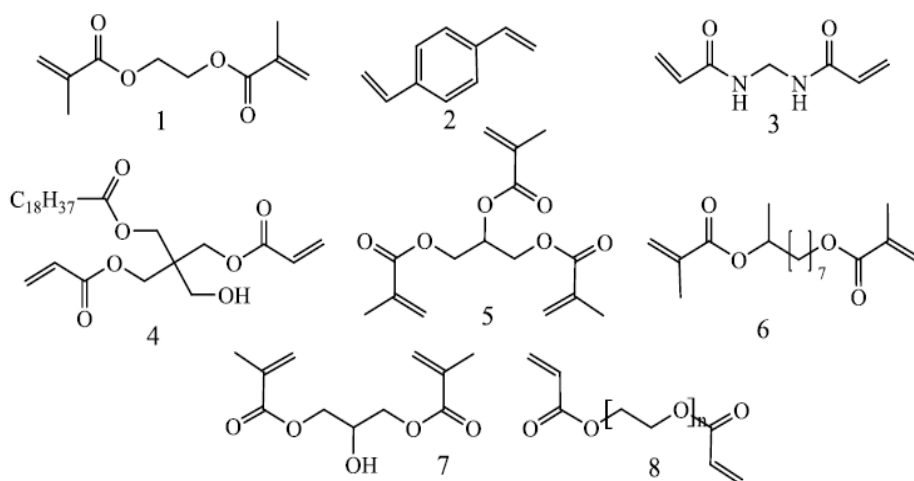


Рисунок 2. Сшивающие агенты, используемые для получения пористых полимерных материалов: этиленгликольдиметакрилат (1); дивинилбензол (2); метилен-бис- акриламид (3); пентаэритритдиакрилатмоностеарат (4); триметиленпропан триметакрилат (5); 2-метил-1,8-октандиол диметакрилат (6); глицерин-1,3-диметакрилат (7); поли(этиленгликоль) диакрилат (8).

Возможность использования того или иного сшивающего агента определяется целью использования конечного пористого материала, а также термодинамической совместимостью сшивателя с компонентами полимеризационной смеси.

1.2.2 Монофункциональные мономеры

Перечень мономеров, способных к полимеризационным превращениям и пригодных для синтеза монолитов, достаточно велик. На рисунке 3 приведены некоторые примеры мономеров. Достаточно широкий выбор мономеров позволяет получать полимеры, отличающиеся по физико-химическим свойствам и химическому составу, а именно, гидрофильные (например, на основе акриламида и 2- гидроксипропанметакрилата), ионогенные, реакционноспособные (в качестве функционального мономера – глицидилметакрилат), 2-винил-4,4-диметилазлактона, гидрофобные (на основе стирола и бутилметакрилата), а также цвиттерионные (20).

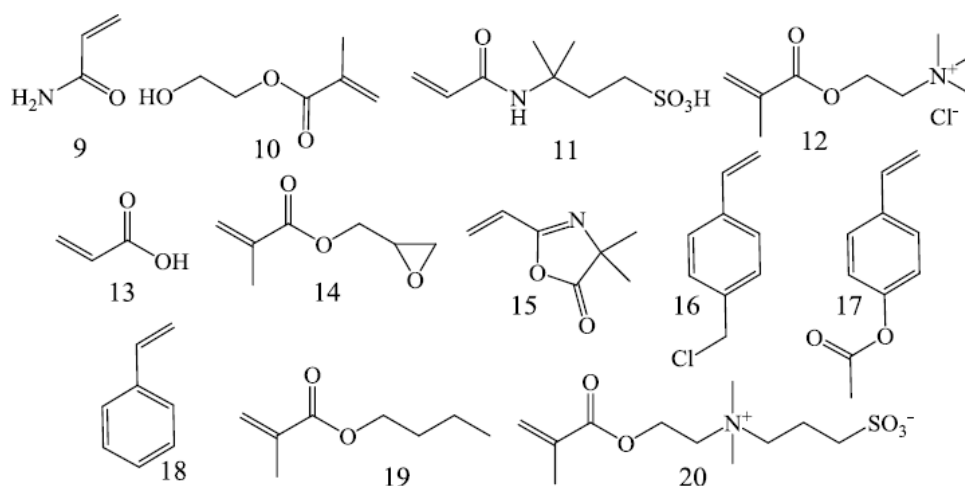


Рисунок 3. Примеры функциональных мономеров, используемых для получения пористых полимерных материалов: акриламид (9); 2-гидроксиэтилметакрилат (10); 2-акриламид-2-метил-1-пропансульфоукислота (11); (метакрилокси)этилтриметил аммония хлорид (12); акриловая кислота (13); глицидилметакрилат (14); 2-винил-4,4-диметилазлактон (15); хлорметилстирол (16); ацетоксистирол (17); стирол (18); бутилметакрилат (19); *N,N*-диметил-*N*-метакрилоксиэтил-*N*-(3-сульфопропил) аммония бетаин (20)

В Таблице 1 приведены примеры полимеризационных смесей, используемых группами ученых для синтеза монолитных материалов.

Таблица 1. Примеры полимеризационных смесей для синтеза монолитных материалов.

Мономер	Пороген	Инициатор	Источник
Стирол, дивинилбензол, винилбензилхлорид	Толуол, додеканол-1	Азобисизобутиронитрил (АИБН)	[19]
<i>N</i> -Винилкарбазол, дивинилбензол	Додеканол-1, толуол	АИБН	[20]
Этиленгликольдиметакрилат	Додеканол-1, толуол	АИБН	[21]
Этиленгликольдиметакрилат	Додеканол-1, толуол	АИБН	[22]
Пентаэритритолтетраакрилат Пентаэритритолтриакрилат	Додеканол-1, метил-этилкетон	АИБН	[23]
2-Гидроксиэтилметакрилат, дивинилбензол, этилвинилбензол	Додеканол-1	АИБН	[24]
Пара-метилстирол, 1,2-бис-(пара-винилфенил)этан	Додеканол-1, толуол	АИБН	[10]

Глицидил метакрилат, этилен-диметакрилат	Додеканол-1	АИБН	[25]
---	-------------	------	------

В работе [26] впервые был использован винилимидазол в качестве сополимера при приготовлении капиллярной колонки для газовой хроматографии. Было показано, что в зависимости от относительного содержания полярной составляющей (винилимидазол) меняется полярность сорбента. Поскольку наличие колонок с различной селективностью расширяет спектр задач аналитического разделения, использование винилимидазола в качестве сополимера является актуальной задачей.

2. Экспериментальная часть

2.1. Оборудование и реактивы

В работе использовали хроматограф Милихром А-02 в следующей конфигурации:

1. Двухлучевой спектрофотометрический детектор
2. Двухшприцевой насос
3. Автоматический программируемый дозатор
4. Колонка хроматографическая монолитная.
Длина – 75 мм, диаметр – 2 мм.

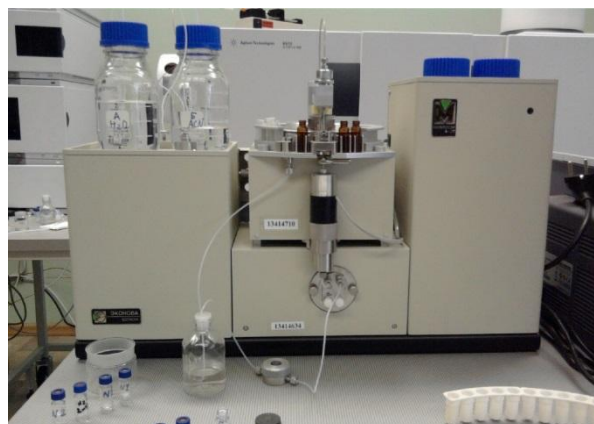


Рисунок 4. Хроматограф Милихром А-02

Реактивы:

Вода деионизованная (0,05 мкСм/см), ацетонитрил (Сорт 0). стирол, додеканол-1, дивинилбензол, перекись бензоила, винилимидазол, бензол, толуол, фенол, бромид калия, 1,3 – резорцинол, фенол, пирокатехин, гидрохинон, флороглюцинол, 2,4 – ДНТ, п-нитроанилин, 2 – амино-4-нитрофенол, о-нитротолуол, нитробензол.

2.2. Приготовление монолитных колонок.

Было приготовлено 6 полимеризационных смесей, каждая из которых состояла из следующих компонентов: дивинилбензол (ДВБ), стирол, додеканол-1, винилимидазол (ВИм) и перекись бензоила в качестве инициатора радикальной полимеризации. Состав исходных полимеризационных смесей представлен в таблице 2.

Таблица 2. Состав полимеризационных смесей для приготовления колонок.

Колонка, №	Название	Стирол, мл	ДВБ, мл	ВИм, мл	ВИм, %
1	ВИм0	1	1	0	0
2	ВИм10	0,8	1	0,2	10
3	ВИм16	0,68	1	0,32	16
4	ВИм25	0,5	1	0,5	25
5	ВИм30	0,4	1	0,6	30
6	ВИм40	0,2	1	0,8	40

Стеклянные трубки с внутренним диаметром 2 мм заполняли полимеризационными смесями и запаивали оба конца. Далее трубки помещали в воздушный термостат на 4 часа при температуре 80°C. По истечении времени полимеризации из каждой трубки была

вырезана колонка. Затем колонки промывали ацетонитрилом. Объем ацетонитрила для промывки колонки составил 10 мл.

2.3. Исследование хроматографических свойств приготовленных колонок.

2.3.1. Зависимость эффективности монолитной колонки от скорости потока элюента

Для определения зависимости эффективности колонок от скорости потока элюента была приготовлена смесь, состоящая из бензола и бромида калия в качестве неудерживаемого компонента. Концентрация бензола в растворе составляла 5,5 мг/мл. Объемное соотношение ацетонитрил/ вода в подвижной фазе было равно 70/30. Пробу объемом 1 мкл вводили в колонку с помощью автоматического дозатора. Запись хроматограмм проводилась при объёмных скоростях потока в диапазоне от 20 мкл/мин до 250 мкл/мин.

2.3.2. Зависимость фактора ёмкости от содержания винилимидазола в исходной полимеризационной смеси

Для определения зависимости фактора ёмкости была приготовлена смесь, состоящая из бензола, толуола, фенола и бромида калия в качестве неудерживаемого компонента. Концентрации веществ представлены в таблице 3.

Таблица 3. Тестовая смесь для испытания колонки. Растворитель – ацетонитрил.

Компонент	Концентрация, мг/мл
Фенол	3,44
Толуол	4,00
Бензол	3,96

Объемное соотношение ацетонитрил/ вода в подвижной фазе было равно 70/30. Пробу объемом 1 мкл вводили в колонку с помощью автоматического дозатора. Запись хроматограмм проводилась при объёмной скорости потока равной 100 мкл/мин.

3. Результаты и обсуждение

Были приготовлены хроматографические колонки с внутренним диаметром 2 мм с монолитным сорбентом на основе сополимера стирол – дивинилбензол - винилимидазол. На рисунке 5 представлен внешний вид колонки (слева) и срез колонки (справа).

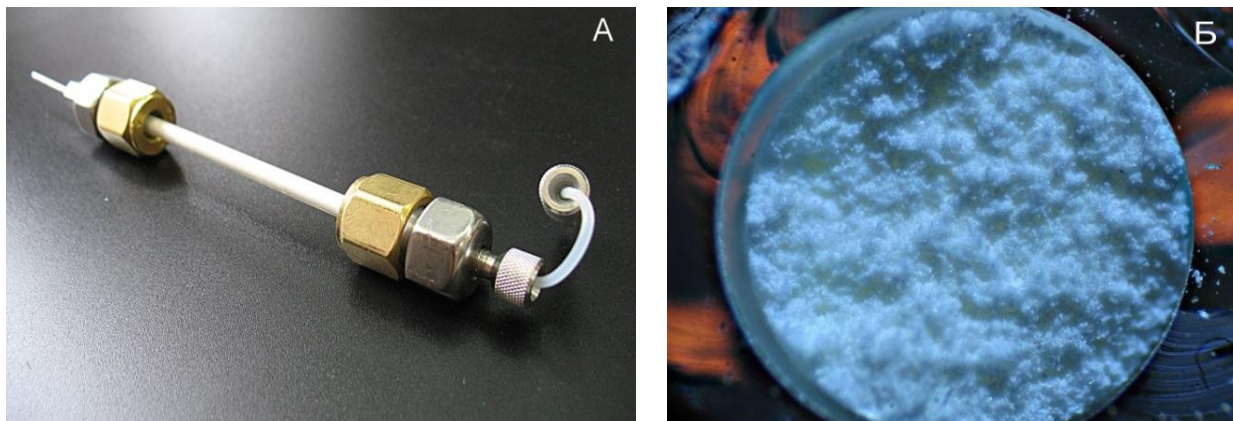


Рисунок 5. (А) - внешний вид хроматографической колонки, (Б) – срез колонки, вид монолитного сорбента внутри колонки.

На рисунке 6 представлены зависимости ВЭТТ от линейной скорости потока подвижной фазы для приготовленных колонок.

Из построенных зависимостей можно сделать вывод, что колонка ВИм25 имеет наибольшую эффективность (ВЭТТ=40 мкм) при оптимальной скорости потока 0,24 мм/с. Колонка ВИм40 показала значительно более низкую эффективность. Причем для данной колонки видно, что эффективность практически не меняется при изменении скорости потока элюента. Можно сказать, что эта колонка не пригодна для проведения разделения.

У колонок ВИм25 и ВИм30 наблюдаются наиболее пологие правые ветви зависимости Ван Деемтера, что свидетельствует о наиболее быстрой кинетике массообмена в неподвижной фазе. Для колонки ВИм0 (отсутствует винилимидазол в исходной полимеризационной смеси) наблюдается значительно большее значение угла наклона правой ветви по сравнению с остальными колонками, что свидетельствует о значительном сопротивлении массопереносу в неподвижной фазе. Это приводит к тому, что на колонке ВИм0 необходимо работать при скоростях потока, близких к оптимальной, равной 0,23 мм/с, так как эффективность сильно зависит от скорости потока подвижной фазы.

В связи с полученными результатами объектами наших дальнейших исследований являются колонки с относительным содержанием винилимидазола в исходной полимеризационной смеси до 25%.

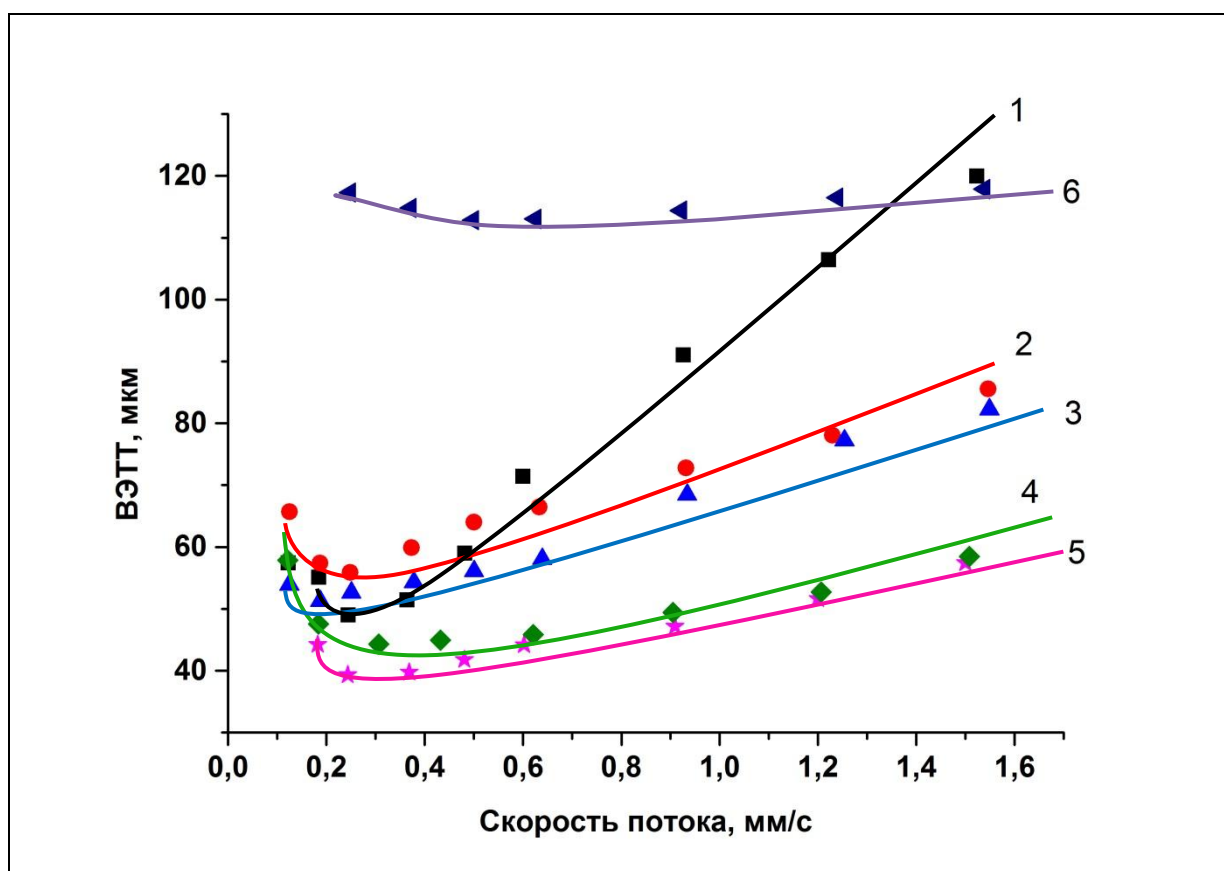


Рисунок 6. Зависимость ВЭТТ от линейной скорости потока элюента. 1 - ВИм0, 2 – ВИм10, 3 – ВИм16, 4 – ВИм30, 5 – ВИм25, 6- ВИм40.

Для того чтобы оценить относительную полярность приготовленных колонок с различным содержанием винилимидазола, проводили хроматографирование смеси, состоящей из бензола, толуола, фенола и бромида калия. Бромид калия использовался в качестве несорбирующегося компонента, бензол и толуол – в качестве неполярных анализов, а фенол – в качестве полярного тестового соединения. Для всех компонентов смеси рассчитывали фактор ёмкости. Зависимости фактора ёмкости от содержания винилимидазола представлены на рисунке 7.

Из рисунка видно, что с увеличением процентного содержания винилимидазола значения фактора ёмкости для полярных и неполярных веществ значительно отличаются. Так, для фенола значение фактора ёмкости увеличивается от 0,28 до 1,32. Для бензола значение фактора ёмкости уменьшается от 2,00 до 1,29, а для толуола - от 2,91 до 1,77.

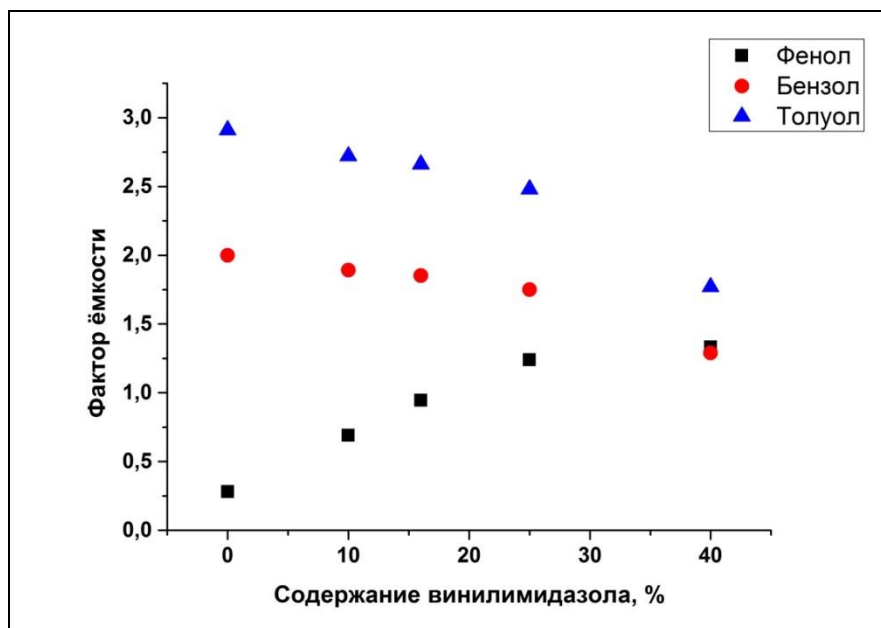


Рисунок 7. Зависимости фактора ёмкости по фенолу, бензолу и толуолу для колонок с различным содержанием винилимидазола.

Для демонстрации разделительных свойств приготовленных колонок были хроматографированы смесь фенолов и смесь нитропроизводных ароматических углеводородов.

3.1. Разделение смеси фенолов на приготовленных колонках.

Была приготовлена смесь фенолов из индивидуальных компонентов. Состав и концентрации компонентов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Смесь фенолов. Растворитель – ацетонитрил.

Компонент	Концентрация, мг/мл
1,3 - Резорцинол	0,44
Фенол	0,49
Пирокатехин	0,42
Гидрохинон	0,61
Флороглюцинол	0,41

Разделение на колонках ВИм10, ВИм16 и ВИм25 проводилось в градиентном режиме, а на колонке ВИм0 в изократическом режиме (30% ацетонитрила). На рисунке 8 (Б, В и Г) изображен градиент для состава подвижной фазы. Первый участок кривой градиента на данных хроматограммах соответствует объемному содержанию ацетонитрила в элюенте, равному 30%, второй участок соответствует изменению содержания ацетонитрила от 30% до 100%, и третий участок соответствует содержанию ацетонитрила равному 100%.

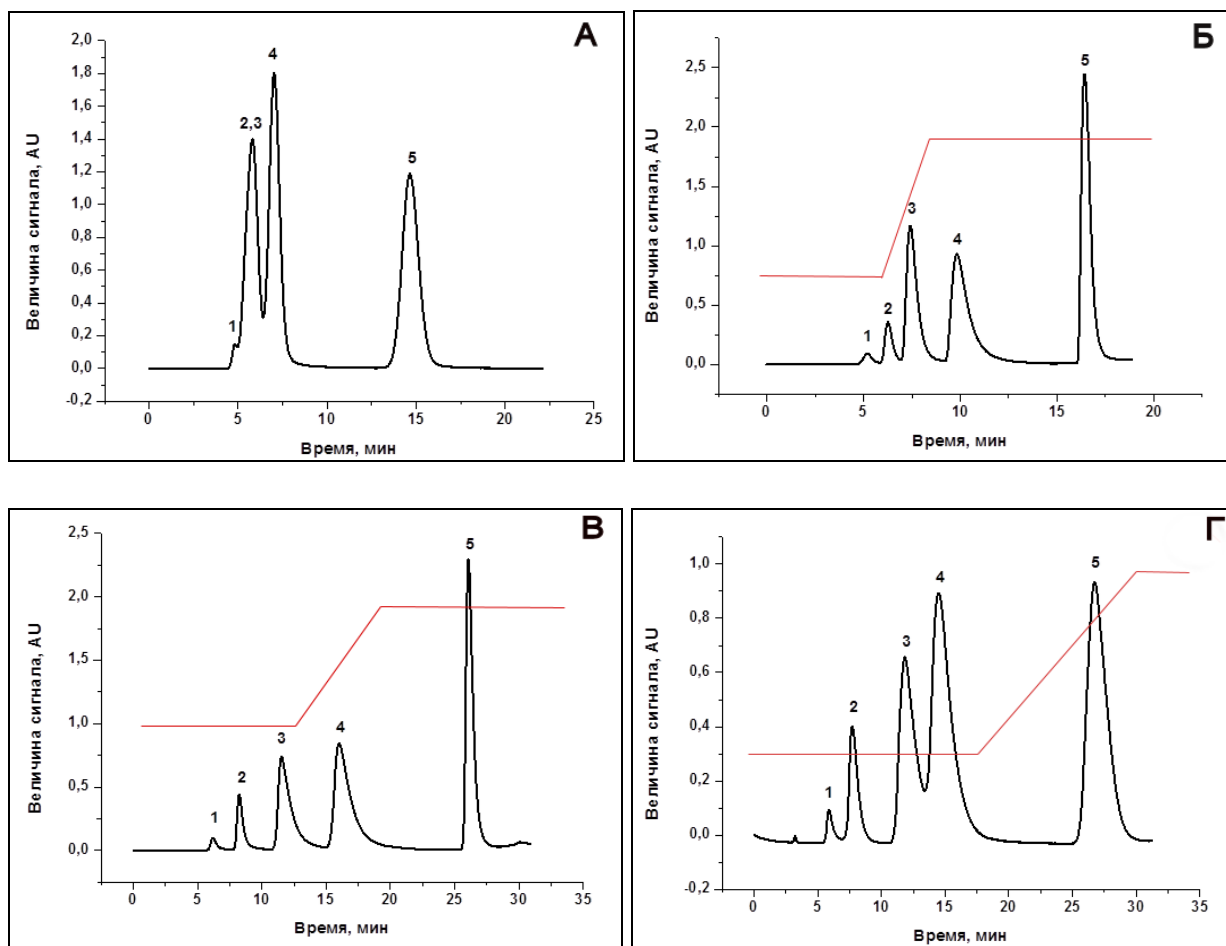


Рисунок 8. Разделение смеси фенолов на хроматографе МилиХром А-02. $\lambda = 274$ нм. Скорость потока элюента – 50 мкл/мин. А – ВИм0, Б – ВИм10, В – ВИм16, Г – ВИм25. 1 – флороглюцинол, 2 – гидрохинон, 3 – резорцинол, 4 – пирокатехин, 5 – фенол.

Из хроматограмм видно, что наиболее удовлетворительное разделение осуществляется на колонках ВИм10 и ВИм16. На колонке ВИм0 разделение неудовлетворительное, поскольку флороглюцинол, гидрохинон и резорцинол элюируются одним пиком даже при содержании ацетонитрила в элюенте 30%.

3.2. Разделение смеси ароматических нитросоединений на приготовленных колонках.

Была приготовлена смесь, содержащая нитропроизводные ароматических углеводородов. Состав смеси и концентрации веществ представлены в таблице 5. Разделение проводилось при постоянной скорости потока 50 мкл/мин. Подвижная фаза состояла из смеси ацетонитрила и воды в соотношении 50:50 %. Пробу объемом 1 мкл вводили с помощью автоматического дозатора.

Таблица 5. Смесь ароматических нитросоединений. Растворитель – ацетонитрил.

Компонент	Концентрация, мг/мл
2,4 – ДНТ	10,9
п- Нитроанилин	6,7
2 – Амино-4-нитрофенол	5,6
о-Нитротолуол	11,75
Нитробензол	5

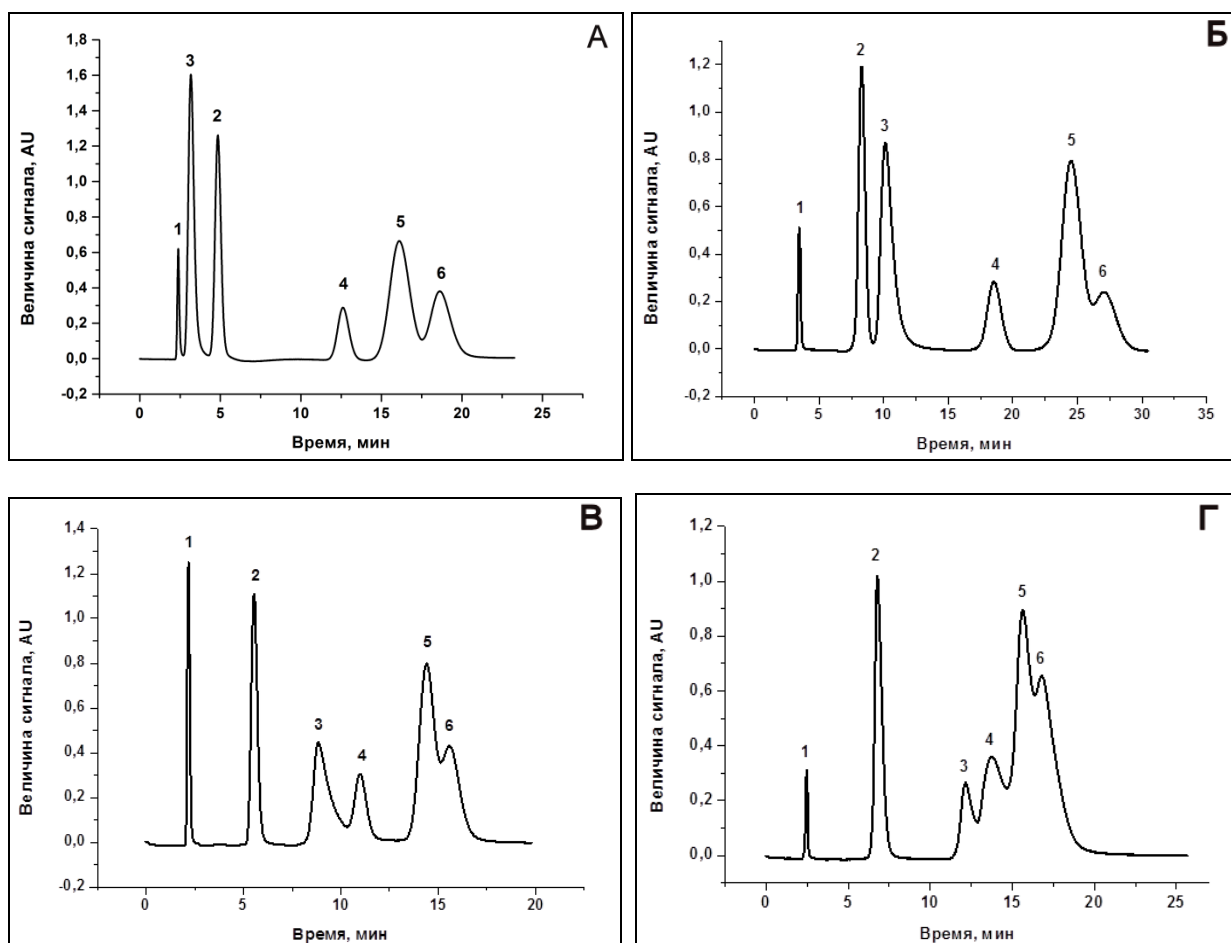


Рисунок 9. Разделение смеси ароматических нитросоединений на хроматографе МилиХром А-02. А – ВИм0, Б – ВИм10, В – ВИм16, Г – ВИм25. $\lambda = 220$ нм. 1 – КВг, 2 – п-нитроанилин, 3 – 2-амино-4-нитрофенол, 4 – нитробензол, 5 – 2,4-динитротолуол, 6 – о-нитротолуол.

Из хроматограмм видно, что удовлетворительное разделение получено на колонке ВИм0. На колонках ВИм10 и ВИм16 так же удовлетворительно разделены компоненты, кроме пиков 2,4-динитротолуола и о-нитротолуола. При этом для всех колонок с винилимидазолом наблюдается обратный порядок элюирования п-нитроанилина и 2-амино-4-нитрофенола (пики 2 и 3).

Выводы

1. Приготовлены ВЭЖХ колонки диаметром 2 мм с различным содержанием винилимидазола в исходной полимеризационной смеси. При этом сорбент представляет собой единый проницаемый монолит по всей длине колонки, который не деформируется и не растрескивается в процессе эксплуатации.
2. На примере разделения смесей фенолов и нитросоединений показано, что селективность приготовленных колонок может меняться в широком диапазоне в зависимости от относительного содержания винилимидазола в исходной полимеризационной смеси.

Список литературы

1. Катанаева А.Ю. Исследование физико-химических свойств монолитных капиллярных колонок. // Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук., Иститут нефтех. синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Москва, 2007. Р. 1–2.
2. М.А. Рыбалко. Новые возможности монолитных пористых колонок в высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Дис. на соиск. уч. степени канд. хим. наук, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2005. Р. 51–54.
3. Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез // Краснодар, Материалы Всероссийской конференции. 2010. Р. 9.
4. Arrua R.D. et al. Review of recent advances in the preparation of organic polymer monoliths for liquid chromatography of large molecules // *Anal. Chim. Acta.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 738. P. 1–12.
5. Viklund C. et al. Molded² macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-trimethylolpropane trimethacrylate) materials with fine controlled porous properties: Preparation of monoliths using photoinitiated polymerization // *Chem. Mater.* 1997. Vol. 9, № 10. P. 463–471.
6. Sáfrány Á. et al. Control of pore formation in macroporous polymers synthesized by single-step γ -radiation-initiated polymerization and cross-linking // *Polymer (Guildf).* 2005. Vol. 46, № 9. P. 2862–2871.
7. Е.С. Сеницына. Полимерные монолитные материалы для биочипов с контролируемой пористостью и различными реакционноспособными группами. // Дис. ... канд. хим. наук Е.С.Сеницына. С.-Петерб. инс-т высокомолек-х соедин-ий РАН. СПб., 2014. 2014. № 1.
8. Svec F. Quest for organic polymer-based monolithic columns affording enhanced efficiency in high performance liquid chromatography separations of small molecules in isocratic mode // *J. Chromatogr. A.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 1228. P. 250–262.
9. Nischang I. Porous polymer monoliths: Morphology, porous properties, polymer nanoscale gel structure and their impact on chromatographic performance // *J. Chromatogr. A.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 1287. P. 39–58.
10. Trojer L. et al. High capacity organic monoliths for the simultaneous application to biopolymer chromatography and the separation of small molecules // *J. Chromatogr. A.* 2009. Vol. 1216, № 35. P. 6303–6309.
11. Aoki H. et al. Preparation of glycerol dimethacrylate-based polymer monolith with unusual porous properties achieved via viscoelastic phase separation induced by monodisperse ultra high molecular weight poly(styrene) as a porogen. // *J. Chromatogr. A.* 2006. Vol. 1119, № 1-2. P. 66–79.
12. Cooper a I., Wood C.D., Holmes a B. Synthesis of well-defined macroporous polymer monoliths by sol-gel polymerization in supercritical CO₂ // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. Vol. 39. P. 4741–4744.

13. Cooper A.I., Holmes A.B. Synthesis of molded monolithic porous polymers using supercritical carbon dioxide as the porogenic solvent // *Adv. Mater.* 1999. Vol. 11, № 15. P. 1270–1274.
14. Merhar M. et al. Methacrylate monoliths prepared from various hydrophobic and hydrophilic monomers - Structural and chromatographic characteristics // *J. Sep. Sci.* 2003. Vol. 26, № 3-4. P. 322–330.
15. Svec F., Huber C.G. Monolithic materials: Promises, challenges, achievements // *Anal. Chem.* 2006. Vol. 78, № 7. P. 2100–2107.
16. Bedair M., El Rassi Z. Affinity chromatography with monolithic capillary columns // *J. Chromatogr. A.* 2005. Vol. 1079, № 1-2. P. 236–245.
17. Svec F. Porous polymer monoliths: Amazingly wide variety of techniques enabling their preparation // *J. Chromatogr. A.* 2010. Vol. 1217, № 6. P. 902–924.
18. Hosoya K. et al. High-performance polymer-based monolithic capillary column // *Anal. Chem.* 2006. Vol. 78, № 16. P. 5729–5735.
19. Urban J., Svec F., Fre J.M.J. Efficient Separation of Small Molecules Using a Large Surface Area Hypercrosslinked Monolithic Polymer Capillary Column // *Anal. Chem.* 2010. Vol. 82, № 5. P. 1621–1623.
20. Koeck R. et al. Preparation and evaluation of monolithic poly(N-vinylcarbazole-co-1,4-divinylbenzene) capillary columns for the separation of small molecules // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. Vol. 406, № 24. P. 5897–5907.
21. Kanat'eva a. N. et al. Monolithic capillary columns for liquid chromatography on the basis of ethylene glycol dimethacrylate // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2007. Vol. 81, № 3. P. 483–487.
22. Korolev a. a. et al. Polar monolithic capillary columns: Analysis of light hydrocarbons // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. Vol. 87, № 1. P. 120–124.
23. Korolev a. a. et al. Chromatographic characteristics of monolithic capillary columns with different polarities // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. Vol. 88, № 9. P. 1609–1612.
24. Smirnov K.N. et al. The influence of the synthesis pressure on the chromatographic properties of poly(divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) monolithic columns // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2011. Vol. 66, № 6. P. 351–355.
25. Svec F., Frechet J.M.J. Kinetic Control of Pore Formation in Macroporous Polymers. Formation of “Molded” Porous Materials with High Flow Characteristics for Separations or Catalysis // *Chem. Mater.* 1995. Vol. 7, № 6. P. 707.
26. Николаева О.А., Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н. Капиллярная газохроматографическая колонка с пористым слоем на основе сополимера дивинилбензол-винилимидазол // *Физическая химия профессов разделения. Хроматография.* 2011. Vol. том 85, № . P. 1769–1773.