

УДК 543

ПРОТОЧНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ МИКРОЧАСТИЦ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СПИРАЛЬНОЙ КОЛОНКЕ ПРИ НАРАБОТКЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2015 г. М. С. Ермолин^{*, **, 1}, П. С. Федотов^{*, **}, К. Н. Смирнов^{***},
О. Н. Катасонова^{*}, Б. Я. Спиваков^{*}, О. А. Шпигун^{***}

^{*}Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 19

^{**}Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”
119049 Москва, Ленинский просп., 4

¹E-mail: mihail.ermolin@gmail.com

^{***}Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Поступила в редакцию 02.12.2014 г., после доработки 29.12.2014 г.

Показана возможность применения проточного фракционирования в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке (ВСК) для разделения и очистки полидисперсного образца сорбента на основе полистирол–дивинилбензола. Изучены закономерности поведения образца сорбента при различных рабочих параметрах ВСК. Выбраны состав подвижной фазы, скорость вращения колонки и начальная скорость подачи подвижной фазы, оптимальные для выделения монодисперсной фракции частиц размером 4.5 мкм и отделения частиц размером 0.5–2 мкм, осколков частиц, а также остатков синтеза сорбента. Показано, что аналитическая ВСК объемом 15 мл позволяет эффективно фракционировать 100 мг сорбента в ходе одного эксперимента, занимающего менее часа, с выходом целевой фракции более 95%. Намечены перспективы масштабирования фракционирования в ВСК, оценена возможность применения метода для препаративного разделения частиц различной природы.

Ключевые слова: проточное фракционирование в поперечном силовом поле, вращающаяся спиральная колонка, хроматографический сорбент, микрочастицы, препаративное разделение.

DOI: 10.7868/S0044450215100096

Эффективность хроматографической колонки, определяющая размывание зон разделяемых веществ, в значительной мере зависит от размера частиц используемого сорбента и однородности их упаковки. Размер гранул сорбента также влияет на проницаемость колонки, определяющую давление, которое требуется для пропускания через колонку подвижной фазы с заданной скоростью. Проницаемость существенно снижается при наличии даже небольшого числа частиц, заметно меньших основной фракции сорбента. Для обеспечения высоких характеристик колонок желательно использовать сферические микрочастицы с узким распределением по размеру. Получение таких частиц, в частности, полимерных, в ряде случаев является сложной задачей [1, 2], поэтому целесообразным представляется фракционирование полидисперсного синтезированного материала с выделением частиц необходимого размера.

Для фракционирования микрочастиц используют различные методы, такие как седиментация (как в поле силы притяжения Земли, так и с использованием центрифуг), последовательная мембранная фильтрация (МФ), метод разделения потоков в узком канале (SPLIT-системы), проточное фракционирование частиц в поперечном силовом поле (ПФП) [3]. К сожалению, все эти методы имеют свои недостатки, ограничивающие их применение для эффективного препаративного выделения фракций микрочастиц.

Метод седиментации требует больших временных затрат (особенно при седиментации в поле сил гравитации) и приемлем для фракционирования частиц размером более 2 мкм [3]. В ряде случаев необходимо введение дополнительных стабилизирующих агентов, препятствующих агрегированию частиц. Кроме этого, метод седиментации отлича-

ется малой эффективностью при выделении фракций частиц, близких по размеру.

Мембранные методы используют для фракционирования макромолекул, микроорганизмов, коллоидных и твердых частиц и успешно применяют в аналитической химии [3]. Одним из преимуществ МФ является возможность работы с большим количеством образца [3], что необходимо для препаративного выделения целевых фракций. Однако несмотря на ряд неоспоримых преимуществ данного метода, результаты МФ могут искажаться вследствие агрегирования и адсорбции частиц на поверхности мембраны. Данные процессы снижают как эффективность разделения частиц, так и производительность фракционирования из-за засорения пор мембран.

Метод разделения потоков позволяет фракционировать достаточно большое количество образца, что обуславливает его использование для препаративного разделения образцов. SPLITT-системы применяют для фракционирования и исследования микрочастиц различной природы, в том числе полимеров [3]. Коммерчески доступное оборудование подходит для работы с частицами размером от 1 мкм. Недостатком данного метода является возможность выделить всего две фракции за один цикл (например, частицы размером более 1 мкм и менее 1 мкм).

Проточное фракционирование в поперечном силовом поле имеет уникальные возможности для разделения и оценки физических параметров образцов различной природы: от биополимеров и микроорганизмов до коллоидных и твердых частиц в диапазоне от 1 нм до 100 мкм [3]. Например, седиментационное ПФП может быть успешно использовано для фракционирования частиц полистирола размером 6, 10 и 15 мкм [4], а метод микро-термического ПФП позволяет оценивать средний диаметр и распределение по размеру частиц хроматографических сорбентов [5]. Однако метод ПФП имеет одно существенное ограничение, связанное с массой разделяемого образца, которая, как правило, не превышает 1 мг. Данный недостаток не позволяет применять традиционные методы ПФП для препаративного фракционирования образцов.

ПФП с использованием вращающихся спиральных колонок различного объема дает возможность снять данное ограничение и выделять весовые фракции частиц узкого размерного диапазона при решении препаративных задач. ВСК были успешно использованы при фракционировании нано- и микрочастиц различной природы, например, частиц латекса, кварца, оксида кремния, образцов уличной пыли и вулканического пепла [6–9].

Целью настоящей работы является дальнейшее развитие метода, изучение закономерностей поведения пористых сферических частиц сорбента на

основе полистирол–дивинилбензола (ПС–ДВБ) при различных рабочих параметрах ВСК и оптимизация условий выделения узкой по размерам фракции сорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Использовали планетарную центрифугу, изготовленную в Институте аналитического приборостроения РАН (ИАП РАН, Санкт-Петербург), оснащенную вертикально расположенным цилиндрическим барабаном. Центрифуга оснащена однослойной спиралевидной ВСК, радиус обращения которой $R = 10$ см, радиус вращения $r = 5$ см. Колонка представляет собой трубку из тефлона внутренним диаметром 1.5 мм и толщиной стенки 0.75 мм. Общий объем колонки составляет 15 мл. Центрифуга работает в диапазоне скоростей вращения 100–1000 об/мин.

Подвижную фазу подавали на вход колонки с помощью перистальтического насоса MasterFlex (США) серии L/S (Laboratory/Standard) производительностью от 0.3 до 21 мл/мин (при использовании трубки L/S 14). Для детектирования частиц в элюате колонки применяли проточный спектрофотометр с переменной рабочей длиной волны, изготовленный в ИАП РАН. Рабочая длина волны 254 нм. Для диспергирования проб образца сорбента и разрушения возможных агрегатов частиц использовали ультразвуковую ванну Сапфир. Исследуемый образец, а также выделяемые фракции исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6700F (Япония) с холодной полевой эмиссией катода и высоким разрешением.

Исследуемые образцы. Исследовали возможность фракционирования образца сорбента на основе ПС–ДВБ плотностью 1.1 г/см³, синтезированного на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова методом зародышевой суспензионной полимеризации [1, 2].

Фракционирование образца сорбента ПС–ДВБ в ВСК. Навеску образца сорбента диспергировали встряхиванием в подвижной фазе. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком для разрушения возможных агрегатов частиц сорбента. Образец сорбента вводили в ВСК с помощью перистальтического насоса при скорости 15 мл/мин, после чего колонку приводили во вращение. Далее при начальной скорости подвижной фазы выделяли фракцию (или фракции) частиц, после чего ВСК останавливали и при скорости потока подвижной фазы 21 мл/мин извлекали последнюю фракцию. Для полного вымывания частиц из колонки в ряде случаев использовали смесь подвижной фазы с пузырьками воздуха.

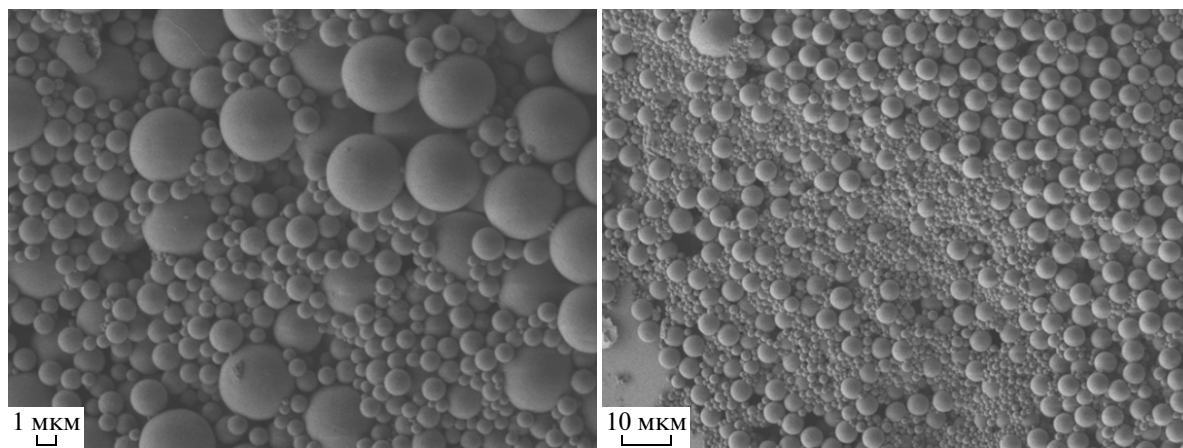


Рис. 1. Микрофотографии исходного образца сорбента ПС–ДВБ, полученные с помощью СЭМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед изучением закономерностей поведения частиц сорбента в ВСК образец был охарактеризован методом СЭМ (рис. 1). Установлено, что образец состоит из сферических частиц размером от 0.5 до 2 мкм, а также частиц размером около 4.5 мкм. Кроме этого, в образце присутствуют осколки частиц различного размера и остатки от синтеза сорбента.

Полученные с помощью СЭМ данные позволили поставить конкретную задачу фракционирования образца сорбента — выделение целевой фракции частиц размером 4.5 мкм и отделение ее от частиц размером 0.5–2 мкм, а также осколков частиц и остатков синтеза сорбента. Порядок элюирования частиц в ВСК соответствует классическому режиму элюирования частиц в методах ПФП, т.е. частицы вымываются в порядке увеличения их размера. Для очистки образца оптимально его разделение на две фракции; первая — частицы размером менее 2 мкм, включая обломки частиц и остатки синтеза сорбента, вторая — целевая фракция, представленная частицами размером 4.5 мкм.

Изучение закономерностей поведения частиц образца сорбента ПС–ДВБ в ВСК. Ранее показано [6, 8, 10], что рабочие параметры ВСК (скорость вращения колонки, направление и скорость потока подвижной фазы) могут существенно влиять на процесс и соответственно на результаты фракционирования нано- и микрочастиц различной природы. В настоящей работе изучены особенности поведения частиц ПС–ДВБ сорбента с учетом их гидрофобности и низкой плотности (около 1.1 г/см³), а также выбраны условия фракционирования образца сорбента, оптимальные для выделения фракции частиц размером 4.5 мкм.

Влияние состава подвижной фазы. Разность плотностей разделяемых частиц и подвижной фазы существенна при фракционировании частиц в

ВСК и является ключевым параметром, влияющим на седиментацию — одну из движущих сил разделения частиц в ВСК. Для увеличения разности плотностей в качестве подвижной фазы использовали этанол и ацетонитрил, плотность которых составляет 0.789 и 0.786 г/см³ соответственно. Предварительные опыты по оценке удерживания частиц образца в колонке показали одинаковые результаты удерживания и разделения при использовании двух растворителей, что весьма закономерно, учитывая незначительную разницу в их плотностях. В дальнейших экспериментах в качестве подвижной фазы использовали этанол как наиболее доступный и дешевый растворитель.

Влияние рабочих параметров ВСК. Показано, что высокая скорость вращения планетарной центрифуги (порядка 800 об/мин) позволяет успешно фракционировать субмикронные частицы оксида кремния в ВСК [8, 10]. Для фракционирования микрочастиц можно также использовать и более низкие скорости вращения центрифуги [6]. Принимая во внимание низкую плотность сорбента (1.1 г/см³), эксперименты по изучению влияния начальной скорости потока подвижной фазы на фракционирование образца сорбента были начаты при скорости вращения 800 об/мин и начальной скорости подвижной фазы в диапазоне от 1.0 до 4.5 мл/мин. Масса частиц образца, вводимого в колонку, составляла 10 мг (1 мл суспензии с содержанием частиц 10 г/л).

Показано, что использование начальной скорости потока подвижной фазы в диапазоне 1.0–2.5 мл/мин позволило выделить фракцию 1 (рис. 2а), полностью состоящую из частиц размером 0.5–2 мкм и остатков синтеза сорбента (рис. 3а). Целевая фракция 2 при этом состояла из смеси частиц 4.5 мкм и частиц 0.5–2 мкм (рис. 3б), что свидетельствует о неполном разделении образца.

Увеличение начальной скорости потока подвижной фазы до 3.5 и 4.5 мл/мин приводит к

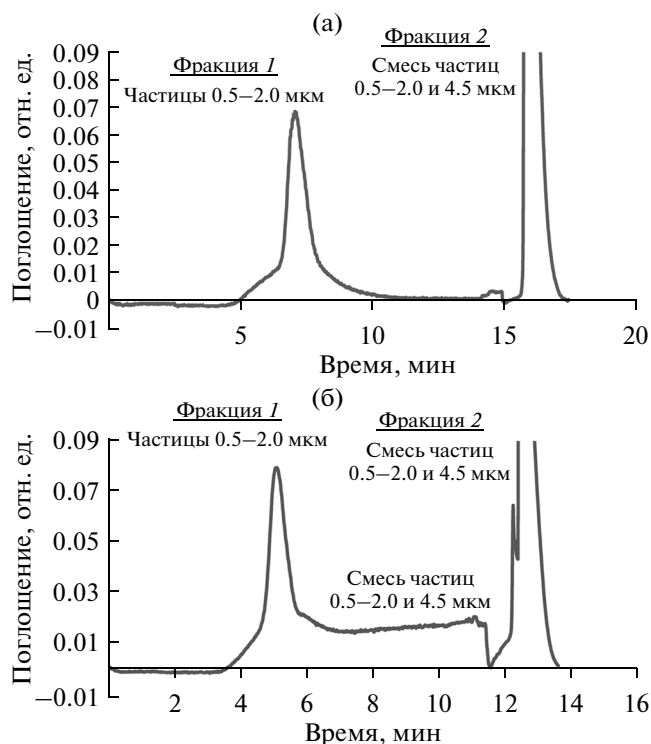


Рис. 2. Влияние начальной скорости потока подвижной фазы (этанол) на фракционирование 10 мг сорбента ПС–ДВБ при скорости вращения колонки 800 об/мин. (а) – Фракция 1 – скорость потока подвижной фазы 2.5 мл/мин, скорость вращения колонки 800 об/мин; фракция 2 – скорость потока смеси подвижной фазы и пузырьков воздуха 21 мл/мин, скорость вращения колонки 0 об/мин. (б) – Фракция 1 – скорость потока подвижной фазы 3.5 мл/мин, скорость вращения колонки 800 об/мин; фракция 2 – скорость потока смеси подвижной фазы и пузырьков воздуха 21 мл/мин, скорость вращения колонки 0 об/мин.

элюированию в первой фракции частиц размером 4.5 мкм наряду с частицами размером 0.5–2 мкм. Пик фракции 1 на фрактограмме (рис. 2б) при этом не выходит на базовую линию, и его “хвост” соответствует элюированию частиц 4.5 мкм. Фракция 2, выделенная при остановленной колонке и скорости потока подвижной фазы 21 мл/мин, при этом также состоит из смеси частиц 0.5–2 и 4.5 мкм (рис. 3в).

По данным СЭМ оценено содержание частиц размером 0.5–2 мкм в целевых фракциях, выделенных при начальных скоростях 2.5 и 3.5 мл/мин (рис. 3б и 3в). Показано, что вторая (целевая) фракция, полученная при начальной скорости потока подвижной фазы 3.5 мл/мин, содержит меньше частиц размером 0.5–2 мкм, т.е. является более “чистой” с точки зрения поставленной задачи. Несмотря на это, при данных условиях эксперимента эффективность разделения фракций не является удовлетворительной.

Таким образом, установлено, что увеличение скорости потока подвижной фазы при скорости вращения колонки 800 об/мин не позволяет достичь полного разделения фракций, т.е. выделить монодисперсную фракцию частиц размером 4.5 мкм. При увеличении скорости потока подвижной фазы в диапазоне 1.0–4.5 мл/мин содержание частиц размером 4.5 мкм в целевой фракции увеличивается, однако не достигает желаемого уровня. Кроме этого, при начальной скорости потока подвижной фазы выше 2.5 мл/мин частицы размером 4.5 мкм начинают элюироваться в первой фракции, т.е. происходит потеря частиц целевой фракции.

Эксперименты по фракционированию сорбента ПС–ДВБ в ВСК при скорости вращения 800 об/мин также показали, что в данных условиях часть образца удерживается в колонке и не вымывается даже при остановке колонки и увеличении скорости потока подвижной фазы до 21 мл/мин. Так, например, фракционирование 25 мг сорбента (5 мл суспензии с концентрацией 5 г/л) при скорости вращения колонки 800 об/мин и начальной скорости потока подвижной фазы 4 мл/мин позволило выделить четыре фракции, которые в дальнейшем были охарактеризованы методом СЭМ (рис. 4). Первые две фракции выделены при скорости потока подвижной фазы 4 мл/мин: первая из них содержала частицы размером 0.5–2 и 4.5 мкм, вторая фракция оказалась практически монодисперсной и состояла из частиц размером 4.5 мкм. При остановке колонки и увеличении скорости потока подвижной фазы до 21 мл/мин была выделена третья фракция. Затем смесью подвижной фазы с пузырьками воздуха была выделена остаточная четвертая фракция. Данные СЭМ показали, что третья и четвертая фракции представляли собой смесь частиц размером 0.5–2 и 4.5 мкм. Выделенные фракции были высушены и взвешены. Установлено, что около четверти от массы разделяемого образца удерживается в колонке при скорости вращения 800 об/мин.

Наличие частиц размером 0.5–2 мкм в первой, третьей и четвертой (остаточной) фракциях и их отсутствие во второй фракции позволяет сделать вывод, что при высокой скорости вращения колонки (800 об/мин) часть частиц размером 0.5–2 мкм осаждается в ВСК с более крупными частицами размером 4.5 мкм в начале разделения. При этом осаждающиеся частицы размером 0.5–2 мкм “экранируются” частицами 4.5 мкм и, таким образом, оказываются “отрезанными” от потока и соответственно от разделения. В результате часть частиц размером 0.5–2 мкм элюируется во фракции частиц размером 4.5 мкм. По-видимому, основная причина такого явления – высокая концентрация разделяемых частиц. Однако идти по пути снижения концентрации разделяемых частиц, т.е., по сути, уменьшения массы навески разделяемого

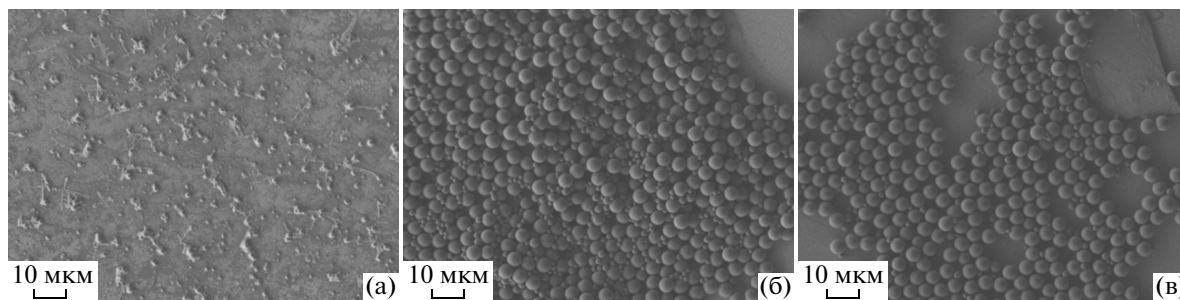


Рис. 3. Результаты исследования выделенных фракций образца сорбента ПС–ДВБ методом СЭМ. (а) – Микрофотография фракции 1, полученной при скорости вращения колонки 800 об/мин и скорости потока подвижной фазы 2.5 мл/мин. Фракция представлена частицами размером 0.5–2 мкм. (б) – Микрофотография фракции 2, полученной при фракционировании образца сорбента (скорость вращения колонки 800 об/мин, начальная скорость потока подвижной фазы 2.5 мл/мин). Фракция представлена смесью частиц размером 0.5–2 и 4.5 мкм. (в) – Микрофотография фракции 2, полученной при фракционировании образца сорбента (скорость вращения колонки 800 об/мин, начальная скорость потока подвижной фазы 3.5 мл/мин). Фракция представлена смесью частиц размером 0.5–2 и 4.5 мкм.

образца, представляется нецелесообразным, так как задача настоящего исследования – препаративное фракционирование и очистка сорбционного материала. Возможным путем уменьшения влияния соосаждения частиц является уменьшение поперечного силового поля, т.е. снижение скорости вращения колонки. При этом уменьшается скорость седиментации частиц, позволяя частицам дольше оставаться в потоке, что способствует их разделению. Кроме этого, крупные частицы за счет более медленного осаждения равномернее распределяются по длине колонки, формируя тонкий слой на поверхности капилляра, исключая “экранирование” собой более мелких соосажденных частиц, в данном случае частиц размером 0.5–2 мкм. Снижение скорости вращения колонки препятствует также образованию “остаточной” фракции в колонке.

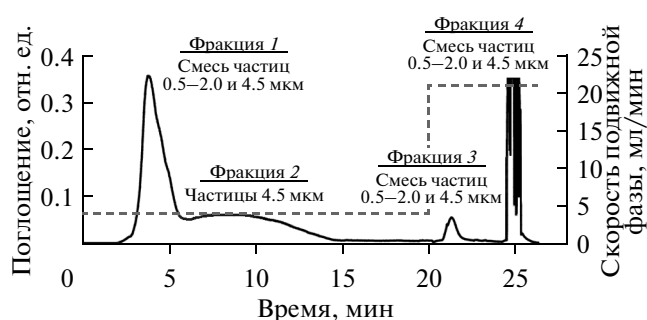


Рис. 4. Фракционирование 25 мг образца сорбента ПС–ДВБ. Фракции 1 и 2 – скорость потока подвижной фазы (этанол) 4 мл/мин, скорость вращения колонки 800 об/мин; фракция 3 – скорость потока подвижной 21 мл/мин, скорость вращения колонки 0 об/мин; фракция 4 – скорость потока смеси подвижной фазы и пузырьков воздуха 21 мл/мин, скорость вращения колонки 0 об/мин (—) – кривая элюирования, (- - -) – скорость подвижной фазы.

Оптимизация условий фракционирования образца сорбента в ВСК. Экспериментально установлено, что для фракционирования сорбента целесообразно использовать скорость вращения колонки 400 об/мин. Фракционирование 25 мг сорбента (5 мл суспензии с концентрацией 5 г/л) проведено при различных начальных скоростях потока подвижной фазы: 0.5, 1.0 и 1.5 мл/мин (рис. 5). Показано, что при начальной скорости потока подвижной фазы 0.5 мл/мин достигается наилучшее распределение фракций частиц 0.5–2 мкм и 4.5 мкм. В результате фракционирования при скорости вращения колонки 400 об/мин и скорости потока подвижной фазы 0.5 мл/мин выделена фракция 1, состоящая из частиц размером 0.5–2 мкм, обломков частиц и остатков синтеза сорбента. Далее при остановленной центрифуге и скорости потока подвижной фазы 21 мл/мин получена целевая

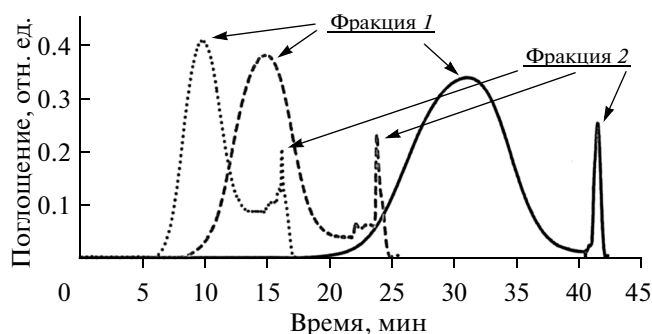


Рис. 5. Влияние начальной скорости потока подвижной фазы (этанол) на фракционирование 25 мг сорбента ПС–ДВБ при скорости вращения колонки 400 об/мин. Фракцию 1 выделяли при указанных на рисунке начальных скоростях подвижной фазы и скорости вращения колонки 400 об/мин; фракцию 2 выделяли при скорости потока подвижной фазы 21 мл/мин и скорости вращения колонки 0 об/мин. Начальная скорость потока подвижной фазы, мл/мин: 0.5 (—), 1.0 (- - -), 1.5 (···).

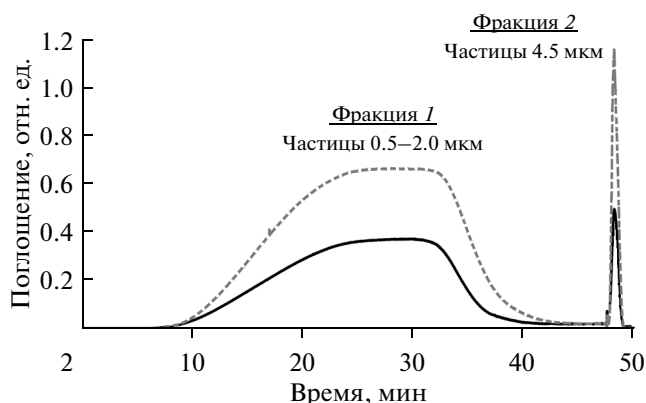


Рис. 6. Фрактограммы 50 (—) и 100 (---) мг образца сорбента ПС–ДВБ при скорости вращения колонки 400 об/мин и начальной скорости подвижной фазы 0.5 мл/мин. Фракция 1 – скорость потока подвижной фазы 0.5 мл/мин, скорость вращения колонки 400 об/мин; фракция 2 – скорость потока подвижной фазы 21 мл/мин, скорость вращения колонки 0 об/мин.

фракция 2, представленная частицами размером 4.5 мкм. При начальных скоростях потока подвижной фазы 1.0 и 1.5 мл/мин частицы размером 4.5 мкм частично элюируются в первой фракции, вторая (целевая) фракция при этом практически монодисперсна и представлена частицами размером 4.5 мкм. При использовании начальных скоростей потока 0.5, 1.0 и 1.5 мл/мин и скорости вращения колонки 400 об/мин отмечено отсутствие остаточной фракции частиц в колонке после эксперимента.

При решении поставленной задачи увеличение начальной скорости потока подвижной фазы

от 0.5 до 1.0 мл/мин может быть оправдано с точки зрения уменьшения продолжительности эксперимента (более чем в полтора раза). При этом чистота целевой фракции остается неизменной, а элюирование частиц размером 4.5 мкм в первой фракции незначительно. При использовании начальной скорости подвижной фазы 1.5 мл/мин продолжительность эксперимента уменьшается в 2.5 раза (по сравнению с экспериментом при начальной скорости потока подвижной фазы 0.5 мл/мин), однако количество частиц размером 4.5 мкм, элюируемых в первой фракции, при этом увеличивается. Следовательно, при увеличении начальной скорости потока подвижной фазы от 0.5 до 1.5 мл/мин выход целевой фракции снижается.

Исходя из выявленных закономерностей оптимальными для фракционирования сорбента в ВСК можно считать начальную скорость потока подвижной фазы 0.5 мл/мин и скорость вращения колонки 400 об/мин. При данных условиях фракционировали 50 и 100 мг образца (10 мл суспензии с концентрацией 5 и 10 г/л соответственно) (рис. 6). В обоих случаях получена практически монодисперсная фракция частиц размером 4.5 мкм (рис. 7б). Кроме этого, выделена фракция, состоящая из частиц размером 0.5–2 мкм, осколков частиц, остатков синтеза сорбента, а также единичных частиц размером 4.5 мкм (рис. 7а). Следует отметить, что пробы сорбента массой 50 и 100 мг разделены с одинаковой эффективностью, при этом выход целевой фракции составил более 95%.

Таким образом, показано, что аналитическая ВСК объемом 15 мл позволяет эффективно фракционировать до 100 мг образца сорбента на основе ПС–ДВБ в ходе одного эксперимента. Увеличение объема ВСК за счет увеличения ее длины

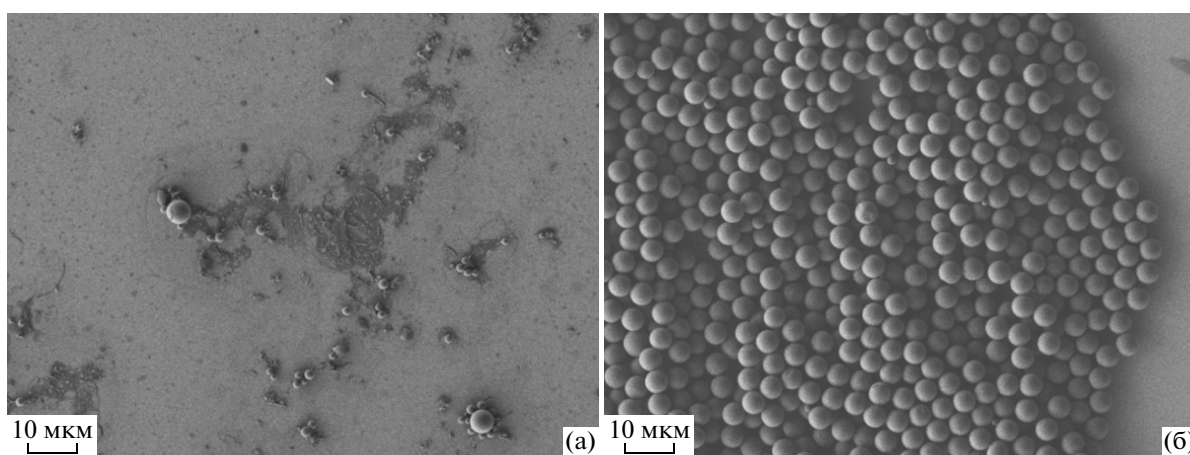


Рис. 7. Результаты СЭМ-исследования фракций сорбента ПС–ДВБ, выделенных при оптимизированных условиях. (а) – Микрофотография фракции 1, полученной при скорости вращения колонки 400 об/мин и скорости потока подвижной фазы 0.5 мл/мин. Фракция представлена частицами размером 0.5–2 мкм, осколками частиц, остатками синтеза сорбента и единичными частицами размером 4.5 мкм. (б) – Микрофотография фракции 2, полученной при скорости вращения колонки 0 об/мин и скорости потока подвижной фазы 21 мл/мин. Фракция представлена частицами размером 4.5 мкм.

и/или внутреннего диаметра открывает большие возможности для масштабирования процесса и применения метода при решении задач препаративного разделения частиц (в частности, сорбционных материалов). Теоретические основы метода проточного фракционирования частиц в поперечном силовом поле в ВСК [10] и выявленные закономерности поведения частиц различной природы при различных конструктивных и рабочих параметрах ВСК [6–9] являются хорошей основой для выбора условий фракционирования и их оптимизации.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг. (проект № К1-2014-026) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00128).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицына А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2006. Т. 47. № 5. С. 339. (Bogolitsyna A.A., Pirogov A.V., Shpigun O.A. // Moscow University Chemistry Bulletin. 2006. V. 61. № 5. P. 36.)
2. Ugelstad J., Berge A., Ellingsen T., Schmid R., Nilsen T.-N., Mørk P.C., Stenstad P., Hornes E., Olsvik Ø. // Prog. Pol. Sci. 1992. V. 17. P. 87.
3. Fedotov P.S., Vanifatova N.G., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya. // Anal. Bioanal. Chem. 2011. V. 400. P. 1787.
4. Wang X.B., Vykoukal J., Becker F.F., Gascoyne P.R. // Biophys. J. 1998. V. 74. № 5. P. 2689.
5. Ananieva I.A., Minárik M., Boutin R., Shpigun O.A., Janča J. // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2004. V. 27. № 15. P. 2313.
6. Катасонова О.Н., Федотов П.С., Спиваков Б.Я., Филиппов М.Н. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 529. (Katasonova O.N., Fedotov P.S., Spivakov B.Ya., Philippov M.N. // J. Analyt. Chem. 2003. V. 58. № 5. P. 473.)
7. Катасонова О.Н., Федотов П.С., Карандашев В.К., Спиваков Б.Я. // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 7. С. 765. (Katasonova O.N., Fedotov P.S., Karandashev V.K., Spivakov B.Ya. // J. Analyt. Chem. 2005. V. 60. № 7. P. 684.)
8. Ермолин М.С., Федотов П.С., Катасонова О.Н., Спиваков Б.Я. // Химическая технология. 2013. № 1. С. 50.
9. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Karandashev V.K., Ladonin D.V. // Talanta. 2014. V. 130. № 12. P. 1.
10. Федотов П.С., Ермолин М.С., Савонина Е.Ю., Кронрод В.А., Спиваков Б.Я. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 12. С. 1237. (Fedotov P.S., Ermolin M.S., Savonina E.Yu., Kronrod V.A., Spivakov B.Ya. // J. Analyt. Chem. 2010. V. 65. № 12. P. 1209.)