

УДК 543.544

## СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВЛАЖНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕД ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

© 2019 г. О. В. Родинков<sup>а</sup>, \*, Е. А. Вагнер<sup>а</sup>, А. С. Бугайченко<sup>а</sup>, Л. Н. Москвин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии  
198504 Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский просп., 26

\*e-mail: rodinkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.05.2018 г.

После доработки 12.07.2018 г.

Принята к публикации 04.04.2019 г.

Сопоставлена эффективность различных углеродных сорбентов при концентрировании легколетучих органических веществ из потока влажного воздуха для их последующего газохроматографического определения. Предложена гибридная схема экспрессного анализа, включающая сорбционное концентрирование аналитов на выбранном композиционном угольно-фторопластовом сорбенте, их одностадийную термодесорбцию в испарителе хроматографа с капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором. Предложенная схема позволяет за 5–10 мин определять низшие спирты и кетоны в воздухе, насыщенном водяным паром, с нижними границами диапазона определяемых концентраций на уровне нескольких мкг/м<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** углеродные сорбенты, легколетучие органические вещества, концентрирование, газовые среды, влажность, газохроматографическое определение.

DOI: 10.1134/S0044450219090081

Необходимость концентрирования легколетучих органических веществ (ЛЛОВ) из влажных газовых сред возникает при санитарно-гигиеническом контроле влажного атмосферного воздуха [1, 2], при анализе выдыхаемого воздуха с целью неинвазивной диагностики [3, 4] и в случае парофазного анализа при сочетании динамической газовой экстракции ЛЛОВ из водных растворов с их газоадсорбционным концентрированием и газохроматографическим определением [5–7]. Подобное сочетание, которое широко используют при определении летучих микропримесей в водных средах, в англоязычной литературе имеет специальный термин “purge and trap preconcentration” (РАТР). Закономерности динамической сорбции паров органических веществ изучены достаточно подробно и нашли свое отражение в международном стандарте, в соответствии с которым для концентрирования ЛЛОВ применяют микропористые углеродные адсорбенты, такие как Карбоксен или Карбосив, в то время как для менее летучих веществ с температурой кипения выше 100°C рекомендуются углеродные и полимерные адсорбенты с небольшой удельной поверхностью [8].

Недостатком традиционных микропористых сорбентов является относительная невысокая

скорость массообмена, которая лимитирует скорость пропускания анализируемого газа через сорбционную колонку и является причиной длительности стадии концентрирования аналитов. В отличие от жидких сред, где для повышения эффективности динамической сорбции используют мелкодисперсные сорбенты и насосы высокого давления, при анализе атмосферного воздуха подобная возможность отсутствует. Создаваемые с помощью электроаспираторов перепады давления газа через сорбционные колонки не превышают 0.3 атм. То же самое относится и к анализу выдыхаемого воздуха и методу РАТР.

Проблема достижения высокой эффективности массообмена при отсутствии ограничений по проницаемости сорбционных колонок может быть решена за счет применения поверхностно-слоистых сорбентов (ПСС), в которых мелкодисперсный сорбент находится в порах относительно крупнодисперсного носителя [9]. Более высокая эффективность сорбционного концентрирования ЛЛОВ на угольно-фторопластовых сорбентах, в которых роль носителя выполняет пористый политетрафторэтилен, а роль микропористого углеродного модификатора — активный уголь, к настоящему времени достигнута в работах [10, 11] только на примере активного угля БАУ.

Цель настоящей работы – сравнение аналитических возможностей различных углеродных адсорбентов для концентрирования ЛЛОВ из влажных газовых сред для последующего газохроматографического определения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение поверхностно-слоистых сорбентов** осуществляли суспензионным способом, позволяющим изготавливать материалы с большой сорбционной емкостью (до 50% углеродного адсорбента от массы пористого носителя [10]). В качестве носителя использовали пористый политетрафторэтилен (размер частиц 0.5–1.0 мм), обладающий достаточно высокой адгезионной способностью по отношению к углеродным сорбентам [12]. К навеске мелкоизмельченного активного угля (размер частиц менее 40 мкм) в виде суспензии в этаноле при постоянном перемешивании мелкими порциями добавляли навеску пористого политетрафторэтилена, а затем выпаривали этанол до постоянной массы сорбента. На заключительной стадии получения ПСС его встряхивали на сите с размером ячеек 100 мкм, которые больше размеров частиц активного угля, но меньше размеров самого носителя. При встряхивании происходит освобождение сорбента от частиц угля, адгезионно не связанных с носителем. После этого взвешиванием оценивали полученные ПСС по массе нанесенного на носитель угля.

**Оценка порометрических показателей исследуемых сорбентов.** Важнейшими показателями пористой структуры сорбентов, от которых зависит их способность к удерживанию ЛЛОВ, являются распределение пор по размерам, удельная поверхность и удельный объем пор [13]. Для измерения этих показателей использовали адсорбционно-структурный метод, основанный на физической адсорбции газообразного азота при 77 К по стандартной методике [14, 15]. Перед измерениями образцы сорбентов дегазировали в вакууме при 300°C в течение 10 ч для удаления сорбированных газов и воды.

**Получение модельных газовых смесей.** Для оценки эффективности исследуемых сорбентов использовали модельные газовые смеси с постоянной концентрацией тестовых веществ 50 мг/м<sup>3</sup>. Эти смеси получали путем пропускания потока воздуха через растворы с известной концентрацией тестовых веществ квалификации ч. д. а. или ч. [16]. В случае полярных спиртов и кетонов в качестве растворителя использовали воду, а в случае неполярных углеводородов – вазелиновое масло. В выбранном диапазоне объемных скоростей потока (50–300 мл/мин) обеспечивалось равновесное распределение тестовых веществ между фазами и постоянство их концентрации в газовой фазе в процессе выполнения эксперимента. Концентрацию веществ в модельных газовых смесях рассчитывали по формуле:

$$c = c_L / K, \quad (1)$$

где  $c_L$  – концентрация тестового вещества в растворе;  $K$  – его коэффициент распределения между жидкой и газовой фазами, равный отношению концентрации тестового вещества в жидкой фазе к его концентрации в газовой фазе при равновесии. Значения  $K$  определяли по методике [17]. Для увлажнения модельной газовой смеси в случае углеводородов ее пропускали над поверхностью воды. При этом концентрации углеводородов практически не уменьшались.

**Оценка аналитических возможностей сорбентов.** Для оценки сорбционной емкости исследуемых сорбентов через колонки, заполненные навесками сорбентов, пропускали модельные газовые смеси тестовых ЛЛОВ с заданным расходом ( $W_G$ ). Для контроля полноты сорбции отбирали порции газовой фазы на выходе из колонки и с помощью газового хроматографа определяли в них концентрации ЛЛОВ. Строили выходные кривые удерживания тестовых веществ в виде зависимостей  $c/c_0$  от  $V$ , где  $c$  и  $c_0$  – концентрация тестового вещества в газовой фазе на выходе из колонки и на входе в нее соответственно;  $V$  – объем модельной газовой смеси, пропущенной через колонку. Из полученных кривых для каждого тестового вещества определяли объем до проскока ( $V_B$ ) и объем удерживания ( $V_R$ ). За величину  $V_B$  принимали объем газовой смеси, пропущенной через колонку ( $V$ ), который соответствует 99%-ному извлечению аналита. За величину  $V_R$  принимали объем пропущенной через колонку газовой смеси, для которого выполняется условие  $c/c_0 = 0.5$ .

С целью оценки гидрофильности исследуемых сорбентов, которая при анализе влажных газовых сред играет отрицательную роль, определяли массу поглощенного водяного пара при пропускании через колонку воздуха с относительной влажностью 99% при комнатной температуре. Эту массу относили к массе сорбента в колонке. Для создания потока воздуха с указанной влажностью этот поток пропускали через 1%-ный водный раствор NaCl.

**Оборудование.** В работе использовали серийно выпускаемое оборудование и приборы. Порометрические исследования сорбентов проводили на волюметрическом адсорбомере Micromeritics ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Тестовые вещества определяли с помощью газового хроматографа Кристалл-5000.2 (Хроматэк, Россия), снабженного пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (10 м × 0.53 мм × 2.65 мкм) ВРХ-1 (100% диметилполисилоксан). Поток воздуха при получении модельных газовых смесей регулировали с помощью автономного формирователя газовых потоков Хроматэк-Кристалл ФГП. Газовые пробы дозировали с помощью автоматического обогреваемого шестипорто-

**Таблица 1.** Порометрические характеристики исследованных сорбентов

Адсорбент	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор, нм	Удельный объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Удельный объем мезопор, см <sup>3</sup> /г
АУ* БАУ	750	0.77	0.270	0.053
АУ СКТ	860	0.75	0.310	0.037
АУ ФАС	1400	0.84	0.510	0.110
АУ ФАД	1500	0.83	0.530	0.240
Anasorb CSC	1200	0.77	0.410	0.030
Carboxen 1000	880	0.71	0.310	0.140

\* АУ – активный уголь.

вого крана-дозатора. Для термодесорбции использовали одноступенчатый термодесорбер ТДС-1 (Хроматэк, Россия), обеспечивающий проведение термодесорбции в диапазоне от 150 до 400°С с шагом 50°С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Выбор оптимального сорбента для концентрирования легколетучих органических веществ из влажного воздуха.** Наиболее эффективными адсорбентами для концентрирования ЛЛОВ из водных и газовых сред являются активные угли и другие углеродные сорбенты с большой удельной поверхностью и развитой микро- и мезопористостью [8, 11, 12, 18]. На основании анализа литературы для исследования мы выбрали наиболее эффективные для сорбционного выделения ЛЛОВ из газовых сред углеродные сорбенты: активный уголь из древесного сырья – БАУ-А (АО “Сорбент”); активный уголь из торфа – СКТ (ЗАО “ЭХЗ”); активные угли из термопластных полимеров – ФАС и ФАД (ЭНПО “Неорганика”), активный уголь из скорлупы кокосовых орехов – Anasorb CSC (SKC Inc.) и углеродное молекулярное сито – Carboxen 1000 (Supelco Inc.). Экспериментально найденные порометрические характеристики указанных сорбентов приведены в табл. 1. Как видно, исследованные углеродные сорбенты обладают ярко выраженной микропористостью и имеют довольно близкие порометрические ха-

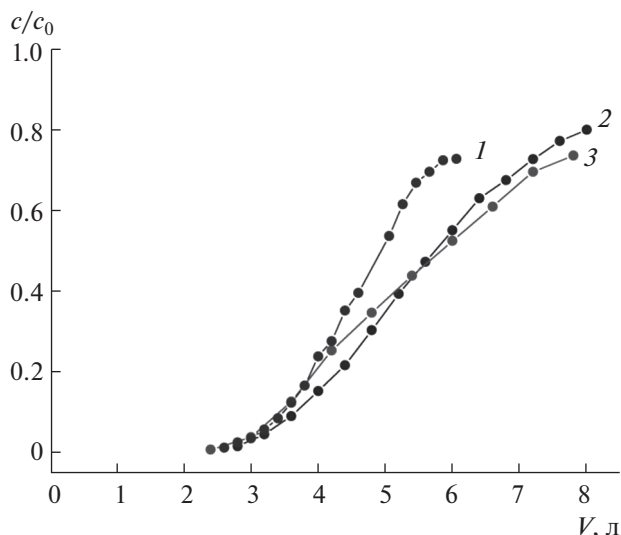
рактеристики, включая средний размер пор. При этом максимальной удельной поверхностью и наиболее развитой пористостью, включая микро- и мезопоры, обладает активный уголь ФАД.

Сопоставление параметров удерживания различных ЛЛОВ на перечисленных сорбентах из потока воздуха, насыщенного водяным паром, показало (табл. 2), что именно ФАД обеспечивает максимальные параметры удерживания полярных аналитов. В случае неполярных аналитов ФАД почти не уступает углеродному сорбенту Carboxen 100, который рекомендован международным стандартом [8] для сорбционного концентрирования паров низкомолекулярных органических соединений. Для сравнения в табл. 2 также приведены параметры удерживания тестовых веществ на неполярных полимерных сорбентах, которые, несмотря на очень низкую гидрофильность, многократно проигрывают углеродным сорбентам по параметрам удерживания ЛЛОВ независимо от их полярности.

На основе активного угля ФАД получен угольно-фторопластовый ПСС, содержащий 32 мас. % угля от массы носителя. Ранее нами показано [7, 9, 11], что подобные сорбенты позволяют удерживать аналиты при высоких потоках анализируемой пробы через сорбционную колонку без существенного ухудшения эффективности их извлечения. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены выходные кривые удерживания ацетона получен-

**Таблица 2.** Удельные объемы удерживания летучих органических соединений различной полярности и влагоемкость исследуемых углеродных сорбентов (20°С,  $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Сорбент	Гидрофильность, %	Удельный объем удерживания, л/г			
		метанол	метилэтилкетон	дихлорметан	гексан
АУ БАУ	27 ± 2	21 ± 1	270 ± 20	140 ± 9	1600 ± 200
АУ СКТ	30 ± 2	24 ± 1	290 ± 30	180 ± 12	1300 ± 100
Anasorb CSC	35 ± 3	23 ± 1	380 ± 30	210 ± 18	2100 ± 200
Carboxen 1000	26 ± 2	27 ± 2	650 ± 40	340 ± 40	2600 ± 200
АУ ФАС	48 ± 4	39 ± 2	530 ± 40	230 ± 20	2800 ± 200
АУ ФАД	42 ± 4	47 ± 3	670 ± 50	270 ± 30	3400 ± 300
Порапак Q	1.1 ± 0.6	0.7 ± 0.2	21 ± 3	5 ± 1	26 ± 2
Порапак N	1.2 ± 0.2	0.4 ± 0.1	19 ± 4	9 ± 1	19 ± 2
Хромосорб-106	1.9 ± 0.6	0.6 ± 0.1	37 ± 2	8 ± 2	58 ± 5

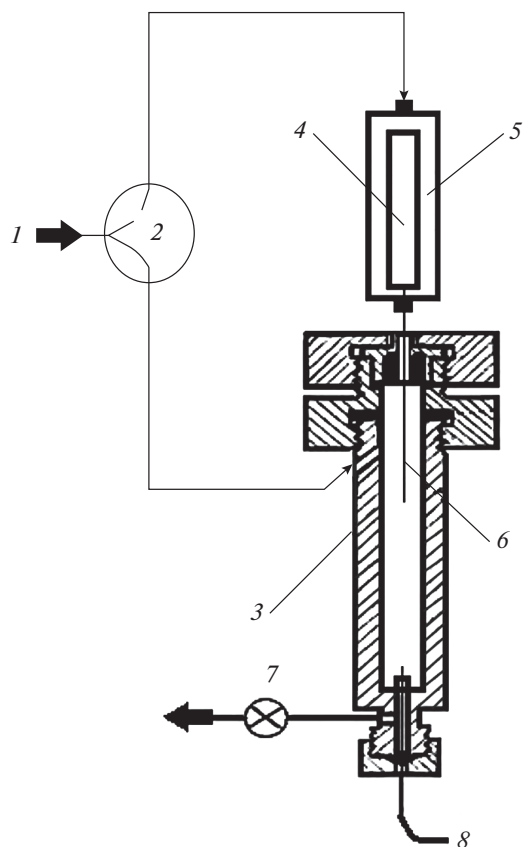


**Рис. 1.** Выходные кривые удерживания ацетона из потока влажного воздуха при различных скоростях. Масса сорбента 0.20 г. Скорость потока воздуха, мл/мин: 1 – 300, 2 – 200, 3 – 100 мл/мин.

ным сорбентом при различных скоростях потока воздуха, насыщенного водяным паром.

**Выбор схемы и условий термодесорбции при газохроматографическом определении легколетучих органических веществ.** При газохроматографическом определении ЛЛОВ в воздухе после сорбционного концентрирования, как правило, прибегают к термодесорбции аналитов в поток газа-носителя, который направляют в насадочную или, чаще, в капиллярную газохроматографическую колонку [8, 18]. Используют как более простую одноступенчатую схему термодесорбции, при которой десорбированные аналиты в потоке газа-носителя непосредственно направляют в хроматограф, так и более сложную двухступенчатую схему, при осуществлении которой аналиты сначала из первой сорбционной колонки термодесорбируют и переносят во вторую сорбционную колонку меньших размеров. Затем термодесорбируют их из второй сорбционной колонки и переносят в хроматограф. Уступая двухступенчатой схеме по достигаемым коэффициентам концентрирования аналитов, одноступенчатая схема позволяет значительно сократить продолжительность анализа и повысить повторяемость его результатов.

С учетом высокой сорбционной емкости используемого сорбента по отношению к аналитам в настоящей работе выбрана более простая и экспрессная одноступенчатая схема термодесорбции. Размеры (длина  $\times$  внутренний диаметр) штатных стеклянных сорбционных колонок (11  $\times$   $\times$  0.25 см) позволяют использовать до 200 мг угольно-фторопластового сорбента, который обеспечивает количественное извлечение ЛЛОВ



**Рис. 2.** Схема установки для термодесорбции: 1 – вход газа-носителя, 2 – поворотный трехходовой кран-переключатель, 3 – испаритель, 4 – сорбционная колонка, 5 – термодесорбер, 6 – игла термодесорбера, 7 – вентиль тонкой регулировки, 8 – капиллярная колонка.

из объема пробы воздуха от 3 (метанол) до 20 (гексан) литров. Схема установки для осуществления одноступенчатой термодесорбции приведена на рис. 2. Поток газа-носителя 1 подается в хроматограф через трехходовой (трехпортовый) кран-переключатель 2. В первом положении крана-дозатора, обозначенном на рис. 2 сплошной линией, газ-носитель поступает непосредственно в испаритель 3. После прекращения концентрирования аналитов сорбционную колонку 4 устанавливают в термодесорбер 5 и нагревают ее до заданной температуры. Затем иглу термодесорбера 6 вводят в испаритель хроматографа 4 и сразу же переводят кран-переключатель 2 в положение, обозначенное пунктирной линией. При этом аналиты потоком газа-носителя переносятся из сорбционной 4 в капиллярную колонку 8. Для более эффективного газохроматографического разделения часть потока газа-носителя может направляться на сброс через вентиль тонкой регулировки 7. Установлена оптимальная температура термодесорбции для исследуемых аналитов – 250°C. При более низких температурах наблюдается уширение пиков аналитов на хроматограмме, а нагревание

**Таблица 3.** Характеристики разработанной схемы определения легколетучих органических веществ во влажном воздухе (скорость пропускания анализируемого воздуха через сорбционную колонку 0.3 л/мин)

Аналит	$V_S$ , л	$V_B$ , л	$t$ , мин	$c_{\min}$ , мкг/м <sup>3</sup>	ПДК, мкг/м <sup>3</sup>	$\delta$ , %
Метанол	0.5	0.6	2	50	1000	8
Этанол	1.5	1.6	5	20	5000	7
Пропанол-2	3	3.3	10	10	600	7
Пропанол-1	3	3.8	10	8	300	6
Ацетон	2	2.2	7	15	350	7
Метилэтилкетон	3	4.5	10	5	100	6
Дихлорметан	2	2.6	7	30	8000	7
Гексан	3	15	10	4	6000	5

Примечание:  $t$  – продолжительность концентрирования;  $\delta$  – относительная погрешность при  $c = 5c_{\min}$ ,  $n = 3$ ,  $P = 0.95$ .

до более высоких температур не дает положительного эффекта.

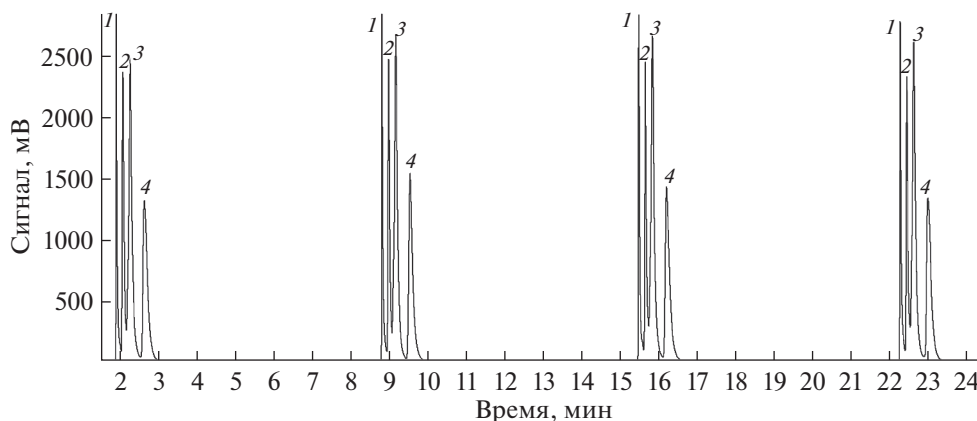
**Оценка метрологических характеристик разработанной схемы анализа.** Выбранная схема термодесорбции обеспечивает высокую повторяемость результатов анализа. Относительное стандартное отклонение ( $s_r$ ) в серии параллельных определений не превышает 0.03 при использовании в качестве аналитического сигнала высоты пика и 0.02 – площади пика. В качестве иллюстрации на рис. 3 представлена серия хроматограмм, полученных при определении спиртов во влажном воздухе с концентрированием на угольно-фторопластовом сорбенте на основе ФАД.

При повторной термодесорбции высота пиков аналитов на хроматограмме составляла менее 1% от исходной, что свидетельствует о количественной десорбции при выбранных условиях концентрирования. Полное извлечение аналитов на стадиях сорбции и десорбции позволяет для расчета их массовой концентрации в анализируемом воздухе ( $c$ ) использовать метод абсолютной градуировки и рассчитывать концентрации по формуле:

$$c = \frac{S}{kV_G}, \quad (2)$$

где  $S$  – площадь пика аналита на хроматограмме, мВ с;  $k$  – градуировочный коэффициент, (мВ с)/мкг;  $V_G$  – объем анализируемого воздуха, пропущенного через сорбционную колонку, л. Градуировочные зависимости площади пиков от массы аналитов, введенных в хроматограф, во всем исследуемом диапазоне (до 10 мкг) представляют собой прямые линии, проходящие через начало координат. Подобные зависимости характерны для пламенно-ионизационного детектора.

Сопоставление экспериментально найденных по формуле (2) и рассчитанных по формуле (1) концентраций аналитов (метод введено–найденно) свидетельствует о незначимости методической составляющей систематической погрешности на фоне случайного разброса результатов. Основные характеристики разработанной схемы анализа приведены в табл. 3. Пределы обнаружения соответствуют объему анализируемого воздуха, пропущенного через сорбционную колонку ( $V_S$ ), который меньше объема до проскока ( $V_B$ ) для данного аналита. Увеличив объем пробы до величины объема до проскока, можно снизить пределы обнаружения для гексана, например, в 5 раз. Для сравнения в табл. 3 приведены предель-



**Рис. 3.** Серия хроматограмм, полученных при термодесорбции спиртов с исходной концентрацией в воздухе 5 мг/м<sup>3</sup>: 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – пропанол-2, 4 – пропанол-1.

но допустимые концентрации (ПДК) аналитов в атмосферном воздухе населенных мест.

\* \* \*

Таким образом, предложенная схема анализа, включающая одностадийную термодесорбцию аналитов с разработанного угольно-фторопластового сорбента в испаритель газового хроматографа с капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором, позволяет проводить экспрессное определение низших спиртов и кетонов в воздухе, насыщенным водяным паром, на уровне концентраций в несколько раз меньше их ПДК.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10117) с использованием оборудования РОЦ СПбГУ по направлению "Химия" и РЦ СПбГУ "Инновационные технологии композитных наноматериалов".

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов В.А., Мосягин П.В., Михарев Д.А., Еремин С.А., Крылов А.В. Методы определения органических веществ в воздухе // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 6. С. 587. (Krylov V.A., Mosyagin P.V., Mikhirev D.A., Eremin S.A., Krylov A.V. Determination methods of organic compounds in air // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. № 6. P. 531.)
2. Demeestere K., Dewulf J., De Witte B. Van Langenhove H. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1153. P. 130.
3. Shirasu M., Touhara K. The scent of disease: volatile organic compounds of the human body related to disease and disorder // J. Biochem. 2011. V. 150. № 3. P. 257.
4. Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Собакинская Е.А., Черняева М.Б. Анализ выдыхаемого воздуха: физические методы, приборы и медицинская диагностика // Успехи физ. наук. 2014. Т. 184. № 7. С. 753. (Vaks V.L., Domracheva E.G., Sobakinskaya E.A., Chernyaeva M.B. Exhaled breath analysis: physical methods, instruments and medical diagnostics // Physics-Uspekhi. 2014. V. 57. P. 684.)
5. Snow N.H., Slack G.C. Head-space analysis in modern gas chromatography // Trends Anal. Chem. 2002. V. 21. P. 608.
6. Chary N.S., Fernandez-Alba A.R. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters // Trends Anal. Chem. 2012. V. 32. P. 60.
7. Родинков О.В., Бугайченко, А.С., Москвин Л.Н., Горбачева А.Р., Вагнер Е.А. Выбор условий хромато-мембранной газовой экстракции при ее сочетании с газоадсорбционным концентрированием аналитов // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 5. С. 358. (Rodinkov O.V., Bugaichenko A.S., Moskvina L.N., Gorbacheva A.R., Vagner E.A. Selection of conditions for chromatomembrane gas extraction at its combination with the gas-adsorption preconcentration of analytes // J. Analyt. Chem. 2018. V. 73. № 5. P. 432.)
8. ГОСТ Р ИСО 16017-1 – 2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. М.: Стандартиформ, 2008. 32 с. (ISO 16017-1:2000. Indoor, ambient and workplace air – Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography – Part 1: Pumped sampling (IDT).)
9. Березкин В.Г., Никитина Н.С. Поверхностно-слойные сорбенты в газовой хроматографии // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 5. С. 927.
10. Родинков О.В., Москвин Л.Н. Поверхностно-слойные сорбенты для экспрессного концентрирования летучих органических веществ из водных и газовых сред // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 908. (Rodinkov O.V., Moskvina L.N. Surface-layer composite sorbents for the rapid preconcentration of volatile organic substances from aqueous solutions and gas atmospheres // J. Analyt. Chem. 2012. V. 67. № 10. P. 814.)
11. Rodinkov O.V., Bugaichenko A.S., Vlasov A.Yu. Compositional surface-layered sorbents for pre-concentration of organic substances in the air analysis // Talanta. 2014. V. 119. P. 407.
12. Постнов В.Н., Родинков О.В., Москвин Л.Н., Новиков А.Г., Бугайченко А.С., Крохина О.А. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 2. С. 115. (Postnov V.N., Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Novikov A.G., Bugaichenko A.S., Krokhina O.A. From carbon nanostructures to high-performance sorbents for chromatographic separation and pre-concentration // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 2. P. 115.)
13. Плачев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. С. 100.
14. International Organization for Standardization, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption. Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption (ISO Standard № 15901-2:2006). <http://www.iso.org/standard/39386.html> (10.05.2018).
15. International Organization for Standardization, Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption. Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption (ISO Standard № 15901-3:2007). <http://www.iso.org/standard/40364.html> (10.05.2018).
16. Платонов И.А., Родинков О.В., А.Р. Горбачева А.Р., Москвин Л.Н., Колесниченко И.Н. Методы и средства приготовления стандартных газовых смесей // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 2. С. 83. (Platonov I.A., Rodinkov O.V., Gorbacheva A.R., Moskvina L.N., Kolesnichenko I.N. Methods and devices for the preparation of standard gas mixtures // J. Analyt. Chem. 2018. V. 73. № 2. P. 83.)
17. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе: парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия, 1982. С. 23. (Ioffe B.V., Vitenberg A.G. Head space analysis and related methods in gas chromatography. N.Y.: Wiley, 1984. P. 22.)
18. Друзов Ю.С., Конопелько Л.А., Попов О.Г. Контроль загрязнений воздуха жилых помещений, офисов, административных и офисных помещений. СПб: Наука, 2013. С. 76.