

УДК 543.544

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ ВОЗДУХА С ИЗМЕНЕНИЕМ КОНФИГУРАЦИИ СОРБЦИОННОГО СЛОЯ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ СОРБЦИИ К ТЕРМОДЕСОРБЦИИ

© 2021 г. О. В. Родинков^{а, *}, А. С. Бугайченко^а, В. Спиваковский^а, В. Н. Постнов^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Университетский просп., 26, Петродворец, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: o.rodinkov@spbu.ru

Поступила в редакцию 11.01.2021 г.

После доработки 14.01.2021 г.

Принята к публикации 22.01.2021 г.

Предложена схема экспрессного динамического сорбционного концентрирования летучих органических соединений при газохроматографическом анализе воздуха, основанная на изменении конфигурации сорбционного слоя при переходе от сорбции к термодесорбции аналитов. Сорбционное извлечение аналитов проводят в широкой сорбционной колонке, обеспечивающей высокие расходы анализируемого воздуха при относительно небольших перепадах давления, создаваемых типичными электроасpirаторами. Затем сорбент пересыпают в узкую колонку, обеспечивающую быстрый нагрев и минимальное размытие зон аналитов при термодесорбции. Аналитические возможности предложенной схемы, позволяющей в 3–4 раза сократить продолжительность стадии сорбционного выделения аналитов, иллюстрирует пример сорбционного концентрирования метанола и фенола с использованием карбоксена 1000 и карбопака С соответственно.

Ключевые слова: сорбция, концентрирование, твердофазная экстракция, термодесорбция, анализ воздуха, конфигурация сорбционного слоя.

DOI: 10.31857/S0044450221060128

Определение большинства летучих органических соединений (ЛОС) в атмосферном воздухе и воздухе закрытых помещений на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций не обходится без стадии предварительного концентрирования, которую, как правило, совмещают со стадией пробоотбора [1, 2]. Высокоэффективным методом концентрирования, подходящим практически для любых ЛОС, за исключением наиболее химических активных, является сорбция или, как ее теперь принято называть, твердофазная экстракция (ТФЭ) [3, 4]. По способу осуществления различают статическую (пассивную) и динамическую (активную) ТФЭ, когда поток пробы прокачивают через сорбционную колонку [4, 5]. В статических вариантах ТФЭ молекулы аналитов свободно диффундируют из неподвижной анализируемой среды к поверхности сорбента (метод пассивного пробоотбора [5, 6]) или сорбционной пленки (твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) [3, 7]). Достоинство пассивного пробоотбора – возможность определения концентраций аналитов, усредненных за длительное время (до нескольких дней), но этот метод непри-

годен для оперативного контроля загрязненности воздуха. Аналитические возможности очень популярной в настоящее время ТФМЭ ограничены небольшой массой сорбирующей фазы (0.2–2 мг) и соответственно относительно небольшими количествами сорбируемых аналитов, которые недостаточны для достижения низких пределов обнаружения. Все это способствовало развитию в последние годы концентраторов в виде полый иглы, заполненной микрочастицами сорбента [8–10]. После проведения сорбционного концентрирования подобные концентраторы вводят в испаритель газового хроматографа так же, как и в случае ТФМЭ. Однако и иглообразные концентраторы, в которых масса сорбента, как правило, не превышает 20 мг, решают указанную проблему лишь частично.

С точки зрения достигаемых пределов обнаружения предпочтительнее динамическая ТФЭ, основанная на пропускании больших объемов анализируемого газа через сорбционную колонку, с последующей термодесорбцией за пределами испарителя и газохроматографическим определением аналитов [4, 11]. Общие закономерности

сорбционного концентрирования микрокомпонентов в динамических условиях подробно рассмотрены в монографии [12]. Закономерности ТФЭ ЛОС при анализе воздуха досконально изучены и нашли отражение в международном стандарте [13]. К настоящему времени для реализации ТФЭ при анализе воздуха предложены самые различные сорбенты, причем чаще других используют полимерные и углеродные [13–17]. Важным достоинством неполярных сорбентов является высокая гидрофобность, что не создает дополнительных проблем на стадии термодесорбции анализов при анализе влажного воздуха.

Независимо от природы используемых сорбентов актуальной общеметодической проблемой сорбционного концентрирования является несоответствие оптимальных конфигураций сорбционного слоя (отношение его высоты к диаметру) на стадиях сорбции и термодесорбции. С одной стороны, во время сорбции для того, чтобы достичь высоких коэффициентов концентрирования аналитов за короткое время, необходимо пропускать анализируемый газ через сорбент с достаточно большой объемной скоростью потока, что практически невозможно в случае длинных узких сорбционных колонок. С другой стороны, при термодесорбции аналитов скорость газовой фазы в сотни раз меньше, и более рациональной является вытянутая по длине конфигурация сорбционного слоя, обеспечивающая минимальное размывание зон десорбируемых компонентов. Указанное противоречие можно преодолеть за счет изменения конфигурации сорбционного слоя при переходе от сорбции к термодесорбции. Это изменение проще всего осуществить, пересыпав сорбент из широкой короткой колонки в более узкую колонку большей длины под действием собственной силы тяжести [18].

Цель настоящей работы – оценка аналитических возможностей сорбционного концентрирования ЛОС при анализе воздуха с изменением конфигурации сорбционного слоя при переходе от сорбции к термодесорбции за счет переноса сорбента в колонку с меньшим радиусом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение модельных газовых смесей тестовых веществ. В качестве тестовых веществ использовали метанол и фенол, для надежного определения которых на уровне весьма низких ПДК в атмосферном воздухе населенных мест требуется экспрессное высокоэффективное концентрирование. Для оценки эффективности сорбционных колонок использовали модельные газовые смеси с постоянной концентрацией тестовых веществ 50 мг/м³. Выбор столь высоких концентраций тестовых веществ обусловлен необходимостью исследования их проскока через сорбционную ко-

лонку непосредственно в потоке газовой фазы на выходе из колонки. Модельные смеси получали путем пропускания потока воздуха через водные растворы с известной концентрацией тестовых веществ [19], чистота которых была не ниже ч. д. а. В выбранном диапазоне объемных скоростей потока (50–500) 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 c 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 в условиях равновесия. Значения K определяли по известной методике [20].

Сравнение эффективности сорбционных колонок различного диаметра. Сорбционные колонки (стеклянные трубки) с различными внутренним диаметром и длиной заполняли одинаковыми навесками (200 мг) гидрофобных углеродных сорбентов карбоксен 1000 и карбопак С, которые широко применяют для сорбционного концентрирования ЛОС при анализе воздуха [8]. Первый сорбент, удельная поверхность ($S_{уд}$) которого составляет приблизительно 800 м²/г, использовали для концентрирования метанола, а второй ($S_{уд} \approx 12$ м²/г) – фенола. Выбор указанных сорбентов обусловлен тем, что легколетучий метанол эффективно удерживается только сорбентами с высокой удельной поверхностью, в частности, карбоксеном 1000, в то время как для среднелетучего фенола, наоборот, эффективная термодесорбция возможна только при использовании сорбентов с низкой удельной поверхностью [1, 8]. Размеры частиц сорбентов составляли 0.18–0.25 мм в соответствии с рекомендациями руководства [8]. Геометрические размеры исследуемых сорбционных колонок приведены в табл. 1. Колонка 1 является стандартной и поставляется в комплекте с серийно выпускаемым термодесорбером ТДС-1. Ее геометрические размеры соответствуют рекомендуемым в руководстве [8]. Колонки 2 и 3, обладая приблизительно равными с колонкой 1 объемами, имеют поперечные сечения соответственно в 2 и в 6.5 раз больше, чем у колонки 1.

Через исследуемые сорбционные колонки пропускали модельные газовые смеси метанола и фенола с заданным расходом (W_c). Для контроля полноты сорбции отбирали порции газовой фазы на выходе из колонки и с помощью газового хроматографа определяли в них концентрации ЛОС. Строили выходные кривые удерживания тестовых

вых веществ в виде зависимостей c/c_0 от V , где c и c_0 – концентрации 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), для которого выполняется условие $c/c_0 = 0.05$. За величину V_R принимали объем газовой смеси, для которого выполняется условие: $c/c_0 = 0.5$. Из выходных кривых рассчитывали также число эквивалентных теоретических тарелок N , характеризующее эффективность сорбционной колонки, по известной для фронтального варианта хроматографии формуле [21]:

$$N = \frac{V_R^2}{(V_R - V_{0.16})^2}, \quad (1)$$

где V_R – объем удерживания; $V_{0.16}$ – такой объем пропущенной через колонку газовой смеси, для которого выполняется условие $c/c_0 = 0.16$. Высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ), рассчитывали по формуле: $H = l/N$.

Оборудование. В работе использовали серийно выпускаемое оборудование и приборы. 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 шестипортового крана-дозатора. Для термодесорбции использовали одноступенчатый термодесорбер ТДС-1 (Хроматэк, Россия), обеспечивающий проведение термодесорбции в диапазоне от 150 до 400°C с шагом 50°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально установлено (см. рис. 1), что колонка 1 даже при максимальном для большинства электроаспираторов перепаде давления 30 кПа (0.3 атм) не обеспечивает объемную скорость потока воздуха 200 мл/мин. Как и следовало ожидать, при переходе к колонке 2 и особенно к колонке 3 при одном и том же входном давлении расход воздуха резко возрастает. Таким образом, увеличение радиуса и уменьшение длины сорбционной колонки позволяет многократно увеличить поток анализируемого воздуха и создает не-

Таблица 1. Геометрические характеристики сорбционного слоя в колонках

Номер колонки	r , см	S , см ²	l , см	V , см ³
1	0.13	0.053	10.2	0.54
2	0.18	0.102	5.4	0.55
3	0.33	0.342	1.6	0.55

Примечание: r – радиус; S – площадь поперечного сечения; l – длина; V – объем.

обходимые предпосылки для экспрессного сорбционного концентрирования.

Как известно из теории хроматографии, увеличение радиуса колонки приводит к усилению так называемого “стеночного” эффекта, который проявляется в увеличении скорости потока подвижной фазы по мере приближения к стенкам колонки и является причиной дополнительного размытия зон разделяемых компонентов [22, 23]. С учетом стеночного эффекта [24] влияние радиуса колонки r на величину ВЭТТ (H) может быть записано, исходя из уравнения Ван-Деемтера, следующим образом:

$$H = A + B/u + (C_1 + C_2 + C_3 r^2)u, \quad (2)$$

где A отражает вклад в величину H вихревой диффузии, B – продольной диффузии, C_1 и C_2 – внутри- и внешнелинейной массопереноса соответственно, C_3 отражает вклад стеночного эффекта, а u – линейная скорость подвижной фазы через колонку.

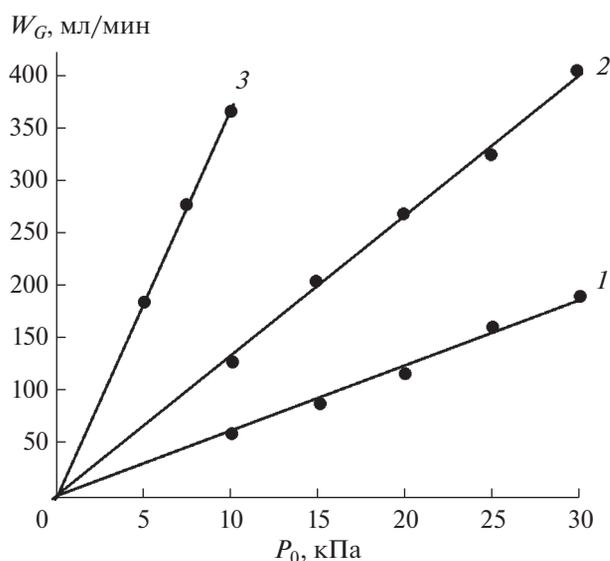


Рис. 1. Зависимость объемной скорости потока воздуха через колонки 1 (1), 2 (2) и 3 (3) от входного давления. Размеры колонок указаны в табл. 1.

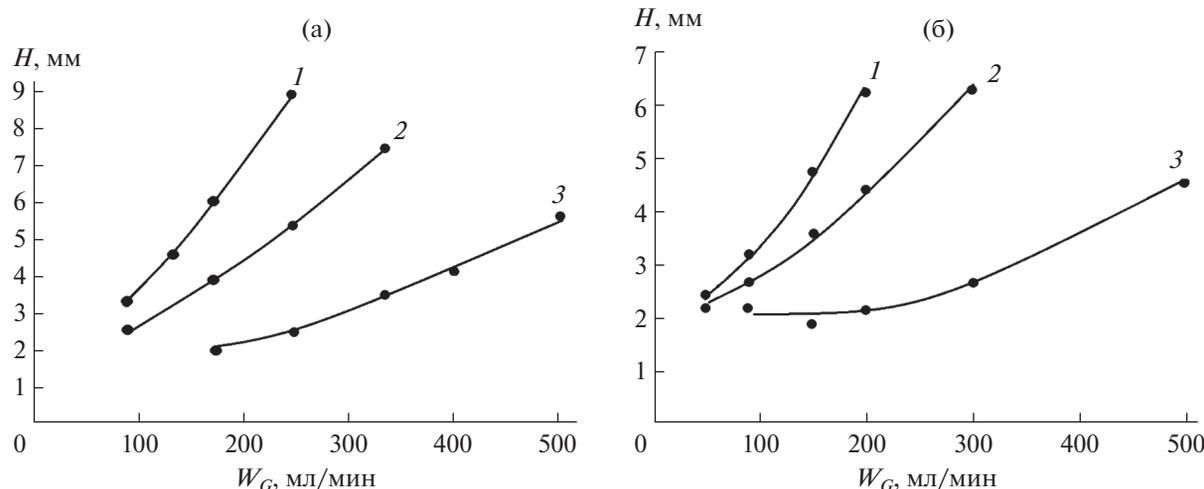


Рис. 2. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от объемной скорости потока модельной газовой смеси через колонки с различными радиусами: 1 – 1.3 мм, 2 – 1.8 мм, 3 – 3.3 мм; (а) – удерживание метанола на карбоксорбенте 100, (б) – удерживание фенола на карбопакке С.

Влияние r на величину ВЭТТ далеко не однозначно, поскольку с увеличением r не только усиливается стеночный эффект, но и при одной и той же объемной скорости W_G подвижной фазы уменьшается ее линейная скорость u_G , которая обратно пропорциональна квадрату радиуса колонки r :

$$u_G = W_G / (\pi r^2 \alpha_G),$$

где α_G – доля подвижной газовой фазы от общего объема колонки.

Положительный эффект от увеличения радиуса сорбционной колонки должен проявляться в области больших расходов подвижной фазы. На рис. 2 приведены зависимости ВЭТТ для метанола и фенола от объемной скорости потока воздуха через исследуемые колонки, заполненные соответствующими сорбентами. Как видно из рис. 2, в области больших расходов подвижной фазы через колонку ($W_G > 150$ мл/мин) увеличение радиуса колонки приводит к резкому уменьшению ВЭТТ (увеличению эффективности массообмена), что создает необходимые условия для повышения экспрессности сорбционного концентрирования при использовании широких колонок. Однако переход к более широким колонкам, который сопровождается многократным уменьшением H (см. рис. 2), еще не гарантирует увеличения числа теоретических тарелок N ($N = l/H$), поскольку при этом уменьшается длина колонок l .

Основным показателем концентрирования является коэффициент концентрирования K , который по определению равен отношению концентраций аналита в концентрате и исходной пробе [25, 26]. В случае динамического сорбционного концентрирования аналит переходит из объ-

ема пробы, приблизительно равного объему до проскока V_B , в объем сорбента V_S , и соответственно:

$$K = R \frac{V_B}{V_S}, \quad (3)$$

где R – степень извлечения концентрируемого компонента ($R \approx 1$). Объем до проскока аналита прямо пропорционален объему сорбента и является сложной функцией числа теоретических тарелок N , а точнее – величины \sqrt{N} , уменьшаясь при уменьшении последней [12, 27].

Другим важнейшим показателем концентрирования является эффективность концентрирования E , которая учитывает не только достигнутый коэффициент концентрирования K , но и продолжительность самого концентрирования t :

$$E = K/t. \quad (4)$$

Учитывая, что $V_B = W_G t$, подставив выражение (3) в (4) и сократив t , получаем известное [12] выражение:

$$E = R \frac{W_G}{V_S}. \quad (5)$$

Из выражения (5) видна возможность многократного увеличения эффективности концентрирования путем увеличения объемной скорости потока анализируемого воздуха через сорбционную колонку. Подобная возможность может быть практически реализована за счет использования на стадии сорбции более широких колонок меньшей длины. Преимущество подобных колонок на стадии сорбции иллюстрирует рис. 3, где сопоставлены выходные кривые удерживания метанола из потока воздуха на колонках 1 и 3. Как видно

из рис. 3, широкая короткая колонка 3, незначительно уступая колонке 1 по объему до проскока V_B , многократно превосходит ее по эффективности концентрирования E , позволяя в несколько раз увеличить поток анализируемого воздуха.

Основные показатели сорбционного концентрирования метанола и фенола для колонок с различными геометрическими размерами приведены в табл. 2. Если для колонок 1 и 2 использовали по существу максимально возможные потоки анализируемого воздуха (модельных газовых смесей), соответствующие перепаду давления 30 кПа (0.3 атм), то в случае колонки 3 поток воздуха может быть увеличен до 800 мл/мин и, следовательно, выигрыш в эффективности концентрирования E по сравнению с колонкой 1 может быть увеличен приблизительно с 3 до 6 раз.

Принцип сорбционного концентрирования с изменением конфигурации сорбционного слоя при переходе от сорбции к термодесорбции иллюстрирует рис. 4. На стадии сорбции поток анализируемого воздуха I , создаваемый с помощью электроасpirатора 5, последовательно проходит через пустую узкую трубку 2 (колонку 1) и широкую трубку 4 (колонку 3), заполненную частицами сорбента. Трубки соединены между собой переходником 3. По окончании сорбции из объема пробы, не превышающего объема до проскока наименее удерживаемого компонента, колонки отсоединяют от электроасpirатора и переворачивают. В результате частицы сорбента под действием собственной силы тяжести пересыпаются из широкой трубки через переходник в узкую трубку. В один из концов этой трубки изначально помещают пористый фильтр (на рисунке фильтры не показаны) во избежание высыпания частиц сорбента. Такой же фильтр устанавливают с другого конца трубки после пересыпания сорбента. После пересыпания сорбента трубку немедленно помещают в герметичный контейнер или термодесорбер для предотвращения потерь аналитов.

На стадии термодесорбции узкую трубку с частицами сорбента 7 устанавливают в термодесор-

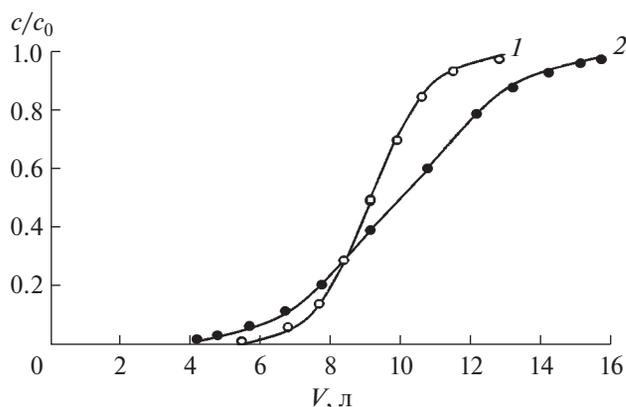


Рис. 3. Выходные кривые удерживания метанола (50 мг/м^3) из потока воздуха в колонках с карбоксеном 1000: 1 — колонка 1, W_G — 150 мл/мин; 2 — колонка 3, W_G — 500 мл/мин.

бер 8 и после нагревания последнего до 250°C через 1 мин с помощью потока газа-носителя 6 вытесняют десорбированные аналиты в испаритель (инжектор) газового хроматографа и далее в колонку и детектор.

Экспериментально установлено, что стадия переноса частиц сорбента из одной трубки в другую практически не влияет на результат анализа. На рис. 5 приведены хроматограммы, полученные в результате сорбции и термодесорбции аналитов непосредственно из колонки 1 (рис. 5а), а также после сорбции в колонке 3, пересыпания сорбента в колонку 1 и термодесорбции из этой колонки (рис. 5б). В табл. 3 приведены результаты газохроматографического определения спиртов в газовой смеси с концентрациями аналитов 20 мкг/м^3 с изменением и без изменения конфигурации сорбционного слоя. Из табл. 3 следует, что различия между результатами определения меньше случайных погрешностей анализа, а время сорбции в случае предложенной схемы концентрирования приблизительно в четыре раза меньше.

Таблица 2. Показатели концентрирования метанола и фенола из потока воздуха на колонках с различными геометрическими размерами (концентрации аналитов 50 мг/м^3)

Компонент, сорбент	Колонка (номер) и ее размеры (см)	W_G , мл/мин	V_B , л	K	t , мин	E , мин^{-1}
Метанол, карбоксен 1000	1; 10.2×0.26	150	6.4	1.2×10^4	42.6	280
	2; 5.4×0.36	350	6.1	1.1×10^4	17.4	630
	3; 1.6×0.66	500	5.3	9.6×10^3	10.6	910
Фенол, карбопак С	1; 10.2×0.26	150	8.2	1.5×10^4	54.6	270
	2; 5.4×0.36	350	7.8	1.4×10^4	22.3	630
	3; 1.6×0.66	500	7.1	1.3×10^4	14.2	920

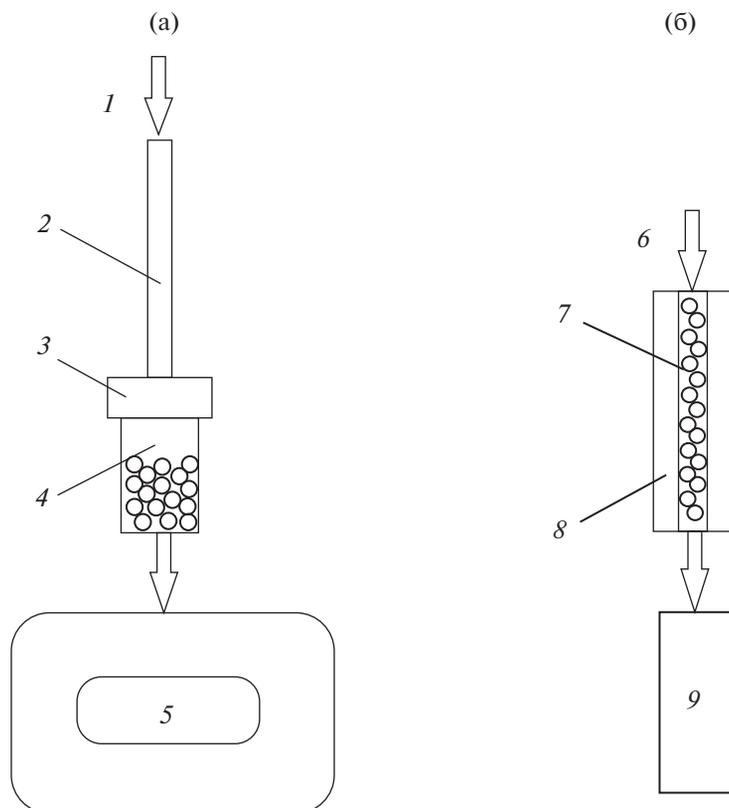


Рис. 4. Схема сорбционного концентрирования с изменением конфигурации сорбционного слоя при переходе от сорбции (а) к термодесорбции (б): 1 – вход анализируемого воздуха, 2 – пустая узкая трубка, 3 – переходник, 4 – широкая трубка с сорбентом, 5 – электроаспиратор, 6 – вход газа-носителя, 7 – узкая трубка с сорбентом, 8 – термодесорбер (автономная трубчатая электропечь), 9 – испаритель хроматографа.

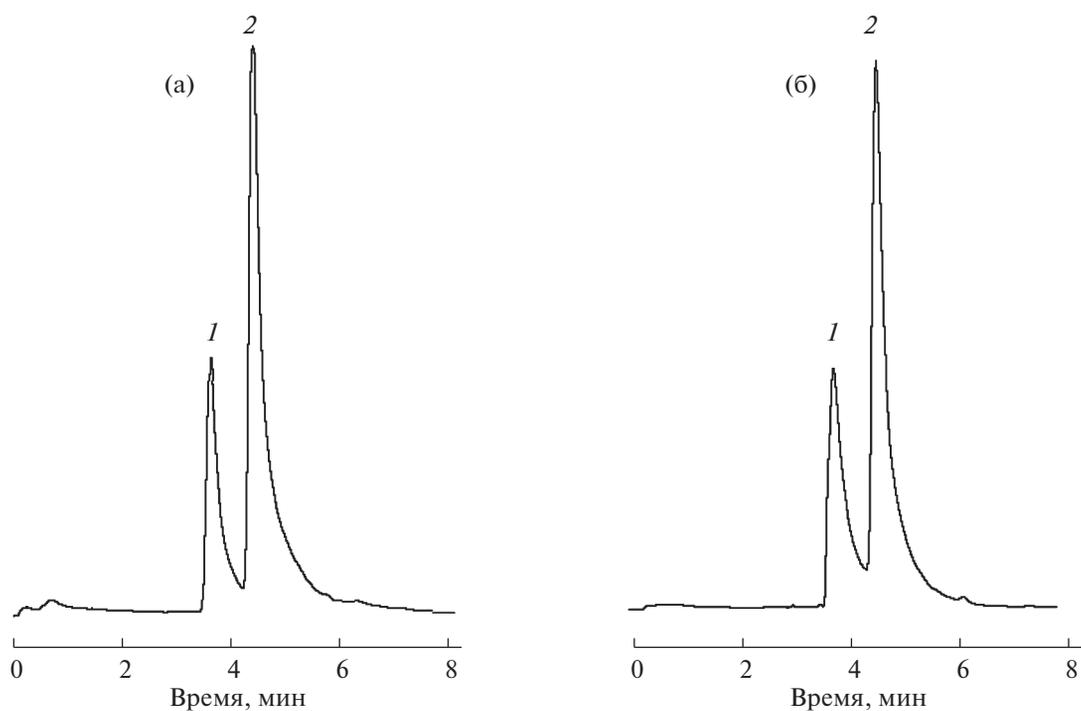


Рис. 5. Хроматограммы сконцентрированных из потока воздуха метанола 1 и этанола 2, полученные после термодесорбции без изменения (а) и с изменением конфигурации сорбционного слоя (б). Концентрация аналитов в воздухе 0.020 мг/м^3 .

Таблица 3. Результаты определения спиртов (20.0 мкг/м³) в воздухе с сорбционным концентрированием при изменении (1) и без изменения (2) конфигурации сорбционного слоя ($P = 0.95$, $n = 3$).

Аналит	Время сорбции, мин		Результат определения, мкг/м ³	
	1	2	1	2
Метанол	10	40	18.3 ± 2.1	18.8 ± 1.8
Этанол	10	40	18.8 ± 1.6	19.1 ± 1.4
Фенол	12.5	50	17.3 ± 2.6	17.9 ± 2.4

* * *

Таким образом, предложенный в настоящей работе вариант динамического сорбционного концентрирования при анализе воздуха, включающий изменение конфигурации сорбционного слоя при переходе от сорбции к термодесорбции аналитов, позволяет в несколько раз повысить эффективность концентрирования и в 3–4 раза снизить продолжительность стадии сорбции.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку настоящей работы (грант 20-03-00285а) и ресурсному центру научного парка 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. Poole C., Mester Z., Miró M., Pedersen-Bjergaard S., Pawliszyn J. Extraction for analytical scale sample preparation (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2016. V. 88. № 7. P. 649.
4. Woolfenden E. Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 1: Sorbent-based air monitoring options // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 2674.
5. Другов Ю.С., Конопелько Л.А., Попов О.Г. Контроль загрязнений воздуха жилых помещений, офисов, административных и общественных зданий. СПб: Наука, 2013. 302 с.
6. Krol S., Zabiegała B., Namiesnik J. Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation // Trends Anal. Chem. 2010. V. 29. № 9. P. 1101.
7. Fardin H.P.-M., Ahmadi F., Pawliszyn J. A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples // Trends Anal. Chem. 2016. V. 85. P. 133.
8. Lord H.L., Zhan W., Pawliszyn J. Fundamentals and applications of needle trap devices. A critical review // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 67. P. 3.
9. Li Hongwan, Bi Chenyang, Li Xiaofeng, Xu Ying. A needle trap device method for sampling and analysis of semivolatile organic compounds in air // Chemosphere. 2020. V. 250. P. 1.
10. Kedzora K., Wasiak W. Extraction media in needle trap devices – Progress in development and application // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1505. P. 1.
11. Woolfenden E. Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 2685.
12. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. М.: ЛЕНАНД. 2016. 480 с.
13. 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.: Стандартинформ, 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).)
14. Andrade-Eiroa A., Canle M., Leroy-Cancellieri V., Cerdà V. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I) // Trends Anal. Chem. 2016. V. 80. P. 641.
15. Płotka-Wasyłka J., Szczepańska N., Guardia M., Namieśnik J. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media // Trends Anal. Chem. 2016. V. 77. P. 23.
16. Гончарова Е.Н., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Пористый графитированный углерод для разделения и концентрирования гидрофильных веществ // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 291. (Goncharova E.N., Statkus M.A., Tsisin G.I., Zolotov Yu. A. Porous graphitized carbon for the separation and preconcentration of hydrophilic substances // J. Analyt. Chem. 2020. V.75. № 4. P. 423.)
17. Родинков О.В., Вагнер Е.А., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н. Сравнение эффективности углеродных сорбентов для концентрирования легколетучих органических веществ из влажных газовых сред для последующего газохроматографического определения // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 9. С. 673. (Rodinkov O.V., Vagner E.A., Bugaichenko A.S., Moskvina L.N. Comparison of the efficiencies of carbon sorbents for the preconcentration of highly volatile organic

- substances from wet gas atmospheres for the subsequent gas-chromatographic determination // *J. Analyt. Chem.* 2019. V. 74. № 9. P. 877.)
18. *Родинков О.В., Москвин Л.Н., Спиваковский В.А.* Способ хроматографического определения летучих соединений в газовых средах. Патент РФ № 2737232. Заявка 2019145387 от 26.12.2019, опубл. 26.11.2020. Б.и. № 33.
 19. *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., Moskvyn L.N., Kolesnichenko I.N.* Methods and devices for the preparation of standard gas mixtures // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. № 2. P. 83.)
 20. *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.)
 21. *Немировский А.М.* Расчеты во фронтальной хроматографии // *Заводск. лаборатория.* 1996. Т. 62. № 3. С. 13.
 22. *Айвазов Б.В.* Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа. 1977. С. 29.
 23. *Gritti F., Guiochon G.* Perspectives on the evolution of the column efficiency in liquid chromatography // *Anal. Chem.* 2013. V. 85. P. 3017.
 24. *Gritti F., Guiochon G.* The van Deemter equation: Assumptions, limits, and adjustment to modern high performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1302. P. 1.
 25. *Цизин Г.И.* О коэффициенте концентрирования // *Журн. аналит. химии.* 2011. № 5. С. 550. (*Tsizin G.I.* Concerning the concentration factor // *J. Anal. Chem.* 2011. № 11. P. 535.)
 26. *Цизин Г.И., Статкус М.А., Золотов Ю.А.* Концентрирование органических веществ на малополярных сорбентах в проточных системах анализа // *Журн. аналит. химии.* 2018. № 11. С. 804. (*Tsizin G. I., Statkus M.A., Zolotov Yu.A.* Preconcentration of organic substances on low-polar adsorbents in the flow systems of analysis // *J. Anal. Chem.* 2018. № 11. P. 1030.)
 27. *Loevkvist P., Joensson A.* Capacity of sampling and preconcentration columns with a low number of theoretical plates // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. № 6. P. 818.