

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 661.183.2

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ НАНЕСЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА

© 2021 г. Е. А. Спиридонова¹ *, В. О. Ротко¹, В. В. Самонин¹, М. Л. Подвязников¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)”,
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: spiridonova_elena@live.ru

Поступила в редакцию 24.12.2019 г.

После доработки 20.01.2020 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

В работе получен универсальный сорбент, работающий по механизмам хемосорбции и адсорбции, путем импрегнирования активированного угля марки АГ-5, сульфатом меди и модифицирования раствором фуллерена. Показано влияние последовательности технологических операций на свойства получаемого сорбента. Определены основные пористые и сорбционные характеристики материалов при различных влажностях газовой воздушной смеси.

Ключевые слова: химический поглотитель, активный уголь, адсорбция, время защитного действия, проточная концентрация, сорбция бензола, хемосорбция аммиака, импрегнирование сульфатом меди, модифицирование фуллереном

DOI: 10.31857/S0044185621010186

ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности приводит к увеличению количества газовых выбросов в атмосферу, характеризующихся различным качественным составом, очистку от которых проводят, в том числе с использованием сорбционных методов. В связи с этим актуальным является получение и использование универсальных поглотителей, которые могут совместно поглощать пары веществ различной химической природы, сорбция которых протекает по различным механизмам.

Химические поглотители подобного назначения изготавливаются на основе активных углей с нанесением на их поверхность разнообразных модифицирующих неорганических добавок [1].

Для проведения эффективного процесса химического поглощения токсичных соединений выбирается наиболее активная по отношению к нему добавка из всех соединений, нейтрализующих данную токсичную примесь. Для связывания аммиака наиболее активным и удобным компонентом в применении является соль меди, образующая с аммиаком комплексное соединение по классической схеме [2].

Эффективность противогазовых углей на базе углеродных адсорбентов, выполняющих функцию носителей каталитических и хемосорбцион-

ных добавок, также связана с гидрофобностью углеродных носителей, которая определяется пористой структурой и химической природой поверхности активного угля.

Существуют различные способы повышения гидрофобных свойств угольной основы путем физической, химической или физико-химической обработки. Например, широко используется подход, связанный с разрушением поверхностных кислородных окислов обработкой активного угля химическими реагентами (галогенами, водородом, фтором, аммиаком, гидрофобными жидкостями на основе силиконов) [3–6]. Известен прием увеличения гидрофобности активного угля путем его модифицирования раствором фуллерена, который позволяет значительно увеличить время работы слоя активного угля до его насыщения в условиях влажного потока воздуха [7, 8].

Авторами работы [9] показана принципиальная возможность получения химического поглотителя состава “активный уголь–сульфат меди–фуллерен” для эффективного удаления аммиака и бензола из влажного потока воздуха. Но ввиду взаимного влияния меди и фуллерена в процессе модифицирования, необходимо оптимизировать методику получения эффективных смешанных поглотителей, выполняющих функцию как химического поглотителя с реализацией процесса

поглощения по механизму хемосорбции, так и адсорбента, процесс поглощения на котором протекает по механизму физической адсорбции.

Целью данной работы является определение влияния последовательности нанесения химических добавок на сорбционные характеристики поглотителя, эффективно работающего по парам бензола и аммиака во влажных условиях.

МЕТОДИКА

Одним из наиболее часто применяющихся для получения импрегнированных химических поглотителей пористых носителей, является газовый активный уголь марки АГ-5 (производитель АО “Сорбент” г. Пермь). В настоящей работе был использован данный адсорбент бидисперсной микропористой структуры, представленной ультрамикропорами (предельный адсорбционный объем $W_{01} = 0.20-0.32 \text{ см}^3/\text{г}$, размер пор менее 0.7 нм) и супермикропорами ($W_{02} = 0.10-0.12 \text{ см}^3/\text{г}$, размер пор 0.7–2.0 нм). При импрегнировании активного угля закрепление химической добавки происходит в супермикропорах, при этом сохраняется высокая адсорбционная активность по вредным веществам, поглощение которых происходит в ультрамикропорах [1].

Оптимальное содержание сульфата меди в активном угле составляет 15% по массе, при котором сохраняется высокая адсорбционная способность и проявляется хемосорбционная активность [1]. Наиболее эффективное количество фуллерена (производства ЗАО ИЛИП, г. Санкт-Петербург), вводимое в активный уголь для повышения его гидрофобных свойств, как было показано ранее авторами, составляет 40 мкг/г [8].

Методика модифицирования активного угля фуллеренами заключалась в приготовлении водного раствора фуллерена заданной концентрации с последующей пропиткой, вылеживанием и термообработкой угля при температуре 150°C. Соотношение объема активного угля к объему водного раствора фуллерена составляло 1 : 2.

Существуют разнообразные подходы к получению растворов фуллеренов, обобщенные в обзоре [10]. Растворы фуллеренов в любых растворителях можно рассматривать как коллоидные объекты: размер молекулы C_{60} отвечает нижней границе “истинно коллоидной” степени дисперсности, и она может рассматриваться как частица дисперсной фазы. В настоящей работе водный раствор фуллерена получали ультразвуковой обработкой на диспергаторе УЗГ-13/0,1–22. Пропитку активного угля осуществляли в течение 10 мин после УЗ-обработки. Как показано авторами [11, 12], таким методом можно добиться эффективного диспергирования фуллерена в воде. Диспергирование контролировали путем опреде-

ления оптической плотности раствора фуллерена, которая, достигнув определенного значения, при продолжении обработки УЗ не изменялась.

Аналогично осуществляли импрегнирование активного угля сульфатом меди из водного раствора заданной концентрации, включающее в себя стадии смешения, пропитки, вылеживания и термообработки. Для наилучшего распределения химической добавки по поверхности пор осуществляли пропитку активного угля, нагретого до температуры 70–80°C с последующим вылеживанием материала при температуре 20–25°C. Соотношение объема активного угля к объему пропиточного раствора определяли исходя из суммарного объема пор. Объем пропиточного раствора составлял 115% от суммарного объема пор.

Исследование пористой структуры полученных химических поглотителей проводили стандартными методами. Определение предельного объема сорбционного пространства проводили эксикаторным методом по парам бензола при относительном давлении $P/P_S = 1$ и температуре 25°C [13].

Определение объема микропор проводили гравиметрическим методом путем определения величины сорбции бензола из сухого потока воздуха в изотермических условиях при относительном давлении $P/P_S = 0.175$ и температуре 25°C [13].

Определение времени защитного действия химического поглотителя по парам бензола осуществлялось в стандартных условиях по [14], а по парам аммиака по [15]. Время защитного действия определяли, как время, за которое достигается проскоковая концентрация по парам аммиака, индигированное с помощью газоанализатора “МАГИСТР”, а бензола, с помощью анализатора-течеискателя АНТ-3М.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе получены химические поглотители однотипного количественного состава на основе активного угля АГ-5 с содержанием фуллерена 40 мкг/г и сульфата меди 15%. Исследуемые материалы отличаются последовательностью введения химических добавок в пористую структуру активного угля. На рис. 1 даны их условные обозначения и порядок введения модификатора фуллерена и импрегнирующей добавки меди.

Химический поглотитель, полученный по методике *a*, отличается от материала, полученного по методике *b*, порядком нанесения модифицирующих добавок. В первом случае фуллерен наносили на активный уголь с предварительно закрепленной медью, во втором — медь наносили на активный уголь, модифицированный фуллереном. Можно предположить, что данные способы модифицирования повлияют на распределение добавок по поверхности угля, так как предва-

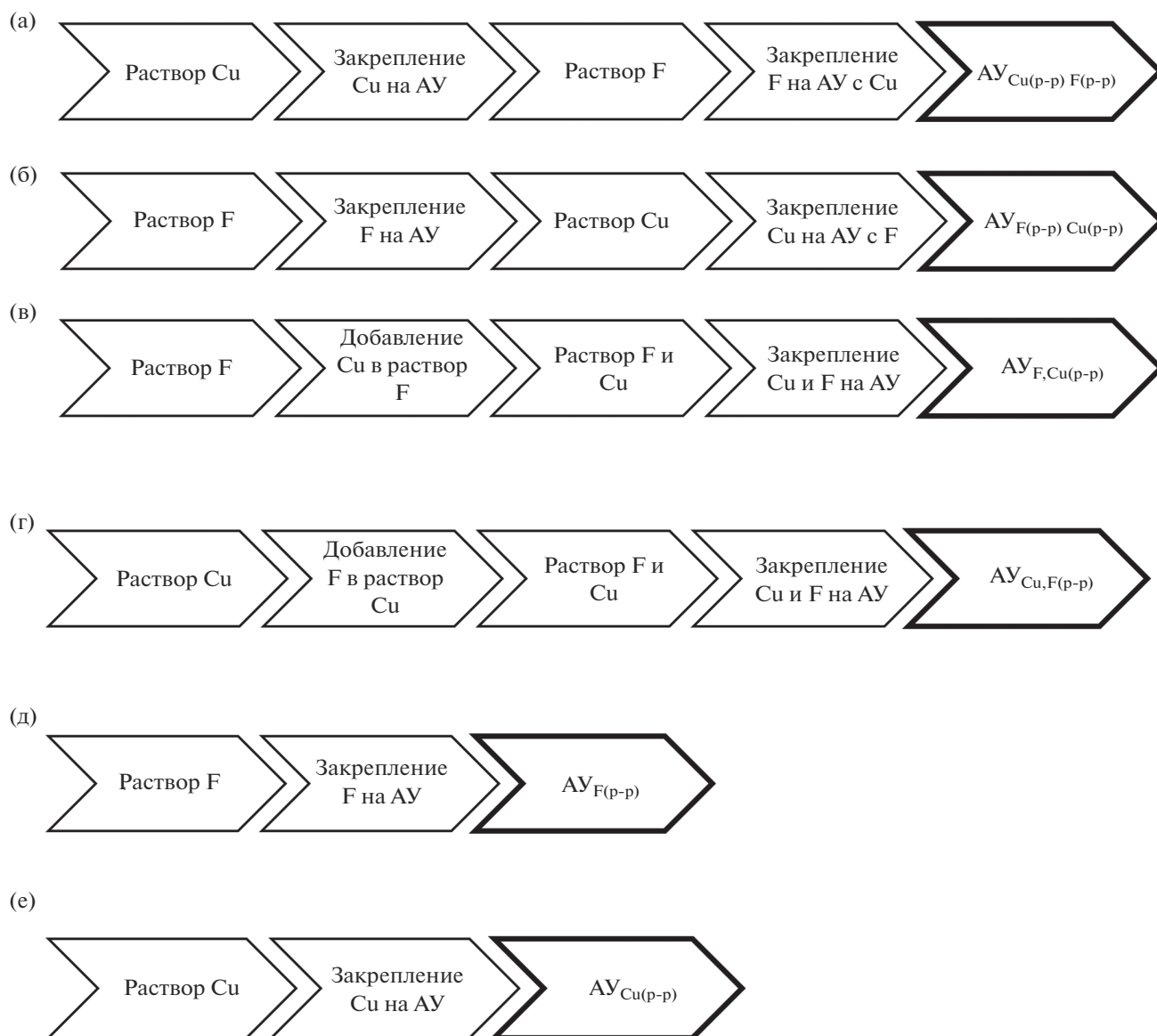


Рис. 1. Последовательность нанесения фуллерена (F) и меди (Cu) на активный уголь (АУ).

рительное закрепление меди в количестве 15% по массе (в пересчете на сульфат меди) приведет к снижению свободного объема адсорбционного пространства, в результате изменится энергия взаимодействия между фуллереном и углеродной поверхностью.

Методики *в* и *г* отличаются от методик *а* и *б* тем, что готовится двухкомпонентный водный раствор модификаторов с последующим закреплением на поверхности активного угля. Такой подход пропитки был выбран в связи с известным влиянием фуллерена на различные компоненты водной среды, обусловленный его способностью образовывать в воде так называемый “гидратированный фуллерен”, в результате чего

происходит значительное изменение свойств раствора [11, 12, 16].

Материалы, полученные в соответствии со схемами *д* и *е* рис. 1, являются образцами сравнения, в первом случае для подтверждения влияния фуллерена на активный уголь, во втором – проявления активным углем свойств хемосорбента по аммиаку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование материалов включало в себя определение параметров пористой структуры и оценку времени защитного действия по бензолу

Таблица 1. Влияние методики модифицирования на пористую структуру активного угля

№	Образец	Предельный объем сорбционного пространства W_S , см ³ /г	Объем микропор, $V_{ми}$, см ³ /г	Объем мезопор, $V_{ме}$, см ³ /г
а	AУ _{Cu(p-p)} F(p-p)	0.34	0.23	0.11
б	AУ _{F(p-p)} Cu(p-p)	0.35	0.23	0.12
в	AУ _{F,Cu(p-p)}	0.37	0.24	0.13
г	AУ _{Cu,F(p-p)}	0.36	0.26	0.10
д	AУ _{F(p-p)}	0.47	0.35	0.12
е	AУ _{Cu(p-p)}	0.34	0.25	0.09
	АГ-5	0.45	0.33	0.12

(физическая адсорбция) и аммиаку (хемосорбция) в динамических условиях.

В табл. 1 приведены значения пористой структуры полученных материалов, представленные объемом микропор и предельным объемом сорбционного пространства.

Как видно из представленных результатов, предельный объем сорбционного пространства и объем микропор при введении 40 мкг/г фуллерена не изменяется. При введении меди происходит снижение данных характеристик более чем на 30%, что связано с расположением модификаторов преимущественно в микропорах с частичной блокировкой входов в поры. Как уже было отмечено, активный уголь АГ-5 обладает микропористой структурой, представленной собственно микропорами (ультрамикропоры) ($r < 0.7$ нм) и супермикропорами ($0.7 \leq r \leq 1.5$ нм), и при распределении гидратированных ионов меди (эфф-активный диаметр 0.6 нм по Киланду [17]) с учетом стерического ограничения, закрепление происходит преимущественно в супермикропорах. Закрепление на поверхности мезопор и в макропорах в данном случае термодинамически невыгодно, так как данные поры отличаются низкой характеристической энергией адсорбции ($E_a = 10-12$ кДж/моль и $E_a =$ менее 5 кДж/моль, соответственно).

В первом приближении можно считать, что изменение пористой структуры (объема микро- и мезопор) не происходит при изменении порядка введения в пористую структуру химических добавок, что обусловлено объемным заполнением пор в активном угле вводимым модификатором.

Фактическое содержание фуллерена в образце АУ_{F(p-p)} составило 35 мкг/г. Экспериментально определенное содержание меди в пересчете на CuSO₄ приведено в табл. 1. При получении лабораторных образцов по однотипной методике расхождение в содержании меди составляло не более 5%.

Технология получения химических поглотителей подразумевает использование избыточной

концентрации сульфата меди в растворе для импрегнирования. Содержание меди в химических поглотителях, таких как ХПА, купрамит и др., регламентируется ТУ и находится в интервале 8–20% в пересчете на CuSO₄.

В соответствии с представленными результатами содержание добавки в данных условиях получения составило 5%, что обусловлено технологическими потерями и незакреплением соли на поверхности угля. Введение фуллеренов позволяет повысить эффективность закрепления меди в угле на 10–20% по сравнению с образцом сравнения. Такой эффект обусловлен значительным влиянием фуллерена на сорбционные свойства активного угля, в том числе по отношению к катионам различных металлов, особенно *d*-элементов. Как ранее авторы показывали в своих работах введение 0.004% масс. д. фуллерена на поверхность активных углей различных марок приводит к повышению сорбционной емкости по ионам меди на 30% и более, что, вероятно, связано с усилением донорно-акцепторного взаимодействия углеродной поверхности и адсорбируемого катиона, а также к возможности образования комплексных соединений с катионами металлов [18–20].

Причем, если приготовление пропиточного раствора осуществляли введением меди (в виде сульфата) в раствор фуллерена, количество меди, закрепленной на поверхности активного угля, достигало наибольшего значения (более чем на 30% по сравнению с АУ_{Cu(p-p)}). Такое повышение закрепленной меди в активном угле обусловлено помимо изменения величины сорбции меди на поверхности активного угля, также физико-химическими взаимодействиями, протекающими между гидратированным фуллереном и ионами меди в воде [11, 12]. Вероятно, при этом фуллерен оказывает влияние на процессы гидратации соединений, растворенных в воде, способствует образованию комплексов различного строения, характеризующихся наличием донорно-акцепторных связей [21]. Таким образом, добавление фуллерена в водный раствор приводит к измене-

Таблица 2. Время защитного действия модифицированных активных углей по парам бензола и аммиака при различных влажностях газа/паро воздушного потока (φ)

№	Химический поглотитель	Время защитного действия, мин					
		по бензолу			по аммиаку		
		$\varphi = 21\%$	$\varphi = 62\%$	$\varphi = 95\%$	$\varphi = 26\%$	$\varphi = 62\%$	$\varphi = 95\%$
а	AУ _{Cu(p-p) F(p-p)}	37	49	40	12	11	13
б	AУ _{F(p-p) Cu(p-p)}	54	55	39	19	28	22
в	AУ _{F,Cu(p-p)}	50	54	37	13	14	16
г	AУ _{Cu,F(p-p)}	53	54	35	12	13	13
д	AУ _{F(p-p)}	70	60	44	1	2	3
е	AУ _{Cu(p-p)}	32	45	30	16	16	19
	АГ-5	56	59	33	1	2	1

нию строения растворенных компонентов в воде, что способствует изменению особенности их закрепления на поверхности активного угля.

На следующем этапе работы определялось время защитного действия полученных материалов в динамических условиях. Результаты представлены в табл. 2.

Расхождение результатов между параллельными экспериментами при определении времени защитного действия составляло не более 10%. Относительная влажность определялась с использованием измерителя влажности Ивит-М.Т. Время защитного действия определялось по достижению проскоковой концентрации за слоем сорбента.

Адсорбционные характеристики химического поглотителя

Снижение времени защитного действия слоя исходного активного угля по бензолу при увеличении влажности газового потока связано, как известно, с протеканием конкурентной сорбции воды и бензола при относительной влажности воздуха P/P_s более 0.7. Введение гидрофобной добавки фуллерена в активный уголь способствует снижению адсорбции паров воды на поверхности активного угля и ведет к значительному повышению дисперсионного взаимодействия между активным углем и бензолом, тем самым повышается время защитного действия слоя адсорбента, в том числе в условиях влажного потока воздуха. При модифицировании активного угля медью время защитного действия по бензолу снижается, в том числе за счет снижения объема пор в активном угле, а также за счет блокирования части активной поверхности углеродного адсорбента медью.

Совместное закрепление фуллерена и меди приводит к повышению времени защитного действия по парам бензола. При этом, как показали

проведенные эксперименты, нанесение фуллерена на углеродную поверхность, свободную от ионов меди, или совместное нанесение меди и фуллерена, когда фуллерен имеет преимущество в скорости адсорбции, обусловленное иным механизмом адсорбции (физической адсорбции) (рис. 1б–1г), обеспечивает сохранение защитных свойств слоя активного угля по парам бензола.

Вероятно, это обусловлено тем, что осаждение меди на активных центрах, расположенных на поверхности углеродного адсорбента [3], происходит с гораздо большей интенсивностью, за счет наличия широкого спектра катионогенных и анионогенных групп, обуславливающих присоединение и удерживание меди по механизмам катионообменного присоединения и комплексообразования, нежели на поверхности фуллеренов. Поэтому осаждение меди на площади, занятой фуллеренами, не происходит, вследствие чего ее поверхность способна к эффективному адсорбционному поглощению молекул органических соединений на примере бензола, реализующемся по механизму дисперсионного взаимодействия. Кроме этого, как показано в [18], введение фуллеренов в сорбирующие материалы, характеризующиеся наличием ионообменных групп, ведет к повышению ионообменной активности катионогенных групп и угнетению ионообменных характеристик анионогенных групп. Вследствие этого сорбционная способность поверхности активного угля, занятой анионогенными группами, по отношению к катионам d -элементов значительно снижается, и поверхность освобождается для адсорбции молекул органических соединений. Но в то же время общая сорбционная емкость активного угля, модифицированного фуллеренами, по отношению к катионам меди повышается [20] за счет повышения сорбционной катионообменной емкости слабых катионогенных групп [20].

Таким образом, введение фуллерена в химический поглотитель до стадии импрегнирования медью (рис. 1б), или на стадии совместного импрегнирования медью и фуллеренами (рис. 1в, 1г) позволит повысить его активность и продолжительность работы по отношению к молекулам органических соединений в сравнении с химическим поглотителем без использования модификатора фуллерена (рис. 1е).

Хемосорбционные характеристики химического поглотителя

Как видно из табл. 2, хемосорбция аммиака не происходит на исходном активном угле, время защитного действия которого, равное 1–2 мин, обусловлено незначительной физической адсорбцией.

Импрегнирование медью активного угля приводит к формированию защитных характеристик поглотителя по отношению к аммиаку [22]. Так как количество вводимой меди в материалы практически одинаково, эффективность хемосорбции является функцией особенности введения меди в активный уголь и ее состояния на активной углеродной поверхности. При этом следует учитывать специфику проведения процессов поглощения аммиака из влажной газовой среды.

Как видно из табл. 2, наибольшей сорбционной активностью по отношению к аммиаку, сравнимой и даже превосходящей аналогичную характеристику образца, полученного по стандартной методике, обладает образец б. Данный материал был получен нанесением на активный уголь фуллерена с сохранением сильных кислотных групп, активированием слабых кислотных групп и подавлением основных групп на углеродной поверхности [20]. Такой прием ведет к повышению количества закрепленной на углеродной поверхности меди по механизму катионообменного взаимодействия. При этом ионы меди, закрепленные на катионогенных группировках углеродной поверхности, являются наиболее активными и способны эффективно поглощать аммиак, в то время как наличие на углеродной поверхности активных кислородсодержащих функциональных групп основного характера (анионогенных) приводит к взаимодействию их с ионами меди (II) пропиточного раствора и, как показано авторами [23], дезактивирует их по отношению к аммиаку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что последовательность нанесения меди и фуллерена на активный уголь значительно влияет на защитные свойства получаемого поглотителя по парам бензола и аммиака в результате взаимного влияния модифицирующих добавок.

Установлено, что для совместного поглощения паров бензола и аммиака наиболее эффективен

химический поглотитель $AU_{F(p-p)Cu(p-p)}$, модифицирование которого медью осуществляли после закрепления фуллерена на поверхности угля. Время защитного действия такого комплексного поглотителя превосходит аналогичную характеристику активного угля, модифицированного медью, по аммиаку на 75% и по парам бензола на 22% (влажность газового потока 62%).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 10.7499.2017/8.9 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности – инициативные научные проекты “Научные основы создания гидрофобных микропористых углеродных адсорбентов для повышения селективности сорбционного поглощения микропримесей органических соединений из водных и увлажненных газовых сред” (ЕГИСУ НИОКР № АААА-А17-117040510271-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе = Activated carbons. Plastic sorbents. Catalysts, desiccants and chemical absorbents on their base : Номенклатур. кат. / Под общ. ред. Мухина В.М. М.: Руда и металлы, 2003. 278 с. [Activated carbons. Plastic sorbents. Catalysts, desiccants and chemical absorbents on their base : Nomenclatura. kat. / Pod obshch. red. Muchina V.M. M.: Ruda i metally, 2003. 278 s.]
2. Мельников А.Х. Основы хемосорбции: Хемосорбция и хемосорбенты в противогазовой технике. М., Л.: НК ОП СССР Гос. изд-во оборон. промсти. 1938. 216 с. [Mel'nikov A.H. Osnovy chemosorbzii: Chemosorbziy i chemosorbenty v protivogazovoy tehnike. M., L.: NKOP SSSR Gos. izd-vo obron. promsti. 1938. 216 s.]
3. Bansal R., Goyal M. Activated carbon adsorption. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. 497 p.
4. Chowdhury Z.K., Summers R.S., Westerhoff G.P. et al. Activated carbon: solutions for improving water quality. Denver : American Water Works Association, 2013. 318 p.
5. Polyakov N.S., Petukhova G.A., Vnukov S.P. et al. // Adsorption Science and Technology. 1993. V. 10. № 1–4. P. 165.
6. Han-Bing L., Bing Y, Nan-Dong X. // J. Hazardous Materials. 2016. V. 318. P. 425–432.
7. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Никонова В.Ю. и др. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. СПб.: Наука, 2009. 270 с. [Samonin, V.V., Podvyaznikov, M.L., Nikonova, V.Yu. et al. Sorbiruyushchie materialy, izdeliya, ustroystva i protsessy upravlyae moi adsorbtsii. St. Petersburg: Nauka, 2009. 270 s.]
8. Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д., Самонин В.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 209. [Spiridonova E.A., Khrylova E.D., Samonin V.V. et al. // Protection of Met-

- als and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 2. P. 335.]
9. *Парамохина Т.А., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л. и др.* // VI Межвузовский конкурс-конференция научных работ студентов (с международным участием) “Физическая химия – основа новых технологий и материалов” имени А.А. Яковкина, 21 ноября 2017 года. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2017. 59 с. [*Paramohina T.A., Spiridonova E.A., Podvyaznikov M.L. et al.* // VI Mezhvuzovskij konkurs-konferenciya nauchnyh rabot studentov (s mezhdunarodnym uchastiem) “Fizicheskaya himiya – osnova novyh tekhnologij i materialov” imeni A.A. Yakovkina, 21 noyabrya 2017 goda. SPb.: SPbG-TI(TU), 2017. 59 s.]
 10. *Мчедлов-Петросян Н.О.* // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2010. Т. 1. № 1. С. 19–37. URL: <http://dspace.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/28955/02-Mchedlov-Petrossyan.pdf?sequence=1>
 11. *Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Тихомирова А.Д. и др.* // Альтернативная энергетика и экология. 2014. № 19. С. 63–69. [*Samonin V.V., Spiridonova E.A., Tihomirova A.D. i dr.* // *Alternativnaya energetika i ekologiya*. 2014. № 19. S. 63.]
 12. *Спиридонова Е.А., Самонин В.В., Подвязников М.Л.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 1. С. 75. [*Spiridonova E.A., Samonin V.V., Podvyaznikov M.L.* // *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. 2019. T. 19. № 1. S. 75.]
 13. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1983. 511 с. [*Kel'cev N.V.* *Osnovy adsorbcionnoj tekhniki*. М.: Himiya, 1983. 511 s.]
 14. ГОСТ 17218-71. Угли активные. Метод определения времени защитного действия по бензолу. Введ. 1973 – 01.01. М.: Издательство стандартов, 1988. 15 с. [GOST 17218-71. *Ugli aktivnyye. Metod opredeleniya vremeni zashchitnogo dejstviya po benзолу*. Vved. 1973 – 01.01. М.: Izdatel'stvo standartov, 1988. 15 s.]
 15. ГОСТ 12.4.159-90. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Методы определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по газообразным вредным веществам. – Введ. с 01.01.1991. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 23 с. [GOST 12.4.159-90. *Sistema standartov bezopasnosti truda (SSBT). Sredstva individual'noj zashchity organov dyhaniya fil'truyushchie. Metody opredeleniya vremeni zashchitnogo dejstviya fil'truyushche-pogloshchayushchih korobok po gazoobraznym vrednym veshchestvam*. – Vved. s 01.01.1991. М.: ИПК Izdatel'stvo standartov, 2004. 23 s.]
 16. *Ширинкин С.В., Шапошников А.А., Волкова Т.О. и др.* // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. 2015. № 16. С. 20. [*Shirinkin S.V., Shaposhnikov A.A., Volkova T.O. i dr.* // *Nauchnye ведомosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta*. Seriya: Medicina. Farmaciya. 2015. № 16. S. 20.]
 17. *Золотов Ю.А., Дорохова Б.Н., Фадеева В.И.* Основы аналитической химии. Т. 1. М.: Высш. шк., 1996. 383 с. [*Zolotov Yu.A., Dorohova B.N., Fadeeva V.I.* *Osnovy analiticheskoy himii*. Tom 1. М.: Vyssh. shk., 1996. 383 s.]
 18. *Морозова В.Ю., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л., Самонин В.В.* // Журн. прикладной химии. 2019. Т. 92. № 1. С. 68. [*Morozova V.Yu., Spiridonova E.A., Podvyaznikov M.L., Samonin V.V.* // *Russian J. Applied Chemistry*. 2019. V. 92. № 1. P. 87.]
 19. *Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л.* // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 2. С. 204. [*Samonin V.V., Nikonova V.Yu., Podvyaznikov M.L.* // *Protection of Metals*. 2008. T. 44. № 2. S. 190.]
 20. *Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л.* // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 8. 2008. С. 1542. [*Samonin V.V., Nikonova V.Yu., Podvyaznikov M.L.* // *Russian J. Physical Chemistry A*. 2008. T. 82. № 8. S. 1371.]
 21. *Yakimova N.I., Mjakin S.V., Vasiljeva I.V., Samonin V.V.* Activation of adsorbents // Electron beam modification of solids. New York: Nova Science Publishers, 2009. Chapter 3.3. P. 49.
 22. Основы индивидуальной защиты человека от опасных химических и радиоактивных веществ: Науч.-метод. изд. / МЧС России. М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2016. 204 с. [Osnovy individual'noj zashchity cheloveka ot opasnyh himicheskikh i radioaktivnyh veshchestv: Nauch.-metod. izd. / MCHS Rossii. М.: FGBU VNIИ GO CHS (FC), 2016. 204 s.]
 23. *Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А., Кузьминых К.Г., Смирнов С.А.* // Известия высших учебных заведений. Серия “химия и химическая технология”. 2019. Т. 62. № 9. С. 117. [*Farberova E.A., Tin'gaeva E.A., Kuz'minyh K.G., Smirnov S.A.* // *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij*. Seriya “himiya i himicheskaya tekhnologiya”. 2019. T. 62. № 9. S. 117.]