



УДК 543.27

Получение газовых смесей известного состава динамическими методами

Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Новикова Е.А., Муханова И.М.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара

Поступила в редакцию 13.03.2017 г.

Рассмотрены современные методы получения газовых смесей известного состава, стабильные в течение времени достаточного для проведения градуировки. Обсуждаются особенности динамических методов, получивших наибольшее практическое применение за период 15-20 лет в России и за рубежом. Представлены результаты сравнительного анализа точности приготовления газовых смесей летучих органических соединений диффузионным, полибарботажным и хромато-десорбционным способами.

Ключевые слова: градуировочные газовые смеси, газовая хроматография, статические методы, динамические методы, полибарботажный метод, хромато-десорбционный метод.

Gas mixtures of the known composition by dynamic methods

Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A., Mukhanova I.M.

Samara National Research University, Samara

In the paper modern methods of obtaining gas mixtures of known composition are considered. This gas mixtures characterized by stable for a time sufficient for the calibration carrying out. The features of dynamic methods that have received the greatest practical application over a period of 15-20 years in Russian and foreign source are discussed. The results of comparative analysis of the accuracy of preparation of gas mixtures of volatile organic compounds by diffusion, polybubbler and chromato-desorption methods are presented. The results of a comparison of the accuracy of preparation of gas mixtures of volatile organic compounds by diffusion, polybubbler and chromato-desorption methods are presented. It is shown that the application of chromato-desorption devices allows to obtain gas mixtures that stable for 10-60 hours in a dynamic condition. This gas mixtures contain volatile aliphatic and aromatic hydrocarbons with an error no more than 7%. The chromato-desorption method is equal to the polybubbler and diffusion methods of obtaining gas mixtures, but there is decreasing of the consumption of reagents by a decade.

Keywords: calibration gas mixtures, gas chromatography, static methods, dynamic methods, polybubbler method, chromato-desorption method.

Введение

В иерархии задач аналитической химии приготовление газовых смесей с известной концентрацией аналита занимает не последнее место. Этот факт обусловлен потребностями не только в метрологической оценке измерений и калибровке газоаналитического оборудования, но и необходимостью создания модельных сред для ускоренных испытаний и изучения реакций и процессов, оценки

эффективности катализаторов, создания искусственных атмосфер. Таким образом, потенциальные потребители газовых смесей известного состава не ограничиваются только химиками-аналитиками, а включают широкий круг специалистов различных областей науки и производства.

В историческом аспекте разработка методов получения градуировочных смесей ведет свое начало с появления термина «калибровка» (1851, «calibration») и принятия Метричной конвенции, закрепляющей на законодательном уровне требование об обеспечении единообразия средств измерений в международном масштабе (1875, Дипломатическая метрологическая конференция, Париж). Апогей развития методов и создания устройств для получения градуировочных газовых смесей, содержащих микропримеси соединений различной природы приходится на 60-80 гг. 20 века, когда ведущими мировыми научными школами были разработаны теоретические основы базовых статических и динамических методов получения газовых смесей, а также и эмпирически апробированы устройства, реализующие данные методы. Успехи в области развития методов приготовления газовых смесей связаны с именами ученых разных стран: Альтшуллер А.П. (Altshuller A.P.), МакКелви Дж.М. (McKelvey J.M.), Хоэлшер Х.Е. (Hoelscher H.E.), Намесник Я. (Namiesnik J.), Новак Я. (Novák J.), Скарано Е. (Scarano E.), Форина М. (Forina M.), О'Кеффе А.Е. (O'Keeffe A.E.), Ортман Г. (Ortman G.), Зальтцман Б.Е. (Saltzman B.E.), Херш П.А. (Hersch P.A.), Барнет М.Г. (Burnett M.G.), Свобода П.А. (Swoboda P.A.T.), Фоулис И.А. (Fowlis I.A.), Танака С. (Tanaka S.), Хашимото Ю. (Hashimoto Y.), Иоффе Б.В. (Ioffe B.V.), Витенберг А.Г. (Vitenberg A.G.), Мариничев А.Н. (Marinichev A.N.), Березкин В.Г. (Berezkin V.G.), Москвин Л.Н. (Moskvin L.N.), Родинков О.В. (Rodinkov O.V.) и др. научные коллективы.

Новая волна интереса к методам приготовления градуировочных газовых смесей возникла в 2000-х годах и связана с ужесточением требований контроля содержания загрязняющих веществ. Работы авторов 2000-2016 гг. в большинстве своём и посвящены развитию существующих методов, созданию новых инструментальных и методологических решений, направленных на повышение точности поддержания состава градуировочных газовых смесей, приготовленных известными статическими и динамическими методами. Особое внимание уделяется валидации методов приготовления газовых смесей и изучению стабильности состава газовых смесей при хранении и эксплуатации эталонного образца [1-9]. В ЕС разработан и действует комплекс нормативных актов, регламентирующих способы приготовления градуировочных растворов в нормируемом диапазоне концентраций [10]. На мировом рынке представлен широкий диапазон устройств для получения градуировочных газовых смесей, в РФ наибольшей популярностью пользуются парофазные источники газовых смесей (ПИГС), термодиффузионный генератор газовых смесей «Микрогаз», поверочные газовые смеси в баллонах. Однако целесообразность их применения ограничивается следующими основными недостатками: для приготовления парогазовых смесей с различными концентрациями целевых компонентов необходимо использовать аппаратуру прецизионного разбавления газовых потоков или применять несколько источников, кроме того предназначены они для получения монокомпонентных смесей, что значительно усложняет и удорожает процедуру проведения многоточечных калибровок; указанные источники часто непригодны для получения газовых смесей агрессивных и коррозионоактивных соединений ввиду их нестабильности во времени, что обуславливает небольшой срок хранения; сложность или невозможность применения в полевых условиях; ввиду адсорбционных потерь при хранении даже в течение незначительного периода времени концентрация аналита

изменяется непрогнозируемым образом, что неприемлемо при работе в области концентраций ниже ppm. Применяемые в аналитической практике методы не решают в полной мере эту проблему, что обуславливает неугасающий интерес в области развития методов повышения точности приготовления градуировочных смесей, содержащих микроконцентрации летучих веществ. В связи с этим актуальной является разработка доступных и надежных способов и устройств, позволяющих получать газовые смеси известного состава непосредственно в процессе проведения анализа и позволяющих осуществлять градуировку приборов при выполнении анализа «на месте» («in situ»).

Эксперимент

Методы получения градуировочных газовых смесей. Все методы приготовления газовых смесей, содержащие микропримеси целевых компонентов, можно условно разделить на две основные группы: статические и динамические. Более подробная классификация методов приготовления газовых смесей представлена на рисунке 1.

Статические методы отличаются простотой аппаратного оформления и применяются чаще всего для получения малых объемов стандартных смесей. Газовую смесь с заданной концентрацией готовят путем введения определенной навески или объема летучего вещества в контейнер известного объема. Преимущества статических методов в их относительной простоте, т.к. для их реализации требуется минимум оборудования: устройство для измерения объема или весы и контейнер известного объема, при этом не требуется высококвалифицированное обслуживание. Недостатком статических методов приготовления газовых смесей является большое число возможных источников как случайных так и систематических погрешностей и поэтому они менее надежны, чем динамические. Данные методы могут быть рекомендованы только для получения достаточно высоких концентраций (до 10^{-3} - $10^{-4}\%$), т.к. при уменьшении концентрации индивидуального компонента, стабильность стандартной смеси ухудшается, и в некоторых случаях потери могут достигать более 50%. Статическими методами можно готовить смеси только с одной концентрацией. Для многоточечных калибровок необходимо проводить многократное статическое разбавление, что повышает уровень сложности приготовления стандарта и снижает точность приготовления газовых смесей.

Указанных выше недостатков лишены динамические методы, которые основаны на вводе непрерывного потока разбавляемых веществ с помощью соответствующих устройств в смеситель (камеру, трубку и т.п.). Их разнообразие позволяет выбрать наиболее подходящий метод получения стандартных газовых смесей для конкретной цели. Динамические методы особенно ценны в приготовлении смесей реакционных соединений, когда их длительное хранение невозможно. В настоящее время разработаны разнообразные способы и устройства, основанные на динамическом методе, при этом наиболее часто используемыми динамическими методами являются: методы смешения/разбавления (dilution methods), диффузионные методы (diffusion methods), мембранные методы (permeation methods), методы термического разложения привитой фазы (thermal decomposition of surface compounds), полибарботажные методы (bubbler methods). При этом в странах ЕС особой популярностью пользуются базовые гравиметрические методы с динамическим разбавлением потока [11-24], что обусловлено высокой надежностью поддержания состава получаемой смеси, но ограничивается

сложностью аппаратного оформления устройств прецизионного дозирования и разбавления.



Рис. 1. Классификация методов получения градуировочных газовых смесей

В настоящее время популярностью пользуются диффузионные и мембранные методы, устройства и способы аппаратной реализации которых многообразны и обеспечивают возможность получения поликомпонентных газовых смесей, в том числе реакционноспособных соединений [25-33]. Однако их использование характеризуется продолжительностью стадии выхода на рабочий режим и необходимостью дополнительного разбавления для получения многоточечных калибровок. Указанные ограничения приемлемы для стационарного лабораторного анализа, но делают нецелесообразным применение в полевых условиях. Однако необходимо отметить высокую надежность указанных методов, что обуславливает их популярность и коммерциализуемость. Особое место занимают хроматомембранные методы, основанные на распределении летучего вещества между жидкостью и газом при движении жидкости через макропоры, а газа через микропоры в несмачиваемой жидкостью пористой среде [34-40]. Достоинствами метода является его универсальность и возможность получения смесей агрессивных веществ.

Перспективным представляется метод получения газовых смесей, основанный на управляемом термическом разложении носителя, разработанный научным коллективом под руководством Наместника Я. (Гданьск, Политехнический университет) [41-44]. При этом носитель представляет собой предварительно химически модифицированную матрицу, определяющими параметрами процесса являются температура и время воздействия, а также природа носителя. Интересными представляются работа [44], в которой рассматривается возможность генерации градуировочных газовых смесей путем термического разложения модифицированного силикагеля, при этом показана возможность получения многоточечных калибровок путем варьирования температуры процесса. Указанным

методом авторы получают газовые смеси CO, CO₂, NH₃, CH₃SH, C₃H₇SH, CH₃NH₂, (C₂H₅)₂NH, CH₃Cl, C₂H₄, (C₂H₅)₃N.

Необходимо отметить разнообразные устройства, реализующие метод непрерывной газовой экстракции [45-55]. Одной из модификаций метода стало использование многоступенчатых проточных систем, среди которых наибольшее распространение получили полибарботажные системы («polybubbler systems»), которые позволят расширить период поддержания постоянства состава газовой смеси на выходе из системы. Закономерности процесса непрерывной газовой экстракции для систем различной конфигурации подробно рассмотрены в работах [47-54]. Основу описанных способов составляет процесс непрерывной газовой экстракции (НГЭ) летучих веществ из растворов в нелетучем растворителе. В наиболее полном виде теория НГЭ была разработана в 1970-1980-х годах научной группой Витенберга А.Г. и Иоффе Б.В. [47, 50].

На рисунке 2 представлена полибарботажная система, представляющая собой многоступенчатую проточную систему, состоящую из последовательно соединенных сосудов с произвольными объемами растворов летучего вещества в нелетучей жидкости. На входе в такую систему подается чистая газовая фаза (C_0) с постоянной объемной скоростью, а на выходе получаем газовую смесь некоторой концентрации (C_x).

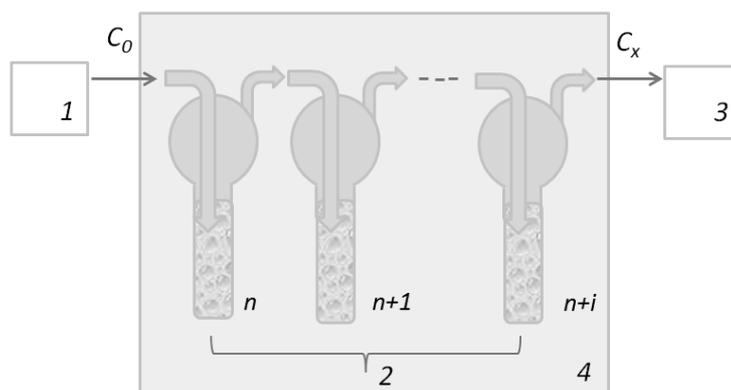


Рис. 2. Принципиальная схема полибарботажного устройства №1:
1 – регулятор расхода газа; 2 – система последовательно соединенных поглотителей Рыхтера, заполненных исходным раствором «малолетучий растворитель-аналит»; 3 – расходомер; 4 – термостат; C_0 – поток чистого инертного газа; C_x – поток газовой смеси «инертный газ-аналит»

В основу теоретического описания процесса положен ряд допущений: температура и объемная скорость газовой фазы проточной системы постоянна в течение всего процесса; распределение летучего вещества между газовой и жидкой фазами характеризуется константой распределения, не зависящей от концентрации вещества в жидкой фазе; адсорбционные эффекты на межфазных границах и соединительных коммуникациях отсутствуют или пренебрежимо малы. Физико-химическая модель процесса перераспределения летучего вещества в многоступенчатой системе позволяет предсказывать состав газовой фазы на выходе из системы в зависимости от времени [52, 54]:

$$C_{G_i}(X) = \sum_{i=0}^n \frac{1}{i!} C_{n-i} \cdot X^i \cdot \exp(-X) \quad (1)$$

где $X = \frac{F \cdot \tau}{K_C \cdot V_L + V_G}$ – коэффициент экстракции; $C_i = \frac{C_{L_i}^{\otimes} \cdot V_L}{K_C \cdot V_L + V_G}$ – равновесная концентрация летучего вещества в газовой фазе i -го сосуда в начальный момент времени; $C_{L_i}^{\otimes}$ – исходная (неравновесная) концентрация вещества в жидкой фазе.

Использование систем с одинаковой начальной концентрацией летучего вещества в нелетучей жидкости и одинаковыми объемами растворов во всех сосудах позволяет получать поток газа с постоянной концентрацией, но только на начальном временном этапе работы системы. Варирование исходных параметров системы позволяет управлять процессом газовой экстракции. Так для полибарботажного способа оптимальной является конфигурация системы с 25% градиентом концентрации аналита в первом сосуде, поскольку при реализации такого соотношения происходит трехкратное увеличение продолжительности периода постоянства концентрации аналита в получаемой смеси по сравнению с системой с одинаковыми концентрациями. Это объясняется перераспределением летучих веществ из первого барботера, где начальные концентрации этих веществ выше, во второй, а затем и в третий сосуд. Полибарботажные системы пригодны в том числе для получения потоков таких высокорекреационных и агрессивных газов как сероводород, диоксид серы и кислород. Благодаря доступности аппаратного оформления многократной непрерывной газовой экстракции получила широкое распространение для получения потоков газов, содержащих микроконцентрации органических и неорганических соединений. При очевидных достоинствах недостатком этого метода является необходимость использования значительного количества растворителей [55-56], что не только нецелесообразно с экономической точки зрения, но и противоречит принципам «зеленой химии».

Указанных недостатков лишены хромато-десорбционные системы, которые кроме того могут быть миниатюризированы, что делает их незаменимыми в условиях внелaborаторного и полевого анализа, а также минимизирует использование органических растворителей. Способ основан на равновесном насыщении потока инертного газа летучими органическими соединениями (ЛОС) при прохождении через хромато-десорбционную систему (рис. 3), которая представляет собой трубчатый проточный контейнер 2, соединенный с регулятором расхода газа 1 и помещенный в термостат 4. Трубчатый проточный контейнер заполнен сорбентом с известным количеством ЛОС.



Рис. 3. Принципиальная схема хромато-десорбционного устройства № 2:

1 – регулятор расхода газа; 2 – трубчатый проточный контейнер, заполненный сорбентом; 3 – расходомер; 4 – термостат; C_0 – поток чистого инертного газа; C_x – поток газовой смеси «инертный газ-аналит»

Процесс получения газовых смесей хромато-десорбционным способом проводят в две стадии: 1 – хромато-сорбционная стадия заключается в равновесном насыщении сорбента ЛОС при температуре выше рабочих температур системы; 2 – хромато-десорбционная стадия заключается в десорбции ЛОС при прохождении через систему инертного газа при температуре ниже температуры насыщения. Таким образом, регулируется величина константы распределения веществ в системе сорбент-газ, что обеспечивает получение потоков с заданным содержанием ЛОС,

при этом не требуется дополнительного разбавления и изменения других параметров системы. Закономерности хромато-десорбционного способа хорошо описываются в рамках теории метода адсорбционного равновесного концентрирования [49]. В работах [55, 56] показана практическая реализация хромато-десорбционного процесса для получения моно- и поликомпонентных газовых смесей, содержащих микроконцентрации алифатических углеводородов, полярных, ароматических и галогенсодержащих органических соединений.

В таблице 1 представлены результаты сопоставления точности приготовления моно- и поликомпонентных газовых смесей ЛОС с использованием полибарботажного (рис.2) и хромато-десорбционного способов (рис.3). Для оценки точности приготовления газовых смесей в качестве эталонного образца были выбраны газовые смеси, получаемые с использованием термодиффузионного генератора газовых смесей «Микрогаз». Стоит отметить, что указанное устройство позволяет получать только монокомпонентные газовые смеси, в то время как полибарботажные и хромато-десорбционные устройства пригодны для получения поликомпонентных газовых смесей, содержащих смесь органических соединений различной летучести.

Таблица 1 – Сравнение способов приготовления газовых смесей ЛОС

ЛОС	Время выхода на режим, мин	$C_G, \text{мг/м}^3$	Полибарботажный способ, устройство №1			Хромато-десорбционный способ, устройство №2		
			$\delta, \%$	$\tau, \text{ч}$	Масса нелетучей жидкости, г	$\delta, \%$	$\tau, \text{ч}$	Масса нелетучей жидкости, г
Монокомпонентные смеси								
бензол	5	0.24	3	10	167.4	4	12	17.8
толуол		0.07	5	50		6	48	
н-октан		0.03	5	> 60		7	>60	
Поликомпонентные смеси								
бензол	5	0.24	5	10	55.8	5	11	5.9
толуол		0.07	6	50		7	48	
н-октан		0.03	7	> 60		7	>60	

Как видно из представленных данных оба способа позволяют получать газовые смеси стабильные в течение 10-60 часов с точностью приготовления 3-5%. Однако при получении одинакового объема газовых смесей при использовании хромато-десорбционного способа требуется в 10 раз меньше реактивов, а также отсутствует необходимость утилизации отработанных растворов, что соответствует принципам «зеленой» химии. Кроме того, важным достоинством является возможность получения поликомпонентных газовых смесей в одном цикле, простота аппаратного оформления и эксплуатации, что открывает возможности использования хромато-десорбционного метода во внелабораторных условиях. Кроме того, хромато-десорбционные устройства могут быть миниатюризированы, например, когда в качестве трубчатого проточного контейнера используется медицинская игла (хромато-десорбционные микросистемы дискретного типа) или микрофлюидные системы [57, 58]. При этом важным фактором, определяющим ёмкость системы, будет являться не только свойства сорбента, но и мертвый объем, обусловленный соотношением геометрических размеров контейнера и частиц сорбента. В целом тенденция миниатюризации присуща всем направлениям развития аналитической химии, поскольку таким образом создается методическая,

аппаратурная и приборная база реализация анализа «in situ».

Заключение

Совершенствование методов приготовления газовых смесей известного состава в течение последних 10-20 лет является одним из трендов развития аналитической химии. При этом ужесточаются предъявляемые к ним требования: кроме точности и воспроизводимости результатов, необходима возможность миниатюризации, автоматизации и соответствие принципам «зеленой» химии. По совокупности достоинств наибольшей популярностью пользуются динамические методы получения газовых смесей известного состава. При этом необходимо отметить, что при решении сложных аналитических задач необходимо учитывать индивидуальные особенности конкретного случая, выбирая не только наиболее целесообразный метод калибровки, но и способ приготовления градуировочных смесей, позволяющий получать наиболее близкие по составу и матрице стандартные образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания на выполнение работ (проект №4.6875.2017/БЧ).

Список литературы / References

1. Bodnar M., Namieśnik J., Konieczka P., Geneva. ISO 6145. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, No.51, pp. 117-126.
2. Brewer P.J., Brown R.J.C., Miller M.N., Minarro M.D. et al., *Analytical Chemistry*, 2014, Vol. 86, No 3, pp. 1887-1893.
3. Słomińska M., Konieczka P., Namieśnik J., *Trends in Analytical Chemistry*, 2014, No 62, pp. 135-143.
4. Armenta S., Garrigues S., de la Guardia M., *Trends in Analytical Chemistry*, 2008, Vol. 27, No 6, pp. 497-511.
5. Grenfell R.J.P., Milton M.J.T., Harling A.M., Vargha G.M. et al., *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2010, Vol. 115, No 14, pp. 1-4.
6. Kuklinska K., Wolska L., Namiesnik J., *Atmospheric Pollution Research*, 2015, Vol.6, No 1, pp. 129-137.
7. Tsai. C.J., Aggarwal S.G., *Mapan – Journal of Metrology Society of India*, 2013, Vol. 28, No 3, pp. 141-143.
8. Kustikov Y.A., Popov B.I., *Mapan - Journal of Metrology Society of India*, 2013, Vol. 28, No 3, pp. 181-191.
9. McKinley J., Majors R.E., *Reprinted from LCGC*, 2000, Vol. 18, No 10, pp. 1-6.
10. Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods - Parts 1-10 // *International standard*.
11. Milton M. J.T., Vargha G.M., Brown A.S., *Metrologia*, 2011, Vol. 48, No 5, pp. 1-9.
12. Nishino T., Harusue T., Maruyama M., *Bunseki Kagaku*, 2006, Vol. 55, No 3, pp. 199-203.
13. Matsumoto N., Shimosaka T., Watanabe T., Kato K., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, Vol. 391, No 6, pp. 2061-2069.
14. Watson J.G., Chow J.C., Tropp R.J., Kohl S.D. et al., *Mapan - Journal of Metrology Society of India*, 2013, Vol. 28, No 3, pp. 167-179.
15. Knopf D., *Accreditation and Quality Assurance*, 2011, Vol. 6, No 3, pp. 113-119.
16. Rhoderick G.C., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013. Vol. 405, No 1, pp. 369-375.
17. Gerboles M., Diaz E., Noriega-Guerra A./ *Accreditation and Quality Assurance*, 1998, Vol. 3, No 2, pp. 69-78.
18. Matsumoto, N., Takada K., Shimosaka T., *Accreditation and Quality Assurance*, 2016, Vol. 21, No 5, pp. 335-339.
19. Xiang J., Mo J., Wan H., Zhang Y., Li M., *Indoor Air 2014 – 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, 2014, pp. 200-205.
20. Hu S., Wu H., Wang D., Li J.,

- Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 2013, Vol. 46 (3), pp. 1084-1088.
23. Richter M., Jann O., Horn W., Pyza L. et al., *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 2013, Vol. 73 (3), pp. 103-106.
24. Brewer P.J., Miñarro M.D., Di Meane E.A., Brown R.J.C., *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 2014, Vol. 47 (1), pp. 607-612.
25. Budovich V.L., Polotnyuk E.B., *Inorganic Materials.*, 2009, Vol. 45, No 14, pp. 1555-1558.
26. Świtaj-Zawadka A., Konieczka P., Szczygelska-Tao J., Biernat J.F. et al, *Journal of Chromatography A*, 2004, Vol. 145-151.
27. Thorenz U.R., Kundel M., Müller L., Hoffmann T., *Analytical and bioanalytical Chemistry*, 2012, Vol. 404, No 8, pp. 2177-2183.
28. Choi M.F., Hawkins P., *Analytical Chemistry*, 1997, Vol. 69, No 6, pp. 1237-1239.
29. Tumbiolo S., Vincent L., Gal J.-F., Maria P.-C., *Analyst*, 2005, Vol. 130, No 10, pp. 1369-1374.
30. Zhou Z., Gai L., *Accreditation and Quality Assurance*, 2006, Vol. 11 (4), pp. 205-207.
31. Tompson J.M., Perry D.B., *Journal of Environmental Monitoring*, 2009, Vol. 11 (8), pp. 1543-1544.
32. Abe H, Kitano H., Matsumoto N., Takahashi C., *Metrologia*, 2015, Vol. 52 (6), pp. 731-740.
33. Susaya J., Kim K.-H., Cho J., Parker D., *Journal of Chromatography A*, 2012, No 1225, pp. 8-16.
34. Jardine K. J., Henderson W. M., Huxman T.E., Abrell L., *Atmos. Meas. Tech.*, 2010, No 3, pp. 1569-1576.
35. Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Rathour J.K., *Journal of Analytical Chemistry*, 2004, Vol. 59(11), pp. 1073-1078.
36. Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Vas'kova E.A., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2005, Vol. 79(3), pp. 453-456.
37. Rodinkov O.V., Rachkovskii I.N., Moskvina L.N., *Journal of Analytical Chemistry*, 2008, Vol. 63(9), pp. 857-862.
38. Moskvina L.N., Rodinkov O.V., *Russian Chemical Bulletin*, 2012, Vol. 61(4), pp. 723-740.
39. Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Viktorova M.I., Dyakin A.A. et al., *Chromatographia*, 2015, Vol. 78(17-18), pp. 1211-1220.
40. Moskvina L.N., Rodinkov O.V., *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2016, Vol. 50(4), pp. 655-659.
41. Naganowska-Nowak A., Konieczka P., Przyjazny A., Namieśnik J., *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2005, Vol. 35 (1), pp. 31-55.
42. Słomińska M., Konieczka P., Namieśnik J., *TrAC – Trends in Analytical Chemistry*, 2014, Vol. 62, pp. 135-143.
43. Przyk E., Konieczka P., Szczygelska-Tao J., Biernat J.F., et al., *Journal of Separation Science*, 2001, Vol. 24 (3), pp. 226-229.
44. Konieczka P., Prokopowicz M., Zygmunt B., Biernat J.F., Namieśnik J., *Chromatographia*, 2000, Vol. 51(2), pp. S249-S260.
45. Mofidi A., Asilian H., Jafari A.J., *Iran Occupational Health*, 2014, Vol. 11, No 2, pp. 75-87.
46. Li Y., Täffner T., Bischoff M., Niemeyer B., *International Journal of Chemical Engineering*, 2012, Article number 417029.
47. Vitenberg A.G., Konopel'ko L.A., *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, Vol. 66(5), pp. 438-457.
48. Vitenberg A.G., Dobryakov Yu.G., Gromysh E.M., *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 65(12), pp. 1284-1290.
49. Vitenberg A.G., *Journal of Analytical Chemistry*, 2003, Vol.58(1), pp. 2-15.
50. Vitenberg A.G. *Journal of Analytical Chemistry*, 2003, Vol. 8(1), pp. 1-2.
51. Platonov I.A., Ismagilov D.R., Kudryashov S.Yu., Smygina I.N. et al., *Journal of Analytical Chemistry*, 2006, Vol. 61(1), pp. 52-57.
52. Berezkin V.G., Platonov I.A., Lepskii M.V., Ismagilov D.R. et al, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2003, Vol. 77(7), pp. 1204-1206.
53. Platonov I.A., Arutunov Y.I., Ismagilov D.R., Smygina I.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2006, Vol. 6, No 4, pp. 581-590.
54. Platonov I.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2006, Vol. 6, No 5, pp. 833-843.
55. Berezkin V.G., Platonov I.A., Smygina I.N., *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Chemistry and chemical technology*, 2007, Vol. 50, No 8, pp. 22-24.
56. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lange P.K., *Metrologia*, 2016, No 4, pp. 29-36.

57. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lobanova M.S., Micheenkova A.E., Proceedings of the 12th international students conference modern analytical chemistry, Prague. Czech republic. Sep. 22-23, 2016, pp.37-41.
58. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lobanova M.S., Micheenkova A.E., Proceedings of the 12th international students conference modern analytical chemistry, Prague. Czech republic. Sep. 22-23, 2016, pp. 42-48.

Платонов Игорь Артемьевич - д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара

Колесниченко Ирина Николаевна - к.х.н., доцент кафедры химии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара

Новикова Екатерина Анатольевна - к.х.н., доцент кафедры химии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара

Муханова Ирина Михайловна - к.х.н., доцент кафедры химии, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара

Platonov Igor A. - prof., grand Ph.D (chemistry), Head of chemistry department, Samara National Research University, Samara

Kolesnichenko Irina N. - Ph.D. (chemistry), associate prof., department of chemistry, Samara National Research University, Samara

Novikova Ekaterina A. - Ph.D. (chemistry), associate prof., department of chemistry, Samara National Research University, Samara

Mukhanova Irina M. - Ph.D. (chemistry), associate prof., department of chemistry, Samara National Research University, Samara