

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

Карсункина Алеся Сергеевна

**СОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ БЛОЧНО-ПОРОЗНОГО ТИПА ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ И МАЛОЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ В ВОЗДУШНЫХ СРЕДАХ**

1.4.2. Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
Новикова Екатерина Анатольевна,
кандидат химических наук, доцент

Самара – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Способы пробоотбора и пробоподготовки при определении органических соединений в воздухе	10
1.1.1 Сорбционное концентрирование.....	12
1.1.2 Экстракция.....	21
1.1.3 Соосаждение.....	23
1.1.4 Отгонка.....	25
1.1.5 Криогенное концентрирование	26
1.2 Поверхностно-слоиные сорбенты	27
1.2.1 Виды поверхностно-слоиных сорбентов.....	27
1.2.2 Способы получения поверхностно-слоиных сорбентов.....	31
1.2.3 Модифицирование поверхности сорбционных систем	34
1.3 «Металлорезина» как основа для создания сорбционных систем	37
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ БЛОЧНО-ПОРОЗНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ	41
2.1. Методика формирования блочно-порозной основы сорбционных систем	41
2.2 Методика формирования адсорбционных слоев на поверхности блочно-порозного материала путем химической и термической обработки	43
2.3 Методика формирования адсорбционных слоев на поверхности блочно-порозного материала на основе полимерных пленок	46

2.4 Методика формирования адсорбционных слоев на поверхности блочно-порозного материала на основе твердых адсорбентов	47
2.5 Методика исследования сорбционно-десорбционных характеристик экспериментальных образцов сорбционных систем блочно-порозного типа.....	52
ГЛАВА 3 ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПОРОЗНОСТИ И СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДУЕМЫХ СОРбЦИОННЫХ СИСТЕМ БЛОЧНО-ПОРОЗНОГО ТИПА.....	63
3.1 Исследование морфологии поверхности сорбционных систем блочно-порозного типа.....	63
3.2 Оценка массы нанесенного сорбционно-активного материала на поверхность блочно-порозной основы	69
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СОРбЦИОННЫХ СИСТЕМ БЛОЧНО-ПОРОЗНОГО ТИПА ПО ОТНОШЕНИЮ К МАЛОЛЕТУЧИМ ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ.....	75
4.1 Реализация адсорбционного концентрирования с использованием сорбционных систем блочно-порозного типа.....	75
4.2 Оценка возможности использования сорбционных систем блочно-порозного типа для определения диоктилфталата в воздухе рабочей зоны.....	77
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ СОРбЦИОННЫХ СИСТЕМ БЛОЧНО-ПОРОЗНОГО ТИПА ПО ОТНОШЕНИЮ К ЛЕТУЧИМ ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ.....	80
5.1 Исследование сорбционно-десорбционных свойств сорбционных систем блочно-порозного типа на основе полимерных пленок	80
5.2 Исследование сорбционно-десорбционных свойств сорбционных систем блочно-порозного типа на основе твердых адсорбентов.....	83

5.3 Оценка возможности использования сорбционных систем блочно- порозного типа для определения летучих органических соединений в воздухе.....	85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	90
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	92
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	112

ВВЕДЕНИЕ

Определение микропримесей органических соединений в воздушных средах является одной из актуальных задач аналитической химии. Это связано с тем, что такие соединения могут оказывать негативное влияние на здоровье человека и окружающую среду. Анализ атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны и жилых помещений, а также выбросов промышленных предприятий требует применения высокочувствительных и специфичных методов анализа или предварительного концентрирования. Сорбционное концентрирование является одним из наиболее эффективных методов пробоотбора и пробоподготовки при анализе воздушных сред. Известные порошкообразные сорбенты характеризуются высоким газодинамическим сопротивлением, что сказывается на эффективности процессов массообмена как на этапе сорбции, так и на этапе десорбции. Для устранения данного недостатка можно предложить использование сорбционных систем, в которых сорбционно-активные материалы располагаются на поверхности материала-основы.

Блочно-порозный материал, известный как «металлорезина», обладающий возможностью варьирования порозности и, как следствие, газодинамического сопротивления, а также формирования адсорбционных слоев различной химической природы, позволит использовать его в качестве основы для создания сорбционных систем блочно-порозного типа.

Степень научной разработанности проблемы. Имеются сведения о сорбционных системах, в которых на крупнодисперсный носитель наносится сорбционно-активный материал. Это позволяет использовать более крупные зерна носителя, что уменьшает сопротивление системы потоку газа-носителя и позволяет работать при больших скоростях потока.

Благодаря созданию поверхностно-слойных сорбентов возможно снижение количества адсорбента и использование мелкодисперсных порошков.

Одним из возможных материалов-основы для создания сорбционных систем может быть материал «металлорезина», который применяется в качестве демпфирующего материала, носителя для частиц катализаторов и фильтрующей конструкции при очистке воды. Данный материал можно использовать в средах, где требуются высокая эффективность фильтрации, химическая стойкость и термическая устойчивость.

Однако работы, посвященные изучению возможности использования материала «металлорезина» в качестве основы сорбционных систем при определении органических веществ в газовых средах, отсутствуют.

Цель и задачи исследования. Целью работы является создание и исследование сорбционных систем блочно-порозного типа для определения летучих и малолетучих органических соединений в воздухе методом газовой хроматографии.

Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:

- 1) разработать методики изготовления сорбционных систем блочно-порозного типа, отличающихся материалом основы, порозностью и сорбционно-активным материалом, для концентрирования летучих и малолетучих органических соединений;
- 2) исследовать влияние порозности и способа формирования слоя сорбционно-активного материала на поверхности материала–основы на параметры получаемых сорбционных систем блочно-порозного типа;
- 3) исследовать влияние порозности и природы сорбционно-активного материала на сорбционные характеристики получаемых сорбционных систем блочно-порозного типа;
- 4) оценить возможность применения полученных сорбционных систем блочно-порозного типа для решения конкретных аналитических задач при определении летучих и малолетучих органических микропримесей в газовых средах.

Научная новизна. Впервые предложено и обосновано применение блочно-порозного материала «металлорезины» как основы для сорбционных систем для определения органических микропримесей в воздушных средах.

Установлено, что использование сорбционных систем блочно-порозного типа позволяет повысить эффективность при десорбции в статических условиях по сравнению с аналогичными сорбционно-активными материалами в порошкообразной форме.

Теоретическая значимость работы состоит в том, что были получены закономерности влияния порозности сорбционных систем блочно-порозного типа на эффективность проведения десорбции в статическом режиме.

Практическая значимость.

1. Разработана методика изготовления сорбционных систем блочно-порозного типа для концентрирования малолетучих органических соединений в газовых средах;

2. Разработана методика изготовления сорбционных систем блочно-порозного типа, модифицированных полярными и неполярными полимерными неподвижными фазами, для концентрирования летучих органических соединений в газовых средах;

3. Разработана методика изготовления сорбционных систем блочно-порозного типа на основе твердых адсорбентов (Полисорб-1, активный уголь БАУ, нанодисперсный диоксид кремния) для концентрирования летучих органических соединений в газовых средах;

4. Разработаны методические рекомендации для использования сорбционных систем блочно-порозного типа для определения летучих и малолетучих органических соединений в воздушных средах.

Методология и методы исследования. Морфология поверхности образцов сорбционных систем блочно-порозного типа при травлении, окислении, нанесении сорбционно-активных материалов, а также полимерных материалов определена методом сканирующей электронной микроскопии с дисперсионно-рентгеновским микроанализом. Оценку сорбционно-десорбционных свойств разрабатываемых систем проводили с помощью общепринятого методического подхода, основанного на оценке массы сорбированного и десорбированного компонента при различных условиях и расчета степеней извлечения при сорбции и десорбции на их основе. Оценку

правильности разработанных схем анализа осуществляли путем анализа стандартных газовых смесей. Анализ полученных газовых смесей и экстрактов при определении сорбционных свойств проводили методом газовой хроматографии.

На защиту выносятся:

1. Обоснование применения блочно-порозного материала «металлорезины» как материала основы для создания нового типа сорбционных систем.

2. Результаты оценки влияния порозности и способа формирования слоя сорбционно-активного материала на характеристики сорбционных систем блочно-порозного типа.

3. Результаты сравнительной оценки эффективности сорбции и десорбции сорбционных систем блочно-порозного типа различного типа с адсорбентами (Полисорб-1, активный уголь БАУ) и сорбентами ПМС-200/Хроматон N-AW, ПЭГ-4000/Хроматон N-AW, широко применяемыми в аналитической практике.

4. Методические рекомендации для применения полученных сорбционных систем блочно-порозного типа при определении летучих и малолетучих органических микропримесей в газовых средах.

Апробация работы. Результаты диссертационных исследований апробированы на VI Всероссийском симпозиуме "Разделение и концентрирование в аналитической и радиохимии" с международным участием (Краснодар, 2021), Всероссийской конференции с международным участием и элементами научной школы для молодежи «Экотоксикология» (Тула, 2021), Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых "Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях" (Севастополь, 2021, 2023), Международной научно-практической конференции «Химия, экология и рациональное природопользование» (Магас, 2021), Девятом всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов» (Сочи, 2022), V Всероссийской с международным участием

школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «материалы и технологии XXI века» (Казань, 2022), 26-ой Международной выставке и деловом форуме «Безопасность и охрана труда - 2022» (Москва, 2022), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, 2023), XXI Всероссийской молодежной Самарской конкурс-конференции по оптике, лазерной физике и физике плазмы (Самара, 2023), XII Конгрессе молодых ученых ИТМО (Санкт-Петербург, 2023).

Публикация результатов. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в издании, рекомендованном ВАК, 3 статьи в изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, тезисы 27 докладов.

Личный вклад. Все выносимые на защиту результаты получены в большей степени лично автором. Постановка задач, методы решения поставленных задач, обобщение результатов работы, анализ полученных в ходе эксперимента данных выполнены совместно с научным руководителем.

Автором самостоятельно получены сорбционные системы блочно-порозного типа с различными адсорбционными слоями на поверхности, проведены исследования сорбционных свойств полученных сорбционных систем по отношению к малолетучим и летучим органическим соединениям. Исследования морфологии поверхности сорбционных систем блочно-порозного типа проведены методом сканирующей электронной микроскопии с дисперсионно-рентгеновским микроанализом совместно с сотрудниками кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского университета.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, пяти глав, в которых изложены результаты проведенных исследований и их обсуждение, выводов, списка цитируемой литературы (151 наименование). Материалы диссертационной работы изложены на 117 страницах текста, включая 24 таблицы и 23 рисунка.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Способы пробоотбора и пробоподготовки при определении органических соединений в воздухе

Аналитический контроль является ключевым элементом для мониторинга экологических систем и выявления опасных загрязнителей. Репрезентативность проб критически важна для обеспечения точности данных, что требует строгого соблюдения процедур отбора и хранения проб. Для достижения наилучших результатов важно также использовать аналитическое оборудование, способное обнаруживать и количественно определять микропримеси на уровне их фактических концентраций в экосистеме. Это означает, что взаимодействие между матрицей и измеряемыми элементами должно сохранять одинаковые пропорции как в исходном материале, так и в отобранной пробе. Временные изменения состава матрицы могут быть вызваны, к примеру, колебаниями выбросов промышленных предприятий [1-4].

Многие токсины в окружающей среде присутствуют в минимальных концентрациях, делающих невозможным их идентификацию без предварительной подготовки проб. В процессе сбора проб важно отделить целевое вещество от матрицы. Это позволяет не только увеличить концентрацию анализируемого вещества, но и уменьшить влияние матрицы на результаты анализа. Однако это может нарушить условие постоянства соотношения между компонентами матрицы и анализируемым веществом, что является критическим для некоторых методов анализа.

Комбинированные методы анализа, действительно, требуют индивидуального подхода и могут быть неэффективны для неопределённых матриц. Это связано с тем, что разные компоненты матрицы могут взаимодействовать с анализируемым веществом по-разному, что затрудняет интерпретацию результатов.

Сбор большого объема пробы воздуха для хранения в специальном контейнере до проведения анализа может быть целесообразен в случаях, когда это необходимо для подтверждения данных или когда анализ невозможно провести немедленно. Однако это требует особого внимания к условиям хранения, чтобы избежать изменений в составе пробы [5].

Анализ воздуха представляет собой сложную задачу из-за его изменчивого состава и наличия множества примесей. Для получения точных и надежных результатов необходимо строгое соблюдение процедур отбора проб и анализа.

Основные этапы анализа воздуха [6-8]:

1. Отбор пробы: необходимо обеспечить, чтобы проба была представительной для исследуемой среды и воспроизводимой, что требует использования стандартизированных методов отбора.

2. Концентрирование примесей: эффективное концентрирование примесей, с минимальной степенью извлечения 75%, критично для последующего анализа, особенно при низких концентрациях.

3. Извлечение из ловушки: после концентрирования примесей их необходимо полностью извлечь из ловушки для анализа, минимизируя потери и изменения.

4. Транспортировка пробы: проба должна быть транспортирована в лабораторию без изменений, что может потребовать специальных условий хранения и перевозки.

5. Анализ: селективное и достоверное определение целевых компонентов требует использования высокочувствительных и специфических методов, таких как хромато-масс-спектральный анализ.

Ошибки на любом из этих этапов могут привести к искажению результатов, поэтому важно тщательно контролировать весь процесс анализа.

Сложности методического характера возникают при анализе суперэкотоксикантов в воздушной среде, особенно когда они присутствуют в газообразном и аэрозольном состояниях в микроскопических концентрациях.

Такие условия требуют особого подхода к отбору проб, поскольку большая часть этих веществ распределена в воздухе одновременно. Именно поэтому исследователи часто используют комбинацию фильтров и сорбентов для сбора проб воздуха, что позволяет улавливать их наиболее эффективно [9-11].

Для контроля качества промышленного воздуха, а также воздуха рабочих зон и жилых помещений, где предельно допустимые концентрации (ПДК) основных загрязнителей представлены в таблице 1 [12, 13], широко применяются хроматографические методы. Хроматографические методы занимают центральное место в аналитической химии благодаря их способности эффективно разделять и количественно определять компоненты сложных смесей. Наибольшее распространение получили газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), ионная хроматография, а также комбинация хроматографии с масс-спектрометрией, что обеспечивает высокую чувствительность и специфичность и делает этот метод идеальным для идентификации и количественного определения диоксинов, пестицидов и других сложных соединений.

Таблица 1 – ПДК некоторых токсичных веществ

Определяемые компоненты	ПДК в атмосферном воздухе, мг/м ³		ПДК рабочей зоны, мг/м ³	Класс опасности
	среднесуточная	максимально разовая		
Гексан	-	60	900/300	4
Метанол	0,5	1	5	3
Формальдегид	0,003	0,035	0,5	2
Ацетон	-	0,35	200	4
Фенол	0,01	0,003	1/0,3	2
Стирол	0,002	0,04	30/10	2

1.1.1 Сорбционное концентрирование

В аналитической практике для улавливания аэрозольных частиц широко используются многослойные фильтры из стекловолна, керамики, фторопласта, полиамида, полисульфатов, полиакрилонитрила и других

материалов [14]. Данные материалы позволяют задерживать частицы размером от 0,1 до 0,2 мкм. В России для этих целей широко используются фильтры Петрянова (ФПП), изготовленные из ультратонких волокон поливинилхлорида. Эти фильтры обладают эффективностью в задерживании частиц определенного размера и важность гидрофобных свойств для работы в агрессивных средах, что позволяет при скоростях фильтрации более 1 м/с задерживать до 90% частиц размером 0,3 мкм и более, что делает их особенно ценными для извлечения аэрозолей металлов [15, 16].

Методика отбора проб в населённых пунктах включает использование аэрозольных фильтров ФПП-15 или АФА-ХП-20 с поверхностью 36 см² и расходом воздуха 100 и 50 л/мин соответственно, при концентрациях бензапирена от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ мг/м³. Пробы отбираются как разовые за 20-30 мин, так и суточные — непрерывно или дискретно по 20-30 мин на один фильтр не менее 4 раз в сутки [17].

Для извлечения органических микропримесей из атмосферы и промышленных выбросов применяют сорбцию на твёрдые сорбенты, такие как активированный уголь, силикагель и полимерные смолы, для адсорбции и концентрации органических загрязнителей. Особенно интересным является применение химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) и пенополиуретана (ППУ) для селективной сорбции определенных типов соединений. [18, 19]. При выборе сорбента необходимо учитывать не только его адсорбционные свойства, но и возможность дезактивации в результате взаимодействия с влагой или другими факторами окружающей среды. Это особенно актуально для силикагелей, которые могут сорбировать влагу из-за своей полярной поверхности. Для извлечения летучих органических соединений неизвестного состава используются ловушки, содержащие в составе тенакс, хромосорб 106 и амбесорб ХЕ-340 [20].

Среди наиболее распространённых сорбционных ловушек выделяются устройства на основе активных углей, состоящие из стеклянной трубки, длиной 5-6 см и внутренним диаметром 4-5 мм, которая содержит около 100

мг адсорбента в передней (фронтальной) и 50 мг в задней секциях, разделённой пенополиуретановой пробкой. Они способны адсорбировать широкий спектр органических загрязнителей, включая ароматические и хлорированные углеводороды [21-23].

Силикагели, представляющие собой обезвоженную кремниевую кислоту, также используются для эффективного извлечения токсичных веществ из воздуха. Однако их полярная поверхность, обладающая привитыми гидроксильными группами, может сорбировать влагу, что потенциально может привести к дезактивации сорбента [22].

В последнее время повысился интерес к химически модифицированным кремнезёмам (ХМК), основу которого составляет матрица диоксида кремния с примыкающими к ней алкильными или иными группами [23]. Основная цель применения ХМК – сорбция из воздуха пестицидов, полиароматические углеводороды (ПАУ) и других малолетучих органических соединений. В качестве привитых групп применяют оксидипропионитрильные, *n*-октаны, фенилизонитрильные и некоторые другие группы [24].

Селективным сорбентом по отношению к хлор- и фосфорсодержащим пестицидам, полихлорированным бифенилам (ПХБ), полихлорированным дибензо-*n*-диоксидам (ПХДД), полихлорированным дибензофуранам (ПХДФ) и ПАУ является пенополиуретан (ППУ). С помощью ППУ возможно удерживать малолетучие органические соединения, но летучие компоненты задерживаются только на 50 %. [25].

Для сорбции из воздуха соединений, находящихся в микроконцентрациях, применяют и полимерные смолы типа XAD (амберлиты), причём чаще других – амберлит XAD-2, который по свойствам аналогичен хромосорбу 102. Данный сорбент обладает хорошими адсорбционными свойствами по отношению к нитросоединениям и ПХБ.

Современные разработки в области сорбционных материалов, такие как «молекулярные щетки», расширяют возможности аналитической химии, позволяя эффективно извлекать малолетучие загрязнители из воздуха [26]. Эти

инновации играют ключевую роль в улучшении качества экологического мониторинга и оценке воздействия промышленных выбросов на окружающую среду.

Обширные экспериментальные результаты последних лет по методам концентрирования и разделения обобщены и представлены в монографиях Ю.А. Золотова, Н.М. Кузьмина, Москвина Л.Н., Царицыной Л.Г., Мицуике А. [27-30], других авторов [31-33]. Из этих работ следует, что для разделения и концентрирования обычно используют одни и те же методы.

Динамическая сорбция является одним из наиболее эффективных методов для концентрирования органических соединений в атмосферном воздухе, особенно когда необходимо определить их на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций. Этот метод позволяет улавливать даже низкие концентрации веществ, что критично для точного анализа. [34]. Процесс динамической сорбции проводится в несколько стадий, включающих в себя пропускание пробы анализируемого воздуха, адсорбцию органических веществ, их последующее извлечение и анализ. Эффективность извлечения имеет высокие значения, достигающие 80-100%.

Сорбционные методы, включая ионообменные процессы, играют важную роль в химической и гидрометаллургической технологии, а также в аналитической химии, особенно в хроматографии [35]. Они позволяют не только разделять компоненты смесей, но и концентрировать микрокомпоненты для улучшения чувствительности аналитических методов. К преимуществам сорбционных методов относят высокую эффективность разделения, возможность концентрирования микрокомпонентов и регенерации сорбентов.

К концентрированию микрокомпонентов при их определении прибегают прежде всего в тех случаях, когда чувствительность методов прямого определения этих компонентов недостаточна.

Разработка новых сорбентов и методов анализа остается актуальной задачей в области аналитической химии. Новые сорбенты с улучшенными селективными свойствами могут значительно повысить эффективность

выделения и концентрирования микрокомпонентов, а также расширить возможности их применения. Не менее важен поиск новых подходов к определению соединений после их сорбционного выделения, в том числе непосредственно в фазе сорбента, и разработка экспрессных, чувствительных и простых методов определения [36-39].

Эти направления исследований могут привести к значительному прогрессу в аналитической химии, особенно в контексте экологического мониторинга и контроля качества продуктов.

Основные преимущества сорбционного концентрирования [40-42]:

- сочетание с последующими методами определения: сорбционные системы могут быть легко интегрированы с различными аналитическими техниками, такими как хроматография, спектроскопия и электрохимические методы анализа;

- легкое управление: процесс сорбции может быть точно контролируемым, что позволяет достигать повторяемости и воспроизводимости результатов;

- дешевизна: в отличие от многих других методов разделения, сорбционные системы не требуют дорогостоящего оборудования или реагентов;

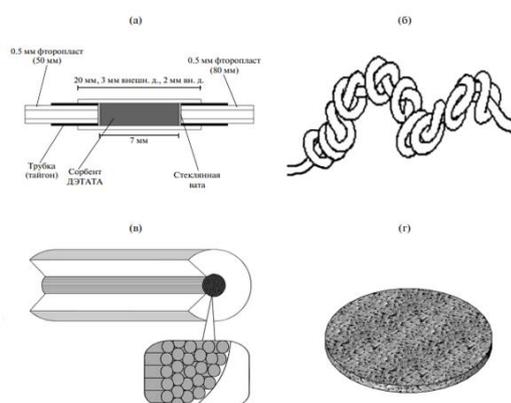
- высокая избирательность разделения: сорбенты могут быть специально подобраны или модифицированы для улучшения избирательности по отношению к определенным веществам;

- возможность миниатюризации: сорбционные системы могут быть уменьшены в размерах, что удобно для портативных или микроаналитических приложений;

- высокий коэффициент концентрирования: сорбционные методы позволяют значительно увеличить концентрацию анализируемых веществ, что особенно важно при работе с малыми объемами или при низких начальных концентрациях.

Эти преимущества делают сорбционное концентрирование одним из наиболее распространённых способов пробоподготовки в аналитической химии [43, 44].

Переход к миниатюрным сорбционным системам концентрирования становится более популярным и востребованным в наши дни. Применение такого вида систем обеспечивает снижение расхода реагентов, продолжительности анализа и способность достигать при анализе небольших количеств низких пределов обнаружения. Использование устройств для сорбционного концентрирования представлено на рисунке 1.



а — колонка

б — реактор из фторопластового капилляра в форме узелков

в — капилляр с волокнистым сорбентом

г — фриты с нанесенным модификатором

Рисунок 1 – Устройства для сорбционного концентрирования [45]

Сорбционные процессы осуществляются статическими и динамическим способами. При статическом методе происходит диффузия компонентов из рассматриваемой среды в поглотительную при наличии мембранного ограничения или при непосредственном контакте среды и аналита. Основным преимуществом статического способа можно назвать простоту, а недостатками — влияние переноса воздуха на результаты эксперимента и длительный пробоотбор [46].

При динамическом способе возможна обработка проб большого объема малым количеством твердой фазы, а расход растворителя для десорбции низкий. К достоинствам метода можно отнести экспрессность, экономичность, низкий риск загрязнения пробы, высокую степень разделения [47-49].

При сорбционном концентрировании в качестве сорбентов обычно используются объемно-пористые материалы, которые в свою очередь должны обладать такими характеристиками, как высокая скорость восстановления сорбционных свойств, устойчивость к химическим и механическим воздействиям, экономическая эффективность, высокая площадь поверхности [48? 50].

При необходимости избирательной концентрации нано- и микроконцентраций веществ в смесях из нескольких компонентов могут быть использованы сорбционные микротрубки на основе инъекционных игл. Согласно исследованию, при заполнении данных систем полимерными сорбентами могут они способны улавливать средне- и малолетучие органические вещества. Легколетучие органические соединения данными сорбентами удерживаются плохо.

В работах [51, 52] авторами рассмотрена возможность концентрирования взрывчатых веществ, находящихся в воздушной среде в малых концентрациях, на металлических сетках с высокой прозрачностью, что позволяет достичь высокую скорость концентрирования. Ловушка, улавливающая необходимые вещества, представляет собой несколько слоев плетеной сетки, выполненной из нержавеющей стали. Такой материал позволяет длительное время удерживать пары взрывчатых веществ при минимальной потере анализируемого вещества при отборе и вводе пробы [53]. Использование более инертного материала или обладающего большей сорбционной емкостью (стекловолокно, никель, фторопласт) может уменьшить улавливающую способность, а также повлиять на эффективность термодесорбции.

Сорбционные микротрубки на основе инъекционных игл изготавливаются из одноразовых инъекционных игл с параметрами $0,8 \times 38$ мм. Перед заполнением данных сорбционных систем заточенная часть иглы срезается, края завальцовываются внутрь. Принцип заполнения трубки аналогичен процессу заполнения насадочной колонки [54, 55].

В настоящее время нанокompозиты разрабатываются как альтернативные адсорбенты, позволяющие преодолеть ограничения природных адсорбентов и улучшить эффективность удаления газов. Нанокompозиты — это гетерогенные системы, полученные путем смешивания нескольких компонентов, в которых хотя бы один остается на наноуровне. Нанокompозиты эффективны при разделении газов благодаря их улучшенным физико-механическим свойствам. Кроме того, они могут обладать высокой пористостью и значительной площадью поверхности, что делает их подходящими для применения в разделении газов. За прошедшие годы многочисленные исследования подтвердили применимость различных нанокompозитных материалов для разделения газов различных [56-59]. Характеристики этих нанокompозитных материалов зависят от их межфазных и морфологических особенностей, что делает их потенциал настолько выдающимся, что они нашли применение в различных областях от упаковки до авиакосмической промышленности. [60]. Синтез нанокompозитов происходит путем объединения наночастиц с материалом матрицы. Схема синтеза, в основном, включает в себя выбор наночастиц, материала матрицы и методов модификации поверхности. Для синтеза нанокompозитов доступно несколько методов, однако выбор метода зависит от конкретных желаемых свойств нанокompозитов и природы используемых материалов.

Одним из видов сорбентов являются пористые пенополимерные материалы, преимуществом которых является высокая сорбционная емкость, гидрофобность и возможность к многократной регенерации [61, 62]. Их можно определить как класс пористых полимеров, где дисперсия газа в процессе полимеризации приводит к образованию небольших пузырьков воздуха или

ячеек, соединенных в трехмерную структуру. Пористый полимерный композит считается эффективным адсорбционным материалом, поскольку его легко подготавливать и перерабатывать, он обладает удовлетворительной адсорбционной емкостью, возможностью регулировать гидрофильность и гидрофобность поверхности. Среди материалов на основе углерода, используемых для гидрофобной модификации полиуретановых губок, могут применяться углеродные наночастицы, графен или углеродные нанотрубки. Ши и др. [63] изготовили модифицированную полиуретановую (ПУ) пену с углеродными наночастицами (УНЧ) с использованием ультразвуковой техники. Пена УНЧ-ПУ показала поглощение органических растворителей до 50–121 раз больше собственного веса и могла выдерживать 500 циклов сжатия при 80% деформации сжатия без какой-либо пластической деформации.

Также различные добавки обеспечивают широкий диапазон рабочих температур, устойчивость к коррозии и ультрафиолетовому излучению [64]. Одним из наиболее используемых способов получения пенополимеров является вспенивание, заключающееся в насыщении полимера различными газами или сверхкритическим углекислым газом под давлением, что позволяет образовать поры. Вспенивание чаще всего осуществляется при экструзии полимера, где вспенивающие агенты смешиваются с полимером в экструдере [65, 66]. В работе [67] были использованы трехкомпонентные смеси термопластичного полимера с эластомером, которые позволяют конечному материалу приобрести свойства эластопластов. Авторами [68, 69] была проведена оценка влияния соотношения компонентов полимерной смеси, состоящей из полиамида, полиуретана и акрилонитрил-бутадиен-стирол-пластика, на сорбционную емкость по отношению к нефти и нефтепродуктам. Синтез пенополимеров был осуществлен механохимическим методом. Исследования показали возможность пенополисорбентов при проведении очистки от нефтепродуктов.

В работе [70] рассмотрены области применения вспененных стеклообразных фосфатных материалов в качестве носителей биологически

активных веществ. Метод атомно-слоевого осаждения позволил химически синтезировать поверхностно-модифицированные композиционные материалы на основе графитовых и углеродных волокон, максимально сохраняющие активность ферментов и биологически активных веществ. В качестве сорбента-носителя выбран вспененный стеклообразный фосфатный материал (пеностекло) с микродобавками бора, кобальта, железа, меди, марганца и молибдена представлен на рисунке 2. Гранулы пеностекла получают подготовкой исходной смеси для вспенивания, формованием гранул и вспениванием гранул. Синтез монослойного титансодержащего покрытия на поверхности графитовых и углеродных волокон получают путем обработки их парами $TiCl_4$.



Рисунок 2 – Вспененный стекловидный фосфатный материал [70]

Интерес к использованию ППУ в качестве сорбентов для концентрирования органических соединений во многом обусловлен исследованием, показавшим, что ППУ на основе эфиров количественно собирают полихлорированные бифенилы (ПХБ) из больших проб воды [71-73].

1.1.2 Экстракция

Для концентрирования микрокомпонентов широко применяются экстракционные методы, которые обеспечивают высокие коэффициенты диффузии, простоту очистки органических растворителей по сравнению с сорбентами, экспрессность [74-76].

Для осуществления экстракции применяются следующие способы [74]:

- периодический (порционная экстракция);
- непрерывный;
- противоточный.

Жидкостная экстракция является наиболее широко используемым методом. На эффективность процесса при извлечении целевых компонентов из твердых объектов оказывают влияние размер частиц сырья, свойства растворителя, его соотношение к твердому веществу, температура и продолжительность метода. При выборе растворителя следует учитывать его селективность, растворимость, стоимость и безопасность [77].

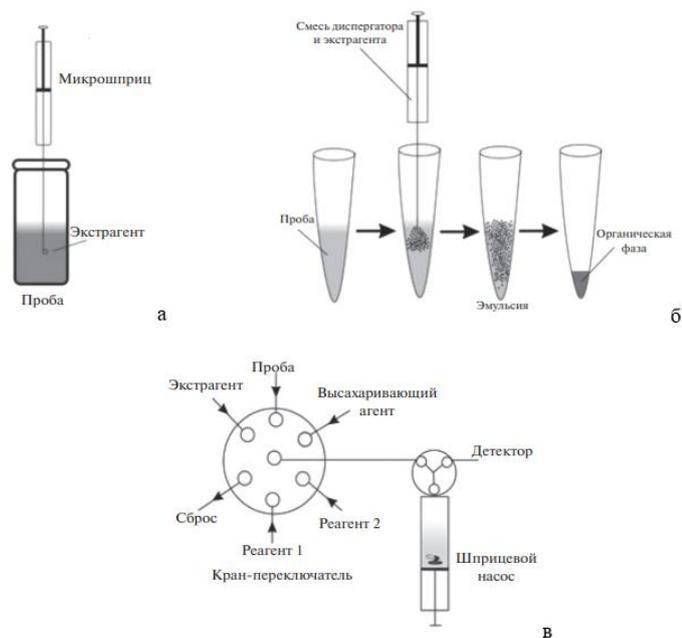
Частный случай жидкостно-жидкостной экстракции — реакционная (реактивная) экстракция, основанная на усилении механизма, включающего обратимую реакцию. Реактивная экстракция в отличие от классического варианта представляет взаимодействие в органической фазе экстрагента и растворенного вещества. Высокое распределение и селективность достигаются несмешивающимися с водой, неароматическими, а также полярными растворителями, имеющие высокие температуры кипения. Выбор таких растворителей основан на контроле физических параметров, таких как плотность, вязкость и т.д., влиянии на стабильность сложной структуры. Вид экстракции перспективен для извлечения карбоновых кислот.

Реакционная экстракция признана перспективным методом извлечения карбоновых кислот. Этот метод разделения имеет следующие преимущества: эффективность при высокой концентрации субстрата, возможность реэкстрактивации кислоты, повторного использования растворителя, контроль pH в биореакторе, более высокая чистота продукта, снижение нагрузки на последующую переработку и затрат на извлечение, относительно несмешивающиеся реагенты и др. [78].

Известен метод экстракции квазижидкими эмульсиями, занимающий промежуточное положение между экстракцией и сорбцией. Основное преимущество такого метода концентрирования по сравнению с жидкостной

экстракцией — более высокие коэффициенты концентрирования. Метод может применяться для выделения ионов металлов из сильноразбавленных растворов, концентрирования микроэлементов, очистки сточных вод, разработки безотходных технологий в гидрометаллургии и т.д. [79].

На сегодняшний день активно развиваются методы, основанные на микроэкстракции, такие как капельная, жидкостная дисперсионная, жидкостная экстракция из однородного раствора [80] (рисунок 3).



а — капельная

б — дисперсионная в статическом режиме

в — жидкостная экстракция из гомогенного раствора в шприцевом насосе

Рисунок 3 — Схемы микроэкстракций [80]

Методы концентрирования миниатюризируются из-за возможного увеличения скорости анализа, сокращения расхода реагентов и высокой воспроизводимости [80].

1.1.3 Соосаждение

Основанный на образовании осадков в растворах, метод соосаждения применяется для концентрирования микрокомпонентов и характеризуется высокими значениями коэффициентов концентрирования. Соосаждение происходит при распределении микрокомпонентов между жидкой и твердой

фазами, при котором вещество не переходит в твердое состояние. В процессе этого метода возможно возникновение окклюзии, адсорбции, химических соединений, обмена ионами и др.

Процесс соосаждения варьируется путем изменения структуры, поверхности, старения осадка, состояния микрокомпонента, кислотности раствора, температуры и др.

Носителем микрокомпонента служит коллектор, который нацелен на избирательный захват нужных микрокомпонентов. В качестве носителей применяются как неорганические, так и органические вещества, которые образуют аморфные осадки с высоко активной поверхностью.

Применение различных коллекторов влияет на механизм соосаждения. Так распределение с неорганическим коллектором связано с его ионной природой и неравномерным распределением зарядов, а в случае другого типа носителя образуется молекулярная решетка, которая не сорбирует ионы. Выбор органических носителей микрокомпонента обеспечивает высокую избирательность, эффективность, простоту обработки [81].

На рисунке 4 представлена схема удаления углеродных наноматериалов из водных растворов, основанная на соосаждении [82]. Для осуществления процесса известны некоторые способы, такие как частичное осаждение матрицы, введение макрокомпонента или органического соединения в растворителе, который смешивается с водой [76].

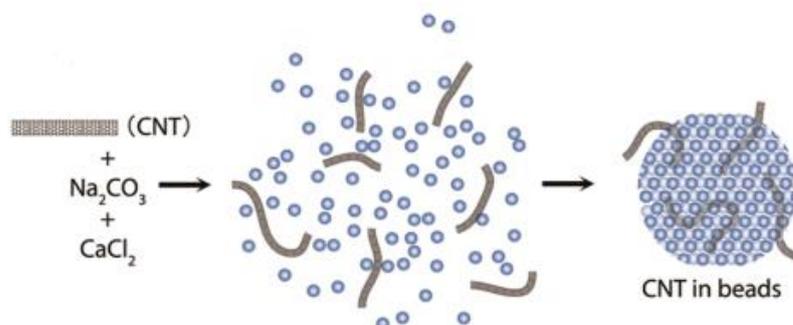


Рисунок 4 — Схема удаления наноматериалов из водного раствора путем соосаждения [82]

1.1.4 Отгонка

Методы испарения характеризуются различной летучестью микро- и макрокомпонентов. Отгонка в результате химических реакций представляет собой метод, при котором происходит перевод нелетучих компонентов в легколетучие в результате химических превращений с последующей отгонкой.

Главные достоинства такого способа концентрирования — доступность и простота, а недостатком является ограничение в выпаривании микрокомпонентов из-за механического уноса пробы, летучести, сорбции стенками. Для избежания вышеописанного возможно добавление малолетучего растворителя или применение носителя из графита.

Процесс отгонки может быть осуществлен путем нагревания с помощью водяной бани (снизу), либо инфракрасной лампы (сверху). При сильном разложении микрокомпонентов при повышении температуры возможно применение отгонки под вакуумом. Для применения метода используются различные стеклянные и фарфоровые установки. Однако применение первых приводит к большой теплопотере при нагревании, затруднению при обработке нескольких проб и регулировании объема получаемого вещества [76].

Химическая отгонка характеризуется предельными режимами, такими как:

- кинетический, при котором различие в поведении примесей определяется кинетикой реакций на поверхности раздела фаз;
- промежуточный, когда скорости реакций равны;
- квазиравновесный, при котором парциальные давления у поверхности раздела характеризуются условиями термодинамического равновесия [83].

Для оптимизации процесса выпаривания следует обращать внимание на такие параметры, как поверхностное натяжение, гидродинамика, поверхностная энергия жидкостей, теплообмен, силы ко- и адгезии [84].

1.1.5 Криогенное концентрирование

Криогенное концентрирование — это эффективный метод для отбора проб, содержащих реакционноспособные и летучие вещества. Он особенно полезен для изучения компонентов, которые могут разлагаться или изменяться при комнатной температуре.

Процесс криогенного концентрирования включает следующие шаги:

1. Пропускание воздуха: воздух, содержащий токсичные примеси, пропускается через ловушку.
2. Ловушка: ловушка заполнена сорбентом или инертным веществом, которое может адсорбировать или абсорбировать примеси.
3. Охлаждение: ловушка охлаждается до температуры ниже точки кипения исследуемых компонентов, что приводит к их конденсации или "вымораживанию".
4. Использование криогенных жидкостей: жидкий азот или кислород часто используются как охлаждающие агенты из-за их низких температур кипения (-196°C для азота и -183°C для кислорода).

Этот метод позволяет изолировать и концентрировать примеси для последующего анализа, минимизируя риск их разложения или изменения [85, 86].

Необходимые соединения сорбируются в ловушке, в то время как, воздух проходит её, не удерживаясь. Далее все компоненты из нагретой ловушки под действием газа-носителя отправляются в хроматографическую колонку. Данный способ используют в сочетании с ИК-спектрофотометрией, но наиболее эффективные результаты он дает в совокупности с газовой хроматографией [87].

Преимущество метода заключается в достижении предела обнаружения в 1 мг/дм^3 . 1000-кратное концентрирование компонентов обеспечивается совокупностью криогенного улавливания и сорбции. При этом в условиях обычной температуры отбор пробы практически невозможен из-за химической реакции компонентов с материалом ловушки или сорбентом [88].

Классификация веществ по степени возможности применения метода концентрирования действительно может быть сложной из-за различий в физических свойствах, даже среди химически схожих веществ [89]. Разброс температур фазового перехода указывает на то, что для каждого вещества требуется индивидуальный подход к процессу криогенного концентрирования.

Основные проблемы при использовании криогенного концентрирования:

- различие температур фазовых переходов: для веществ с близким химическим составом температуры фазовых переходов могут значительно отличаться, что требует точного контроля условий процесса;
- энергозатраты: использование хладагентов и холодильных машин для достижения необходимых низких температур требует значительных энергозатрат, что делает процесс менее экономически выгодным.

Эти факторы ограничивают широкое применение криогенного концентрирования, особенно в случаях, когда доступность энергии ограничена или когда требуются более экономичные методы. Важно учитывать эти ограничения при выборе метода анализа и разработке процедур отбора проб.

Возможность частого применения криогенного улавливания осложняется необходимостью удаления конденсированной в ловушках влаги, которая повышает предел обнаружения компонентов и приводит к изменению состава пробы.

1.2 Поверхностно-слойные сорбенты

1.2.1 Виды поверхностно-слойных сорбентов

Традиционные микропористые сорбенты имеют ряд недостатков, одним из которых является низкая скорость массообмена, лимитирующая скорость пропускания анализируемого газа через сорбционную колонку, из-за чего стадия концентрирования аналитов увеличивается по продолжительности [90].

Поверхностно-слойные сорбенты (ПСС) – тип сорбентов, в которых мелкодисперсное вещество наносится на поверхность относительно более крупнодисперсного носителя [47, 91-93].

Сорбционные процессы в ПСС происходят в поверхностном слое, равной толщине слоя нанесенного активного сорбента [92]. Скорость массообмена в ПСС возрастает за счет высокой дисперсности сорбционного материала, а хорошая проницаемость сорбционного слоя обуславливается наличием крупнодисперсного носителя.

На основе характеристики активного пористого слоя В.Г. Березкин классифицирует поверхностные сорбенты следующим образом (таблица 2).

Таблица 2 – Классификация поверхностных сорбентов в газовой хроматографии [94]

Поверхностно-непористые сорбенты (сорбенты с непористым слоем)	Поверхностно-пористые сорбенты (поверхностно-слойные)	
Примеры	Примеры	
<ul style="list-style-type: none"> - соль с неподвижной жидкой фазой; - стеклянные шарики с неподвижной жидкой фазой; <li style="padding-left: 20px;">- капиллярные колонки с неподвижной жидкой фазой 	Сорбенты с пористым слоем на непористом носителе (1 тип)	Сорбенты с пористым слоем на пористом носителе (2 тип)
	Примеры	
	<ul style="list-style-type: none"> - капиллярные колонки с пористым адсорбционным слоем; <li style="padding-left: 20px;">- жидкая фаза на травленных стеклянных шариках; <li style="padding-left: 20px;">- стеклянные шарики с пористым адсорбционным слоем 	<ul style="list-style-type: none"> - молекулярные сита на хромосорбе; <li style="padding-left: 20px;">- сажа на хромосорбе

Методом осаждения из растворов сорбционно-активных материалов на поверхность стеклянных или металлических шариков можно получить сорбенты 1-го типа.

Для того, чтобы получить сорбент 2 типа, необходимо прибегать к мелкодисперсным сорбентам. В этом случае используют крупнопористые твердые носители, отличительной особенностью которых является небольшая удельная поверхность, например хромосорбы W и G или цеолиты.

В случае адсорбции из газовой фазы в рамках газодсорбционной хроматографии было установлено, что применение ПСС приводит к двух–трехкратному уменьшению высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), по сравнению с объемнопористыми аналогами того же гранулометрического состава.

ПСС на непористых носителях широко используются в хроматографии, как газовой, так и жидкостной. ПСС на пористых носителях применяются исключительно в газовой хроматографии [92, 95-99].

На основании обзора литературы приведено возможное применение ПСС в зависимости от их природы (таблица 3).

Таблица 3 – Виды ПСС и их применение

Материал носителя	Тип поверхности	Способ нанесения	Назначение	Ссылка
Политетрафторэтилен	Мелкодисперсный активированный уголь	Механическое перемешивание	Концентрирование хлороформа, бутилацетата, этилового эфира, ацетона	[100, 101]
Политетрафторэтилен	Наноуглерод	Механическое перемешивание	Концентрирование хлороформа, бутилацетата, этилового эфира, ацетона	[100, 101]
Диатомитовый носитель Хроматон N-AW (0,14–0,25 мм); удельная поверхность менее $1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$,	Гидратированный трикальций алюминат	Механический с использованием неподвижной жидкой фазы	Удельную поверхность - определяли методом измерения БЭТ по - адсорбции N_2	[102]
Крупнопористый кирпич зернением 0,3–0,5 мм	Мелкодисперсный цеолит типа CaX		Разделение углеводородных газов C_1 – C_6 с воздухом, природных газов, генераторного, коксового и других газов	[103]
Аэросил	Углеродный материал	Золь-гель метод	Сорбция бензола	[104]

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
Диатомитовый носитель порохром-1 (размер частиц 0,5–1,0 мм)	Неорганические соли	Выпаривание	Удерживание полярных органических веществ из газовой фазы	[105]
Хроматон N AW	Металлорганический каркас MIL-53 (Al), представляющий собой систему бесконечных цепей октаэдров неорганических кластеров $AlO_4(OH)_2$, соединённых бензол-1,4-дикарбоксилатными линкерами	Суспензионное насыщение	Адсорбция паров органических соединений различной природы и строения	[106]
Кремний (CARiACT® и Davisil®-646) и полиметилметакрилат (PMMA, Diaion™ HP-2MG)	Тетраэтиленпентамин	Пропитка	Улавливание CO_2 из атмосферного воздуха	[107]
Мезо-/макропористый алюминат кальция; мезопористый карбид кремния	CaO	Пропитка	Улавливание CO_2 из атмосферного воздуха	[108]
Полиметилметакрилат	Полиэтиленмин	Пропитка	Улавливание CO_2 из атмосферного воздуха	[109]

Применение ПСС значительно увеличивает эффективность колонок в хроматографических системах. Это достигается благодаря тому, что в процессе массообмена активно участвует только поверхностный слой сорбента, а не весь объем зерна. Такая особенность позволяет использовать более крупные зерна носителя, что уменьшает сопротивление потоку газаносителя и позволяет работать при больших скоростях потока с минимальными перепадами давления.

Благодаря ПСС возможно снижение количества адсорбента и использование очень мелкодисперсных порошков для измерений, что ведет к

снижению температуры анализа на 100°C. Это также расширяет область исследуемых соединений за счет включения малолетучих компонентов и позволяет проводить измерения в условиях, максимально приближенных к реальным [110-112].

1.2.2 Способы получения поверхностно-слойных сорбентов

В ПСС мелкодисперсное сорбционно-активное вещество нанесено на поверхность крупнодисперсного носителя [98, 99].

Основная функция твердого носителя – обеспечение большой площади поверхности, на которую наносится сорбционно-активное вещество. В оптимальном случае твердый носитель и анализируемые вещества не должны взаимодействовать, однако, в реальных условиях добиться этого невозможно. Кроме того, неподвижная фаза должна распределяться равномерным слоем. Для достижения данных требований носители должны иметь развитую пористую структуру, диаметр пор должен иметь размер ~1 микрон. В противном случае поверхность будет недостаточно развитой, а неподвижная фаза будет образовывать толстый слой. Если поверхность носителя слишком велика, твердый носитель будет выступать в роли адсорбента [113, 114].

Механический способ

Механический метод является одним из основных для получения композиционных ПСС. Определенные навески сорбционно-активного материала и твердого носителя помещают в емкость и механически встряхивают в течение определенного времени, после чего избыток сорбента отсеивают. При подобном перемешивании мелкодисперсные сорбенты входят в макропоры твердого носителя и удерживаются за счет сил адгезии [47].

В качестве сорбционно-активных материалов могут быть использованы различные сорбенты, такие как активный уголь, оксид алюминия и другие высокодисперсные порошки.

Преимуществом данного способа является его простота и экономичность, однако масса нанесенного адсорбента обычно относительно

небольшая (не превышает 10%), что ограничивает достигаемые коэффициенты концентрирования [43, 47].

Метод суспензионного насыщения

Вторым по распространенности способом получения композиционных ПСС является метод суспензионного насыщения. Он основан на пропускании через носитель суспензии сорбционно-активного материала в легколетучем органическом растворителе с его последующим испарением.

Суспензионный способ более трудоемок, чем механический, но в то же время обеспечивает возможность получения ПСС с сорбционной емкостью до 50% адсорбента от массы носителя [47]. Удерживание сорбционно-активного материала на поверхности твердого носителя происходит как за счет сил адгезии, так и капиллярных сил, благодаря которым растворитель вместе с частицами сорбционно-активного материала втягивается в макропоры носителя. Кроме того, при таком способе получения сорбент распределяется равномернее, чем в случае механического встряхивания [30].

Например, таким способом получали угольно-фторопластовые сорбенты для концентрирования легколетучих органических соединений из влажных газовых сред [97].

Метод растворения–выпаривания

Если сорбционно-активный материал растворим в какой-либо жидкости, тогда его наносят на поверхность носителя методом растворения–выпаривания. Известное количество сорбционно-активного материала растворяют в небольшом объеме подобранного растворителя и при постоянном перемешивании мелкими порциями добавляют заданное количество носителя. При постоянном перемешивании и нагревании растворитель выпаривают до постоянной массы полученного сорбента [98].

Необходимость в непрерывном перемешивании сорбента при нанесении сорбционно-активного материала в процессе испарения растворителя, а также сложности, возникающие при обеспечении равномерного нанесения этого

материала на поверхности носителя, относят к основным недостаткам данного метода [97].

Метод фильтрации

Приготовление насадки фильтрационным методом заключается в смешении раствора неподвижной фазы с заданной концентрацией с носителем, после чего избыток раствора отфильтровывается, на носителе остается только необходимое количество раствора.

Высокая равномерность распределения неподвижной фазы, имеющая особое значение при небольших концентрациях неподвижной фазы, является главным преимуществом данного метода. Немаловажно и то, что данный метод приготовления практически не подвергает насадки механическому воздействию, значительно понижая возможность ее разрушения. Метод фильтрации, в отличие от метода испарения, требует меньших затрат времени и трудоемкости, так как отсутствует необходимость в интенсивном перемешивании. Однако данный метод не лишен недостатков и ограничений: невозможность его использования для приготовления насадок с высокими концентрациями ряда неподвижных фаз с непригодными для фильтрации вязкими растворами.

Золь-гель метод

Золь-гель процесс заключается в переводе в гель растворов алколюлятов, галогенидов кремния, органических соединений и др. в результате гидролиза и поликонденсации. В процессе нагревания при невысоких температурах получаемый гель переходит в покрытие в виде тонкой пленки, стекло или порошок [115]. Золь-гель технологии используются при производстве неорганических сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов, синтетических цеолитов, вяжущих неорганических веществ, керамики со специальными теплофизическими, оптическими, магнитными и электрическими свойствами, стекла, стеклокерамики, волокон, и др.

Золь-гель метод является простым, воспроизводимым, экологичным и экономически выгодным способом синтеза частиц и покрытий. Путем

нанесения золя на подложку или пропитки пористого материала различных форм возможно получение гомогенных пленок и композитов, что является существенным достоинством золь-гель метода [116, 117].

В настоящее время одним из самых распространенных способов получения золь-гель покрытий является метод погружения. Его суть заключается в том, что подложку погружают в емкость с золем и поднимают с определенной скоростью [116].

1.2.3 Модифицирование поверхности сорбционных систем

Модификация поверхности — это процесс изменения характеристик материала для улучшения его свойств. Это может включать изменение поверхностного заряда, поверхностной энергии, площади поверхности, шероховатости, гидрофобности и функциональных групп. Такие изменения могут привести к увеличению поглощающей способности и реакционной способности материала.

Модификация поверхности может быть достигнута различными методами, включая:

- механические процессы (шлифование или полировка), которые могут изменять шероховатость и морфологию поверхности;
- термические процесс (отжиг), который может изменять структурные и физические свойства материала;
- химические процессы (химическое травление или покрытие), которые могут вводить новые функциональные группы или изменять химический состав поверхности.

Эти методы могут быть использованы отдельно или в комбинации для достижения желаемых свойств поверхности.

В термическом процессе развивается пористость, в то время как в химическом процессе увеличивается площадь поверхности. Известны кислотные, основные типы химической модификации [118].

Пропитка – это еще один тип модификации адсорбента, при котором происходит равномерное распределение одного типа химического вещества на

внутренней поверхности пористого адсорбента. Повышение стабильности пропитки и регенерации адсорбента действительно увеличивает его практическую полезность. Использование органических растворителей, таких как этанол, для модификации поверхности адсорбентов может значительно улучшить их адсорбционные свойства за счет введения новых функциональных групп. Однако, практическое применение таких модифицированных адсорбентов может быть ограничено из-за высокой стоимости и потенциальных рисков, связанных с безопасностью и стабильностью [118].

Модификация поверхности гидрофильных металлов и оксидов играет важную роль в улучшении их совместимости с органическими средами. Это особенно важно при создании композитных материалов с магнитными свойствами, где высокая степень дисперсности оксида железа может значительно улучшить магнитные характеристики.

Ключевые аспекты модификации поверхности [119]:

- гидрофобизация – прививка гидрофобных групп к поверхности оксидов для улучшения их совместимости с органическими средами;
- функционализация – введение функциональных групп, которые могут взаимодействовать с органическими молекулами или полимерами, улучшая адгезию и дисперсность;
- создание магнитных композитов – использование органосуспензий для получения магнитных композитов с улучшенными свойствами.

Выбор подходящих поверхностно-активных диспергаторов, способных адсорбироваться на поверхности магнитных частиц, разрушать их агрегаты и стабилизировать индивидуальные частицы, является ключевым для достижения оптимальных характеристик в органической дисперсионной среде. Этот выбор зависит от химического состава и свойств поверхности твердой дисперсной фазы.

Согласно данным [120, 121], центрами адсорбции органических соединений на поверхности оксида железа являются координационно-ненасыщенные ионы Fe^{3+} , а также ионы O^{2-} и OH^- , образующиеся в результате диссоциативной хемосорбции кислорода и воды на свежесформированной поверхности оксида. Поверхностные OH^- группы $\gamma-Fe_2O_3$, по данным [121, 122], проявляют слабоосновные свойства, а ионы Fe^{3+} способны вступать в химические реакции как доноры и акцепторы электронов. Этим обусловлена возможность активного взаимодействия оксида железа с большой группой органических соединений.

В таблице 4 представлены различные способы модифицирования поверхности сорбента.

Таблица 4 – Способы модификации сорбентов

Сорбент	Способ модификации	Цель модификации	Источник
Полимерный материал	Магнитные наночастицы	Адсорбция частиц железа	[123]
Гидрофобные сорбенты	Хлорид кобальта	Улучшение сорбционного концентрирования полярных органических соединений в воздухе	[124]
Кремнезем и хризотил	Медь и серебро	Адсорбция ацетона из циклогексана	[125]
Мезопористые кварцевые сорбенты	Триметоксипропил-диэтилентриамин	Улавливание CO_2 после сгорания	[126]
Углеродные нанотрубки (УНТ)	Гидроксид калия	Увеличение площади поверхности и объема пор УНТ для улавливания CO_2 из газовых смесей	[127]
Оксид алюминия	Полиметилсилоксан (ПМС)	Адсорбция средне- и высокомолекулярных соединений, микробных клеток	[128]
Кремнезем	Оксид алюминия	Сокращение времени удерживания сильносорбируемых веществ (азотистых оснований)	[129]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
Пористый полимер на основе стирола и дивинилбензола	Наночастицы платины	Уменьшение полярности сорбента	[130]

1.3 «Металлорезина» как основа для создания сорбционных систем

«Металлорезина» – это уникальный блочный материал, сочетающий в себе прочность металла и эластичность резины. Данный материал был разработан в Куйбышевском авиационном институте (сейчас - Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева) в 1960-х годах под руководством профессора А.М. Сойфера. Принцип их изготовления заключается в прессовании блоков из определенным образом уложенной, дозированной по весу проволоочной спирали.

Данные характеристики являются ключевыми для определения качества и применимости пористых материалов в различных условиях эксплуатации [131, 134].

Высокая активная пористость играет ключевую роль в эффективности фильтрационных и адсорбционных материалов. Сообщающиеся поры улучшают проникновение жидкостей и газов, что обеспечивает увеличение площади поверхности контакта, улучшенную диффузию и более высокую эффективность адсорбции.

Стойкость к воздействию агрессивных сред важна для долговечности материала, так как многие гидрогазовые системы подвергаются воздействию коррозионных сред.

Устойчивость к перепадам температур гарантирует, что материал сохранит свои свойства и структуру при различных рабочих температурах.

Простота технологического процесса получения делает производство более экономичным и доступным, что важно для коммерческого применения.

Высокий коэффициент рассеивания энергии позволяет использовать материал в качестве эффективного звукоизоляционного и виброизоляционного слоя.

Эти свойства делают данные материалы идеальными для использования в средах, где требуются высокая эффективность фильтрации, химическая стойкость и термическая устойчивость.

Кроме того, данный материал обладает рядом преимуществ перед другими пористыми материалами, обуславливающими возможность его использования в качестве сорбционного материала. Одним из таких свойств является высокая порозность, значение которой может быть задано и точно определено; следовательно, большая площадь поверхности [135-137]. Материал тонкой проволоки может быть различным [136], что расширяет круг возможностей при выборе подложки при изготовлении сорбционных систем.

MP нашла широкое применение в различных технологических отраслях. Её используют для подавления шума энергетических установок в качестве звукопоглощающего компонента [138].

Также MP используется в стоматологии. Исследователями Самарского государственного аэрокосмического университета был разработан дентальный имплантат, представляющий собой внутрикостную пористую цилиндрическую втулку из MP, металлического стержня, который размещают внутри цилиндрической полости втулки, и коронки, закрепленной на металлическом стержне, у которого наружный диаметр втулки из MP больше диаметра гладкого глухого отверстия во внутрикостном участке, в котором размещается втулка. Материал, из которого изготавливается MP в виде нагартованной, обезжиренной титановой, серебряной, золотой или танталовой проволоки. С помощью данного изобретения возможно уменьшить травмируемость и повысить прочность челюстной кости [138].

Ещё одной отраслью применения упругодемпфирующего пористого металлического материала MP является получение дросселей. С помощью них появляется возможность решения задач по выравниванию частотных

характеристик цепей контроля и измерению динамического давления. Этот материал обладает рядом необходимых для дросселей качеств: линейностью расходной характеристики при значительном перепаде давления, отсутствием или малостью реактивной составляющей полного сопротивления, равенством активного сопротивления в статике и динамике, а также высокой технологичностью [139, 140].

В целях виброзащиты приборов и узлов отечественной авиационной и ракетно-космической техники применяются втулочные виброизоляторы из МР [146]. В СамГУПС разработана серия большегрузных высокоэффективных низкочастотных втулочных виброизоляторов с упруго-гистерезисными элементами на основе материала МР, которые представлены на рисунке 5 [141].

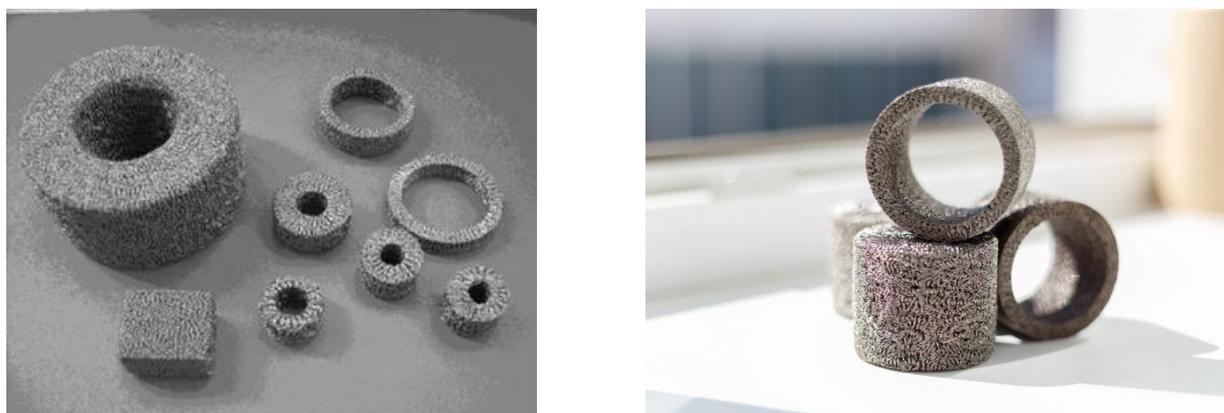


Рисунок 5 – Упругодемпфирующие элементы для виброизоляторов из материала МР различного типа [141]

МР используется в качестве материала для проектирования звукопоглощающих конструкций с целью снижения уровня шума камеры сгорания и турбины. Данные материалы обладают уникальными свойствами, которые делают их незаменимыми в различных областях, особенно в гидрогазовых системах. Вот некоторые из ключевых свойств:

- Фильтрация: благодаря своей структуре, эти материалы могут эффективно отделять твердые частицы от жидкостей и газов, что делает их идеальными для использования в фильтрах.

- Адсорбция: пористые материалы могут поглощать и удерживать вещества на своей поверхности, что полезно для очистки воды и воздуха от загрязнителей.

- Поглощение акустических волн: данные материалы могут уменьшать шум, поглощая акустические волны, что делает их полезными в звукоизоляционных материалах.

- Поглощение пульсаций давления: данные материалы могут сглаживать колебания давления в жидкостях и газах, что важно для стабилизации процессов в гидрогазовых системах.

Эти свойства делают пористые материалы важными для многих отраслей, включая нефтегазовую промышленность, химическую промышленность, обработку воды и воздуха, а также в области акустики и многих других [140].

Также МР нашла своё применение в экологической охране окружающей среды. Данный материал используется при каталитической окислительной очистке углеводородсодержащих газов путем осаждения платины на предварительно окисленный металлический носитель из нержавеющей стали на основе МР в водном растворе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с целью защиты окружающей среды [142].

МР из посеребренной проволоки в качестве фильтрующей конструкции используется для очистки воды [143].

Таким образом, описанные свойства материала МР делают ее перспективным материалом для создания сорбционных систем блочно-порозного типа.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ БЛОЧНО-ПОРОЗНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Методика формирования блочно-порозной основы сорбционных систем

Сорбционные системы в виде поверхностно-слоистых сорбентов представляют собой материал-основу, на который нанесен сорбционно-активный материал, где происходят сорбционные процессы. В данном исследовании в качестве материала-основы был использован материал «металлорезина» (МР), основным преимуществом которого является варьирование порозности, а также возможность формирования различных адсорбционных слоев на его поверхности.

МР - блочный материал, изготовленный путем холодного прессования проволоки, закрученной в спираль, уложенной определенным образом и спрессованной методом холодного прессования. МР может быть изготовлена из проволоки различного состава. Марка стали, из которой изготавливаются образцы в данной работе – X18H10T, марка алюминия – АД1.

Порозность материала-основы сорбционной системы может быть рассчитана по формуле [144]:

$$\Pi = 1 - \frac{m}{\rho \cdot V_6}, \quad (1)$$

где m – масса проволоки, используемой для формирования блочной основы сорбционных систем, г;

ρ – плотность материала проволоки, г/см³;

V_6 – объем блока, см³.

Определение геометрических параметров является первым этапом в процессе изготовления экспериментальных образцов (ЭО) сорбционного материала. Эти параметры напрямую влияют на эффективность и функциональность материала. Исходными параметрами являются порозность, диаметр блока (определяется диаметром пресс-формы), диаметр проволоки,

используемой для изготовления ЭО и площадь поверхности. На основании данных величин были рассчитаны:

– высота блока $h_{\text{бл}}$ (мм) по формуле:

$$h_{\text{бл}} = \frac{4 \cdot V_6}{\pi \cdot d_6^2}, \quad (2)$$

где d_6 – диаметр блока, см.

Объём стальной проволоки $V_{\text{пр}}$ (мм³) находится как:

$$V_{\text{пр}} = S_{\text{сеч}} \cdot l_{\text{пр}}, \quad (3)$$

где $S_{\text{сеч}}$ – площадь поперечного сечения проволоки, см²;

$l_{\text{пр}}$ – длина проволоки, см.

Площадь поперечного сечения проволоки $S_{\text{сеч}}$ (мм²) находится по формуле:

$$S_{\text{сеч}} = \frac{\pi \cdot d_{\text{пр}}^2}{4}, \quad (4)$$

где $d_{\text{пр}}$ – диаметр проволоки, см.

Рассчитанные и заданные параметры ЭО приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Основные параметры блочно-порозной основы для сорбционных систем

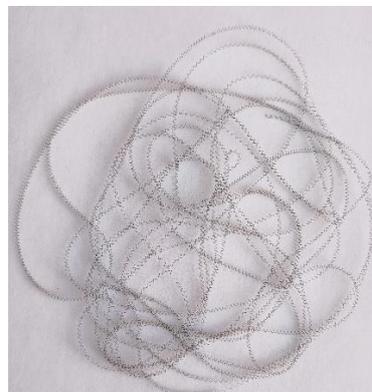
Параметр	Значение параметра				
	Сталь X18H10T			Алюминий АД1	
Плотность металла $\rho_{\text{пр}}$, г/см ³ [45]	7,8			2,7	
Диаметр проволоки $d_{\text{пр}}$, мм	0,13			0,35	
Площадь поверхности проволоки $S_{\text{пр}}$, мм ²	2400	6233	8000	2400	4324
Порозность	0,75	0,6	0,75	0,75	0,6
Диаметр блока $d_{\text{бл}}$, мм	8				
Длина проволоки, $d_{\text{пр}}$, мм	5879	15269	19000	2184	3277
Объём проволоки $V_{\text{пр}}$, мм ³	78	198	252	210	398
Масса проволоки $m_{\text{пр}}$, г	0,61	1,58	2,00	0,57	1,08
Объём блока $V_{\text{бл}}$, мм ³	260	502	1005	700	1005
Высота блока $h_{\text{бл}}$, мм	5	10	20	12	20

Второй этап изготовления ЭО заключается в формировании блока сорбционного материала. Металлическая проволока определенной массы

(рисунок 6,а) растягивается, укладывается определенным образом (рисунок 6,б), скручивается и прессуется до задаваемой высоты в пресс-форме (рисунок 6,в). Вид полученной блочно-порозной основы для сорбционных систем из стали и алюминия представлены на рисунке (рисунок 6,г).



а



б



в



г

Рисунок 6 – Методика формирования блочно-порозной основы для сорбционных систем

2.2 Методика формирования адсорбционных слоев на поверхности блочно-порозного материала путем химической и термической обработки

Первый вариант получения адсорбционного слоя – это различные оксидные фазы на поверхности блочно-порозной основы. Формирование оксидного на поверхности блочно-порозной основы в рамках работы проходило несколькими способами – с помощью термической и химической обработки.

В рамках работы было изготовлено несколько образцов сорбционного материала с отличающейся друг от друга структурами поверхности – создание адсорбционного слоя для стальных и алюминиевых образцов отличалось.

Изготовление сорбционной системы на основе стали включало следующие этапы.

Для обезжиривания поверхности изготовленных экспериментальных образцов блочно-порозной основы применялся пропанол-2 (ИПС) с использованием ультразвуковой ванны в течение 2 минут с последующим промыванием проточной и дистиллированной водой для удаления остаточных загрязнений.

Стадия травления блочно-порозной основы из стали марки X18H10T проводилась в 20 %-ном растворе соляной кислоты в течение 2 минут при температуре 70°C с последующим промыванием в дистиллированной воде и обрабатывали ультразвуком частотой 18 кГц в течение 1-2 мин. на установке УЗУ-0.25.

Образец из нержавеющей стали оксидировали на воздухе при нагревании в муфельной печи.

Условия оксидирования (температура, время выдержки, парциальное давление кислорода в воздухе и пр.) влияют на фазовый состав и морфологию поверхностного оксидного слоя [144]. В данной работе оксидирование проводилось при температурах 350 °C и 500 °C в течение 3 часов и при 750°C в течение 1 часа. Оксидированный образец помещали в дистиллированную воду и обрабатывали ультразвуком частотой 18 кГц в течение 2-3 мин. Данная операция осуществляется для удаления окалины и рыхлых слоев, плохо сцепленных с поверхностью образца.

Изготовление сорбционного материала на основе алюминия включало следующие этапы.

Образец из алюминия после формирования блока обезжиривали в водном растворе, содержащем 50 г/л Na_2CO_3 , 50 г/л Na_3PO_4 и 0,5 г/л ПАВ, в течение 1-2 минут при 65°C.

Для алюминия был выбран процесс химического оксидирования, который используется для создания защитной оксидной пленки на поверхности металла. Этот метод предпочтительнее термического оксидирования, особенно когда необходимо избежать высоких температур, которые могут привести к плавлению алюминия [144] (так как температура плавления алюминия равна 660°C , то максимальная температура его оксидирования не должна превышать $620\text{-}640^{\circ}\text{C}$). Основными этапами данного процесса являются:

- Травление: использование 5%-ного раствора NaOH (гидроксида натрия) для удаления естественной оксидной пленки и загрязнений с поверхности алюминия.

- Промывка: образец промывается дистиллированной водой для удаления остатков щелочи.

- Оксидирование: выдерживание образца в растворе с Na_2CO_3 (карбонат натрия) и Na_2CrO_4 (хромат натрия) при температуре $90\text{-}95^{\circ}\text{C}$ создает защитную оксидную пленку.

- Сушка: после оксидирования образец снова промывается и сушится при комнатной температуре.

Эта процедура позволяет получить равномерную оксидную пленку, которая обеспечивает хорошее сцепление с металлической основой и улучшает коррозионную стойкость алюминия.

Были получены образцы сорбционных систем, отличающиеся типом обработки поверхности, условные обозначения которых представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Виды экспериментальных образцов сорбционных систем блочно-порозного типа

Обозначение образца	Материал	Тип обработки поверхности
Ст – н/о	Сталь	Без термической и химической обработки
Ст – HCl		Травление в HCl
Ст – HCl+350°C		Травление в HCl и оксидирование на воздухе при 350°C продолжительностью 3 часа
Ст – HCl+500°C		Травление в HCl и оксидирование на воздухе при 500°C продолжительностью 3 часа
Ст – HCl+700°C		Травление в HCl и оксидирование на воздухе при 700°C продолжительностью 1 час
Al-н/о	Алюминий	Без термической и химической обработки
Al-окс		С оксидным слоем

2.3 Методика формирования адсорбционных слоев на поверхности блочно-порозного материала на основе полимерных пленок

Вторым вариантом для формирования адсорбционного слоя было нанесение тонких пленок из полимерного материала на предварительно подготовленные ЭО сорбционных систем без обработки поверхности и с предварительной подготовкой поверхности в виде термической и химической обработки. Первым этапом при формировании адсорбционного слоя в виде полимерной пленки является нанесение полимерного материала из полиметилсилоксана (ПМС) и полиэтиленгликоля (ПЭГ). Для этого через образец пропускали раствор ПМС и ПЭГ в хлороформе. На первом этапе исследований концентрации наносимого материала в растворе составляли от 1 до 15 % (масс.), однако, при исследовании процесса нанесения пленки с использованием микроскопа установлено, что оптимальным вариантом является раствор с концентрацией 5 % (масс.). При меньших значениях полимерная пленка формируется медленно, что может быть связано с ее частичным растворением при пропускании повторных порций раствора, при больших концентрациях образуются достаточно большие скопления полимера в местах пересечения проволоки.

Растворитель выпаривали на песочной бане, его остатки удаляли путем термостатирования при 80°C до постоянной массы. Для равномерного распределения пленки по поверхности и удаления растворителя образцы кондиционировали при температуре 120°C в течение 5 часов.

Толщина полимерной пленки $h_{пл}$ (мкм) рассчитывается по формуле:

$$h_{пл} = \frac{V_{пл}}{S_{пов}}, \quad (5)$$

где $V_{пл}$ – объем полимерной пленки, мм³.

Объем полимерной пленки $V_{пл}$ (мм³) рассчитывается по формуле:

$$V_{пл} = \frac{m_{п}}{\rho_{п}}, \quad (6)$$

где $m_{п}$ – масса полимера, г;

$\rho_{п}$ – плотность полимера, г/см³ (для ПМС $\rho_{п} = 0,97$ г/см³, для ПЭГ $\rho_{п} = 1,15$ г/см³).

Таким образом, были получены образцы сорбционных систем на основе стали, отличающиеся жидкой фазой, нанесенной на поверхность блочно-порозной основы, обозначения которых представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Расшифровка полученных образцов сорбционных систем блочно-порозного типа на основе полимерных материалов

Обозначение	Порозность	Полимерный материал
Ст-ПЭГ-0,75 (20)	0,75	Полиэтиленгликоль
Ст-ПЭГ-0,6 (10)	0,6	
Ст-ПЭГ-0,6 (20)		
Ст-н/о-ПМС-0,75	0,75	Полиметилсилоксан
Ст-ПМС-0,75		
Ст-н/о-ПМС-0,6	0,6	
Ст-ПМС-0,6		

2.4 Методика формирования адсорбционных слоев на поверхности блочно-порозного материала на основе твердых адсорбентов

Третьим вариантом формирования адсорбционного слоя на поверхности блочно-порозной основы является использование нанесения твердых адсорбентов. В качестве материала-основы были использованы 3 виде

образцов – без обработки поверхности, имеющие оксидный слой при химической и термической обработке и образцы с полимерной пленкой на поверхности в качестве адсорбционного слоя.

Для модифицирования поверхности алюминиевых и стальных образцов блочно-порозного материала использовали активный уголь БАУ, Полисорб-1 и диоксид кремния. Выбор данных сорбентов в качестве сорбционно-активных материалов связан с большой удельной поверхностью, высокими гидрофобностью и адсорбционным потенциалом по отношению к органическим соединениям, что объясняет их широкое применение для улавливания органических примесей из различных смесей, в том числе из атмосферного воздуха [43, 47].

На основании анализа литературы для нанесения сорбционно-активного материала был выбран метод суспензионного насыщения, основанный на пропитке носителя суспензией сорбционно-активного материала в высоколетучем органическом растворителе с его последующим испарением. Данный способ является простым и экономичным и позволяет получать системы, в которых масса наносимого адсорбента достигает до 50% от массы носителя. Для этого через экспериментальный блок пропускали суспензию сорбционно-активного материала в этаноле с его последующим испарением. Предварительная подготовка сорбента перед приготовлением суспензии заключалась в механическом измельчении гранул сорбента с последующей обработкой в ультразвуковой ванне в течение 15 минут. После отстаивания происходило расслоение сорбционно-активного материала на две фракции: часть оседала и часть находилась во взвешенном состоянии в объеме. Таким образом, суспензии подготавливались с использованием нескольких фракций, размеры частиц которых представлены в таблице 8.

В ходе приготовления суспензии подготавливали растворы концентраций 0,01 г/мл, 0,02 г/мл, 0,1 г/мл.

Таблица 8 — Результаты отработки методики нанесения сорбента

Название суспензии	Фракция сорбционно-активного материала	Сорбционно-активный материал	Размер частиц, мкм	Результаты
Первый вид	Исходная	Активный уголь БАУ	30,0 – 50,0	Проведение модифицирования поверхности образцов считается нецелесообразным ввиду низкой адгезии частиц
		Полисорб-1	10 – 20	
Второй вид	Механически измельченная, осажденная	Активный уголь БАУ	3,0–10,0	Наиболее подходящий вариант для проведения модифицирования с возможностью оценки массы осажденного сорбционно-активного материала
		Полисорб-1	10 – 20	
Третий вид	Механически измельченная, из объема	Активный уголь БАУ	< 3,0	Проведение модифицирования поверхности образцов считается нецелесообразным ввиду сложности оценки массы осажденного сорбционно-активного материала
		Полисорб-1	< 10	

Полученную высококонцентрированную смесь пропускали через экспериментальный образец с последующим термостатированием при 70°C до постоянной массы, после чего излишки нанесенного сорбента механически стряхивали с экспериментального образца. Процесс повторяли до достижения постоянной массы.

Большая часть сорбционно-активного материала осаждается на поверхности при первом пропускании суспензии, далее изменения массы незначительные, поэтому при формировании экспериментальных образцов процесс насыщения-высушивания для каждого образца проводили по 3 раза.

Наилучшие степени осаждения частиц сорбционно-активного материала на поверхности были достигнуты при пропускании суспензии с фракцией 10–20 мкм.

При пропускании неизмельченного сорбционно-активного материала размер частиц составил 0,5 мкм, и прирост массы был незначительным. Это может быть связано с тем, что при данном размере частиц сорбент плохо сцепляется с поверхностью.

В случае пропускания суспензии с неосажденной фракцией из объема привеса массы сорбционно-активного материала также был незначительным. Это может быть связано с тем, что сорбент распределился по поверхности тонким слоем, из-за чего прирост массы на данном аналитическом оборудовании оценить не удастся.

После проведения суспензионного насыщения было установлено, что наиболее подходящим видом смеси является суспензия второго типа. Примерная концентрация частиц составила 0,02 г/мл.

Для оценки привеса массы нанесенных частиц сорбционно-активного материала на носитель через ЭО несколько раз пропускалась суспензия объемом 30 мл, затем блоки высушивались до постоянной массы.

Часть экспериментальных образцов на основе МР дополнительно модифицировали с использованием полимерного сорбента ПМС в качестве связующего компонента.

Дальнейшее нанесение частиц сорбционно-активных материалов в виде активного угля БАУ и Полисорба-1 на образцы с пленкой ПМС проводили вышеописанным способом.

Формирование сорбционно-активного слоя диоксида кремния проводится двумя способами – золь-гель методом и суспензионным методом.

Золь-гель метод проводится в несколько этапов [115, 117]. Первая стадия - гидролиз. Гидролиз проводили, исходя из соотношения исходных компонентов TEOS: изопропанол: 0,01M HCl 1:4:16. При смешении TEOS с изопропиловым спиртом и дальнейшем добавлении водного раствора соляной кислоты, происходит кислотный гидролиз тетраэтилортосилана с образованием кремнеземного золя. Процесс производили при перемешивании при комнатной температуре в течение 1 часа.

Вторая стадия - образование геля. pH визуального однородного золя доводят до 5,5 путем добавления 2% водного раствора аммиака. При добавлении основания происходит конденсация частиц, в результате которой образуется гель. После подщелачивания реакционной смеси перемешивание золя прекращают и выдерживают при комнатной температуре для полного завершения процесса гелеобразования. Полученный влажный гель разбавляют изопропиловым спиртом и смесь выдерживают в течение 24 ч для завершения процессов гидролиза и конденсации – стадия старения геля. Далее гель пропускали через образцы и высушивали их в термостате при 150°C.

Суспензию готовили, смешивая гексан с аэросилом до загустения. Далее образец помещали в этот пенициллиновый флакон с суспензией (с предварительным пропусканием его через образец), и удаляли растворитель путем выпаривания на лампе (или песчаной бане) в течение 1 часа.

Можно отметить, что нанесение диоксида кремния на поверхность блочного материала в случае реализации золь-гель метода не изменяет цвет, а в случае реализации суспензионного метода добавляет вкрапления светло - голубого оттенка.

Таким образом, были получены образцы сорбционных систем блочно-порозного типа, отличающиеся материалом основы, порозностью, способом обработки поверхности, полимерной пленкой, нанесенной на поверхность блочно-порозной основы и сорбционно-активным материалом. Их условные обозначения представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Расшифровка полученных образцов сорбционных систем блочно-порозного типа на основе адсорбентов различного типа

Обозначение	Расшифровка		
	Материал основы	Порозность	Сорбционно-активный материал
Ал-АУ-0,75	Алюминий	0,75	Активный уголь БАУ
Ал-Пс-0,75			Полисорб-1
Ал-ПМС-Пс-0,75			Полисорб-1 и ПМС в качестве связующего компонента
Ал-АУ-0,6		0,6	Активный уголь БАУ
Ал-Пс-0,6			Полисорб-1
Ал-ПМС-АУ-0,6			Активный уголь БАУ и ПМС в качестве связующего компонента
Ал-SiO ₂ -0,6			Диоксид кремния
Ст-АУ-0,75	Сталь	0,75	Активный уголь БАУ
Ст-Пс-0,75			Полисорб-1
Ст-ПМС-Пс-0,75			Полисорб-1 и ПМС в качестве связующего компонента
Ст-ПМС-АУ-0,75			Активный уголь БАУ и ПМС в качестве связующего компонента
Ст-SiO ₂ -0,6			Диоксид кремния

2.5 Методика исследования сорбционно-десорбционных характеристик экспериментальных образцов сорбционных систем блочно-порозного типа

Исследование поверхности образцов сорбционных систем было проведено несколькими методами. Морфология поверхности изучалась на растровом сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega SB с микрорентгеноспектральной приставкой INCAx-Act, который позволяет

получать увеличение от 2 до 1000000 крат. Оценка количества нанесенного сорбционно-активного материала оценивалась также растровым сканирующим электронным микроскопом и гравиметрически.

Одной из важных характеристик сорбционных систем является возможность пропускать большие объемы воздуха при концентрировании микропримесей органических соединений, а также низкое газодинамическое сопротивление слоя сорбента, что позволяет увеличить скорость массообменных процессов и повысить эффективность концентрирования и десорбции.

Для сравнения газодинамического сопротивления исследуемых образцов сорбционных систем блочно-порозного типа и порошкообразных сорбентов Полисорба-1 и активного угля БАУ была собрана установка, представленная на рисунке 7, позволяющая пропускать большие объемы воздуха с помощью аспиратора 3 через сорбционную систему 4, состоящую из силиконовой трубки с помещенным в нее образцом блочно-порозной сорбционной системы или порошкообразным сорбентом. Манометры разрежения 1 и 2 позволяют определить перепад давления до и после сорбционной системы.

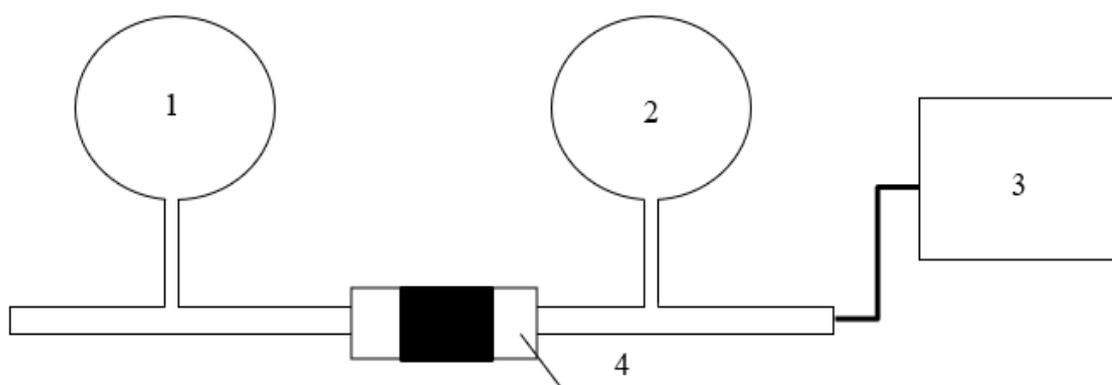


Рисунок 7 – Схема установки для определения газодинамического сопротивления сорбционных систем блочно-порозного типа и порошкообразных сорбентов

С использованием данной установки были исследованы образцы сорбционных систем блочно-порозного типа, отличающиеся сорбционно-

активным материалом на поверхности блочно-порозной основы, а также порозностью, но при этом одинаковой высоты блока. Количество исследуемого порошкообразного сорбента, который помещался в силиконовую трубку, по длине было сопоставимо с образцами блочно-порозных сорбционных систем. Из рисунка 8 видно, что для порошкообразных сорбентов с уменьшением размера частиц увеличивается изменение давления при пропускании через них потока воздуха с различной скоростью.

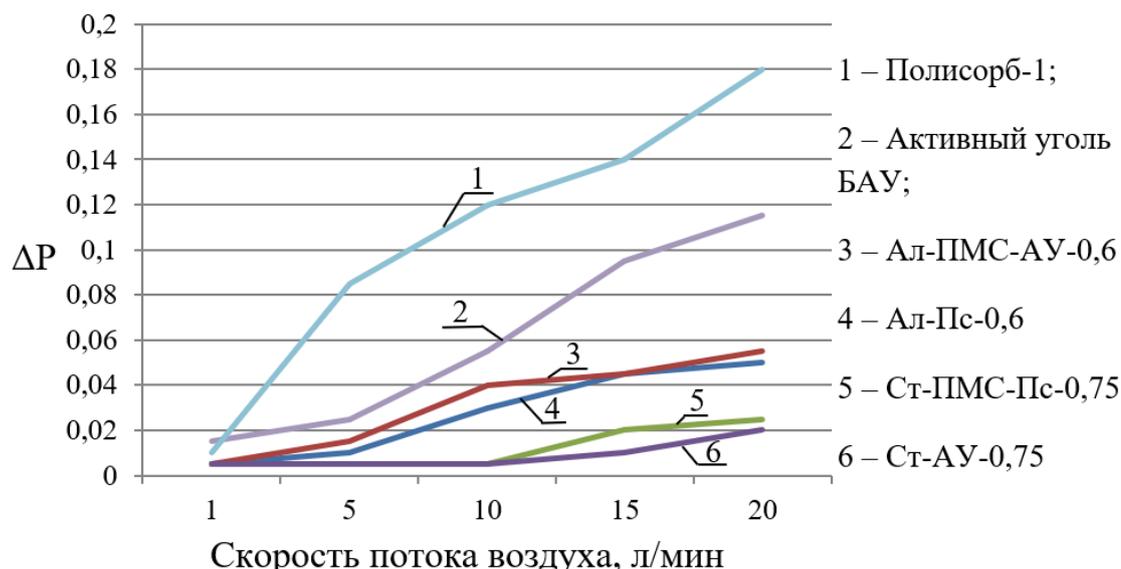


Рисунок 8 – Зависимость изменения давления от скорости потока воздуха при прохождении через сорбционные системы и порошкообразные сорбенты

Разница в давлении для сорбционных систем блочно-порозного типа значительно меньше по сравнению с порошкообразными сорбентами, что может быть объяснено низким газодинамическим сопротивлением исследуемых образцов. Также на газодинамическое сопротивление влияет порозность – с увеличением порозности увеличивается разница в давлении при пропускании потока воздуха.

В работе проводилась оценка сорбционно-десорбционных характеристик по отношению к малолетучим и летучим органическим соединениям для тех образцов сорбционных систем, которые отличались наиболее равномерным нанесением сорбционно-активного материала на поверхность блочно-порозной основы, и как следствие, наиболее низким газодинамическим сопротивлением. Для исследования данных характеристик

необходимо было получить газовую смесь, содержащую микропримеси малолетучего/летучего органического соединения в воздухе.

Определение малолетучих органических веществ было проведено на примере диоктилфталата – вещества, представляющего диоктиловый эфир о-фталевой кислоты и предназначенный для пластификации полимеров и виниловых смол при производстве линолеума, кожзаменителей, различной резинотехники, упаковочных пленок, изделий из ПВХ и т.д.

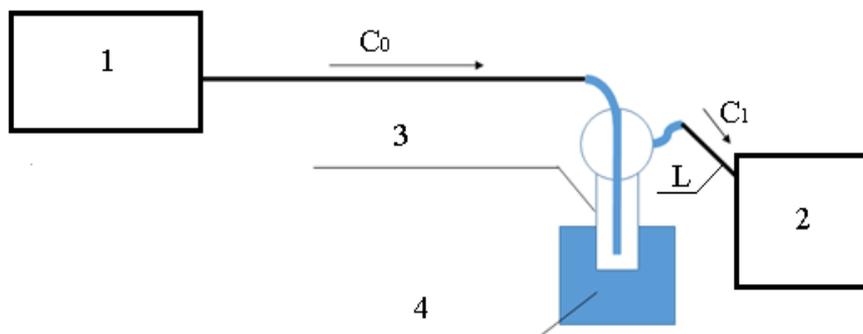
Для получения парогазовых смесей, содержащих малолетучие органические и неорганические соединения, существует множество способов [145-148], однако, пластификаторы, в том числе ДОФ, отличаются малой летучестью, что существенно затрудняет процесс.

Для реализации сорбционного концентрирования была собрана установка, позволяющая получать газовые потоки, содержащие микропримеси ДОФ в воздухе (рисунок 9). Установка для получения газовых потоков, содержащих микропримеси ДОФ в воздухе, состоит из трех частей: компрессор с помощью регулятора расхода газа направляет поток воздуха через источник ДОФ, представляющий собой поглотитель, заполненный чистым веществом и помещенный в термостат (эксперимент проводили при температурах $24 \pm 3^\circ\text{C}$ и $60 \pm 3^\circ\text{C}$); далее полученная газовая смесь малолетучего органического вещества в воздухе проходит через систему концентрирования. Концентрирование проводилось в течение 30 минут при скорости потока газа 0,65 л/мин.

При адсорбционном концентрировании в качестве системы концентрирования использовалась силиконовая трубка, в которую помещали образец сорбционной системы блочно-порозного типа (рисунок 10).

Согласно стандартизованным методикам для определения ряда пластификаторов – диалкилфталатов, в качестве пробоподготовки используется абсорбционное улавливание компонентов с последующим упариванием экстрактов для достижения необходимой чувствительности анализа [148]. В работе для проведения абсорбционного концентрирования в

качестве системы концентрирования был взят поглотитель, заполненный ИПС объемом 5 мл (рисунок 11). Газовый поток, содержащий микропримеси ДОФ, пропускали через поглотитель Рыхтера с ИПС, затем полученные экстракты упаривали до объема 2 мл.



1 – компрессор с регулятором расхода газа

2 – система концентрирования

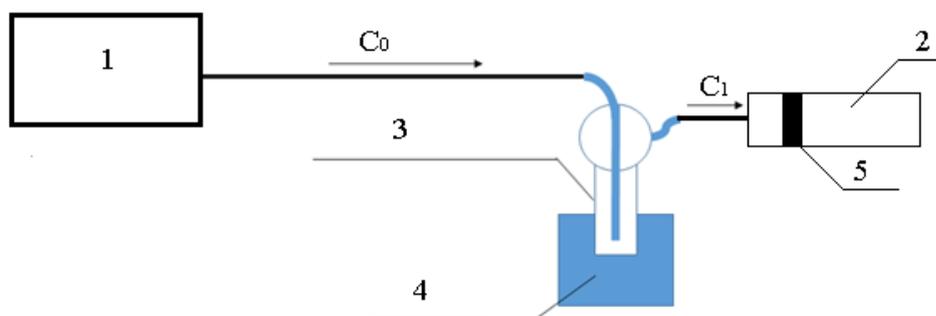
3 – поглотитель Рыхтера, заполненный ДОФ

4 – водяной термостат

C_0 – поток воздуха, C_1 – поток воздуха с микропримесью ДОФ

L – силиконовая трубка

Рисунок 9 – Схема установки для проведения концентрирования



1 – компрессор с регулятором расхода газа

2 – силиконовая трубка

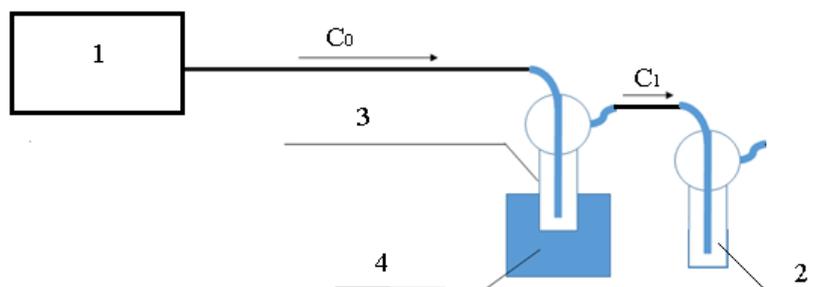
3 – поглотитель Рыхтера, заполненный ДОФ объемом 5 мл

4 – водяной термостат

5 – ЭО сорбционной системы

C_0 – поток воздуха, C_1 – поток воздуха с микропримесью ДОФ

Рисунок 10 – Схема установки для проведения адсорбционного концентрирования на экспериментальный образец сорбционной системы



1 – компрессор с регулятором расхода газа

2 – поглотитель Рыхтера, заполненный ИПС

3 – поглотитель Рыхтера, заполненный ДОФ

4 – водяной термостат

C_0 – поток воздуха, C_1 – поток воздуха с микропримесями ДОФ

Рисунок 11 – Схема установки для проведения абсорбционного концентрирования в ИПС

Для сравнительной оценки адсорбционного и абсорбционного способов пробоподготовки рассчитывали концентрацию ДОФ в газовой фазе C_r ($мг/м^3$) проводится по уравнению:

$$C_r = \frac{m}{V_{ГФ}}, \quad (7)$$

где m – масса ДОФ, $мг$;

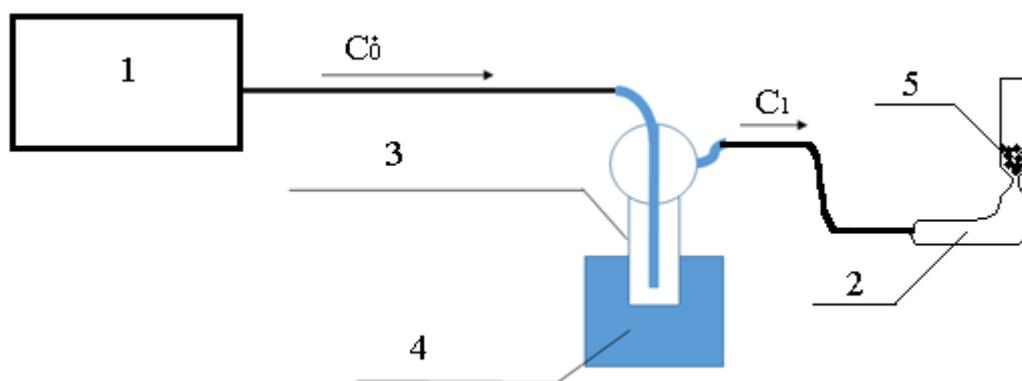
$V_{ГФ}$ – объём газовой фазы, $л$, рассчитываемый по уравнению (8).

$$V_{ГФ} = \vartheta \cdot \tau, \quad (8)$$

где ϑ – скорость газового потока, $л/мин$;

τ – время пропускания газовой фазы через систему концентрирования, $мин$.

В рамках работы проводили сравнительную оценку сорбционных свойств, полученных ЭО и традиционного используемого для проведения концентрирования сорбента – активного угля БАУ. В это случае в качестве системы концентрирования выступала изогнутая стеклянная трубка, наполненная сорбентом. Схема установки представлена на рисунке 12.



1 – компрессор с регулятором расхода газа

2 – стеклянная изогнутая трубка

3 – поглотитель Рыхтера заполненный ДОФ

4 – водяной термостат

5 – активированный уголь БАУ (2 г)

C_0 – поток воздуха, C_1 – поток воздуха с микропримесями ДОФ

Рисунок 12 – Схема установки для проведения адсорбционного концентрирования на активированный уголь БАУ

Объем газовой фазы, который пропусклся через систему концентрирования, составил 20 л, что позволило обеспечить определение ДОФ на уровне $0,5 \text{ мг/м}^3$.

Десорбцию ДОФ проводили с использованием трех растворителей (гексан, ИПС, толуол) объёмом 2 мл в ультразвуковой ванне в течение 2 минут.

Количественный анализ полученных концентратов проводили методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором на кварцевой капиллярной колонке $8 \text{ м} \times 0,53 \text{ мм}$ (неподвижная фаза SE-30).

В качестве сравнительной характеристики сорбционных свойств сорбционных систем была принята масса десорбированного ДОФ m (мкг), рассчитываемая по уравнению (9).

$$m = C_{\text{ж}} \cdot V_{\text{к}}, \quad (9)$$

где $C_{\text{ж}}$ – концентрация ДОФ в жидкой фазе (концентрате), мкг/мл ;

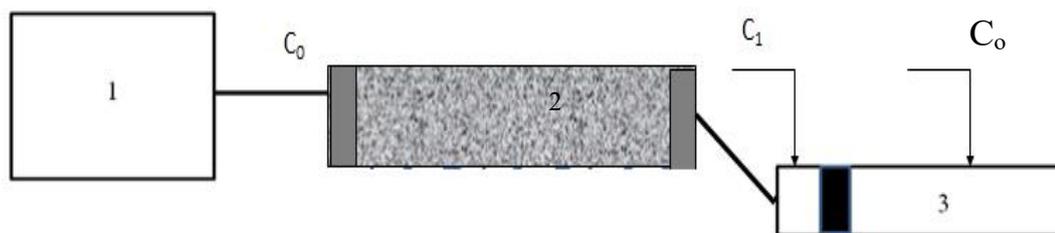
$V_{\text{к}}$ – объём концентрата, мл .

Для реализации стадии сорбционного концентрирования летучего органического соединения (ЛОС) необходимо получить газовую смесь, которая содержит микропримеси ЛОС в воздухе. Для получения стандартных газовых смесей ЛОС был использован хромато-десорбционный способ. В качестве аналита использовался полярный этанол и неполярный гексан.

Хромато-десорбционный способ получения стандартных газовых смесей заключается в равновесном распределении компонента в сорбенте и дальнейшей десорбции данного компонента при прохождении через систему воздуха [149]. Данный способ пригоден для приготовления как моно-, так и поликомпонентных газовых смесей. При проведении хромато-десорбционного способа необходимо небольшое количество реактивов. К достоинствам можно отнести также их простоту приборов и миниатюризацию используемых устройств [150].

На рисунке 13 показана схема установки, позволяющая получать поток гексана с постоянной концентрацией.

Для получения стандартной газовой смеси ЛОС помещали в начало трубчатого проточного контейнера, заполненного полимерным сорбентом Полисорбом-1 и продували до выхода системы на режим. На выходе контейнер соединялся с системой концентрирования, представляющей собой пластмассовую трубку, в которую помещен исследуемый образец сорбционной системы блочно-порозного типа. Отбор пробы по 3 мл осуществлялся после системы концентрирования.



1 – компрессор

2 – трубчатый проточный контейнер с сорбентом

3 – система концентрирования, содержащая ЭО

C_0 – поток чистого воздуха

C_1 – поток газовой смеси «воздух-ЛОС» до системы концентрирования

$C_{ост}$ – поток газовой смеси «воздух-ЛОС» после системы концентрирования

Рисунок 13 – Схема установки для концентрирования с использованием хромато-десорбционного способа получения стандартных газовых смесей

[150]

Для извлечения летучих органических соединений с сорбента после концентрирования в данной работе применялась термодесорбция. После проведения стадии концентрирования ЭО помещается в пенициллиновый флакон, который герметизируется и помещается в металлический патрон.

Система выдерживается в термостате при температурах от 80 до 120°C в течение 30 минут.

После десорбции образцы подвергают кондиционированию в проточной системе при температуре 150°C в течение 3-5 часов. После кондиционирования проверяют отсутствие летучих примесей в условиях, идентичных условиям проведения десорбции.

Количественный анализ газовых смесей в ходе работы проводится на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная HP-FFAP 50 м × 0,32 мм × 0,52 мкм с нанесенной неподвижной фазой – полиэтиленгликолем, модифицированным нитротерефталевой кислотой.

Количество сорбированного летучего соединения $m_{\text{сорб}}$ (мкг) находится по формуле:

$$m_{\text{сорб}} = m_0 - m_{\text{ост}}, \quad (10)$$

где m_0 – масса летучего соединения в исходной стандартной газовой смеси при концентрировании, мкг;

$m_{\text{ост}}$ – масса летучего вещества после системы концентрирования, мкг.

Массу летучего соединения в исходной стандартной газовой смеси при сорбции m_0 (мкг) можно найти по формуле:

$$m_0 = C_0 \cdot V_{\text{конц}}, \quad (11)$$

где $V_{\text{конц}}$ – объём газовой фазы, пропускаемый через систему концентрирования, мл.

Объём газовой фазы $V_{\text{конц}}$ (мл), который пропускается через систему концентрирования, для хромато-десорбционного способа проведения концентрирования находится по формуле:

$$V_{\text{конц}} = \tau \cdot \vartheta, \quad (12)$$

где τ – время пропускания стандартной газовой смеси, мин;

ϑ – скорость пропускания стандартной газовой смеси, мл/мин.

Объём газовой фазы $V_{\text{конц}}$ (мл), который пропускается через систему концентрирования, для гравиметрического метода получения стандартных газовых смесей находится по формуле:

$$V_{\text{конц}} = V_{\text{ал}} \cdot m, \quad (13)$$

где $V_{\text{ал}}$ – объём газовой фазы, получаемый при пропускании стандартной газовой смеси через ЭО, при отборе одной пробы, мл;

m – количество отобранных газовых проб.

Массу летучего вещества после системы концентрирования $m_{\text{ост}}$ (мкг) можно найти по формуле:

$$m_{\text{ост}} = \sum_{i=1}^m C_{\text{ост}i} \times V_{\text{ал}}, \quad (14)$$

где $C_{\text{ост}}$ – концентрация летучего компонента после системы концентрирования, *мг/л*.

Масса летучего вещества $m_{\text{дес}}$ (мкг), десорбированного с поверхности ЭО, находится по формуле:

$$m_{\text{дес}} = C_{\text{дес}} \cdot V_{\text{дес}}, \quad (15)$$

где $C_{\text{дес}}$ – концентрация летучего вещества в газовой фазе, полученной при проведении десорбции, *мг/л*;

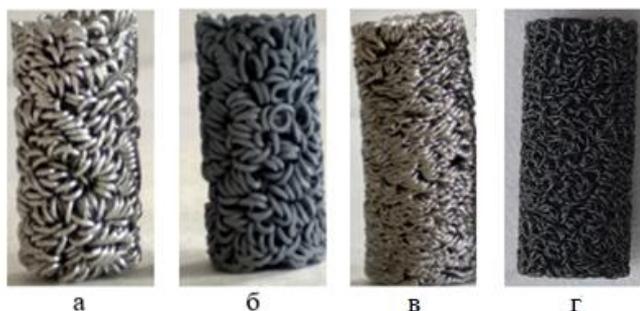
$V_{\text{дес}}$ – объём газовой фазы, полученный при десорбции летучего вещества, *мл* (объём используемого для десорбции пенициллинового флакона $V_{\text{дес}} = 15$ мл).

Обработка результатов измерений и оценка их погрешностей проводилась с использованием ГОСТ Р 8.736-2011 [151].

ГЛАВА 3 ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПОРОЗНОСТИ И СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДУЕМЫХ сорбЦИОННЫХ СИСТЕМ БЛОЧНО-ПОРОЗНОГО ТИПА

3.1 Исследование морфологии поверхности сорбционных систем блочно- порозного типа

При реализации описанных выше методик была получена серия экспериментальных образцов сорбционного материала, фотографии внешнего вида и электронные изображения поверхности которых представлены на рисунках 14-16.



а — необработанный образец на основе алюминия

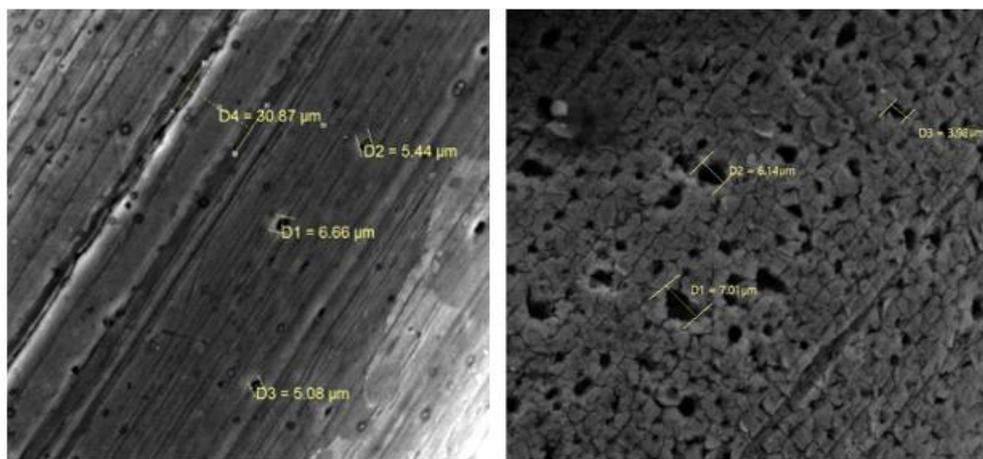
б — оксидированный образец на основе алюминия

в — необработанный образец на основе стали

г — образец на основе стали, травленный и оксидированный при 350°С

Рисунок 14 — Фотографии полученных образцов на основе алюминия

Из рисунка 4 видно, что цвет ЭО меняется в зависимости от условий обработки поверхности. Первоначально серебристый цвет проволоки изменяется на светло-серый для алюминия и темно-серый для стального образца. Визуально образование оксидного слоя на поверхности образцов при травлении проявлялось в виде более тёмного оттенка поверхности. При последующем оксидировании образцов при разных температурах цвет поверхности становился также более тёмным: чем больше температура, тем темнее.



а

увеличение 1000х

б

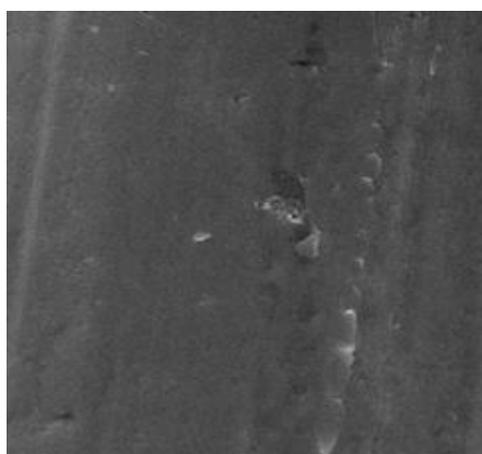
увеличение 1000х

а — неоксидированный блочно-порозный материал

б — оксидированный блочно-порозный материал

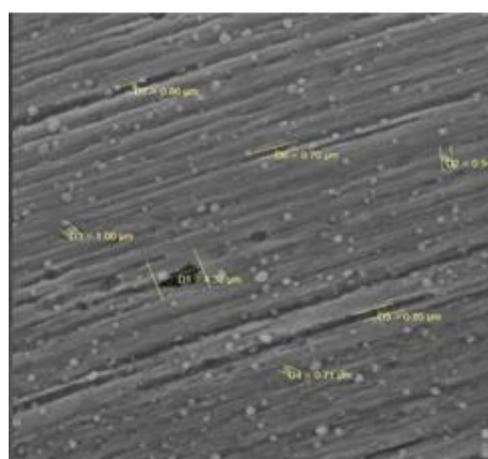
Рисунок 15 — Изображение поверхности блоков на основе алюминия

Рисунок 15 показывает, что на поверхности оксидированного алюминиевого образца наблюдается образование более пористой и рыхлой структуры по сравнению с образцом, не обладающим адсорбционным слоем.



а

увеличение 1330х



б

увеличение 1330х

а – необработанный блочно-порозный материал

б – травленный и оксидированный блочно-порозный материал

Рисунок 16 — Изображение поверхности блоков на основе стали

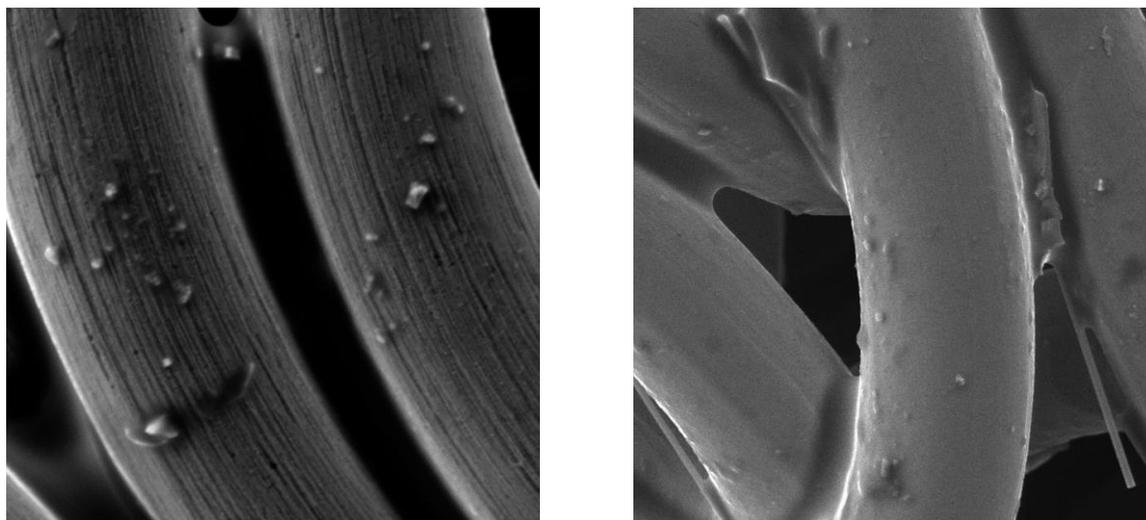
На поверхности образцов с необработанной поверхностью на основе алюминия и стали наблюдается относительно гладкая поверхность с редкими порами и неровностями. На образцах, которые подвергали термической и химической обработке можно увидеть неоднородную поверхность, причем на поверхности образца на основе алюминия наблюдается образование трещин, а на поверхности стального образца, травленного и оксидированного, образование не только пор и трещин, но и сферических частиц диаметром 0,3-1 мкм.

При нанесении тонкой пленки полимерного материала поверхность приобретала гляцевую текстуру, после пропускания суспензии с сорбционно-активным материалом наблюдалось его скапливание преимущественно в местах изгиба проволоки.

Можно отметить, что нанесение полимерной пленки на поверхность блочного материала делает его цвет более темным. Но при этом при нанесении пленки ПМС на поверхность образца без обработки поверхности наблюдается изменение цвета на бронзовый и поверхность становится более блестящей, тогда как у остальных образцов поверхность матовая, что может быть связано с впитыванием раствора полимера в поры блочного материала.

На рисунке 17 представлены электронные изображения поверхности сорбционного материала. При сравнении изображений образцов, представленных на рисунке 17, можно отметить, что происходит изменение структуры поверхности за счет нанесения полимерной пленки. Причем в местах пересечения проволоки образуются ступки полимера.

На рисунках 18-19 представлены фотографии ЭО и поверхности ЭО с нанесенным на поверхность активным углем БАУ и ПМС в качестве связующего компонента.



а

б

а – травленный и оксидированный экспериментальный образец
(увеличение 700х)

б – необработанный экспериментальный образец с полимерной пленкой
ПМС (увеличение 500х)

Рисунок 17 – Электронные изображения поверхности экспериментальных
образцов на основе стали



а

б

в

г

а — сорбционная система на основе алюминия и активного угля БАУ

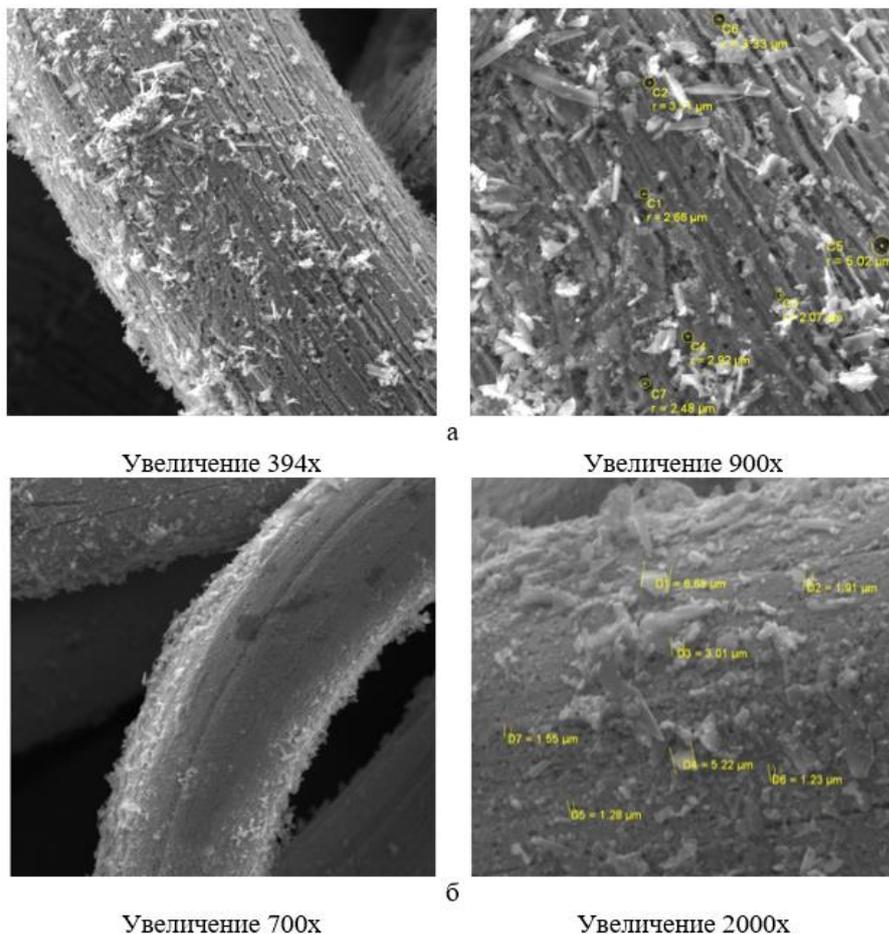
б — сорбционная система на основе алюминия, активного угля и ПМС

в — сорбционная система на основе стали и активного угля БАУ

г — сорбционная система на основе стали, активного угля и ПМС

Рисунок 18 — Фотографии полученных образцов блочно-порозного
типа на основе стали и алюминия, модифицированные активным углем БАУ
и ПМС

При нанесении на поверхность активированного угля сорбционная система становится темно-серой с черными затемнениями. При нанесении ПМС блок приобретает более темную окраску с матовым покрытием, что может быть связано с поглощением полимера порами материала.

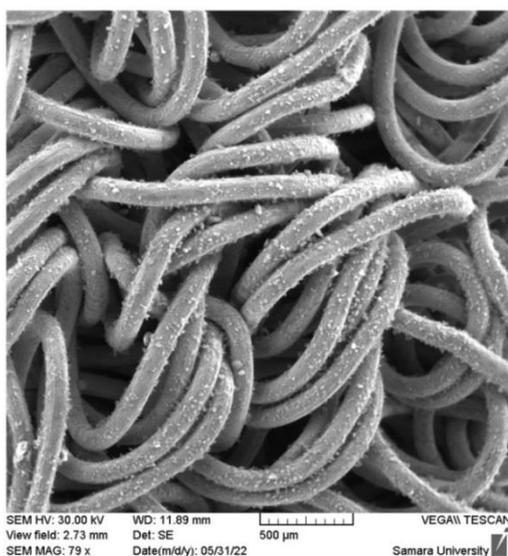


а — сорбционные системы на основе алюминия с нанесенным на поверхность активным углем БАУ

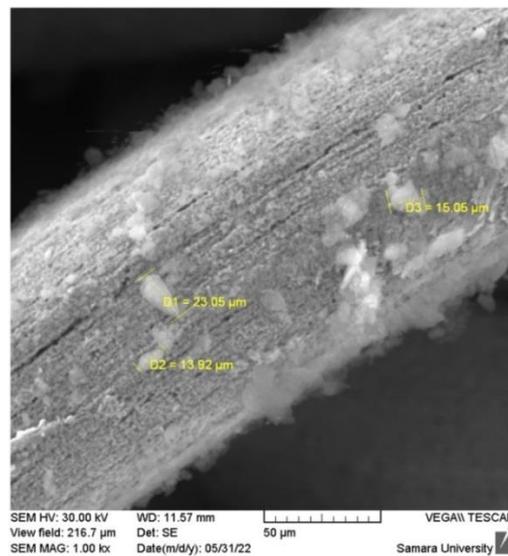
б — сорбционные системы на основе стали с нанесенным на поверхность активным углем БАУ

Рисунок 19 — Поверхность блочно-порозных сорбционных систем, модифицированных активным углем БАУ

Изображения поверхности блочно-порозной сорбционной системы, модифицированные Полисорбом-1 и ПМС, полученные на электронном микроскопе, представлены на рисунках 20-21.



а

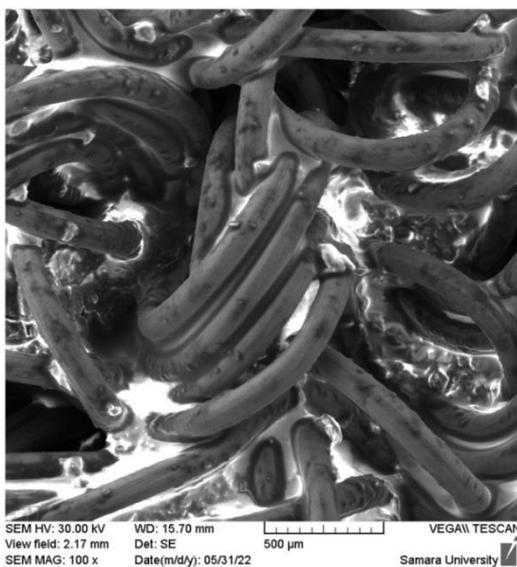


б

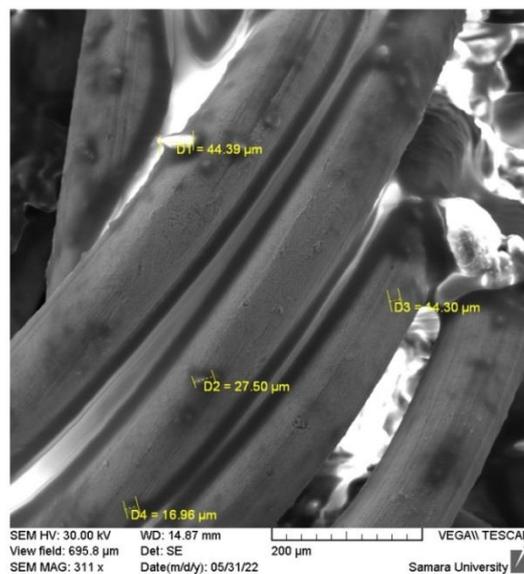
а – общий вид с увеличением в 79 раз

б – вид с увеличением в 1 000 раз

Рисунок 20 – Вид поверхности образцов сорбционных систем на основе стали с нанесенным на поверхность сорбентом Полисорб-1



а



б

а – общий вид с увеличением в 100 раз

б – вид с увеличением в 311 раз

Рисунок 21 – Вид поверхности образцов сорбционных систем на основе стали с нанесенным на поверхность сорбентом Полисорб-1 с ПМС в качестве связующего

Распределение частиц Полисорба-1 более равномерное на поверхности оксидированной стали, чем на поверхности оксидированного алюминия, что, скорее всего, связано со спецификой структуры поверхности.

ПМС на поверхности проволоки после пропускания суспензии с сорбционно-активным материалом показывает неравномерность распределения, характеризующуюся скапливанием полимерного агента и агломерацией частиц Полисорба-1 в местах соприкосновения витков. Распределение частиц по поверхности также неравномерно.

Наилучшая равномерность распределения была достигнута при нанесении Полисорба-1 на поверхность сорбционных блоков на основе стали.

3.2 Оценка массы нанесенного сорбционно-активного материала на поверхность блочно-порозной основы

При нанесении сорбционно-активного материала на поверхность сорбционных систем проводилась количественная оценка нанесенного материала, а также изменение порозности.

Результаты расчёта толщины полимерной пленки для различных образцов представлены в таблице 10 (ОСКО масс нанесенного полимера для серии образцов не превышает 10%).

Из таблицы 10 видно, что четкой зависимости массы нанесенного ПМС от способа предварительной обработки поверхности материала не наблюдается, разброс полученных значений может объясняться погрешностями проведения эксперимента. Стоит отметить, что количество нанесенного ПМС на необработанные образцы больше, чем на образцы, обработанные соляной кислотой и оксидированные. Это может быть связано с изменением порозности вследствие уменьшения диаметра проволоки на стадии травления и оксидирования.

Увеличение толщины полимерной пленки у образцов 2 типа можно объяснить тем, что в связи с уменьшением порозности необходимо было принудительно пропускать раствор ПМС или ПЭГ в хлороформе через

блочный материал. Образцы 1-ого типа были получены путем погружения блока в раствор ПМС, образцы 2-ого типа были получены путем пропускания раствора ПМС через блок.

Таблица 10 – Зависимость толщины полимерной пленки от способа обработки поверхности образцов сорбционных систем

	Порозность	Вид МР	Полимер	Количество полимерного материала, мг	Средняя толщина полимерной пленки, мкм
1	0,75	Ст-н/о	ПМС	16,2	7,0
		Ст-НСI		6,6	2,8
		Ст-НСI+350 ⁰ С		7,0	3,0
		Ст-НСI+500 ⁰ С		9,9	4,3
		Ст-НСI+700 ⁰ С		11,0	4,7
2	0,6	Ст-н/о	ПМС	173,0	16,2
		Ст-НСI+350 ⁰ С		135,7	12,3
	0,6	Ст-н/о	ПЭГ	346,2	61,2
		Ст-НСI+350 ⁰ С		301,4	52,4
	0,75	Ст-НСI+350 ⁰ С	ПЭГ	312,9	55,1

Необходимо отметить, что после нанесения полимерной пленки у экспериментальных образцов уменьшилась порозность: с 0,75 до 0,65 для образцов 1-ого типа и с 0,6 до 0,47 для образцов 2-ого типа.

При нанесении полимерной пленки из ПЭГ установлено, что вне зависимости от площади поверхности и порозности образца толщина пленки примерно одинаковая, среднее значение составляет 56 мкм, при этом относительное СКО расхождения результатов данной величины для трех образцов не превышает 5 %. Таким образом, можно сказать, что данная методика нанесения полимерной пленки из ПЭГ позволяет получать похожие образцы вне зависимости от геометрических параметров данных образцов.

После нанесения частиц сорбционно-активного материала на поверхность образцов блочно-порозного типа наблюдается образование адсорбционного слоя.

В таблицах 11 и 12 представлены результаты оценки массы сорбционно-активного материала нанесенного на поверхность блока основы с использованием методов, описанных в п. 2.4.

Таблица 11 - Результаты оценки массы сорбционно-активного материала нанесенного на поверхность блока основы с использованием золь-гель метода¹

Параметры	Образцы сорбционных систем блочно-порозного типа			
	Ст-н/о	Ст-окс	Ал-н/о	Ал-окс
Общая масса сорбента m_c , мг	0,3	1,4	0,4	0
Масса сорбента на единицу поверхности мкг/мм^2	0,07	0,21	0,09	-

Таблица 12 - Результаты оценки массы сорбционно-активного материала нанесенного на поверхность блока основы с использованием суспензионного метода¹

Параметры	Образцы сорбционных систем блочно-порозного типа			
	Ст-н/о	Ст-окс	Ал-н/о	Ал-окс
Общая масса сорбента m_c , мг	31,1	49,4	58,1	32,8
Масса сорбента на единицу поверхности мкг/мм^2	4,98	7,86	13,47	7,59

Если сравнивать образцы по природе материала, то на алюминиевые образцы нанеслось больше сорбционно-активного материала в виде диоксида кремния, чем на стальные.

Оксидирование приводит к образованию более развитой поверхности, что способствует увеличению количества нанесенного сорбционно-активного материала, но при этом вследствие истончения металлической проволоки увеличивается порозность блока, что должно привести к уменьшению количеству нанесенного сорбционно-активного материала.

¹ Для оценки брали образцы с ОСКО масс сорбента не более 10 %.

Экспериментальные данные показывают, что на оксидированные стальные образцы нанеслось практически в 2 раза больше сорбента. В трех случаях из четырех на необработанные алюминиевые образцы наносится больше сорбционно-активного материала и только в одном случае большое количество сорбционно-активного материала нанеслось на оксидированный блок. Следовательно, выявить какую-то четкую закономерность влияния обработки поверхности нельзя.

Установлено, что в среднем большее количество сорбционно-активного материала наносится на алюминиевые неоксидированные образцы, причем с увеличением высоты блока увеличивается масса сорбционно-активного материала приходящаяся на единицу поверхности.

Суспензионный метод позволил получить образцы с большей массой сорбционно-активного материала. Это может быть связано с большей плотностью суспензии по сравнению с гелем, используемым при изготовлении системы, а также с большей адгезией диоксида кремния по сравнению с гелем кремниевой кислоты. Для дальнейших исследований были выбраны образцы с наибольшими массами нанесенного диоксида кремния.

Количество нанесенного сорбционно-активного материала, а также масса сорбента, распределенная на поверхность блочно-порозной основы представлено в таблице 13.

Таблица 13 – Зависимость массы адсорбента от вида сорбционной системы

Параметры	Образцы сорбционных систем блочно-порозного типа							
	Ал-Пс-0,75	Ст-Пс-0,75	Ал-АУ-0,75	Ст-АУ-0,75	Ал-Пс-0,6	Ал-АУ-0,6	Ал-SiO ₂ -0,6	Ст-SiO ₂ -0,6
Общая масса сорбента m _c , мг	4,2	3,6	2,2	3,9	1,2	1,5	32,8	49,1
Масса сорбента на единицу поверхности мкг/мм ²	1,40	0,45	0,73	0,49	0,44	0,56	7,6	7,9

При сравнении образцов с одинаковой порозностью, но разной площадью поверхности масса активированного угля на единицу поверхности алюминиевого образца оказалась в 1,5 раза больше стального и в 3 раза больше при нанесении Полисорба-1. При этом количество нанесенного диоксида кремния для стальных и алюминиевых образцов сопоставимо.

При сравнении результатов модифицирования образцов одного материала с разной порозностью можно наблюдать, что уменьшение порозности приводит к уменьшению массы сорбированного модификатора, что может быть связано с уменьшением доступа суспензии к поверхности материала.

Прирост массы сорбционно-активного материала по отношению к площади поверхности образца выше для образца на основе алюминия порозностью 0,75.

Для создания ряда образцов через блок-основу предварительно пропускали раствор ПМС в хлороформе, затем после удаления растворителя, пропускали суспензию адсорбента. Оценить массу нанесенного сорбента при этом не удалось, т.к. при пропускании суспензии и термостатировании часть ПМС удаляется.

Дальнейшее экспериментальное исследование сорбционно-десорбционных свойств сорбционных систем на основе алюминия проводилось на образцах с наибольшей порозностью, т.к. для них наблюдалось наибольшее количество нанесенного сорбционно-активного компонента. Перед дальнейшим экспериментальным исследованием все образцы подвергались кондиционированию в проточной системе при температуре 120°C в течение 5 часов.

Таким образом, ключевыми факторами, которые оказывают влияние на количество нанесенного сорбционно-активного материала являются:

- природа поверхности, т.е. материала-основы;
- вид обработки (оксидированный или неоксидированный);
- порозность материала.

Причем, при изготовлении сорбционных систем необходимо учитывать, что при химическом и термическом оксидировании уменьшается диаметр проволоки, что приводит к увеличению порозности блока-основы.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ БЛОЧНО-ПОРОЗНОГО ТИПА ПО ОТНОШЕНИЮ К МАЛОЛЕТУЧИМ ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ

4.1 Реализация адсорбционного концентрирования с использованием сорбционных систем блочно-порозного типа

Для оценки возможности использования сорбционных систем блочно-порозного типа для концентрирования малолетучих органических соединений проводилось изучение сорбционных свойств полученных экспериментальных образцов сорбционных систем блочно-порозного типа и сравнение их сорбционных характеристик оценивалось по количеству десорбированного ДОФ (таблица 14).

Десорбция проводилась путём погружения образца сорбционной системы в ИПС и с обработкой в ультразвуковой ванне в течение 2 минут.

Таблица 14 – Зависимость массы десорбированного ДОФ от типа экспериментального образца ($t_{\text{терм}} = 60^{\circ}\text{C}$, расстояние от источника ДОФ - 15 см, растворитель – ИПС, ОСКО не превышает 5%)

Тип экспериментального образца	Ст – н/о	Ст – HCl	Ст – HCl+350°C	Ст – HCl+500°C	Ст – HCl+700°C
Масса ДОФ, мкг	15	34	33	31	27

Из представленных данных видно, что наименьшее количество ДОФ десорбировано с образца с необработанной поверхностью. При сравнении образцов сорбционных систем, термически обработанных при разных температурах, можно отметить сопоставимое количество десорбированного ДОФ. При этом масса ДОФ у образца, обработанного соляной кислотой, но не окисленного, значительно не отличается. Это может быть связано с тем, что большее влияние на сорбционные свойства систем оказывает не химический состав, а удельная площадь поверхности. Задача стадии травления заключается в растворении плотной оксидной пленки, которая образовалась на

поверхности проволоки в результате ее изготовления и формирования пористой высокоразвитой поверхности.

Возможность применения любого сорбционного материала для концентрирования микропримесей обусловлено не только параметрами стадии сорбции, но также быстротой и эффективностью десорбции.

Для оптимизации процесса десорбции были исследованы различные растворители (таблица 15) и проведено несколько стадий десорбции (таблица 16). В качестве образцов сравнения были взяты Ст – HCl и Ст – HCl+350°C, как образцы с наибольшими показателями количества десорбированного ДОФ.

Таблица 15 – Зависимость массы десорбированного ДОФ от растворителя ($t_{\text{терм}} = 60^\circ\text{C}$, расстояние от источника ДОФ - 15 см)

Растворитель	Масса ДОФ, мкг	
	Ст-HCl	Ст-HCl+350°C
Гексан	47	43
Толуол	44	45
Изопропанол	34	33

Таблица 16 – Зависимость массы десорбированного ДОФ от количества стадий десорбции (образец - Ст-HCl+350°C, растворитель – толуол, $t_{\text{терм}} = 60^\circ\text{C}$, расстояние от источника ДОФ - 1 см)

Номер стадии десорбции	1	2	3	Итого
Масса ДОФ, мкг	63	29	3,2	95,2
Доля от общего количества ДОФ, %	66	30	4	100

Установлено, что десорбция с использованием гексана и толуола эффективнее, чем с использованием изопропанола.

В ходе постадийной десорбции установлено, что для извлечения всего ДОФ, сконцентрированного на образец Ст-HCl+350°C, достаточно

трехкратной последовательной десорбции порциями толуола объемом 2 мл, притом 66 % вещества десорбируется на первой стадии.

Концентрирование ДОФ на образец, изготовленный из алюминия, осуществлялось при комнатной температуре без дополнительного нагревания поглотителя с ДОФ, длина силиконовой трубки составляла 1 см (таблица 17).
Таблица 17 – Зависимость массы десорбированного ДОФ от типа экспериментального образца СМ ($t_{\text{терм}} = 23^{\circ}\text{C}$, расстояние от источника ДОФ - 1 см, растворитель – толуол, ОСКО не превышает 5%)

Экспериментальный образец	Al-н/о	Al-окс	Ст-н/о
Масса ДОФ, мкг	5,7	2,6	6,6

Таким образом, можно заключить, что сорбционные свойства необработанных стальных и алюминиевых образцов сопоставимы, но масса ДОФ, десорбированного с оксидированного образца из алюминия.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при оксидировании, с одной стороны, формируется оксидный слой, который может выступать в качестве сорбционного, что приводит к увеличению извлечения ДОФ из парогазовой смеси, с другой стороны, происходит уменьшение диаметра проволоки и, следовательно, увеличение порозности системы, что приводит к уменьшению извлечения ДОФ из парогазовой смеси.

4.2 Оценка возможности использования сорбционных систем блочно-порозного типа для определения диоктилфталата в воздухе рабочей зоны

Согласно стандартизованным методикам для определения ряда пластификаторов – диалкилфталатов, в качестве пробоподготовки используется абсорбционное улавливание компонентов с последующим упариванием экстрактов для достижения необходимой чувствительности анализа [147, 148].

В рамках работы проведена сравнительная оценка различных способов концентрирования – стандартизированной методике абсорбционного концентрирования, адсорбционного концентрирования с использованием полученных сорбционных систем блочно-порозного типа и порошкообразного сорбента активного угля БАУ. Результаты проведенного исследования представлены на рисунке 22.

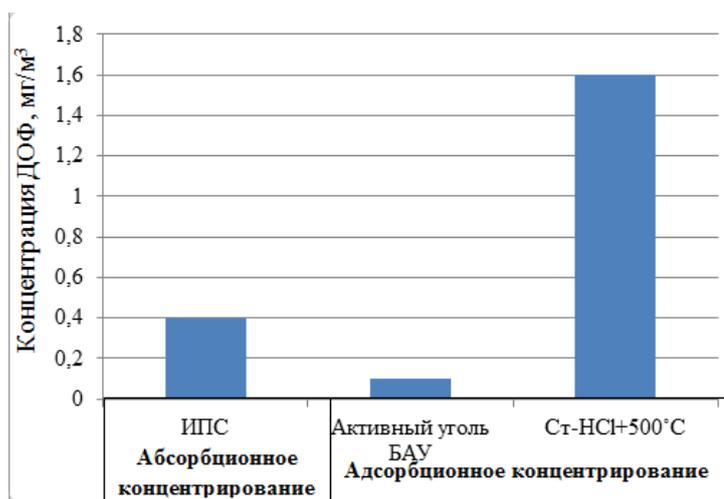


Рисунок 22 – Сравнение абсорбционного и адсорбционного концентрирования

Из данных, представленных на рисунке 22, видно, что стандартизированная методика определения ДОФ с абсорбционным концентрированием дает явно заниженные результаты по сравнению с адсорбционным концентрированием: определенная концентрация в первом случае составляла 0,4 мг/м³, во втором – 1,2-1,6 мг/м³. Полученные результаты могут объясняться как неполным улавливанием ДОФ из газового потока, так и внесением дополнительных погрешностей при упаривании экстракта.

Адсорбционное концентрирование с использованием активированного угля также даёт заниженный результат. Десорбция ДОФ с активного угля БАУ проводилась также, как и в случае с полученными экспериментальными образцами. Заниженный результат может быть связан с неполнотой десорбции ДОФ с активированного угля: при повторной десорбции ДОФ с

активированного угля концентрация ДОФ в растворителе была сопоставима с первой десорбцией.

Как видно из данных, представленных в таблице 18, помимо неполноты улавливания ДОФ из газовой фазы, к недостаткам традиционного метода концентрирования с использованием ИПС можно отнести разброс в значениях концентрации ДОФ, и, как следствие большую погрешность при проведении эксперимента, что характерно также и для абсорбционного концентрирования с использованием активного угля БАУ.

Таблица 18 – Сравнительная оценка погрешности концентрации ДОФ при определении различными способами

Способ концентрирования	Концентрация ДОФ, мг/м ³	ОСКО, %
Абсорбционный (ИПС)	0,68	23
	0,39	
	0,69	
	0,20	
	0,26	
Среднее значение	0,44	
Адсорбционный (Активный уголь БАУ)	0,14	16
	0,12	
	0,09	
	0,07	
	0,06	
Среднее значение	0,10	
Адсорбционный (Ст-НС1+500°С)	1,83	7
	1,68	
	1,34	
	1,47	
	1,94	
Среднее значение	1,64	

Также при изучении возможности многократного применения исследуемых сорбционных систем установлено, что при десятикратном использовании сорбционных систем блочно-порозного типа при определении ДОФ в воздухе ОСКО для рассчитанной концентрации аналита не превышает 10%. При этом реализации первого и второго вариантов концентрирования возможна только с использованием новой порции ИПС или активного угля БАУ.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ БЛОЧНО-ПОРОЗНОГО ТИПА ПО ОТНОШЕНИЮ К ЛЕТУЧИМ ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ

5.1 Исследование сорбционно-десорбционных свойств сорбционных систем блочно-порозного типа на основе полимерных пленок

Образцы сорбционных систем блочно-порозного типа с нанесенным на поверхность ПМС были исследованы по отношению к неполярному летучему органическому соединению - гексан. Их основные сорбционно-десорбционные характеристики представлены в таблице 19. При расчете степеней извлечения при сорбции и десорбции были отобраны результаты с СКО не более 5%.

Таблица 19 – Результаты исследования сорбционных систем блочно-порозного типа на основе ПМС по отношению к гексану

Вид ЭО	Объём отобранной газовой фазы V, мл	Концентрация гексана в газовой фазе C ₀ , мг/л	Масса сорбированного гексана m _{сорб} , мкг	Степень извлечения при сорбции R _{сорб} , %	Масса десорбированного гексана m _{дес} , мкг	Степень извлечения при десорбции R _{дес} , %
Ст-н/о-ПМС-0,75	30	1,3	35,6	91	3,6	10,0
	15	0,325	4,7	89	0,8	17,5
Ст-ПМС-0,75	30	0,325	9,6	99	3,0	31,0
Ст-н/о-ПМС-0,6	30	0,325	9,7	99	0,8	8,2
	60	0,325	19,2	98	0,5	2,6
Ст-ПМС-0,6	30	0,325	9,7	99	0,5	5,4
	60	0,325	19,3	99	0,9	4,6
ПМС/Хроматон N-AW	30	0,325	9,5	99	0,9	9,8

Из представленных данных видно, что степень извлечения при сорбции R_{сорб} не зависит от состава газовой смеси, используемой для концентрирования, и составляет в среднем 95 %. Для образцов, обладающих

большой порозностью наблюдается меньшая степень извлечения (90%) по сравнению с образцами с порозностью 0,6 (около 100%).

Однако при аналогичных условиях десорбции степень извлечения при десорбции снижается для образцов с порозностью 0,6. Это может быть связано как с уменьшением доли свободного пространства для массообменных процессов, так и увеличением количества ПМС при создании образцов.

Одним из ключевых факторов при выборе сорбента для решения практических аналитических задач является возможность быстрой и эффективной десорбции. Показано, что при аналогичных условиях степень извлечения гексана при десорбции у исследуемых сорбционных систем превышает степень извлечения сорбента на основе ПМС, где в качестве основы был использован Хроматон N-AW, что может быть объяснено существенным увеличением порозности у сорбционных систем по сравнению с ПМС/Хроматон N-AW, приводящей к более активному протеканию массообменных процессов.

Образцы сорбционных систем блочно-порозного типа с нанесенным на поверхность ПЭГ, имеющего полярные функциональные группы, были исследованы по отношению к полярному летучему органическому соединению - этанол. Их основные сорбционно-десорбционные характеристики представлены в таблице 20.

По значениям концентрации и объема газовой смеси при сорбции была рассчитана теоретическая масса, а по результатам хроматографического анализа была рассчитана практическая масса сорбированного этанола. Установлено, что для Ст-ПЭГ-0,6(10) образца сорбировалось примерно 96% от теоретически рассчитанной массы, для Ст-ПЭГ-0,6(20) и Ст-ПЭГ-0,75(20) образца сорбировалось примерно 80% от теоретически рассчитанной массы.

Таблица 20 – Результаты исследования сорбционных систем блочно-порозного типа на основе ПЭГ по отношению к этанолу

Вид ЭО	Объём отобранной газовой фазы V, мл	Концентрация этанола в газовой фазе C _о , мг/л	Масса сорбированного этанола m _{сорб} , мкг	Степень извлечения при сорбции R _{сорб} , %	Масса десорбированного этанола m _{дес} , мкг	Степень извлечения при десорбции R _{дес} , %
Ст-ПЭГ-0,6 (10)	20	0,39	7,5	96	0,96	13
	50	0,039	1,9	93	0,04	2
	100	0,016	1,5	89	0,06	4
Ст-ПЭГ-0,6 (20)	20	0,39	6,1	78	1,38	23
	50	0,039	1,7	85	0,09	5
	100	0,016	1,4	84	0,08	5
Ст-ПЭГ-0,75 (20)	20	0,39	6,2	79	1,45	23
	50	0,039	1,7	80	0,57	34
	100	0,016	1,4	79	0,54	39
ПЭГ-Хроматон N-AW	20	0,39	7,4	95	0,98	14

Предполагалось, что повышение площади поверхности образца должно привести к повышению эффективности сорбции, однако, при сравнении образцов Ст-ПЭГ-0,6(10) и Ст-ПЭГ-0,6(20) подобного не наблюдается. Это может быть обусловлено несколькими факторами: во-первых, мы оценивали толщину пленки ПЭГ исходя из предположения, что весь нанесенный полимер равномерно распределяется по поверхности проволоки. Однако, это может оказаться неверным, т.к. высока вероятность, что полимер будет концентрироваться в местах пересечения проволоки. Образец Ст-ПЭГ-0,6(10) менее длинный, чем образец Ст-ПЭГ-0,6(20), поэтому скорее всего, у него пленка нанеслась более равномерно, что и привело к повышению эффективности сорбции. Образцы Ст-ПЭГ-0,6(20) и Ст-ПЭГ-0,75(20) сорбировали примерно одинаковое количество этанола. Данные образцы характеризуются одинаковой высотой блока, но разной порозностью. Как

видно из результатов эксперимента, в данном случае именно высота блока является ключевым параметром. Изменение порозности также снизило массу сорбированного этанола. Видимо, при меньшей порозности пропускаемый поток раствора ПЭГ в хлороформе более равномерен, что приводит к формированию более равномерной пленки полимера. После проведения сорбции, проводили термодесорбцию, при этом рассчитывали степень извлечения как отношение массы десорбированного этанола к массе сорбированного этанола. У образцов Ст-ПЭГ-0,6(10) и Ст-ПЭГ-0,6(20) массы десорбированного этанола сопоставимы, у образца Ст-ПЭГ-0,75(20) примерно больше.

При сравнении концентрации ЛОС в исходной стандартной газовой смеси и объема газовой фазы, используемой для проведения сорбции нельзя сделать однозначного вывода о влиянии геометрии блока на эффективность концентрирования. Скорее всего, это связано с тем, что влияние факторов, которые должны были увеличивать эффективность концентрирования (площадь поверхности), компенсируется влиянием факторов, которые приводят к уменьшению эффективности концентрирования (высота блока). Увеличение порозности приводит к увеличению эффективности массообменных процессов при десорбции. С другой стороны, увеличение порозности приводит к снижению вероятности получения равномерной пленки полимера на поверхности образца, что снижает эффективность сорбции.

Сравнение сорбционно-десорбционных характеристик сорбционных систем и сорбента на основе ПЭГ, нанесенного на Хроматон N-AW, показывает повышение эффективности при статической десорбции.

5.2 Исследование сорбционно-десорбционных свойств сорбционных систем блочно-порозного типа на основе твердых адсорбентов

Образцы сорбционных систем блочно-порозного типа с нанесенными сорбционно-активными материалами были исследованы по отношению к

неполярному соединению гексан. Основные сорбционно-десорбционные характеристики сорбционных систем на основе стали и алюминия представлены в таблицах 21-22. При расчете степеней извлечения при сорбции и десорбции были отобраны результаты с СКО не более 5%.

Таблица 21 – Результаты исследования сорбционных систем блочно-порозного типа на основе алюминия

	Ал-Пс-0,75	Ал-ПМС-Пс-0,75	Ал-АУ-0,75	Ал-ПМС-АУ-0,75	Ал-SiO ₂ -0,6
R _{сорб} , %	84	98	99	99	50
R _{дес} , %	32	56	28	10	4

Таблица 22 – Результаты исследования сорбционных систем блочно-порозного типа на основе стали

	Ст-Пс-0,75	Ст-ПМС-Пс-0,75	Ст-АУ-0,75	Ст-ПМС-АУ-0,75	Ст-SiO ₂ -0,6
R _{сорб} , %	78	99	81	99	42
R _{дес} , %	17	61	28	9	2

Степени извлечения при сорбции при использовании сорбционных систем на основе стали и алюминия порозностью 0,75 отличаются в зависимости от массы активного компонента на единицу поверхности.

Добавление ПМС в качестве связующего не привело к увеличению степени извлечения для образцов, модифицированных активированным углем. Это может быть связано с тем, что при дополнительном кондиционировании с образцов удалился ПМС вместе с активным углем БАУ.

Но в то же время наилучшие результаты при концентрировании гексана были достигнуты с использованием исследуемых сорбционных систем на основе оксидированной стали с нанесенным на поверхность полимерным сорбентом Полисорб-1 и ПМС в качестве связующего, поскольку наряду с Полисорбом-1 полимерная пленка ПМС также проявляет сорбционные свойства. При данных параметрах сорбционных систем степень извлечения достигает 60%, что сопоставимо со степенью извлечения при использовании порошкообразного Полисорба-1, для которого степень извлечения при

десорбции составляет 58%, при этом степень извлечения при концентрировании достигает 84%.

Для образцов, модифицированных диоксидом кремния, степень извлечения при сорбции составила не более 50%, что для проведения сорбции в целях концентрирование является недостаточным. Возможно, это связано с тем, что при нанесении сорбента внутри блока образовался достаточно большие агломераты – скопления диоксида кремния, в которых процессы сорбции протекают только на ограниченной поверхности.

Сравнение материалов блочно-порозного типа и активного угля БАУ в порошкообразной форме показало, что сорбционные системы позволяют достичь больших значений степеней извлечения. Степень извлечения при десорбции для активного угля БАУ составляет не более 2%.

5.3 Оценка возможности использования сорбционных систем блочно-порозного типа для определения летучих органических соединений в воздухе

Анализ методик выполнения измерений, которые используются для определения содержания летучих органических соединений в воздушных средах (атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, промышленные выбросы) показал, что в качестве проботбора в большинстве случаев используется отбор в контейнеры (газовые пипетки, тедларовые пакеты и т.п.) или использование сорбционных трубок. В последнем случае пробоотбор сочетается с этапом пробоподготовки (сорбционного концентрирования).

На основании проведенных ранее исследований для проведения пробоотбора, совмещенного с пробоподготовкой, предложены сорбционные системы следующей конфигурации Ст-ПМС-Пс-0,75:

- основа – блок из стальной проволоки с диаметром 8 мм и высотой 20 мм, порозность – 0,75;

- формирование сорбционного слоя заключается в химическом окислении, создании слоя ПМС в качестве связующего и слоя Полисорба-1 суспензионным методом.

Оценка возможности использования разработанных сорбционных систем блочно-порозного типа для определения летучих органических соединений в воздухе проводилась с использованием традиционного подхода «введено-найдено» при анализе стандартных газовых сред. Сорбция проводилась путем пропускания стандартной газовой смеси через сорбционную систему. Для извлечения сконцентрированных примесей проводили термодесорбцию в герметично закрытом пенициллиновом флаконе при температуре 150°C в течении 30 мин. Параллельно аналогичные операции проводились сорбционными трубками, заполненными сорбентом Полисорб-1, с аналогичными геометрическими параметрами. Результаты представлены в таблице 23.

В рассматриваемом случае систематическая погрешность в первую очередь обусловлена неполным извлечением аналита при термодесорбции: при использовании сорбционных систем блочно-порозного типа при оптимизации условий десорбции степень извлечения составляет 70-75% для гексана и 75-80 % для этанола, тогда как при использовании порошкообразного Полисорба-1 – не более 60% для гексана и 65% для этанола. Также стоит отметить, что исходная концентрация аналита не оказывает существенного влияния на степень извлечения для сорбционных систем блочно-порозного типа (ОСКО не более 5 %), тогда как для сорбционных трубок при увеличении концентрации степень извлечения изменялась значительно (ОСКО 9 %). Случайные погрешности при использовании обеих систем сопоставимы.

В некоторых случаях при определении летучих органических соединений в воздухе нет необходимости в проведении концентрирования, т.к. их концентрации достаточно для прямого газохроматографического анализа. Тогда для отбора проб используются контейнеры различного типа. В рамках работы проведено сопоставление результатов анализа стандартных газовых смесей с имитацией реальных условий пробоотбора и транспортировки проб.

Таблица 23 – Результаты оценки случайной и систематической погрешности при реализации сорбционного концентрирования с использованием сорбционных систем блочно-порозного типа и традиционных сорбционных трубок на основе сорбента Полисорб-1

Тип сорбционной системы	Концентрация аналита в исходной газовой смеси, мг/л	Экспериментально определенная концентрация аналита, мг/л	Относительная случайная погрешность ОСКО, %	Относительная систематическая погрешность δ , %
Аналит – гексан				
Ст-ПМС-Пс-0,75	0,05	0,037	12	26
	0,10	0,072	8	28
	0,17	0,12	7	29
Сорбционные трубки	0,05	0,034	15	32
	0,10	0,059	9	41
	0,17	0,097	9	43
Аналит – этанол				
Ст-ПМС-Пс-0,75	0,12	0,099	11	18
	0,38	0,31	8	18
	0,56	0,45	8	20
Сорбционные трубки	0,12	0,079	13	34
	0,38	0,24	7	37
	0,56	0,31	8	45

Пробоотбор имитировали двумя способами:

- в тедларовых пакетах готовили стандартные газовые смеси с концентрацией гексана 0,28 мг/л и выдерживали при комнатной температуре;
- стандартную газовую смесь с концентрацией 0,28 мг/л пропускали через сорбционные системы блочно-порозного типа Ст-ПМС-Пс-0,75, после проведения концентрирования системы помещали в пенициллиновые флаконы и герметично закрывали.

Анализ при реализации первого и второго способа пробоотбора проводили через 2, 12, 24 часа (таблица 24).

Таблица 24 – Результаты оценки систематической погрешности при реализации двух способ пробоотбора

Способ пробоотбора	«Время хранения пробы», ч	Экспериментально определенная концентрация аналита*, мг/л	Относительная систематическая погрешность δ , %
Тедларовый пакет	2	0,24	14
	12	0,18	36
	24	0,15	46
Сорбционная система блочно-порозного типа Ст-ПМС-Пс-0,75	2	0,25	11
	12	0,25	11
	24	0,24	14

* для сорбционной системы блочно-порозного типа Ст-ПМС-Пс-0,75 при расчете концентрации аналита учтена степень извлечения 70 % (определена ранее)

Экспериментально показано, что использование сорбционных систем позволяет уменьшить погрешность анализа, связанную с хранением пробы.

Для оценки способности сорбционных систем к регенерации и возможности их повторного использования после завершения этапа десорбции образцы кондиционировали и исследовали их концентрационные характеристики повторно. Результаты исследования для сорбционной системы блочно-порозного типа Ст-ПМС-Пс-0,75 представлены на рисунке 23.



Рисунок 23 – Результаты многократного использования сорбционных систем блочно-порозного типа по отношению к гексану (объем отобранной газовой фазы 30 мл, концентрация гексана $C_{ГФ}$ в газовой фазе 0,08 мг/л)

По представленным результатам установлено, что при многократном использовании сорбционных систем не наблюдается стабильного снижения концентрации сорбированного гексана, что говорит о возможности их неоднократного использования без снижения эффективности при концентрировании летучих органических соединений – ОСКО рассчитанных концентраций гексана не превышает 5 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. Разработаны методики изготовления сорбционных систем блочно-порозного типа для концентрирования малолетучих органических соединений; сорбционных систем блочно-порозного типа на основе полимерных материалов полиметилсилоксана и полиэтиленгликоля для концентрирования летучих органических соединений; сорбционных систем блочно-порозного типа на основе твердых адсорбентов Полисорба-1, активного угля БАУ и диоксида кремния для концентрирования летучих органических соединений.

2. Проведено исследование влияния порозности и способа формирования слоя сорбционно-активного материала на поверхности материала-основы на параметры получаемых сорбционных систем блочно-порозного типа. Установлено, что при увеличении порозности системы увеличивается количество нанесенного полимерного материала и твердых адсорбентов, но при этом ухудшается равномерность распределения данных веществ на поверхности блочно-порозной основы. Установлено, что уменьшение концентрации полимерного сорбционно-активного материала в растворе, используемом для его нанесения, уменьшение размера частиц твердого сорбента в суспензии и/или их концентрации приводит к формированию более плотной и равномерной пленки, но при этом увеличивается время нанесения.

3. Проведена сравнительная оценка сорбционных свойств сорбционных систем блочно-порозного типа, в том числе с аналогичными по природе порошкообразными сорбентами. Показано, что полученные сорбционные системы блочно-порозного типа позволяют повысить эффективность десорбции летучих органических соединений в статических условиях по сравнению с аналогичными сорбционно-активными материалами

в порошкообразной форме в 1,2 – 2 раза в зависимости от природы сорбента и аналита.

4. Проведена оценка возможности применения полученных сорбционных систем блочно-порозного типа для решения конкретных аналитических задач при определении летучих и малолетучих органических микропримесей в газовых средах. На примере определения диоктилфталата в воздухе показано, что использование сорбционных систем блочно-порозного типа без дополнительной модификации поверхности сорбционно-активным материалом позволяет повысить чувствительность и снизить погрешность анализа по сравнению с абсорбционным способом пробоотбора и пробоподготовки и использованием порошкообразного активного угля БАУ. На примере определения этанола и гексана в воздухе показано, что использование сорбционных систем блочно-порозного типа на основе ПМС и Полисорба-1 позволяет повысить точность анализа за счет более эффективной десорбции по сравнению с порошкообразным сорбентом Полисорб-1. В рамках работы установлена возможность многократного использования сорбционных систем блочно-порозного типа – до 20 актов сорбции-десорбции при изменении степени извлечения не более 5 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Майстренко, В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей: учеб. пособие [Текст] / В.Н. Майстренко, Н.А. Ключев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 326 с.
- 2 Шаповал, Е.В. Происхождение, содержание полициклических ароматических углеводородов в нефтепродуктах и оценка их воздействия на окружающую среду [Текст]: дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук (03.02.08) / Шаповал Елена Владимировна. – Краснодар, 2014. – 120 с.
- 3 Ровинский, Ф.Я. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями [Текст] / Ф.Я. Ровинский, Л.Д. Воронова, М.И. Афанасьев – Л.: Гидрометеиздат, 1990. – 270 с.
- 4 Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия для объектов анализа окружающей среды [Текст] / А.Т. Лебедев – М.: Техносфера, 2013. – 632 с.
- 5 Родинков О.В. Сорбционное концентрирование летучих органических соединений при анализе воздуха с изменением конфигурации сорбционного слоя при переходе от сорбции к термодесорбции [Текст] / О.В. Родинков, А.С. Бугайченко, В.Н. Постнов, [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 6. – С. 522-529.
- 6 Цизин Г.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях [Текст] / Г.И. Цизин, М.А. Статкус. М.: ЛЕНАНД. 2016. – 480 с.
- 7 Пат. 2737232 Российская Федерация МПК G01N 30/08 Способ хроматографического определения летучих соединений в газовых средах [Текст] / Родинков О.В., Москвин Л.Н., Спиваковский В.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО СПбГУ. – № 2019145387; заявл. 26.12.19; опубл. 26.11.20, Бюл. № 33.
- 8 Москвин Л.Н. Методы непрерывного хроматографического разделения веществ [Текст] / Л.Н. Москвин, А.Е. Костянян, А.Л. Москвин, [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78, № 6. – С. 483-495.

9 Demeestere K. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices [Текст] / К. Demeestere, J. Dewulf, B.D. Witte, [et al.] // J. Chromatogr. A. – 2007. – Vol. 1153. – P. 130-138.

10 Poole C. Extraction for analytical scale sample preparation [Текст] / С. Poole, Z. Mester, M. Miro, [et al.] // Pure Appl. Chem. – 2016. – Vol. 88. – P. 649-654.

11 Другов Ю.С. Контроль загрязнений воздуха жилых помещений, офисов, административных и общественных зданий [Текст] / Ю.С. Другов, Л.А. Конопелько, О.Г. Попов. СПб: Наука, 2013. – 302 с.

12 ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности [Текст] – Введ. 1977-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1977. – 7 с.

13 ГОСТ 12-1-005-88. Санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны [Текст] – Введ. 1988-09-29. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 95 с.

14 Mark. D. Evaluation of diffusive samplers for monitoring toxic gases and vapours in coalmine [Текст] / D.G. Mark, D.J. Robertson // J. Air Pollut. Control. Assoc. – 1990. – Vol. 30. – P. 261-267.

15 Алексашина, О.В. Проблемы контроля вредных примесей в воздухе производственных помещений [Текст] / О.В. Алексашина // Вестник РУДН. – 2015. – № 3. – С. 52-59.

16 Ровинский, Ф.Я. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями [Текст] / Ф.Я. Ровинский, Л.Д. Воронова, М.И. Афанасьев – Л.: Гидрометеоиздат, 1990. – 270 с.

17 La Fleur, P.D. Accuracy in trace analysis, sampling, sample handling analysis [Текст] / P.D. La Fleur // Washington: NBS. – 1976. – Vol. 1. – P. 645.

18 Другов, Ю.С. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: практическое руководство [Текст] / Ю.С. Другов, А.А. Родин – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 527 с.

19 Крылов, В.А. Методы определения органических веществ в воздухе [Текст] / В.А. Крылов, П.В. Мосягин, Д.А. Михарев // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 6. – С. 587-600.

20 Namiesnik, J. Preconcentration of gaseous organic pollutants in the atmosphere [Текст] / J. Namiesnik // Talanta. – 1988. – Vol. 35 – P. 567- 587.

21 Rudolph, J. Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels [Текст] / J. Rudolph, K.P. Muller, R. Koppmann // Anal. Chim. Acta. – 1990. – Vol. 236 – P. 197-211.

22 Тихомирова, Т.И. Неорганические оксиды, модифицированные органическими реагентами, для концентрирования и разделения ионов элементов и органических соединений [Текст]: дис. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук (02.00.02) / Тихомирова Татьяна Ивановна. – Москва, 2011. – 361 с.

23 Доценко, Л.В. Сравнительный анализ методов определения уровня загрязнения атмосферного воздуха [Текст] / Л.В. Доценко, А.С. Демиденко // Екологічна безпека. – 2014. – № 2. – С. 71-74.

24 Burdick, N.F. Frontal movement of hexachlorobenzene and polychlorinated biphenyl vapors through polyurethane foam [Текст] / N.F. Burdick, T.F. Bidleman // Anal. Chem. – 1981. – Vol. 53, № 12. – P. 1926- 1929.

25 Маликов, И.Н. Углеродные сорбенты в промышленности [Текст] / И.Н. Маликов, Ю.И. Кураков, А.Н. Свиридова // Современные тенденции развития науки и технологий. – 2015. – С. 74-78.

26 Прибылов, А.А. Сравнительный анализ методов определения структурных характеристик углеродных адсорбентов [Текст] / А.А. Прибылов, Л.Г. Шеховцова, И.А. Калининкова // Известия академии наук. Серия химическая. – 2005. – Т. 1, №10. – С. 2219-2227.

27 Ахундов, Р.Г. Сорбционные и структурные характеристики углеродных адсорбентов [Текст] / Р.Г. Ахундов // Вестник науки и образования. – 2009. – Т. 76, №22-1. – С. 22-27.

28 Передерий, М.А. Углеродные сорбенты из ископаемых углей: состояние проблемы и перспективы развития [Текст] / М.А. Передерий // Химия твердого сплава. – 2005. – №1. – С. 76-90.

29 Обручиков, А.В. Влияние важности на сорбцию радиоактивного иодистого метила активным углем СКТ-3 [Текст] / А.В. Обручиков, С.М. Лебедев, Э.П. Магомедбеков, [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – С. 33-35.

30 Лисичкин, Г.В. Модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии [Текст] / Г.В. Лисичкин, Г.В. Кудрявцев, А.А. Сердан, [и др.] / под ред. Г.В. Лисичкина. – М: Химия, 1986. – 248с.

31 Данилин, Л.Д. Неорганические сорбенты на основе модифицированных микросфер для очистки жидких радиоактивных отходов [Текст] / Л.Д. Данилин, В.С. Дрожжин // Радиохимия. – 2007. – Т. 49, №3, – С. 283-286.

32 Богдановский, Г.А. Химическая экология [Текст] / Г.А. Богдановский. М.: – Издательство МГУ, 1994. – 237 с.

33 Namiesnik J. Evaluation of health hazard due to emission of volatile organic compounds from various processing units of wastewater treatment plant [Текст] / J. Namiesnik, H. Bylinki // Int. J. Environ. Res. Public Health – 2019. – Vol. 16.

34 Shahnaz T. A Review: Methods for removal and adsorption of volatile organic compounds from environmental matrixes [Текст] / T. Shahnaz, A.H. Hessam // Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal. – 2020. – Vol. 3. – P. 34-58.

35 Витенберг, А.Г. Газохроматографическое определение летучих серосодержащих примесей в промышленных выбросах и водных средах [Текст] / А.Г. Витеберг, О.Г. Коваленко, В.И. Тома // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62, № 9. – С. 948-959.

36 Berenjjan A. Volatile organic compounds removal methods: a review [Текст] / A. Berenjjan [et al.] // American Journal of Biochemistry and Biotechnology. – 2012. – Vol. 8. – 220-229 pp.

37 Janicka P. Deer eutectic solvents and their uses for air purification [Текст] / P. Janicka, N. Chan, H. J. Malmiri // Journal of ecological engineering. – 2022. – V. 23, № 10. – 181-190.

38 Постнов В.Н. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования [Текст] / В.Н Постнов, О.В. Родинков, Л.Н. Москвин, [и др.] // Успехи химии. – 2016. – Т. 85(2). – С.115-138.

39 Zarrin Es. Synthesis and application of a novel solid-phase microextraction adsorbent: Hollow fiber supported carbon nanotube reinforced sol-gel for determination of phenobarbital [Текст] / Es. Zarrin, Z. Rezaeifar, G. Rounaghi, [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2011. – Vol. 689. – P. 122-128.

40 Rodinkov O.V. Compositional surface-layered sorbents for pre-concentration of organic substances in the air analysis [Текст] / O.V. Rodinkov, A.S. Bugaichenko, A.Yu. Vlasov // Talanta. – 2014. – Vol. 119. – P. 407-411.

41 Lee J. A recyclable indoor air filter system based on a photocatalytic metal-organic framework for the removal of harmful volatile organic compounds [Текст] / J. Lee, J. Jang, J. Kim, [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 430, № 3.

42 Baskaran D. A comprehensive review and perspective research in technology integration for the treatment of gaseous volatile organic compounds [Текст] / D. Baskaran, D. Dhamodharan, U. Behera, [et al.] // Environmental Research – 2024. – Vol. 251, № 1.

43 Бугайченко А.С. Разработка композиционных поверхностно-слойных сорбентов для сорбционного и хроматомембранного концентрирования органических веществ при анализе воздуха [Текст]: дис. на

соиск. уч. степ. канд. хим. наук (02.0.02) / Бугайченко Александра Сергеевна. – Санкт-Петербург, 2011. – 137 с.

44 Цизин, Г.И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991-2010 гг.) [Текст] / Г.И. Цизин // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66, № 11. – С. 1135–1143.

45 Золотов, Ю.А. Разделение и концентрирование в химическом анализе [Текст] / Ю.А. Золотов // Российский химический журнал. – 2005. – Т. XLIX, № 2. – С. 6–10.

46 Цизин, Г.И. Сорбционное и экстракционное концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа [Текст] / Г.И. Цизин, М.А. Статкус, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, № 11. – С. 1123–1142.

47 Журавлева, Г.А. Поверхностно-слоиные сорбенты на основе непористых солей для газоадсорбционного концентрирования и разделения полярных органических соединений [Текст]: дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. Наук (02.00.02) / Журавлева Галина Александровна. – Санкт-Петербург, 2014. – 102 с.

48 Betz W.R. Brown Sorbents for air sampling and analysis [Текст] / W.R. Betz, L.M. Sidisky, J.L. Brown // Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. – 2012. – Vol. 2. – P. 257-271.

49 Federico N. New sorbents for sample pretreatment: Development and applications [Текст] / N. Federico, D.L. Prince, S.R. Peirano, [et al.] // Trends in Analytical Chemistry. – 2024. – Vol. 180.

50 Hongwan L. A needle trap device method for sampling and analysis of semivolatile organic compounds in air [Текст] / L.Hongwan, B. Chenyang, L. Xiaofeng, [et al.] // Chemosphere. – 2020. – Vol. 250.

51 Грузнов, В.М. Скоростное концентрирование и вихревой отбор проб воздуха при обнаружении следовых количеств органических веществ [Текст] / В.М. Грузнов, В.Г. Филоненко. – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2011 – 174 с.

52 Руденко, Г.И. Сорбенты для сорбционного концентрирования воздушных загрязнителей с последующей термической десорбцией [Текст] / Г.И. Руденко, Т.В. Авгуль, В.С. Чурилик // Журнал аналитической химии. – 1996. – Т.51, №6. – С. 596-599.

53 Peebles, H.C. Adsorption of 2,4,6-trinitrotoluene on carbon covered Pt(111): A temperature programmed desorption study [Текст] / H.C. Peebles, K.A. Trush // Application of surface science. – 1983. – Vol. 17. – P. 141-159.

54 Павлова, Л.В. Сорбционные микротрубки как образцы состава летучих органических соединений на примере ромашки аптечной (*Chamomilla recutita* R.) [Текст] / Л.В. Павлова, И.А. Платонов, И.Н. Колесниченко, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18. – № 5. – С. 736–744.

55 Павлова, Л.В. Применение парофазного анализа для получения общего образа листьев эвкалипта прутовидного (*eucalyptus viminalis* labill) [Текст] / Л.В. Павлова, И.А. Платонов, Н.В. Никитченко, [и др.] // Химия растительного сырья. – 2016. – № 3. – С. 135–146.

56 Zhao, C. Polymeric nanocomposite membranes for gas separation: performance, applications, restrictions and future perspectives [Текст] / C. Zhao, W. Hussain, H.H. Chlib Alkaaby // Case Stud. Therm. Eng. – 2022. – Vol. 38 – P. 302-323.

57 Goh, P.S., Nanocomposite membranes for liquid and gas separations from the perspective of nanostructure dimensions [Текст] / P.S. Goh, K.C., Wong A.F. Ismail // Membranes. – 2020. – Vol. 10. – P. 297-308.

58 Yazid, A.F. Incorporating carbon nanotubes in nanocomposite mixed-matrix membranes for gas separation: a review [Текст] / A.F. Yazid, H. Mukhtar, R. Nasir // Membr. (Basel). – 2022. – Vol. 12. – P. 589-595.

59 Luque-Alled, J.M. Two-dimensional materials for gas separation membranes [Текст] / J.M. Luque-Alled, C. Moreno, P. Gorgojo // Curr. Opin. Chem. Eng. – 2023. – Vol. 39. – P. 100-109.

60 Madhavi, V. Insights into nanocomposite materials for gas sorption applications [Текст] / V.Madhavi, A.V.Bh. Reddy // Nano-Structures & Nano-Objects – 2024. – Vol.38. – P. 101-127.

61 Visco, An. Polyurethane Foams Loaded with Carbon Nanofibers for Oil Spill Recovery: Mechanical Properties under Fatigue Conditions and Selective Absorption in Oil/Water Mixtures [Текст] / An. Visco // Nanomaterials, 2021. – Vol. 11, № 3. – P. 735-742.

62 Shi, H. Ultrasonication assisted preparation of carbonaceous nanoparticles modified polyurethane foam with good conductivity and high oil absorption properties [Текст] / H. Shi, D. Shi, L. Yin, [et al.] // Nanoscale, 2014. – Vol. 6. – P. 13748-13753.

63 Zimmerman, M.V. Sorbent system based on organosilane-coated polyurethane foam for oil spill clean up [Текст] / M.V. Zimmerman, A.J. Zattera, B.R. Fenner [et al.] // Polymer Bull, 2021. – Vol. 78. – P. 1423-1440.

64 Dmitrienko, S.G. Polyurethane foams in chemical analysis: sorption of various substances and its analytical applications [Текст] / S.G. Dmitrienko, Yu.A. Zolotov // Russian Chemical Reviews, 2002. – Vol. 71 (2). – P. 159-174.

65 Трофимчук, Е.С. Пористые материалы на основе полилактида: получение, особенности гидролитической деструкции и области применения [Текст] / Е.С. Трофимчук, В.В. Поцелеев, М.А. Хавпачев, [и др.] // Высокомолекулярные соединения, 2021. – Т. 63, № 2. – С. 190-211.

66 Котова, Е.А. Об особенностях исследования структуры и свойств пенополимеров [Текст] / Е.А. Котова [и др.] // Труды ВИАМ. – 2017. – № 3. – С. 105-114.

67 Кахраманов, Н.Т. Сорбционные особенности пенополимерных сорбентов на основе смеси полиамида, полиуретана и АБС-сополимера [Текст] / Н.Т. Кахраманов, Р.Ш. Гаджиева // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2014. – № 1. – С. 47-53.

68 Кахраманов, Н.Т. Макроструктура и свойства пенополимерных материалов на основе смесей поливинилхлорида, бутадиен-нитрильного каучука и акрилонитрил-бутадиен-стирольного пластика [Текст] / Н.Т. Кахраманов, Р.Ш. Гаджиева, А.М. Гулиев // Азербайджанский химический журнал. – 2014. – №1. – С. 104-108.

69 Кахраманлы, Ю.Н. Сорбционные характеристики сорбентов на основе пенополивинилхлорида [Текст] / Ю.Н. Кахраманлы, Р.Ш. Гаджиева // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 6. – С. 36-40.

70 Karapetyan, K.G. Modern Technologies for Producing Foamed Phosphate Glass for Oil Sorbents [Текст] / K.G. Karapetyan, D.O. Sobyantina // Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment. – 2022. – Vol. 21. – P. 358-363.

71 Rodinkov, O.V. Gas extraction generation of gas mixture of polar organic compounds at the level of trace concentrations [Текст] / O.V. Rodinkov, M.E. Grega, V.A. Spivakovskii, [et al.] // Journal of Analytical Chemistry, 2024. – Vol. 79 (3). – P. 303-309.

72 Moskvina, L.N. Methods for the continuous chromatographic separation of substances [Текст] / L.N. Moskvina, A.E. Kostanyan, A.L. Moskvina, [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2023. – Vol. 78 (6). – P. 671-680.

73 Rodinkov, O.V. Deep eutectic solvents-based headspace single-drop microextraction for the chromatographic determination of phenols and aliphatic alcohols in atmospheric air [Текст] / O.V. Rodinkov, E.E. Znamenskaya, V.A. Spivakovskii, [et al.] // Microchemical Journal. – 2022. – Vol. 182. – P. 345-354.

74 Postnov V.N. Composite sorbents based on silica and multilayer carbon nanotubes [Текст] / V.N. Postnov, O.V. Rodinkov, L.I. Kildiyarova, [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2022. – Vol. 92 (2). – P. 281-285.

75 Медведев, Е.И. Оптимизация условий сорбционного концентрирования фенола из водных растворов на активном угле [Текст] / Е.И.

Медведев, О.В. Родинков // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. – 2016. – Т. 3. – С. 224-230.

76 Петрунина, А.Р. Хроматомембранная газовая экстракция в процессах концентрирования летучих органических соединений из водных растворов и генерирования стандартных газовых смесей [Текст]: дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук (02.00.02) / Петрунина Александра Романовна. – Санкт-Петербург, 2021. – 206 с.

77 Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 1: Общие вопросы. Методы разделения [Текст] / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Академия, 2012. – 384 с.

78 Zhang, Q.W. Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review [Текст] / Q.W. Zhang, L.G. Lin, W.C. Ye // Chinese Medicine. – 2018. – Vol. 13, № 20. – 26 p.

79 Dupaloy, D. Status of the reactive extraction as a method of separation [Текст] / D. Dupaloy, K. Sushil, U. Hasan // Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 2015. – 16 p.

80 Гарифзянов, А.Р. Экстракционное концентрирование ионов металлов из водных растворов парафиновыми эмульсиями, содержащими О,О-Дипентадецилфосфорную кислоту [Текст] / А.Р. Гарифзянов, С.В. Леонтьева, А.В. Волошин // Ученые записки Казанского университета. – 2012. – Т. 154, № 1. – С. 45–52.

81 Вах, К.С. Автоматизация микроэкстракционного концентрирования на принципах циклического инъекционного анализа [Текст] / К.С. Вах, И.И. Тимофеева, А.В. Булатов // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74, № 11. – С. 846–855.

82 Pu, S. Entrapment and removal of carbon nanotubes and fullerenes by coprecipitation with calcium carbonate beads [Текст] / S. Pu, A. Zinchenko, S. Murata // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2014. – № 2. – P. 2275–2282.

83 Шестаков, В.А. Моделирование поведения примесей в оксиде висмута при их концентрировании отгонкой основы пробы [Текст] / В.А. Шестаков, И.Р. Шелпакова, А.Р. Цыганкова // Аналитика и контроль. – 2008. – Т. 12, № 3–4. – С. 101–106.

84 Салин, А.А. Концентрирование микропримесей методом выпаривания [Текст] / А.А. Салин, А.Н. Горшунова, Н.С. Гришин // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 16. – С. 26–30.

85 Морозкина, Е.В. Методы и проблемы пробоотбора при анализе воздуха (обзор) [Текст] / Е.В. Морозкина, Ю.М. Полежаев // Аналитика и контроль. – 1999. – Т. 1, № 3. – С. 4–9.

86 Другов, Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе [Текст] / Ю.С. Другов, А.А. Родин – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 755 с.

87 Крылов, В.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение летучих органических токсикантов в воздухе с конденсационным концентрированием [Текст] / В.А. Крылов, П.В. Мосягин, А.В. Крылов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2011. – № 3. – С. 106–111.

88 Костин, В.И. Очистка выбрасываемого воздуха от газов и паров методом конденсации [Текст] / В.И. Костин, С.В. Власенко // Изв. вузов. Стр-во. – 1993. – №5/6. – С.83–86.

89 Родинков, О.В. Сравнение эффективности углеродных сорбентов для концентрирования легколетучих органических веществ из влажных газовых сред для последующего газохроматографического определения [Текст] / О.В. Родинков, Е.А. Вагнер, А.С. Бугайченко, [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – № 9. – С. 673–678.

90 Родинков, О.В. Композиционные поверхностно-слоистые углеродно-фторопластовые сорбенты для экспрессного концентрирования органических веществ из водных растворов [Текст] / О.В. Родинков,

Д.С. Карпов, Л.Н. Москвин // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 12. – С. 1238–1244.

91 Постнов В.Н. Композиционные сорбенты на основе кремнезема и многослойных углеродных нанотрубок [Текст] / В.Н. Постнов, О.В. Родинков, Л.И. Кильдиярова, [и др.] // Журнал общей химии. – 2022. – Т. 92, № 2. – С. 323-328.

92 Гладышева Т.В. Композиционные наноструктурированные сорбенты для систем регенерации и очистки воздуха обитаемых объектов [Текст] / Т.В. Гладышева, Н.Ф. Гладышев, С.И. Дворецкий, [и др.] // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2015. – Т.21, № 3. – С. 429-437.

93 Родинков, О.В. Поверхностно-слойные композиционные сорбенты для экспрессного концентрирования летучих органических веществ из водных и газовых сред [Текст] / О.В. Родинков, Л.Н. Москвин // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67. – № 10. – С. 908–916.

94 Березкин, В.Г. Поверхностно-слойные сорбенты в газовой хроматографии [Текст] / В.Г. Березкин, Н.С. Никитина // Успехи химии. – 1971. – Т. XL. – Вып. 5. – С. 927–942.

95 Заболотских В.В. Разработка сорбционных фильтров из растительных отходов для очистки и дезинфекции воздуха в помещениях [Текст] / В.В. Заболотских, А.В. Васильев, В.Н. Валиуллина // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 1741-1751.

96 Родинков, О.В. Композиционные сорбенты для сорбционного и хроматомембранного концентрирования и выделения летучих органических веществ из водных и газовых сред [Текст] / О.В. Родинков, А.С. Бугайченко, Л.Н. Москвин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75, № 8. – С. 11-17.

97 Родинков, О.В. Получение композиционных угольно-фторопластовых сорбентов методов суспензионного насыщения и оценка их аналитических возможностей [Текст] / О.В. Родинков, А.С. Бугайченко, О.Ф. Кислова // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. – 2008. – № 4. – С. 83-89/

98 Родинков, О.В. Сравнение эффективности углеродных сорбентов для концентрирования легколетучих органических веществ из влажных газовых сред для последующего газохроматографического определения [Текст] / О.В. Родинков, Е.А. Вагнер, А.С. Бугайченко, [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74, № 9. – С. 673-678.

99 Родинков, О.В. Композиционные сорбенты на основе неорганических солей для экспрессного концентрирования низкомолекулярных полярных органических веществ из влажного воздуха с последующим газохроматографическим определением [Текст] / О.В. Родинков, Г.А. Журавлева, А.А. Маслякова, [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2014. – Т. 69, № 4. – С. 390-394.

100 Пахнутова, Е.А. Нитрат-цитратный золь-гель синтез гидратированного алюмината кальция и сорбционных материалов на его основе [Текст] / Е.А. Пахнутова, Л.Н. Мишенина, Л.А. Селюнина, [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – Вып. 6. – С. 276–285.

101 Пат. 2165619 Российская Федерация МПК G01N 30/48 B01J 20/18 B01J 20/30. Сорбент для газовой хроматографии и способ его получения [Текст] / Янковский Н.А; заявитель и патентообладатель Горловское Открытое Акционерное Общество Стирол". – 2000106207/12; заявл. 13.03.2000; опубл. 20.04.2000, Бюл. №12. – С. 1.

102 Перетрухина, Я.В. Темплатный синтез пористого углеродного материала на азросиле и исследование его сорбционных свойств [Текст] / Я.В. Перетрухина, В.Н. Постнов // Вестник СПбГУ. – 2012. – Сер. 4. – Вып. 3. – С. 96–102.

103 Родинков, О.В. Композиционные сорбенты на основе неорганических солей для экспрессного концентрирования низкомолекулярных полярных органических веществ из влажного воздуха с последующим газохроматографическим определением [Текст] / О.В. Родинков, Г.А. Журавлева, А.А. Маслякова, [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2014. – Том 69. – № 4. – С. 390–394.

104 Назаров, И.О. Получение и исследование адсорбента на основе металлорганического каркасного соединения [Текст] / И.О. Назаров, Л.В. Потапова, М.Ю. Парийчук, [и др.] // Вестник молодых учёных и специалистов Самарского университета. – 2017. – № 2 (11). – С. 95–100.

105 Brilman, D.W.F. Capturing Atmospheric CO₂ Using Supported Amine Sorbents [Текст] / D.W.F. Brilman, R. Veneman // Energy Procedia. – 2013. – Vol. 37. – P. 6070–6078.

106 Amos, N.J. Design and synthesis of stable supported-CaO sorbents for CO₂ capture [Текст] / N.J. Amos, M. Widyawati, S. Kureti, [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – № 2(12). – P. 4332.

107 Jung, H. Carbon Dioxide Capture Using Poly(ethylenimine)-Impregnated Poly(methyl methacrylate)-Supported Sorbents [Текст] / H. Jung, D.H. Jo, C.H. Lee, [et al.] // Energy & Fuels. – 2014. – 28(6). – P. 3994–4001.

108 Xia, H. High-temperature H₂S removal performance over ordered mesoporous La-Mn-supported Al₂O₃-CaO sorbents [Текст] / H. Xia, X. Chang, B. Liu // Chemical Engineering Journal. – 2017. – 321. – P. 277–285.

109 Chomiak, M. Effect of a Support on the Properties of Zinc Oxide Based Sorbents [Текст] / M. Chomiak, B.M. Szyja, M. Jędrysiak, [et al.] // Nanomaterials. – 2022. – 12(1). – P. 89.

110 Lee, S.C. Dry Potassium-Based Sorbents for CO₂ Capture [Текст] / S.C. Lee, J.C. Kim // Catalysis Surveys from Asia. – 2007. – № 11(4). – P. 171–185.

111 Du, W. Catalytic Oxidation and Adsorption of Elemental Mercury over CuCl_2 -Impregnated Sorbents [Текст] / W. Du, L. Yin, Q. Xu, [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53(2). – P. 582–591.

112 Rodinkov, O.V. Gas Extraction Generation of Gas Mixtures of Polar Organic Compounds at the Level of Trace Concentrations [Текст] / O.V. Rodinkov, M.E. Grega, V.A. Spivakovskii, [et al.] // *J Anal Chem*. – 2024. – № 79. – P. 303–309.

113 Москвин, Л.Н. Автоматизация пробоподготовки на принципах хроматомембранных методов разделения при анализе водных и воздушных сред [Текст] / Л.Н. Москвин, О.В. Родинков, Н.М. Якимова // *Журнал аналитической химии*. – 2023. – Т. 78, № 2. – С. 99-107.

114 Супина, В. Насадочные колонки в газовой хроматографии [Текст] / В. Супина; Пер. с англ. д-ра хим. наук, проф. В.Г. Березкина. – Москва: Мир, 1977. – 256 с.

115 Мартюхова, Д.А. Влияние условий золь-гель синтеза на свойства покрытий для флот-стекла [Текст] / Д.А. Мартюхова, В.В. Скрозникова, Н.В. Попович // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2014. – Т. XXVIII. – № 8. – С. 65–67.

116 Sahal, M. Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method [Текст] / M. Sahal, B. Hartiti, A. Ridah, [et al.] // *Microelectronics Journal*. – 2008. – Vol. 39. – P. 1425–1428.

117 Trinchi, A. Investigation of sol-gel prepared Ga-Zn oxide thin films for oxygen gas sensing [Текст] / A. Trinchi [et al.] // *Sensors and Actuators A*. – 2003. – Vol. 108. – P. 263–270.

118 Волков, В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст] / В.А. Волков – М.: Лань, 2015. – 672 с.

119 Староверова, О.С. Модификация эпоксиэфиром полимерных материалов для лакокрасочных покрытий [Текст]: дис. на соиск. уч. степ. канд.

хим. наук (02.00.06) / Староверова Ольга Сергеевна. – Ярославль, 2014. – 117 с.

120 Мишин, Д.Д. Магнитные материалы [Текст] / Д.Д. Мишин – М.: Высшая школа, 1991. – 384 с.

121 Цыганенко, А.А. ИК-спектроскопия поверхности окислов [Текст]: дис. на соиск. уч. степ. докт. физ-мат. наук (01.04.05) / Цыганенко Алексей Алексеевич. – Санкт – Петербург, 2000. – 46 с.

122 Линсена, Б.Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов: пер. с англ. [Текст] / Б.Г. Линсена – М.: Мир, 1973. – 653 с.

123 Domenech, T. Polymer-based materials modified with magnetite nanoparticles for enrichment of phospholipids [Текст] / T. Domenech, H. Martinez-Perez-Sejuela // *Talanta*. – 2018. – Vol. 180. – P. 162-167.

124 Лихолобов, В.А. Модифицированные материалы на основе нанодисперсного углерода [Текст] / В.А. Лихолобов, Л.Г. Пьянова, О.Н. Бакланова // *Химия твердого топлива*. – 2014. – № 6. – С. 57-66.

125 Rodinkov, O.V. Modification of hydrophobic sorbents by cobalt chloride in order to concentrate low molecular polar organic substances from the air for subsequent gas chromatographic determination [Текст] / O.V. Rodinkov, G.A. Zhuravleva, A.S. Bugaichenko // *Talanta*. – 2015. – Vol. 144. – P. 427-431.

126 Gollmann, M.A. Modified-sorbents for acetone adsorption: Application in ethylene polymerization process [Текст] / M.A. Gollmann, L.B. Capeletti // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 147. – P. 383-390.

127 Watabe, T. Development of Amine-Modified Solid Sorbents for Postcombustion CO₂ Capture [Текст] / T. Watabe, Y. Nishizaka, S. Kazama // *Energy Procedia*. – 2013. – Vol. 37. – P. 199-204.

128 Irani, M. Modified carbon nanotubes/tetraethylenepentamine for CO₂ Capture [Текст] / M. Irani, A.T. Jacobson, K.A. Gasem // *Fuel*. – 2017. – Vol. 206. – P. 10-18.

129 Пат. 2026733 Российская Федерация, МПКВ01J20/08, В01J20/20. Пористый сорбент на основе оксида алюминия [Текст] / Рачковская Л.Н.; заявитель и патентообладатель Рачковская Л.Н., Бурьлин С.Ю. – № 92008940/26; заявл. 04.12.92; опубл. 20.01.95, Бюл. № 3. – 4 с.

130 Нестеренко, П.Н. Модифицирование поверхности кремнезема оксидом алюминия [Текст] / П.Н. Нестеренко, Е.П. Нестеренко, А.В. Иванов // Вестник Моск. ун-та. – 2001. – Т. 42, № 2. – С. 106-108.

131 Белоусов, А.И. Исследование гидродинамических и фильтровальных характеристик пористого материала МР [Текст] / А.И. Белоусов, Е.А. Изжеуров, А.Д. Сетин // Вибрационная прочность и надежность двигателей и систем летательных аппаратов. – 1975. – Вып 2. – С. 70–80.

132 Быстров, Н.Д. Дросселирующие элементы из пористого материала МР для выравнивания частотных характеристик пневмогидравлических информационных цепей / Н.Д. Быстров // Известия Самарского научного центра РАН. – 2001. – Т.3, № 2. – С. 45-46.

133 Иголкин А.А., Применение пористого материала «металлорезина» в гидрогазовых системах энергетических установок для шумоподавления и термостабилизации [Текст] / А.А. Иголкин, Е.А. Изжеуров, А.И. Сафин, [и др.] // Научно-технический и производственный журнал «Судостроение». – 2012. – №5/1-82 (804). – С. 46–48.

134 Сафин, А.И. Разработка математической модели акустических характеристик упругопористого материала «Металлорезина» [Текст] / А.И. Сафин, А.А. Иголкин // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королёва (национального исследовательского университета). – 2012. – № 3 (34). – С. 69–74.

135 Сафин, А.И. Некоторые аспекты исследования акустических характеристик материала «металлорезина», полученного с использованием

зиговки исходной проволоки [Текст] / А.И. Сафин, А.А. Иголкин, М.В. Дегтярев // Вектор науки ТГУ. – 2013. – № 2 (24). – С. 200-202.

136 Пономарев, Ю.К. Сравнение российских и зарубежных виброизоляторов из проволочных демпфирующих материалов [Текст] / Ю.К. Пономарев, А.М. Уланов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2009. – Т 11. – № 3. – С. 214–218.

137 Лазуткин, Г.В. Динамика виброзащитных систем с конструкционным демпфированием и разработка виброизоляторов из проволочного материала МР: монография [Текст] / Г.В. Лазуткин. – Самара: Сам ГУПС, 2010. – 304 с.

138 Пат. 138607 Российская Федерация, МПК А61С 8/00. Дентальный имплантат [Текст] / Байриков И.М., Щербовских А.Е., Низамов Б.Р.; заявитель и патентообладатель – ООО «Прототип». – № 2013142220/14; заявл. 17.09.13; опубл. 20.03.14, Бюл. № 8. – 2 с.

139 Пат. 73708 Российская Федерация, МКП F16F3/08 Виброизолятор втулочный [Текст] / В.А. Антипов, Г.В. Глазункин, А.Л. Рябков; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВОСамГУПС. – № 2016141494; заявл. 09.01.2010; опубл. 27.05.2010. Бюл. №15. – 5 с.

140 Пат. 95048 Российская Федерация, МКП F16F3/08 Виброизолятор втулочный [Текст] / В.А. Антипов, Г.В. Глазункин, А.Л. Рябков. – Заявл. 11.01.2010; опубл. 10.06.2010. Бюл. №15. – 2 с.

141 Сафин, А.И. Создание звукопоглощающих конструкций на базе упруго пористого материала «металлорезина» для перспективных авиационных двигателей [Текст] / А.И. Сафин, А.А. Иголкин, Е.В. Шахматов, [и др.] // Самолетостроение России. Проблемы и перспективы: материалы симпозиума с международным участием. – 2012. – С. 347 - 348.

142 Пат 2175264 Российская Федерация, В01J23/42, В01J37/03. Способ приготовления катализатора для окисления углеводородосодержащих газов [Текст] / Мальчиков Г.Д., Расщепкина Н.А., Тупикова Е.Н.; заявитель и

патентообладатель ФГАОУ ВО СГАУ им. С.П. Королева. – 2000105310/04; заявл. 03.03.00; опубл. 27.10.01, Бюл. № 30. – 4 с.

143 Пат. 2038118 Российская Федерация, В01D35/06. Устройство для очистки воды [Текст] / Чегодаев Д.Е., Муратов А.Г.; заявитель – СГАУ им. С.П. Королева, патентообладатель – Научно-производственный центр «Динамика». – № 4918112/26; заявл. 11.03.91; опубл. 27.06.95, Бюл. № 18. – 2 с.

144 Тупикова, Е.Н. Платиновые металлы на металлических носителях - каталитические системы окислительных и гидрогенизационных процессов [Текст]: дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук (02.00.04) / Тупикова Елена Николаевна. – Самара, 2003. – 175 с.

145 Федоров, А.А. Методы химического анализа объектов природной среды [Текст] / А.А. Федоров, Г.З. Казиев, Г.Д. Казакова. – М.: КолосС, 2013. – 118 с.

146 МУК 4.1.3168–14. Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в атмосферном воздухе, воздухе испытательной камеры и замкнутых помещений [Текст]: Методические указания – Введ. 2014-06-16. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015. – 30 с.

147 МУ 5222–90. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций диалкилфталата C_{8-10} (ДАФ₈₋₁₀) в воздухе рабочей зоны [Текст]: Методические указания – Введ. 1990-12-28. – М. 1990. – 1 с.

148 МУ 2223–80. Методические указания на газохроматографическое определение диметилфталата, бензилбутилфталата и динонилфталата в воздухе [Текст]: Методические указания – Введ. 1980-09-23. – Минздрав СССР, 1980. – 11 с.

149 Смыгина, И.Н. Определение летучих органических соединений в объектах окружающей среды с использованием хромато-десорбционных систем [Текст]: дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук (03.00.16) / Ирина Николаевна Смыгина. – Самара, 2007. – 172 с.

150 Березкин, В.Г. Хромато-десорбционный способ получения потока газа, содержащего микропримеси летучих соединений [Текст] / В.Г. Березкин, И.А. Платонов, И.Н. Смыгина // Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, № 8. – С. 22-24.

151 ГОСТ Р 8.736-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения [Текст] – Введ. 2013-01-01. – М.: Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева", 2013. – 8 с.

Список опубликованных работ по теме диссертационных исследований

В изданиях из перечня ВАК РФ:

1. Платонов, И.А. Модифицирование блочно-порозных систем сорбционно-активными материалами / И.А. Платонов, Е.А. Новикова, **А.С. Карсункина** // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2024. — Т. 90, № 4. — С. 12-18.
2. Платонов, И.А. Исследование сорбционных процессов в хромато-десорбционных системах на основе наноструктурированного полимерного сорбента Полисорб-1 / И.А. Платонов, Е.А. Новикова, **А.С. Карсункина**, И.Н. Колесниченко, А.Э. Маргарян // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2023. — Т. 23, № 4. — С. 495-503.
3. Платонов, И.А. Определение высококипящих органических соединений с использованием блочно-порозных сорбционных систем / И.А. Платонов, Е.А. Новикова, **А.С. Карсункина**, Е.Н. Тупикова, А.Н. Лебедев // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2021. — Т. 21, № 4. — С. 478-485.
4. Платонов, И.А. Поверхностно-слоиные блочно-порозные сорбционные системы на основе полиметилсилоксана / И.А. Платонов, Е.А. Новикова, **А.С. Карсункина** // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2021. — Т. 21, № 5. — С. 623-629.

В изданиях входящих в базы данных Scopus и Web of Science:

1. Platonov, I.A. Modification of block-porous systems with sorption-active materials / I.A. Platonov, E.A. Novikova, **A.S. Karsunkina** // Industrial Laboratory. Materials Diagnostics. — 2024. — Vol. 90, № 4. — P. 12-18.
2. Platonov, I.A. A study of sorption processes in chromato-desorption systems based on nanostructured polymer sorbent Polysorb-1 / I.A. Platonov, E.A.

Novikova, **A.S. Karsunkina**, I.N. Kolesnichenko, A.E. Margaryan // Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy. — 2023. — Vol. 23, № 4. — P. 495-503.

3. Platonov, I.A. Polydimethylsiloxane-based surface-layer block-porous sorption systems / I.A. Platonov, E.A. Novikova, **A.S. Karsunkina** // Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy. — 2021. — Vol. 21, № 5. — P. 623-629.

В научных рецензируемых изданиях и сборниках трудов:

1. Novikova, E.A. Reception and research of new "metallo - rubber" - based sorption materials / E.A. Novikova, **A.S. Karsunkina**, A.N. Lebedev // 13th International Students Conference "Modern Analytical Chemistry". — 2017. — P. 178-182.

2. Новикова, Е.А. Новые сорбционные системы на основе блочного материала с варьируемой порозностью / Е.А. Новикова, И.А. Платонов, **А.С. Карсункина**, [и др.] // I Международная научно-практическая конференция, посвященная 100-летию ФБГОУ «ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова». Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты. – Грозный: Изд-во ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова, 2017. – С. 610-613.

3. Новикова, Е.А. Получение сорбционных материалов на основе металлорезины и исследование их сорбционных свойств / Е.А. Новикова, И.А. Платонов, **А.С. Карсункина**, [и др.] // Международная молодежная научная конференция, посвященная 110-летию со дня рождения академика С.П. Королева, 75-летию КуАИ-СГАУ-СамГУ-Самарского университета и 60-летию со дня запуска первого искусственного спутника Земли. XIV Королевские чтения. – Самара: Изд-во СНЦ, 2017. – С. 144-145.

4. **Карсункина, А.С.** Использование сорбционных материалов на основе металлорезины для концентрирования малолетучих органических соединений / А.С. Карсункина, И.А. Платонов, Е.А. Новикова, А.Н. Лебедев // Всероссийская школа-конференция с международным участием «Байкальская школа-конференция по химии». – Иркутск: Изд-во «Оттиск», 2017. – 326-328.

5. **Карсункина А.С.** Концентрирование малолетучих органических соединений на сорбционных материалах на основе металлорезины / А.С.

Карсункина, Е.А. Новикова, И.А. Платонов, [и др.] // XX Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2017. – С. 314.

6. **Карсункина, А.С.** Создание сорбционных систем на основе «металлорезины», модифицированной полимерной пленкой / А.С. Карсункина, Е.А. Новикова // IV Всероссийская конференция «химия и химическая технология: достижения и перспективы». – Кемерово: Изд-во КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2018. – 801.1-801.5.

7. **Карсункина, А.С.** Получение и применение сорбционного материала с варьируемой порозностью / А.С. Карсункина, А.Н. Лебедев // Международный молодежный научный форум «Ломоносов – 2018». Электронное издание. – М.: МАКС Пресс, 2018. – URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13671.htm.

8. **Карсункина, А.С.** Получение сорбционных систем для экологического мониторинга воздуха / А.С. Карсункина, Е.А. Новикова // IX Молодежная экологическая конференция «Северная пальмира». – Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургского научно-исследовательского центра экологической безопасности РАН, 2018. – С. 47-51.

9. **Карсункина, А.С.** Использование сорбентов для определения пластификаторов в воздухе / А.С. Карсункина, А.Н. Лебедев // XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2018. – С. 287.

10. Платонов, И.А. Модифицирование поверхности блочного материала с варьируемой порозностью как способ получения нового типа сорбционных систем / И.А. Платонов, Е.А. Новикова, **А.С. Карсункина**, [и др.] // VII Всероссийский симпозиум и Школа-конференция молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов». – Сочи: Издательский дом «Граница», 2018. – С. 189-190.

11. **Карсункина А.С.** Исследование модифицированного сорбционного материала на основе «металлорезины» / А.С. Карсункина, Е.А. Новикова // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». – Иваново: ФГБОУ ВО ИГТУ, 2018. – Т. 1. – С.125.

12. **Карсункина, А.С.** Исследование блочно-пористых сорбционных систем / А.С. Карсункина, И.А. Платонов, Е.А. Новикова // Международная молодёжная научная конференция "XV Королёвские чтения", посвящённая 100-летию со дня рождения Д.И. Козлова. – Самара: Изд-во СНЦ, 2019. – С. 600.

13. **Карсункина, А.С.** Создание блочно-пористых сорбционных систем для экологического мониторинга / А.С. Карсункина, Е.А. Новикова // VII Научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: Пути интеграции». – Москва: Изд-во ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2019. – С. 36.

14. **Карсункина, А.С.** Анализ летучих органических соединений с использованием сорбционных систем / А.С. Карсункина, Е.А. Новикова, А.Н. Лебедев // Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». – Минск: Изд-во БГТУ, 2019. – С. 285-287.

15. **Карсункина, А.С.** Концентрирование летучих органических соединений с использованием модифицированных блочно-пористых материалов / А.С. Карсункина, Е.А. Новикова // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО, 2019. – URL: <https://kmu.itmo.ru/digests/article/1900>.

16. **Карсункина, А.С.** Модифицирование блочно-пористого материала / А.С. Карсункина, А.Н. Лебедев // XXII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). — 2019. — С. 299-299.

17. **Карсункина, А.С.** Получение стандартных газовых смесей летучих органических соединений хромато - десорбционным методом / А.С. Карсункина, Е.А. Новикова, И.А. Платонов // Международная научно-практическая конференция "Внедрение передового опыта и практическое применение результатов инновационных исследований". — 2021. — С. 19-21.

18. Ушмодина, Е.А. Сорбционные системы блочного типа с варьируемой порозностью для концентрирования полярных органических соединений / Е.А. Ушмодина, В.Е. Мишина, **А.С. Карсункина** [и др.] // Международная научно-практическая конференция «Химия, экология и рациональное природопользование». — 2021. — С. 105-108.

19. Платонов, И.А. Создание поверхностно-слоистых сорбционных систем с варьируемой порозностью / И.А. Платонов, **А.С. Карсункина**, Е.А. Новикова // Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых "Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях". — 2021. — С. 135-136.

20. Платонов, И.А. Создание поверхностно-слоистых сорбционных систем с варьируемой порозностью / И.А. Платонов, **А.С. Карсункина**, Е.А. Новикова // VI Всероссийский симпозиум "Разделение и концентрирование в аналитической и радиохимии" с международным участием. — 2021. — С. 66.

21. Ушмодина, Е.А. Сорбционные системы блочного типа с варьируемой порозностью для концентрирования полярных органических соединений / Е.А. Ушмодина, В.Е. Мишина, **А.С. Карсункина** [и др.] // Международная научно-практическая конференция молодых исследователей им. Д.И. Менделеева. — 2022. — Т. 1. — С. 270-272.

22. **Карсункина, А.С.** Концентрационные системы на основе блочно-порозного материала / А.С. Карсункина, И.А. Платонов, Е.А. Новикова // Девятый всероссийский симпозиум и школа-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов», приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета. — 2022. — С. 168-169.

23. **Карсункина, А.С.** Поверхностно-слоиные сорбционные системы на основе наноструктурированных сорбционно-активных материалов / А.С. Карсункина, И.А. Платонов, Е.А. Новикова // XXI Всероссийская молодежная Самарская конкурс-конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы, посвященная 300-летию РАН. — 2023. — С. 79-80.

24. **Карсункина, А.С.** Блочно-порозные системы для аналитического контроля газовых сред / А.С. Карсункина, Е.А. Новикова // 26-я Международная выставка и деловой форум «Безопасность и охрана труда - 2022» (БИОТ-2022). — 2023. — С. 176-178.

25. **Карсункина, А.С.** Сравнение сорбционных свойств блочно-порозных сорбционных систем / А.С. Карсункина, Е.А. Новикова, И.А. Платонов // Всероссийская конференция и школа-конференция молодых ученых "Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях". — 2023. — С. 112-113.

26. **Карсункина, А.С.** Использование сорбционно-активных материалов для модифицирования блочно-порозных систем / А.С. Карсункина, Е.А. Новикова // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО, 2023. – URL: <https://kmu.itmo.ru/digests/article/10230>.

27. **Карсункина, А.С.** Концентрационные системы на основе блочно-порозного материала / А.С. Карсункина, Е.А. Новикова, И.А. Платонов // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023». — 2023. — С. 29.