

Динара Сериковна ШАПЕНОВА¹

УДК 543.054+543.3

ПРИМЕНЕНИЕ ПОДХОДА “PURGE & TRAP” К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЛЕТУЧИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ

¹ ассистент кафедры органической и экологической химии
Тюменского государственного университета
dshapenova@utmn.ru

Аннотация

В данной статье показана эффективность применения последовательности «газовая экстракция – двухстадийная термическая десорбция с охлаждаемой кварцевой ловушкой – капиллярная газожидкостная хроматография» для определения кислородсодержащих ЛОС в водных вытяжках из различных материалов. Автором оптимизированы все стадии извлечения ЛОС из водной фазы, предшествующие ГЖХ-анализу, осуществлена калибровка по восьми компонентам (ацетон, метил-, этил- и бутилацетаты, пропиловый, изопропиловый, бутиловый и изобутиловый спирты), все калибровочные графики имеют линейный характер и позволяют устанавливать концентрацию аналитов на уровне ½ ПДК. Также было проведено сравнение предлагаемого подхода с методикой, которая включает анализ равновесной паровой фазы, отбираемой при повышенных температурах.

Ключевые слова

Термодесорбция, водные вытяжки, “purge & trap”.

DOI: 10.21684/2411-7927-2016-2-1-149-159

Введение

Чувствительность и экспрессность анализа при определении содержания летучих органических соединений (ЛОС, VOCs) в воде методами ГЖХ на уровне ПДК во многом определяется выбором пробоподготовки селективного извле-

Цитирование: Шапенова Д. С. Применение подхода “Purge & Trap” к определению летучих кислородсодержащих соединений в воде / Д. С. Шапенова // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. 2016. Том 2. № 1. С. 149-159. DOI: 10.21684/2411-7927-2016-2-1-149-159

чения и/или концентрирования аналита. Для этих целей широко используются твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ, SPME) и отбор равновесной паровой фазы (статический ПФА, HS) [2]. Те же самые ЛОС газохроматографически определяются в воздухе с использованием метода термодесорбции (ТД, TD) [1,4,6], который более эффективен в двухстадийном варианте с криофокусированием [10].

Идея совместить ПФА с ТД появилась несколько десятилетий назад и, как общий подход, описана, например, в отечественном сборнике методических рекомендаций МУК 4.1.646-4.1.660-96 [7]. Однако из всех предложенных в этом сборнике методик только в МУК 4.1.649-96 использована последовательность динамического ПФА и одностадийной ТД для извлечения и концентрирования ЛОС (ароматические углеводороды и галогеналканы). При этом рекомендовано отбирать для анализа достаточно большие объемы анализируемой воды — 200 мл.

В этом варианте пробоподготовки ЛОС, содержащиеся в пробе воды, выдуваются инертным газом, с которым поступают в трубку с сорбентом, где происходит их улавливание и концентрирование. Подготовленные таким образом трубки подвергаются ТД с последующим газохроматографическим анализом десорбированных ЛОС. Данный подход в современной литературе [12], в том числе и отечественных нормативных документах [8], называют “purge & trap” (РТ, выдувание и улавливание). Иногда прибегают к охлаждению сорбционной трубки ниже 0°C для более эффективного улавливания наиболее летучих соединений, но это приводит к осложнению анализа за счет конденсации паров воды [11].

Также стоит отметить так называемую HS-TD пробоподготовку [9, 13], в которой, в отличие от предыдущей, газовая проба отбирается после установления равновесия между газовой и жидкой фазами, то есть образец должен быть помещен в герметичный флакон и термостатирован. Однако РТ-TD подход обладает большей чувствительностью, так как в ходе динамического ПФА газовая фаза постоянно обогащается анализируемыми ЛОС вследствие непрерывной продувки сосуда инертным газом.

Целью данного исследования было показать перспективность введения в лабораторную практику “purge & trap” подхода с применением двухстадийной ТД для определения летучих кислородсодержащих соединений (кетонов, спиртов, эфиров уксусной кислоты) в водных вытяжках из различных материалов в качестве альтернативы существующей на данный момент унифицированной методике [5], включающей анализ равновесной паровой фазы.

Содержание кислородсодержащих соединений (кетонов, спиртов, сложных эфиров) регламентировано для большинства изделий, изготовленных из синтетических полимерных материалов и контактирующих в процессе эксплуатации с водой, пищей и телом человека. К таким изделиям относятся, например, различные санитарно-гигиенические предметы из латекса и силиконовых эластомеров, посуда и столовые приборы из пластмассы, зубные щетки, детские игрушки, водопроводные трубы и т.д. Источником таких ЛОС также могут яв-

ляться материалы, используемые для обработки поверхностей изделий, такие, как лаки, краски, эмали, герметики, смазки и другие. Поступление (миграция) вышеперечисленных соединений из готового полимерного изделия в контактирующую с ними среду определяется с помощью анализа водных вытяжек из них. Контролируемые показатели в водных вытяжках из материалов различного состава устанавливаются и регламентируются гигиеническими требованиями безопасности (СанПиН).

Экспериментальная часть

Калибровочные растворы были изготовлены последовательным разбавлением исходного более концентрированного водного раствора анализируемых веществ. Исходный раствор с концентрацией от 0,2 до 1,2 мг/см³ готовили растворением в воде рассчитанных количеств аналитов с применением ультразвуковой ванны в мерной колбе на 100 см³. Для приготовления всех растворов использовали бидистиллированную воду. Растворы хранили в холодильнике.

Сорбционные трубки были использованы фирмы MARKES Int. длиной 89 мм и внутренним диаметром 6,4 мм, выполненные из нержавеющей стали и заполненные сорбентом Tenax TA (200 мг). Каждая из трубок перед использованием подвергалась кондиционированию (прогреванию при повышенной температуре 310°C 15 минут в токе азота).

Выдувание анализируемых веществ из водного раствора на сорбционную трубку осуществляли следующим образом: 10 мл калибровочного раствора или водной вытяжки помещали в стеклянный барботер с пористой перегородкой и каплеуловителем. К входному патрубку барботера подсоединяли линию азота, к выходному — сорбционную трубку. Продували азот через установку со скоростью 50 см³/мин в течение 10 минут (скорость подачи газа поддерживали игольчатым вентилем тонкой регулировки и определяли с помощью пенного расходомера). После прекращения продувки азотом сорбционную трубку снимали и помещали в термодесорбер для последующего анализа или герметизировали специальными латунными заглушками с PTFE уплотнителями.

Подготовка барботеров. Перед использованием барботеры мыли хромовой смесью, многократно промывали дистиллированной водой и несколько раз бидистиллированной водой в ультразвуковой ванне.

ГЖХ-анализ с предварительной термодесорбцией проводили с помощью термодесорбера UNITY 2 фирмы MARKES Int., снабженного функцией криофокусирования без использования крио-агента, и газового хроматографа 7820 фирмы Agilent с пламенно-ионизационным детектором. Термодесорбер и газовый хроматограф были соединены через переходную линию (обогреваемый кварцевый капилляр), разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке фирмы Agilent длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм с фазой HP-FFAP и толщиной пленки 0,5 мкм.

Были использованы следующие условия работы термодесорбера и хроматографа:

Условия работы термодесорбера

Газ-носитель	азот
Время предочистки	1 мин
Первичная десорбция	3 мин при 250°C
Температура крио-ловушки во время первичной десорбции	-10°C
Вторичная десорбция	3 мин при 300°C
Температура переходной линии	120°C

Условия хроматографического анализа

Газ-носитель	азот
Давление на входе в капиллярную колонку	10 psi
Температура детектора (ПИД)	270°C
Расход водорода	20 мл/мин
Расход воздуха	200 мл/мин
Поддув газом-носителем	15 мл/мин

Режим термостата колонки 40°C 2 мин, 10°/мин до 170°C, 20°/мин до 220°C, 220°C 2 мин.

ГЖХ-анализ по МР 01.024-07 (анализ равновесной паровой фазы) проводили с помощью автоматического парового дозатора НТ2000Н фирмы НТА и газового хроматографа SHIMADZU GC-2010 Plus. Разделение осуществляли на двух параллельных капиллярных колонках разной полярности фирмы RESTEK длиной 60 м с фазами Stabilwax и Rtx-624. Оба канала были оснащены ПИД детекторами.

Условия работы автоматического парового дозатора

Время термостатирования виалы с пробой	30 мин
Температура термостата виалы с пробой	80°C
Периодичность встряхивания виалы в термостате	0,5 мин встряхивание 5,5 мин выдержка
Температура шприца дозатора	80°C
Глубина погружения иглы в виалу	15 мм
Скорость отбора паровой фазы	6 мл/мин
Количество промывок шприца паровой фазой	2 раза
Время установления равновесия	3 с
Объем вводимой дозы паровой фазы	2 мл

Условия хроматографического анализа

Газ-носитель	азот
Температура испарителя	230°C
Давление на входе в капиллярные колонки (суммарно)	46,1 кПа
Температура детекторов (ПИД)	230°C
Расход водорода	40 мл/мин
Расход воздуха	400 мл/мин
Поддув газом-носителем	30 мл/мин

Режим термостата колонки 45°C 7 мин, 5°/мин до 160°C, 20°/мин до 200°C, 200°C 2 мин.

Результаты и их обсуждение

Для определения содержания ЛОС в водных вытяжках с применением РТ подхода было необходимо оптимизировать условия газовой экстракции, улавливания аналитов на сорбент, термодесорбции, криофокусирования в ловушке с сорбентом и газохроматографического разделения.

Объем инертного газа для выдувания ЛОС из водного образца в трубку с сорбентом подбирали на основе справочных данных (табл. 1). Вещества с большей летучестью (низкой т. кип.) быстрее десорбируются, кроме того, сложность их извлечения из водной фазы связана с их высокой растворимостью в воде. Поэтому, с одной стороны, необходимо увеличивать объем продуваемого газа, так как при этом большее количество аналита поступит в сорбционную трубку, с другой стороны — стараться его минимизировать для уменьшения степени десорбции вещества во время газовой экстракции. В нашем случае оптимальный объем для выдувания составил 0,5 дм³.

Газовая фаза над образцом воды, которую отбирали при комнатной температуре, обогащена более гидрофобными компонентами (алкилацетатами).

Таблица 1

Некоторые физические константы анализируемых ЛОС

вещество	BV ^а при 20°C, л	минимальная температура ^а , соответствующая BV<0,01 л, °C	т. кип. ^б , °C	растворимость ^б при 20°C, г/100 мл воды
ацетон	6,00	140	56,5	∞ ^в
метилацетат	8,00	140	56,9	31,9
этилацетат	34,0	160	77,0	7,7
н-бутилацетат	880	200	117,5	0,4
изо-пропанол	5,00	140	82,4	∞ ^в
н-пропанол	11,0	160	97,2	∞ ^в
изо-бутанол	20,0	160	108,4	9,5
н-бутанол	56,0	180	117,0	7,2

Примечания: ^а) BV — Breakthrough Volume — объем газа, необходимый для полного элюирования аналита из сорбционной трубки, содержащей 1 г сорбента Tenax TA, данные из справочника [14];

^б) данные из справочника [15];

^в) смешивается неограниченно.

Это хорошо видно на хроматограммах калибровочных смесей (рис. 1.а). И хотя определяемые спирты относительно хорошо растворимы в воде (табл. 1), 0,5 дм³ инертного газа, использованного для выдувания ЛОС, достаточно для их достоверного определения, по крайней мере, на уровне 1/2 ПДК (табл. 2).

Для эффективного улавливания ЛОС из выдуваемых паров большое значение имеет также скорость продувки газа и способ его барботирования через водный слой, поэтому были выбраны барботеры с пористыми перегородками, обеспечивающими максимальную площадь соприкосновения пузырьков газа с жидкостью, и достаточно медленные скорости потока инертного газа (азота) 50 см³/мин по сравнению с применяемыми обычно при пробоотборе воздуха 200 и 500 см³/мин.

Так как пары воды неизбежно уносятся газом-носителем из объема пробы, в качестве наполнителя сорбционной трубки для улавливания ЛОС был выбран универсальный полимерный гидрофобный сорбент Tenax TA. Этим же обусловлен и выбор кварцевой гидрофобной крио-ловушки U-T2GRH-2S, предназначенной для работы с соединениями C_{4/5}–C_{30/32}. Крио-ловушка обеспечивает проведение быстрой десорбции и ввод газовой пробы в хроматографическую колонку узкой зоной, что приводит к улучшению чувствительности и эффективности разделения компонентов.

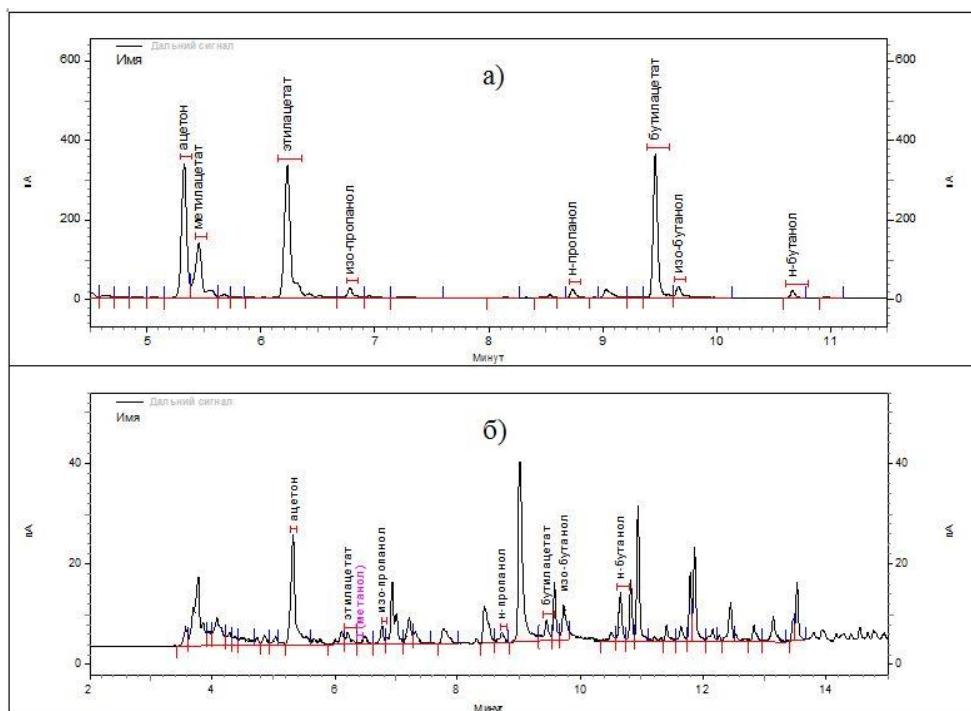


Рис. 1. Хроматограммы: а) калибровочного раствора; б) образца водной вытяжки.

Таблица 2

Диапазоны определяемых концентраций ЛОС

вещество	класс опасности	ПДКа, мг/дм ³	диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³
ацетон	3	2,2	0,3-3,0
метилацетат	3	0,1	0,05-0,5
этилацетат	2	0,2	0,1-1,0
н-бутилацетат	4	0,1	0,05-0,4
изо-пропанол	4	0,25	0,1-1,0
н-пропанол	4	0,25	0,1-1,0
изо-бутанол	2	0,15	0,05-0,5
н-бутанол	2	0,1	0,05-0,4

Примечания: ^{а)} по СанПиН 2.1.4.2652-10 для материалов, реагентов, оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки

С использованием оптимизированных условий (на рисунке 1 приведены примерные хроматограммы калибровочного раствора и образца водной вытяжки) для каждого определяемого компонента были построены калибровочные графики (абсолютная калибровка), которые оказались линейными с хорошими коэффициентами корреляции (рис. 2.а-в). Периодическим контролем с использованием модельных растворов и метода добавок на рабочих пробах подтверждена стабильность калибровочных кривых.

Для проверки правильности результатов определения проводили их сравнение с данными, полученными в соответствии с МР 01.024-07 [5] (анализ равновесной паровой фазы), на рисунке 2.г приведены некоторые калибровочные графики, полученные этим методом.

Таким образом, определение кислородсодержащих ЛОС в образцах воды может быть осуществлено в любой лаборатории, оснащенной термодесорбером и газовым хроматографом. Дополнительно понадобятся лишь стандартные стеклянные барботеры.

По мнению авторов [3], «процесс пробоподготовки является наиболее трудоемкой и сложной стадией анализа реальных образцов воды ... к тому же они (пробоподготовка и очистка) относятся к процедурам, относительно которых имеется минимум технической информации». На наш взгляд, подход "purge & trap" в сочетании с автоматической двухступенчатой термодесорбцией является достаточно простым в исполнении, так как позволяет исключить стадии жидкостно-жидкостной экстракции с последующим концентрированием, уменьшить время на ручную пробоподготовку и снизить аналитическое влияние

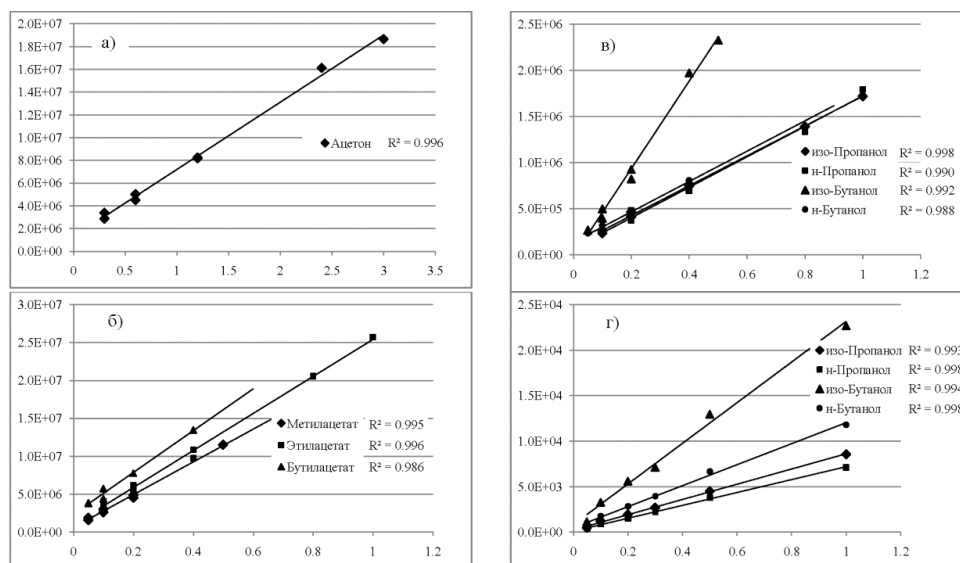


Рис. 2. Калибровочные графики: а-в — РТ-ТД;
 г — НС (по оси х отложены концентрации в мг/дм³,
 по оси у значения площадей пиков в пА·с (а-в) или мВ·мин (г)).

оператора. Метод менее чувствителен к матрице образца, так как отбор газовой фазы (в отличие от НС) осуществляется при комнатной температуре, что приводит к минимизации появления артефактов. Более того, весь цикл анализа занимает 35-40 минут в отличие от 1,5-2 часов при работе с равновесной паровой фазой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р ИСО 16000. Воздух замкнутых помещений. Методы определения содержания летучих органических соединений (ЛОС) в воздухе замкнутых помещений.
2. Другов Ю. С. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик / Ю. С. Другов, А. А. Родин. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. 896 с.
3. Другов Ю. С. Пробоподготовка в экологическом анализе / Ю. С. Другов, А. А. Родин. Санкт-Петербург: «Анастасия», 2002. 755 с.
4. Крылов А. И. О способах измерения массовой концентрации душистых веществ и ароматизаторов для контроля их суммарного содержания в воздухе / А. И. Крылов, Е. М. Лопушанская, Е. М. Неглядимова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. №6. С. 66-72.
5. МР 01.024-07. Газохроматографическое определение гексана, гептана, ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изо-пропанола, акрилонитрила, н-про-панола, н-пропилацетата, бутилацетата, изо-бутанола, н-бутанола, бензола, толуола, этилбензола, м-, о- и п-ксилолов, изопропилбензола, стирола, α -метилстирола в водных вытяжках из материалов различного состава.

6. МУК 4.1.618-96. Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в атмосферном воздухе.
7. МУК 4.1.646-4.1.660-96. Методические указания по определению концентраций химических веществ в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения (Вып. 1).
8. НДП 30.1:2:3.72-02. Методика выполнения измерений летучих органических соединений в питьевых, природных и сточных водах. Purge & Trap / Хромато-масс-спектрометрия.
9. Нестерова И. В. Газохроматографическое определение следов малолетучих органических соединений в воде с использованием сорбционного концентрирования и термодесорбции: автореферат дис. ... кандидата химических наук: 02.00.02 / И. В. Нестерова. Москва, 1997. 20 с.
10. Frank H. Quantitative Determination of Airborne C1- and C2-Halocarbons by GC/ECD / H. Frank, W. Frank // Journal of High Resolution Chromatography. 1988. Vol. 11. № 1. Pp. 51-56.
11. Hino T. Determination of Very Volatile Organic Compounds in Environmental Water by Injection of a Large Amount of Headspace Gas into a Gas Chromatograph / T. Hino, S. Nakanishi, T. Maeda, T. Hobo // Journal of Chromatography A. 1998. Vol. 810. № 1-2. Pp. 141-147.
12. Ikem A. Measurement of Volatile Organic Compounds in Bottled and Tap Waters by Purge and Trap GC-MS: Are Drinking Water Types Different? / A. Ikem // Journal of Food Composition and Analysis. 2010. Vol. 23. № 1. Pp. 70-77.
13. Ketola R. A. Comparison of Different Methods for the Determination of Volatile Organic Compounds in Water Samples / R. A. Ketola, V. T. Virkki, M. Ojala, V. Komppa, T. Kotiaho // Talanta 1997. Vol. 44. № 3. Pp. 373-382.
14. Scientific Instrument Services. URL: <http://www.sisweb.com>.
15. Yalkowsky S.H. Handbook of Aqueous Solubility Data. 2nd edn. / S. H. Yalkowsky, H. Yan, P. Jain. CRC Press, 2010. 1608 p.

Dinara S. SHAPENOVA¹

PURGE & TRAP APPLICATION TO THE DETERMINATION OF VOLATILE OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS IN WATER

¹ Assistant, Department of Organic and Environmental Chemistry,
Tyumen State University
dshapenova@utmn.ru

Abstract

The article shows that the sequence “gas extraction – two-stage thermal desorption with a cooled quartz trap – capillary gas-liquid chromatography” is effective to determine the oxygen containing VOCs in aqueous extracts of different materials. All steps of VOCs extraction from the aqueous phase prior to GLC analysis have been optimized. Calibration of the eight components (acetone, methyl, ethyl and butyl acetates, propyl, isopropyl, butyl and isobutyl alcohols) has been performed, all the calibration curves were linear and suitable for determining the concentration of analytes at ½ MPC. The proposed methodology has been compared with the technique that involves analyzing the equilibrium vapor phase at elevated temperatures.

Keywords

Thermal desorption, aqueous extracts, purge & trap.

DOI: 10.21684/2411-7927-2016-2-1-149-159

REFERENCES

1. Drugov, Yu. S., and A. A. Rodin. 2002. Probopodgotovka v ekologicheskom analize [Sample Preparation in the Environmental Analysis]. St. Petersburg: “Anatoliya”
2. Drugov, Yu. S., and A. A. Rodin. 2009. Monitoring organicheskikh zagryazneniy prirodnoy sredy. 500 metodik [The Monitoring of Organic Pollution of the Environment. 500 Methods]. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy
3. Frank, H., and W. Frank. 1988. “Quantitative Determination of Airborne C1- and C2-halocarbons by GC/ECD.” Journal of High Resolution Chromatography, vol. 11, no. 1, pp. 51-56.
4. GOST R ISO 16000. Vozdukh zamknutykh pomescheniy. Metody opredeleniya soderzhaniya letuchikh organicheskikh soyedineniy (LOS) v vozdukhke zamknutykh

Citation: Shapenova, D. S. 2016. “Purge & Trap Application to the Determination of Volatile Oxygen-Containing Compounds in Water”. Tyumen State University Herald. Natural Resource Use and Ecology, vol. 2, no. 1, pp. 149-159. DOI: 10.21684/2411-7927-2016-2-1-149-159

- pomeshcheniy [Indoor Air. Methods of Determining the Content of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Indoor Air].
5. Hino, T., S. Nakanishi, T. Maeda, and T. Hobo. 1998. "Determination of Very Volatile Organic Compounds in Environmental Water by Injection of a Large Amount of Headspace Gas into a Gas Chromatograph." *Journal of Chromatography A*, vol. 810, no. 1-2, pp. 141-147.
 6. Ikem, A. 2010. "Measurement of Volatile Organic Compounds in Bottled and Tap Waters by Purge and Trap GC-MS: Are Drinking Water Types Different?" *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 23, no. 1, pp. 70-77.
 7. Ketola, R. A., V. T. Virkki, M. Ojala, V. Komppa, and T. Kotiaho. 1997. "Comparison of Different Methods for the Determination of Volatile Organic Compounds in Water Samples." *Talanta*, vol. 44, no. 3, pp. 373-382.
 8. Krylov A. I., Ye. M. Lopushanskaya, and Ye. M. Neglyadimova. 2012. "O sposobah izmereniya massovoy koncentracii dushistykh veshhestv i aromatizatorov dlya kontrolya ih summarnogo sodержaniya v vozduhe" [Methods of Measuring Mass Concentration of Fragrance and Aromatic Compounds to Control Their Total Content in Air]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Factory Laboratory. Diagnosis Materials], vol. 78, no. 6, pp. 66-72.
 9. MR 01.024-07. Gazohromatograficheskoe opredelenie gekšana, geptana, acetaldegida, acetona, metilacetata, etilacetata, metanola, izo-propanola, akrilonitrila, n-propanola, n-propilacetata, butilacetata, izo-butanola, n-butanola, benzola, toluola, etilbenzola, m-, o- i p-ksilolov, izopropilbenzola, stirola, α -metilstirola v vodnykh vytyazhkah iz materialov razlichnogo sostava [Gas Chromatographic Determination of Hexane, Heptane, Acetaldehyde, Acetone, Methyl Acetate, Ethyl Acetate, Methanol, Iso-Propanol, Acrylonitrile, N-Propanol, N-Propyl Acetate, Butyl Acetate, Iso-Butanol, N-Butanol, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, M-, O-, and P-Xylene, Isopropylbenzene, Styrene, α -Methylstyrene in Aqueous Extracts of Different Materials].
 10. MUK 4.1.618-96. Metodicheskie ukazaniya po hromato-mass-spektrometricheskomu opredeleniyu letuchih organicheskikh veshhestv v atmosfernom vozduhe [Guidelines for Gas Chromatography-Mass Spectrometric Determination of Volatile Organic Compounds in the Air].
 11. MUK 4.1.646-4.1.660-96. Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu koncentraciy himicheskikh veshhestv v vode centralizovannogo hozyaystvenno-pit'evogo vodosnabzheniya. (Vyp. 1) [Guidelines for Determining the Concentrations of Chemicals in the Water of Centralized Drinking Water Supply (Vol. 1)].
 12. NDP 30.1: 2: 3.72-02. Metodika vypolneniya izmereniy letuchikh organicheskikh soyedineniy v pit'yevykh, prirodnykh i stochnykh vodakh. Purge & Trap / Khromato-mass-spektrometriya [Measurement Methods of Volatile Organic Compounds in Drinking, Natural, and Sewage Waters. Purge & Trap / Chromatography-Mass-Spectrometry].
 13. Nesterova, I. V. 1997. "Gazohromatograficheskoe opredelenie sledov maloletuchih organicheskikh soedineniy v vode s ispol'zovaniem sorbcionnogo koncentrirovaniya i termodesorbicii" [Gas Chromatographic Determination of Trace Volatile Organic Compounds in Water Using Thermal Desorption and Sorption Concentration]. *Cand. Sci. (Chem.) diss. abstr.*, Moscow State University.
 14. Scientific Instrument Services, Inc. (SIS). "Home Page." <http://www.sisweb.com>.
 15. Yalkowsky, S. H., H. Yan, and P. Jain. 2010. *Handbook of Aqueous Solubility Data*, 2nd edn. CRC Press.