

УДК: 544.272,544.723.2

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ ГАЗА В ПОРИСТЫХ СЛОЯХ  
РАЗНОЙ СТРУКТУРЫ**© 2009 А.В. Аникеенко<sup>1</sup>, Н.Н. Медведев<sup>1\*</sup>, М.К. Ковалев<sup>2</sup>, М.С. Мельгунов<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 15 сентября 2008 г.

Проведено численное моделирование диффузии молекул газа в пористых слоях разной структуры. Изучены слои мезопористого мезофазного материала (МММ) и обычного силикагеля. Первые представляются набором упорядоченных цилиндров, а вторые — неупорядоченными упаковками шаров. Рассчитаны среднее время задержки молекулы в слое (время возврата) и дисперсия этого времени в зависимости от глубины слоя. Показано, что при одинаковых значениях пористости и удельной поверхности слоев среднее значение времени возврата не зависит от структуры пор и возрастает линейно с глубиной слоя. Это является следствием общего теоретического результата, согласно которому время блуждания молекулы в поре определяется только отношением объема поры к площади сечения входящих в нее окон. Чувствительной к структуре пор оказывается дисперсия времени блуждания. Показано, что для регулярных пор она несколько меньше, чем для сложной системы пор. При этом функциональная зависимость дисперсии времени возврата от глубины слоя оказывается одинаковой для разных слоев (корень кубический из дисперсии линейно зависит от глубины слоя). Проведенная работа помогает понять недавние экспериментальные результаты, показывающие, что использование МММ для газовых хроматографических колонок повышает их эффективность по сравнению с другими колонками на основе оксида кремния.

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, случайные блуждания, диффузия молекул газа, мезопористые мезофазные материалы, пористые слои, время выдержки в слое, газовая хроматография.

**ВВЕДЕНИЕ**

Изучению диффузии молекул в пористых материалах уделяется большое внимание [ 1, 2 ]. Однако структура пор при расчете диффузионных характеристик учитывается, как правило, феноменологически, через величину коэффициента диффузии. Установление связи между конкретной структурой поры и диффузионными характеристиками оказывается непростой задачей уже для пор простейшей формы, например, цилиндра [ 3, 4 ]. При переходе к более сложным системам аналитические подходы становятся неприемлемыми. В этом случае вводятся феноменологические параметры структуры, например, коэффициент извилистости, учитывающий сложную морфологию и связность пор, см. например [ 5 ].

Важной характеристикой диффузии является среднее время блуждания молекулы в поре. В случае пористого слоя это время нахождения молекулы в слое от момента входа в слой до выхода (время возврата). Другой важной характеристикой является дисперсия этого времени. Оба параметра влияют, в частности, на время задержки и ширину размытия компонентов газовой смеси при ее разделении на хроматографической колонке. Недавно было показано, что использование пористого слоя из мезопористого мезофазного материала (МММ) приводит к бо-

\* E-mail: nikmed@kinetics.nsc.ru

лее высокой эффективности газовой хроматографической колонки, чем обычных колонок со слоем из неструктурированного силикагеля [ 6 ]. Пока нет полного понимания причин, приводящих к такому результату. Химический состав слоев одинаков; различие только в том, что обычные слои обладают сложной системой пор, а МММ содержит регулярные мезопоры. Однако связь структуры с диффузией не является очевидной. Структурные особенности пор могут нивелироваться при рассмотрении усредненных характеристик блуждания. Недавно были получены важные общие результаты о диффузионных процессах в порах. Оказывается, среднее время задержки молекулы внутри поры не зависит от формы и определяется только ее объемом  $V$  и суммарной площадью окон  $S$ , через которые молекула газа может войти и выйти, а именно,  $\tau = (4V/S)/\langle v \rangle$ , где  $\langle v \rangle$  — средняя скорость молекулы. В работе [ 7 ] этот феномен был изучен с помощью моделирования средней длины отрезков траекторий блуждающих частиц, пересекающих круг заданного радиуса. В работе [ 8 ] такая закономерность была найдена непосредственно с помощью численного моделирования движения молекулы газа в полостях, образуемых четверкой шаров. В работах [ 9, 10 ], где проблема рассмотрена в общем виде на основе уравнения Чепмена—Колмогорова, было показано, что такое поведение не зависит от характера диффузионного процесса. Таким образом, среднее время блуждания молекулы внутри поры определяется не конкретной структурой поры, а интегральными геометрическими характеристиками — объемом и общей площадью окон.

Что касается дисперсии времени задержки молекулы газа в поре, то для нее мы не знаем подобного универсального закона. Однако исследование одномерной диффузии на ограниченном интервале показывает, что дисперсия времени блуждания возрастает пропорционально третьей степени длины интервала [ 11 ]. Это позволяет надеяться, что и для дисперсии также существует универсальная закономерность, связывающая ее с интегральными характеристиками поры.

В данной работе мы проводим численное моделирование блуждания молекулы газа в пористых слоях, имеющих разную структуру, с целью получения количественных данных о времени возврата и дисперсии этого времени. Слои МММ моделируются системой цилиндров, где мы можем варьировать длину цилиндров и толщину стенок. Слои силикагеля моделируются неупорядоченной упаковкой твердых шаров, в которой мы можем менять размер шаров, пористость слоя и его толщину.

#### МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование движения молекул газа производится в кнудсеновском приближении [ 3 ], т.е. мы пренебрегаем столкновением молекул друг с другом, а между стенками молекула движется прямолинейно и равномерно. Отражение молекулы от поверхности считается "термодинамически равновесным", т.е. молекула, достигнув стенки, некоторое время находится в адсорбированном состоянии и полностью забывает свою предысторию. Величина и направление скорости молекулы при входе в пористый слой и отскоках от стенок задаются согласно известному в газовой теории распределению молекул по скоростям в потоке. В этом случае, напомним, угол "отражения" молекулы от стенки не равен углу падения, а является случайной величиной, определяемой согласно выражению

$$dW_j(\Omega) = \frac{\cos(\theta)}{\pi} d\Omega. \quad (1)$$

Заметим, что в процессе моделирования величину скорости блуждающей молекулы можно считать постоянной и равной средней скорости  $\bar{v}$  для данной температуры. В этом случае, как показали наши расчеты, среднее время возврата и дисперсия получаются такими же, как и для максвелловского распределения по скоростям. Однако направление скорости всегда выбирается согласно формуле (1).

Время пребывания молекулы на поверхности в адсорбированном состоянии задается экспоненциальным распределением:

$$F(t) = \tau^{-1} \cdot e^{-t/\tau}, \quad (2)$$

где  $\tau$  — среднее время жизни молекулы на поверхности. Для разных молекул это время может быть рассчитано по теплоте адсорбции из соотношения Френкеля  $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta Q/RT)$ , где множитель  $\tau_0$  оценивается величиной порядка периода колебания связи  $\sim 10^{-13}$  с [12].

**Слой МММ** моделировали одинаковыми цилиндрами, упакованными в гексагональную структуру (соты). На снимках с электронного микроскопа наблюдается именно такое строение МММ [13] (рис. 1).

Геометрическими параметрами нашей модели являются радиус цилиндра  $R$ , толщина стенки  $dW$  и длина цилиндров  $L$ , которая принимается за глубину слоя. Доля площади сечений цилиндров (дыры) записывается как  $p = \frac{\pi \cdot R^2}{2\sqrt{3}(R + dW/2)^2}$ . Это выражение определяет также пористость слоя, так как для данной геометрии она равна  $p$ . Вводя плотность вещества стенок  $\rho$ ,

можно выписать удельный объем  $V_{\text{спец}} = \frac{p}{(1-p) \cdot \rho}$  и удельную поверхность слоя:

$$A_{\text{спец}} = V_{\text{спец}} \cdot \frac{2\pi R}{\pi R^2} = \frac{2p}{(1-p) \cdot R \cdot \rho}.$$

Блуждание молекулы начинается с ее падения на слой. До этого молекула находится в объеме газа над слоем. С вероятностью  $p$  молекула попадает в цилиндр, а с вероятностью  $(1-p)$  — на поле между цилиндрами. В первом случае проводится расчет движения молекулы в цилиндре до выхода обратно, во втором случае имеет место однократное взаимодействие молекулы со стенкой, и она сразу возвращается в объем газа. Для сокращения времени расчета можно не моделировать события, соответствующие попаданию молекул на поля. В теории вероятности известна формула для случайного процесса с двумя ветвями:

$$M = pM_1 + (1-p)M_2, \quad D = p\{D_1 + (M_1 - M)^2\} + (1-p)\{D_2 + (M_2 - M)^2\},$$

где  $M_1, D_1$  и  $M_2, D_2$  — средние значения и дисперсии первой и второй ветви;  $M$  и  $D$  — соответствующие значения для результирующего процесса. Таким образом, достаточно моделировать блуждание молекулы только в цилиндрической поре, находя значения  $M_1$  и  $D_1$ , а в случае попадания молекулы на поля можно использовать значения  $M_2$  и  $D_2$ , которые рассчитываются один раз как среднее значение и дисперсия времени нахождения молекулы в адсорбированном состоянии на стенке (2).

**Слой силикагеля.** В качестве структурной модели слоя силикагеля использовали неупорядоченную упаковку шаров. Исходная упаковка 10 000 твердых сфер одинакового радиуса создавалась в кубическом боксе с периодическими граничными условиями [14]. Для получения слоя заданной толщины бокс транслировали нужное число раз в вертикальном направлении. В горизонтальных направлениях задавали периодические граничные условия (рис. 2).

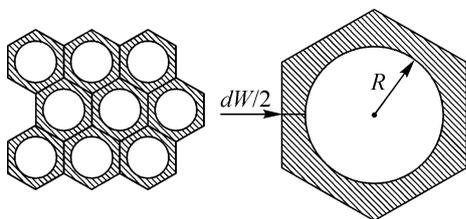


Рис. 1. Модель слоя МММ.

Цилиндрические поры упорядочены в гексагональную структуру (слева). Элементарная ячейка упаковки цилиндрических пор (справа)

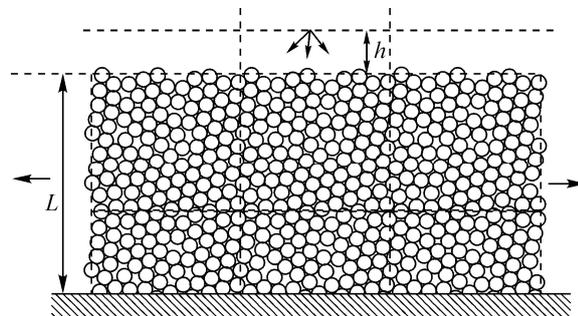


Рис. 2. Модель слоя силикагеля.

В середине находится основной бокс, содержащий упаковку шаров. Бокс транслируют необходимое число раз в вертикальном направлении для получения заданной глубины  $L$ . В горизонтальных направлениях используют периодические граничные условия

Параметры моделирования, используемые в данной работе

Радиус цилиндра $R$ , нм	1,09
Толщина стенки $dW$ , нм	0,92
Диаметр сферы, нм	4,0
Ребро основного бокса, нм	85
Пористость	0,45
Плотность материала $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2
Удельный объем, см <sup>3</sup> /г	0,41
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	750
Средняя скорость молекулы, м/с	354
Среднее время адсорбции (для изобутана при 343 К), нс	0,5
Число траекторий	$5 \cdot 10^5$ — $4 \cdot 10^6$

Для ускорения выбора ближайших шаров для молекулы внутри упаковки использовали метод пространственных ячеек [15]. Благодаря этому методу время выбора зависит не от числа шаров в слое (вместо линейной зависимости в стандартном случае). Это существенно в нашем случае, так как модель содержит большое число шаров.

**Расчет времени блуждания молекулы в слое.** В случае МММ молекула стартует со случайно выбранного места на верхнем сечении цилиндра. Считается, что молекула летит равномерно с заданной скоростью вдоль выбранного направления. Вычисляют точку, где произойдет столкновение молекулы со стенкой или с дном цилиндра. Время полета до этой точки находят как отношение длины соответствующего отрезка траектории к текущей скорости молекулы. Время жизни молекулы на стенке в данной точке определяют как случайную величину согласно формуле (2). Затем молекула продолжает движение с новой скоростью и под случайным углом, определенным согласно (1). Рассчитывают очередную точку контакта со стенкой, и процедура продолжается, пока молекула не выйдет из цилиндра (достигнет верхнего сечения). В случае силикагеля молекула стартует с малой высоты над основным модельным боксом. Далее, как и в случае с МММ, рассчитывают длину отрезка траектории вдоль вектора скорости до первой точки контакта с шаром (или с дном слоя), время пролета, время сидения в точке контакта, направление и скорость отскока, и процесс продолжается до тех пор, пока молекула не вылетит из слоя.

Для каждой траектории находят полное время нахождения молекулы в слое, суммарную длину траектории и количество контактов со стенками. Проводят большое количество независимых запусков молекулы, накапливают статистику по указанным характеристикам, рассчитывают среднее значение и дисперсию. Количество траекторий в разных экспериментах варьировалось от пятисот тысяч до нескольких миллионов.

Для количественного сравнения результатов диффузии в слоях МММ и силикагеля мы подобрали геометрические параметры слоев так, чтобы слои имели примерно одинаковую пористость и удельную поверхность. В табл. 1 показаны параметры, используемые в данной работе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 3 сравниваются функции плотности вероятности времени возврата, рассчитанные для слоев МММ (*слева*) и силикагеля (*справа*) при разной толщине. Видно, что независимо от структуры, основная доля молекул вылетает из слоя после небольшого числа соударений. Этому, отчасти, способствует то, что молекула отскакивает от стенки не по закону отражения, а случайно, в том числе и в направлении, обратном прилету. Однако другие молекулы подолгу блуждают в слое. Для более глубокого слоя количество таких молекул и время блуждания существенно возрастает как для МММ, так и для силикагеля. Заметим, что в слое силикагеля та-

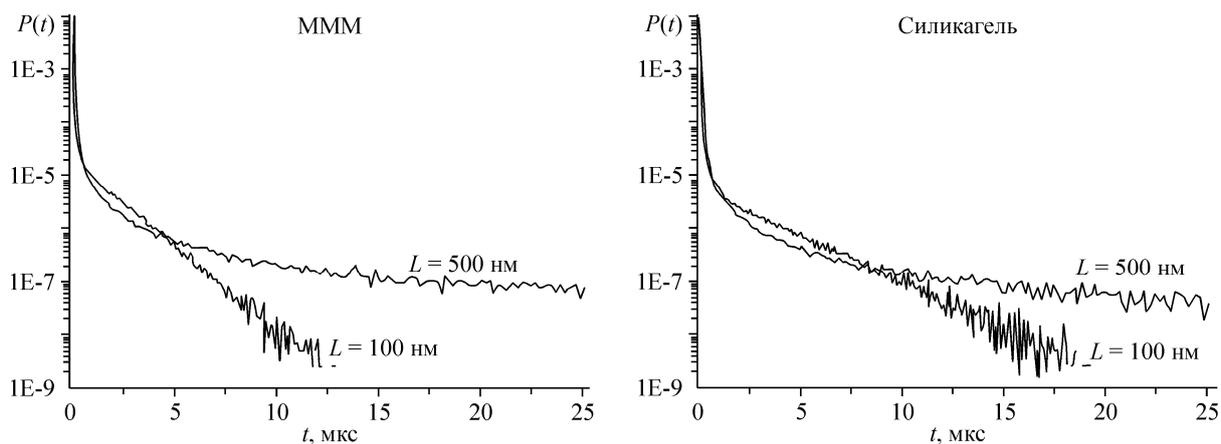


Рис. 3. Функции плотности вероятности для времени блуждания молекулы внутри слоя MMM (слева) и силикагеля (справа). Все функции нормированы на единицу

кие молекулы выходят за пределы основного модельного бокса и блуждают в его периодических образах.

Число столкновений молекулы со стенкой с хорошей точностью пропорционально времени блуждания в слое. Это можно понять, так как время сидения молекулы на стенке имеет вполне определенное среднее значение, а средняя длина траектории (время, которое молекула находится в полете) также в среднем пропорциональна числу столкновений. Поэтому функции плотности вероятности для числа столкновений молекулы со стенками оказываются похожими на функции для времени возврата (рис. 4). Однако теперь мы сравниваем слои разной структуры при одинаковой толщине. Видно, что в силикагеле больше долгоблуждающих молекул, чем в MMM. Это можно объяснить тем, что поры между шарами более сложные в сравнении с цилиндром, в результате чего молекулы имеют возможность "заблудиться" между шарами. Однако на промежуточных временах вероятность выхода из слоя оказывается для силикагеля выше, чем для MMM (см. рис. 4). Причина этого остается неясной.

Однако, несмотря на существенное различие в структуре пор, средние характеристики блуждания молекулы для слоев MMM и силикагеля различаются мало. В табл. 2 приведены средние значения  $\langle t \rangle$  и дисперсии  $D$  времени возврата, а также средние числа столкновений  $\langle N \rangle$  для распределений, показанных на рис. 3 и 4. При одинаковой глубине слоев эти значения оказываются практически одинаковыми для MMM и силикагеля. Различие наблюдается только

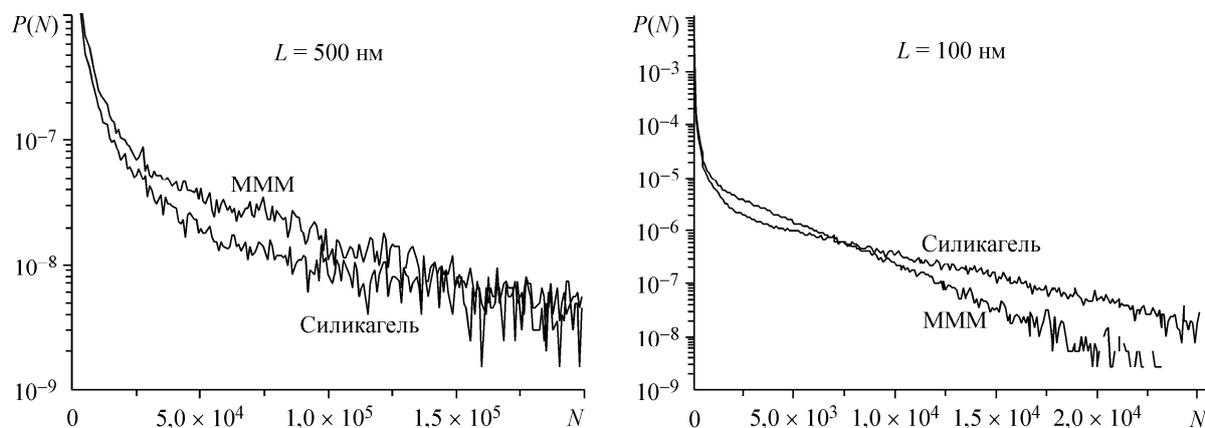


Рис. 4. Функции плотности вероятности для числа столкновений молекулы за время блуждания внутри слоя MMM и силикагеля

Средние характеристики для распределений, показанных на рис. 3 и 4

Образец	$\langle t \rangle$ , нс	$D$ , нс <sup>2</sup>	$\langle N \rangle$	Образец	$\langle t \rangle$ , нс	$D$ , нс <sup>2</sup>	$\langle N \rangle$
МММ, $L = 100$ нм	42,3	$0,955 \cdot 10^5$	83,5	МММ, $L = 500$ нм	207,2	$1,120 \cdot 10^7$	409,3
Силикагель, $L = 100$ нм	42,0	$1,709 \cdot 10^5$	83,0	Силикагель, $L = 500$ нм	213,1	$2,247 \cdot 10^7$	421,0

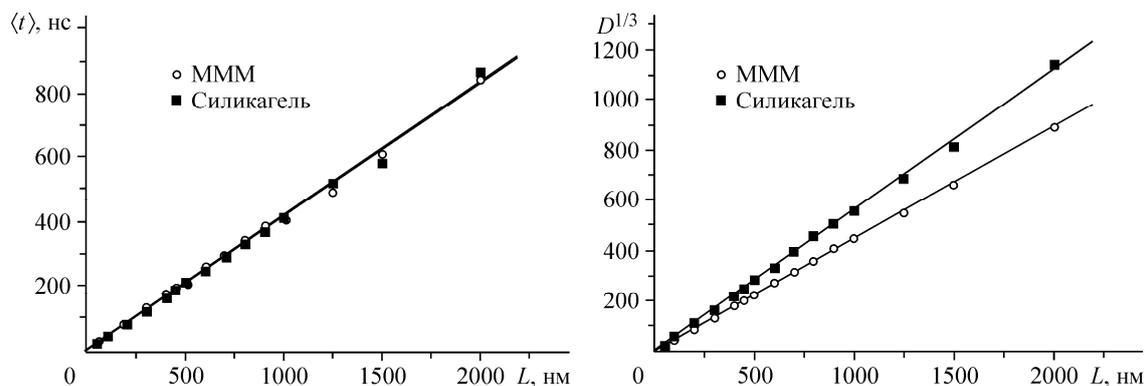


Рис. 5. Зависимость среднего времени возврата молекулы (слева) и корня кубического из дисперсии этого времени (справа) от толщины слоя МММ и силикагеля

в дисперсии: для силикагеля она оказывается примерно в 2 раза больше, чем для МММ при той же толщине слоя.

На рис. 5 показана зависимость среднего времени возврата  $\langle t \rangle$  и его дисперсии  $D$  от глубины слоя  $L$ . Линейная зависимость среднего времени от глубины для МММ полностью соответствует вышеупомянутому теоретическому заключению о том, что среднее время блуждания внутри ограниченной области зависит только от отношения ее объема к площади окон [7—10]. Действительно, для цилиндра  $V/S \sim L$ , поскольку объем цилиндра  $V = S \cdot L$ , где  $S$  — площадь основания, которое играет роль окна, ведущего в цилиндр. В случае слоя силикагеля у нас нет такой простой интерпретации обнаруженной линейной зависимости. Остается только отметить, что как для отдельной полости, так и для сложной системы пор среднее время блуждания определяется интегральными геометрическими параметрами. Заметим, что зависимости, показанные на рис. 5 (слева), совпадают полностью, т.е. при одинаковой глубине слоя среднее время возврата оказывается одинаковым для слоев силикагеля и МММ, имеющих равную пористость и удельную поверхность.

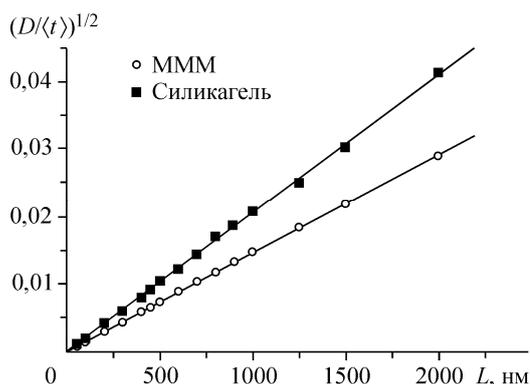
Для дисперсии также видна зависимость от глубины слоя (см. рис. 5, справа). Однако теперь линейно от  $L$  ведет себя корень кубический из дисперсии. Такую функциональную зависимость обсуждали в работе [11], где изучали блуждание точки на одномерном отрезке длины  $L$ . Теоретическое исследование трехмерного блуждания молекул в слоях разной структуры достойно специального внимания. На наш взгляд, полученная зависимость также отражает общие свойства стохастического блуждания. Заметим, что в отличие от среднего значения, дисперсии для разных слоев различаются. Для слоя МММ дисперсия времени возврата всегда меньше, чем для силикагеля, при той же глубине слоя.

#### ОЦЕНКА ВКЛАДА В ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

В теории хроматографии для оценки эффективности колонки используется так называемая "высота, эквивалентная теоретической тарелке" (ВЭТТ). Эта характеристика определяется эмпирически как

$$H = X / N, \quad (3)$$

Рис. 6. Зависимость величины  $(D/\langle t \rangle)^{1/2}$  от толщины слоя для МММ и силикагеля при одинаковой пористости и удельной поверхности слоев



где  $X$  — длина колонки;  $N$  — "число тарелок", которое выражается как  $T^2/\sigma^2$ , где  $T$  — измеряемое время выхода максимума пика из колонки;  $\sigma^2$  — дисперсия этого пика. С другой стороны, она удовлетворяет уравнению Ван-Деемтера:

$$H = A + B/u + Cu,$$

где  $u$  — скорость движения газа по капилляру;  $A$ ,  $B$  и  $C$  — некоторые коэффициенты [16].

Наша задача состоит в том, чтобы оценить вклад наших расчетных параметров (среднего времени возврата  $\langle t \rangle$  и его дисперсии  $D$ ) в указанную характеристику эффективности. Вклад в суммарную дисперсию пика за счет задержек молекул в слое можно записать как  $\delta\sigma^2 = nD$ . Здесь  $n$  — среднее число вхождений молекулы в слой за все время прохождения газа по колонке. Его можно оценить как  $n = t_c/\langle t \rangle$ , где  $t_c$  — полное время нахождения молекулы в неподвижном слое за все время нахождения в колонке;  $\langle t \rangle$  имеет смысл времени, потраченного на одно вхождение. Подставляя выписанные выражения в формулу (3), получим вклад в эффективность колонки, обусловленный задержками молекул в слое:

$$\delta H = u \cdot k \cdot \frac{D}{\langle t \rangle}.$$

Здесь  $u = X/T$  — скорость движения газа по колонке;  $k = t_c/T$  представляет собой безразмерный множитель, связанный с известным в хроматографии коэффициентом Генри. Обратим внимание, что  $\delta H$  линейно зависит от скорости газа  $u$ . Это означает, что наш вклад в эффективность колонки относится к третьему члену уравнения Ван-Деемтера. Другими словами, коэффициент, определяемый через наши расчетные параметры, дает вклад в коэффициент  $C$  этого уравнения. В хроматографии считается, чем меньше  $H$ , тем эффективность колонки выше. Это означает: чем меньше значение  $D/\langle t \rangle$  для пористого слоя, тем эффективнее будет колонка.

На рис. 6 показаны значения корня квадратного из  $D/\langle t \rangle$  для слоев МММ и силикагеля в зависимости от глубины слоя  $L$ . Важным результатом является то, что для МММ величина  $D/\langle t \rangle$  меньше, чем для силикагеля, что может говорить о преимуществе МММ перед силикагелем для газовой хроматографии. Однако надо помнить, что мы здесь моделируем слои, имеющие одинаковую пористость и удельную поверхность. Варьируя эти параметры, а также глубину слоя, можно произвольно менять эффективность слоев. Так, например, тонкий слой МММ будет менее эффективным, чем толстый слой силикагеля при прочих равных условиях. Поэтому интерпретация причин различной эффективности реальных хроматографических колонок с МММ и силикагелем требует правильного учета всех этих факторов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено численное моделирование диффузии молекул газа в пористых слоях различной структуры: упорядоченные цилиндры, моделирующие слой МММ с калиброванными порами, и неупорядоченные упаковки сфер, представляющие собой пористый слой силикагеля. В кнудсеновском приближении рассчитаны траектории блуждания молекулы внутри слоя. Найдено среднее время возврата и дисперсия этого времени в зависимости от геометрических параметров структуры. Обнаружена универсальная (общая для МММ и силикагеля) линейная зависимость среднего времени блуждания молекулы от глубины слоя. Это согласуется с теоретическими предсказаниями о том, что среднее время блуждания в поре зависит только от интегральных геометрических параметров — объема поры и площади окон, через которые могут

входить и выходить молекулы газа. Другая универсальная зависимость обнаружена для дисперсии времени блуждания. Оказывается, что линейно с глубиной слоя возрастает корень кубический из дисперсии. Эта нетривиальная закономерность достойна специального теоретического исследования.

Получено выражение, учитывающее вклад среднего значения и дисперсии времени возврата молекулы в член уравнения Ван-Деемтера, линейный по скорости потока. Из результатов моделирования следует, что для слоев, имеющих близкие значения пористости и удельной поверхности, слой МММ дает большую эффективность колонки (меньший вклад в ВЭТТ), чем слой силикагеля.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 06-03-08102-офи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, Сиб. предприятие РАН, 1999.
2. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры, адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002.
3. Knudsen M. // *Annalen der Physik*. – 1909. – **28**. – S. 75 – 130.
4. Pollard W.G., Present R.D. // *Rhys. Rev.* – 1948. – **73**, N 7. – P. 762 – 774.
5. Zalc J.M., Reyes S.C., Iglesia E. // *Chem. Engineer. Sci.* – 2004. – **59**. – P. 2947 – 2960.
6. Патрушев Ю.В., Сидельников В.Н., Ковалев М.К., Мельгунов М.С. // *Журн. физ. химии*. – 2008. – **82**, № 7. – С. 1 – 4.
7. Blanco S., Fournier R. // *Europhys. Lett.* – 2003. – **61**, N 2. – P. 168 – 173.
8. Анিকেенко А.В. // Моделирование диффузии молекул газа в средах со сложной системой пор. Магист. дисс. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2003.
9. Mazzolo A. // *Ann. Nucl. Energy*. – 2005. – **32**. – P. 549 – 557.
10. Benichou O., Coppey M., Moreau M. et al. // *Europhys. Lett.* – 2005. – **70**, N 1. – P. 42 – 48.
11. Redned S. A guide to first-passage processes. – N. Y.: Cambridge University Press, 2001.
12. Kiselev A.V., Yashin Y.I. *Gas Adsorption Chromatography*. – N. Y.: Plenum Press, 1969.
13. Davis M.E. // *Nature*. – 2002. – **417**. – P. 813 – 821.
14. Lochmann K., Anikeenko A.V., Elsner A. et al. // *Eur. Phys. J. B.* – 2006. – **53**. – P. 67 – 76.
15. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer simulation of liquids*. – Oxford: Clarendon, 1987.
16. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др. *Аналитическая хроматография*. – М.: Химия, 1993.