



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11140

Изучение возможности получения постоянных концентраций органорастворимых аналитов в органических средах в процессе эксплуатации монолитных хромато-десорбционных систем в статическом режиме

**Игорь Артемьевич Платонов[✉], Ирина Михайловна Муханова,
Ирина Николаевна Колесниченко, Александр Сергеевич Брыксин**

¹Самарский национально-исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия, pia@ssau.ru[✉]

Аннотация. Разработка и совершенствование методов и средств приготовления стандартных образцов состава, веществ и материалов является одной из актуальных задач современной аналитической химии. Подобные образцы широко используют для градуировки аналитических приборов, контроля правильности результатов химического анализа, создания модельных сред для ускоренных испытаний и изучения механизма протекания различных реакций и процессов, оценки эффективности катализаторов, создания искусственных газовых и жидких сред. Таким образом, круг потенциальных потребителей газовых смесей известного состава не ограничивается только химиками-аналитиками, а также включает большое число специалистов различных областей науки и производства.

В работе представлены результаты аналитического пути решения этой задачи – разработка и изготовление монолитных хромато-десорбционных систем (ХДС), с использованием которых представляется возможным получать растворы органических растворителей с известным содержанием целевого вещества статическим способом. Объект исследования представляет собой полимерный стержень, получаемый в результате полимеризации двухкомпонентной эпоксидной смолы, в котором аналит, предварительно нанесенный на нанодисперсный адсорбент, равномерно распределен в объеме полимера. Проведена экстракция аналитов из ХДС при различных температурных и барометрических условиях в статическом режиме экстракции. Результаты проведенной работы могут быть использованы для создания растворов органических растворителей с известным содержанием целевого вещества.

Ключевые слова: газовая хроматография, градуировочные смеси, статические методы, хромато-десорбционные системы, полимеры, органические растворители, эпоксидные смолы

Для цитирования: Платонов И.А., Муханова И.М., Колесниченко И.Н., Брыксин А.С. Изучение возможности получения постоянных концентраций органорастворимых аналитов в органических средах в процессе эксплуатации монолитных хромато-десорбционных систем в статическом режиме // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 2. С. 158-170. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11140>

Original article

Study of the possibility of obtaining constant concentrations of organically soluble analytes in organic media during the operation of monolithic chromato-desorption systems in a static mode

**Igor A. Platonov[✉], Irina M. Mukhanova,
Irina N. Kolesnichenko, Alexander S. Bryksin**

¹Korolev Samara National Research University, Samara, Russian Federation, pia@ssau.ru[✉]

Abstract. The development and improvement of methods and means for the preparation of standard samples of composition, substances and materials is one of the urgent tasks of modern analytical chemistry. Such sam-



ples are widely used for calibrating analytical instruments, checking the correctness of chemical analysis results, creating model environments for accelerated testing and studying the mechanism of various reactions and processes, evaluating the effectiveness of catalysts, and creating artificial gas and liquid media. Thus, the range of potential consumers of gas mixtures of known compositions is not limited to analytical chemists, but also includes a large number of specialists in various areas of science and production.

The study presents the results of an analytical solution of the problem - the development and manufacture of monolithic chromato-desorption systems (CDS), the use of which allows to obtain solutions of organic solvents with a known content of the target substance by a static method. The object of study is a polymer rod obtained as a result of polymerization of a two-component epoxy resin, in which the analyte, previously applied to a nanodispersed adsorbent, is uniformly distributed in the polymer volume. The extraction of analytes from CDS was carried out under various temperature and barometric conditions in a static extraction mode. The results of this study can be used to create solutions of organic solvents with a known content of the target substance.

Keywords: gas chromatography, calibration mixtures, static methods, chromato-desorption systems, polymers, organic solvents, epoxy resins.

For citation: Platonov I.A., Mukhanova I.M., Kolesnichenko I.N., Bryksin A.S. Study of the possibility of obtaining constant concentrations of organically soluble analytes in organic media during the operation of monolithic chromato-desorption systems in a static mode. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(2): 158-170. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11140>

Введение

Методы получения газовых смесей, содержащих известное количество целевого компонента, разделяют на статические и динамические [1-5].

В отличие от статических способов, в которых приготовление стандартных газовых смесей (СГС) происходит в замкнутой системе, динамические способы основаны на введении целевых компонентов в поток подвижной фазы. Эти методы практически не имеют ограничений по природе и концентрациям целевых компонентов и могут быть использованы для приготовления стандартных смесей (СС) как газообразных компонентов, а также паров, жидкостей органических и неорганических соединений.

По механизму насыщения потока газаразбавителя динамические методы приготовления СГС подразделяют на равновесные и неравновесные. Равновесные динамические методы основаны на распределении целевых компонентов между газовой и конденсированной (жидкой или твердой) фазами. Для данных систем нехарактерна зависимость концентрации аналитов от объемной скорости потока газовой фазы, если обеспечивается условие межфазного равновесия, что присуще неравновесным динамическим методам.

Среди множества используемых неравновесных динамических методов

приготовления СГС широкое применение получили диффузионный и мембранный методы, а среди равновесных – полибарботажный, хромато-десорбционный и хромато-мембранный способы [6].

Диффузионный метод основан на диффузии паров целевого вещества, находящегося в жидком агрегатном состоянии, через капилляр с определенными геометрическими параметрами в поток газа-разбавителя [4, 6]. Метод довольно прост в исполнении и обеспечивает возможность получения газовых смесей с очень высокими (до нескольких г/дм³) концентрациями целевых компонентов. Многокомпонентные газовые смеси, как правило, генерируют с использованием нескольких диффузионных ячеек, которые снабжены капиллярами с различными геометрическими размерами [7, 8].

К недостаткам данного метода можно отнести возможность получения СГС только достаточно летучих соединений и необходимость термостатирования установки с точностью поддержания температуры до $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Мембранный метод основан на проникновении (диффузии) молекул целевых компонентов в поток газаразбавителя через мембрану, в качестве которой используют проницаемые для летучих веществ стенки ампулы или запаянной трубки из полимерных материалов. Ампулу предварительно заполняют целевым

веществом в сжиженном, жидком или твердом агрегатном состоянии.

В настоящее время мембранный метод является наиболее популярным динамическим методом приготовления СГС, а функционирующие на его основе так называемые «источники микропотоков газов и паров» входят в состав государственного первичного эталона молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах [6].

Несомненными достоинствами мембранного метода являются: возможность генерирования СГС практически любых органических и неорганических веществ, включая агрессивные и реакционноспособные, за исключением наиболее низкокипящих газов; возможность генерирования СГС в широком концентрационном диапазоне; высокая степень изученности процесса и его метрологического обоснования; большой выбор генераторов газовых смесей, функционирующих на базе этого метода; легкость автоматизации и простота обслуживания этих генераторов.

К недостаткам рассматриваемого метода по сравнению с другими можно отнести относительно высокую стоимость оборудования, длительность выхода на рабочий режим генерирования СГС и необходимость тщательного термостатирования процесса с погрешностью поддержания температуры не менее $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Следует также отметить необходимость постоянного и точного взвешивания ампул или трубок с рабочей жидкостью в процессе генерирования СГС для расчета точных концентраций целевых компонентов.

Полибарботажный метод основан на принципе многоступенчатой газовой экстракции летучего вещества из малолетучей жидкости потоком газовой фазы, подающейся с постоянной объемной скоростью. Полибарботажная система состоит из последовательно соединенных сосудов, содержащих раствор летучего вещества в нелетучей жидкости с различными начальными концентрациями [9-11].

Данная система позволяет получать поток газа с постоянной концентрацией только на начальном временном этапе работы, в процессе дальнейшей эксплуатации концентрация аналита в СГС экспоненциально уменьшается. Оптимальной является система с тремя сосудами в составе многоступенчатой системы. Меньшее количество ступеней не обеспечивает стабильности поддержания состава СГС, а большее не приводит к пропорциональному увеличению эффективности [6].

Хромато-мембранный способ основан на генерировании СГС при прохождении потока газа-экстрагента по микропорам бипористой гидрофобной матрицы, контактирующим с макропорами, по которым перемещается генерирующий водный раствор целевых компонентов [12]. В пористой среде резко возрастает площадь межфазной поверхности жидкость-газ и скорость установления межфазного равновесия по сравнению с традиционным барботированием. Это позволяет при прочих равных условиях использовать для генерирования СГС на порядок более высокие расходы газа-экстрагента [13].

Использование хромато-мембранного способа позволяет получать стабильные в течение нескольких часов СГС с микроконцентрациями полярных органических и неорганических веществ на уровне нескольких $\text{мг}/\text{м}^3$ и ниже. Достоинствами данного метода являются быстрое время выхода на стационарные значения целевых компонентов в потоке газа-экстрагента (менее минуты), возможность создания СГС с заранее заданными концентрациями целевых компонентов.

Объемы генерируемых СГС в хромато-мембранном методе могут быть увеличены за счет применения композиционных матриц большего объема, сорбционно-активных материалов с большими коэффициентами адсорбции по отношению к целевым компонентам и увеличения содержания этих материалов в матрице [14].



Хромато-десорбционный способ получения СГС основан на равновесном насыщении летучими соединениями потока инертного газа при его прохождении через хромато-десорбционную систему (ХДС). В качестве носителя могут быть использованы полимерные, модифицированные инертные, неорганические и наноструктурированные сорбенты.

Процесс получения газовых смесей хромато-десорбционным способом проводят в две стадии: хромато-сорбционная стадия, заключается в равновесном насыщении сорбента летучими органическими соединениями (ЛОС) при температуре выше рабочих температур системы; хромато-десорбционная стадия, заключается в десорбции ЛОС при прохождении через систему инертного газа при температуре ниже температуры насыщения.

Таким образом, регулируется величина константы распределения веществ в системе сорбент-газ, что обеспечивает получение потоков с заданным содержанием ЛОС, при этом не требуется дополнительного разбавления и изменения других параметров системы. [15]. При использовании хромато-десорбционного способа требуется в 10 раз меньше реактивов (по сравнению с другими динамическими способами создания стандартных газовых смесей) и отсутствует необходимость утилизации отработанных растворов, что соответствует принципам «зеленой» химии. Достоинствами способа являются стабильность, высокая точность приготовленных смесей, простота аппаратного оформления и эксплуатации, а также возможность получения многокомпонентных смесей в одном цикле, что открывает возможность миниатюризации и применения хромато-десорбционных систем в полевых условиях [6,15].

Стоит отметить тот факт, что проблемы, связанные с приготовлением стандартных сред, не ограничиваются только газовыми растворами – проблема создания стандартных жидких сред в

настоящее время особенно актуальна [6]. На сегодняшний день одним из недостаточно изученных динамических методов изготовления смесей является создание потока органических или неорганических растворителей с определенным содержанием целевого компонента в среде монолитной полимерной матрицы.

Монолиты представляют собой разделительную среду, состоящую из непрерывного, единого блока вещества, изготовленного с помощью полимеризации, перенос вещества в котором происходит за счёт конвективного потока внутри пор полимерной матрицы. Скорость разделения в колонках с монолитным наполнителем, таким образом, намного выше, чем скорость разделения в гранулированных стационарных фазах, так как для них перенос вещества ограничен скоростью диффузии через частицы.

Научный интерес к монолитным фазам появился во второй половине прошлого века. Первые попытки изготовления сплошной и пористой стационарной фазы, состоящей из полимерного геля, были предприняты на рубеже 1960-х и 1970-х годов и не привели к успеху из-за малой проницаемости полимерного монолита элюентом [16].

В 1970-1973 годах были проведены исследования по использованию полиуретановых пен в качестве монолитной матрицы для разделения алифатических, линейных и ароматических углеводородов [17-19] в газо-адсорбционной хроматографии. Посредством модифицирования полимера серьёзно повысило селективность, эффективность разделения и ёмкость загрузки газохроматографической системы. В некоторых конфигурациях удавалось достичь достаточного слипания монолита со стеклянной колонкой, однако полностью решить проблему проникновения элюента в пространство между полимером и стенкой колонки, а также проблему разрыва полимерных цепей и образования полостей между бло-

ками сжатого после высушивания полимера не удавалось. Данное обстоятельство тормозило развитие монолитных наполнителей и их использование в аналитических системах.

Вскоре после этих исследований миру были представлены капиллярные колонки [20], особенностью которых стало нанесение слоя сорбента на стенки колонок при сохранении длинного пустого канала посередине капилляра. Такая конфигурация, обеспечивая отличную проницаемость для газового потока и позволяя легко увеличить количество теоретических тарелок за счёт удлинения капилляра, в итоге быстро завоевала популярность среди учёных-хроматографистов, а исследования монолитных наполнителей отошли далеко на задний план.

Само слово «монолит» в контексте хроматографии впервые появилось в 1993 году в одной из статей книги о разделительных и прочих технологических свойствах целлюлозы и использовалось там для описания блока модифицированной целлюлозной губки, предназначенной для разделения полимеров [21].

Ф. Швец предложил называть монолитами неподвижную фазу, состоящую из единого блока пористого материала, такого как органический полимер, неорганическое вещество или их комбинация, изготавливаемого обычно с помощью реакций поликонденсации, полимеризации, реакций клик-химии и других процессов, которые проводятся в пространстве, ограниченном формовочной матрицей, колонкой, капилляром или поверхностью подложки» [22].

В период 1980-1990 хх годов работы многих научно-исследовательскими групп ученых (под руководством Б.Г. Беленького, Т.Б. Тенниковой, Ф. Швеца, С. Хьертена) доказали, что монолитный полимерный наполнитель обладает многообещающим потенциалом и очевидными преимуществами, и сделали это настолько явным, что такой концепт раз-

делительной среды удалось наконец популяризовать достаточно широко в научном сообществе, а работа Ф. Швеца от 1992 года до сих пор остаётся одной из самых цитируемых публикаций по теме монолитных разделительных сред [23-26].

Прочнее всего к настоящему моменту монолитные матрицы укрепились в качестве стационарных фаз для жидкостной хроматографии для разделения биологических макромолекул, в том числе белковых, с высокими показателями селективности и эффективности разделения [27].

В составе установок капиллярной ОФ ВЭЖХ монолитные стационарные фазы используются для разделения стандартных белков, изоформ белков [27], а также антител, олигонуклеотидов и крупных пептидов [28].

Монолитные стационарные фазы все чаще применяются в ионно-обменной, гидрофильной и газовой хроматографии для анализа ионных органических и неорганических соединений [29], белков и пептидов [27] и малолетучих органических веществ [30].

Широкий круг применения монолитных матриц свидетельствует о том, насколько прочно они вошли в обиход инструментальных методов аналитической химии в качестве наполнителей хроматографических колонок. Однако, помимо хроматографии, монолиты находят своё применение в ещё одной научно-технической области – как твёрдые носители для создания водных, органических и водно-органических жидких сред, включая смеси суспензионного и эмульсионного типа, с известным содержанием аналита.

Целью настоящего исследования являлась сравнительная оценка работы ХДС в жидких органических средах при различных температурах и давлении в статическом режиме экстракции.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись монолитные ХДС, полученные в результате



полимеризации двухкомпонентной эпоксидной смолы, в которой аналит, предварительно нанесенный на нанодисперсный адсорбент, был равномерно распределен в объеме полимера. В работе были изучены характеристики извлечения аналита из таких систем. При изготовлении ХДС в качестве материала матрицы использовали модифицированную двухкомпонентную эпоксидную смолу. Нанодисперсным адсорбентом являлся пиро-генный гидрофобный диоксид кремния. В качестве органической среды использовали *n*-октан – малолетучий предельный неполярный органический растворитель. В качестве аналитов были выбраны несколько предельных жирных кислот (ЖК) – тетрадекановая (C14), пентадекановая (C15), гексадекановая (C16), октадекановая (C18). Исследуемые аналиты практически нерастворимы в воде и имеют высокую растворимость в неполярных органических растворителях.

Изготовление экспериментальных образцов монолитных ХДС производили в несколько стадий:

- 1) нанесение аналита на нанодисперсный адсорбент;
- 2) смешивание приготовленного адсорбента с жидким полимером;
- 3) полимеризация смеси.

Нанесение аналита на нанодисперсный адсорбент проводили следующим способом: смешивали раствор органической кислоты и нанодисперсный адсорбент, после тщательного перемешивания аналита и адсорбента выпаривали органический растворитель с помощью ротационного испарителя. Следовые количества растворителя удаляли в сушильном шкафу. Измельченный однородный аэросил, содержащий ЖК, добавляли к жидкому полимеру.

Для полимеризации образца была спроектирована и изготовлена силиконовая форма, в которую заливали полученную смесь.

Таким образом, было получено несколько экспериментальных образцов

монолитных ХДС с габаритными размерами 100 мм×7 мм×3.5 мм, состоящие из полимерной матрицы, нанодисперсного адсорбента и аналита. Массовая доля каждого исследуемого аналита по отношению к массе полимера составляла $20\pm 1\%$.

Для оценки возможности применения изготовленного материала в качестве матрицы для создания постоянных концентраций аналита было проведено десять циклов экстракции в статическом режиме, который заключался в помещении исследуемой ХДС на 24 часа в *n*-октан в объеме 100 см³ (с обновлением октана после каждого погружения) при температурах 25, 50 и 80°C.

Анализ полученных экстрактов проводили на газовом хроматографе Кристалл 5000, оснащенный пламенно-ионизационным детектором. Определение компонентов осуществляли на кварцевой капиллярной колонке FFAP 50 м×0.32 мм×0.5 мкм фирмы Agilent. Температура термостата колонок: изотерма 180°C (0 минут), нагрев до 220°C со скоростью 6°C в минуту, изотерма 40 минут. Температура испарителя 220°C. Температура детектора 250°C. Поток газа-носителя (азота) 1 см³/мин, сброс 1:50. Объем вводимой пробы 1 мм³. Количественное определение содержания аналитов в экстракте проводили методом абсолютной градуировки.

Обсуждение результатов

В таблицах 1-3 представлены результаты анализа образцов *n*-октана, полученные в статическом режиме экстракции при 25, 50 и 80°C соответственно. Данные таблиц представлены на рисунках 1-4.

Из представленных данных видно, что после первой статической экстракции наблюдается значительное снижение концентрации аналита в *n*-октане, которое можно объяснить десорбцией слабо-закрепленного аналита с поверхности изготовленных ХДС. Подвижная фаза про-



Таблица 1. Результаты анализа *n*-октана после статической экстракции ЖК из ХДС при 25°C
Table 1. Analysis results *n*-octane after static extraction of FA from CDS at 25°C

№ погружения в экстракционную среду	Концентрация в исходном растворе C , мг/м ³ $\bar{x} \pm \Delta, n = 5, P = 0.95$			
	C14	C15	C16	C18
1	246±7	292±10	310±7	770±31
2	166±4	157±3	107±3	281±9
3	175±3	142±6	122±6	260±6
4	178±7	139±5	124±4	273±12
5	168±6	144±2	125±5	290±4
6	162±4	160±13	133±3	279±6
7	159±5	155±6	119±2	292±7
8	180±14	142±7	130±4	279±5
9	164±2	145±3	128±3	284±7
10	157±6	178±5	144±8	287±6

Таблица 2. Результаты анализа *n*-октана после статической экстракции ЖК из ХДС при 50°C
Table 2. Analysis results *n*-octane after static extraction of FA from CDS at 50°C

№ погружения в экстракционную среду	Концентрация в исходном растворе C , мг/м ³ $\bar{x} \pm \Delta, n = 5, P = 0.95$			
	C14	C15	C16	C18
1	609±7	617±10	731±7	1648±31
2	400±4	338±3	312±3	675±9
3	393±3	331±6	283±6	625±6
4	396±7	318±5	284±4	632±12
5	388±6	328±2	276±5	633±4
6	377±4	335±13	302±3	620±6
7	380±5	330±6	283±2	640±7
8	382±14	322±7	297±4	641±5
9	370±2	334±3	296±3	640±7
10	372±6	348±5	291±8	634±6

Таблица 3. Результаты анализа *n*-октана после статической экстракции ЖК из ХДС при 80°C
Table 3. Analysis results *n*-octane after static extraction of FA from CDS at 80°C

№ погружения в экстракционную среду	Концентрация в исходном растворе C , мг/м ³ $\bar{x} \pm \Delta, n = 5, P = 0.95$			
	C14	C15	C16	C18
1	805±7	967±10	997±7	2655±31
2	543±4	534±3	427±3	960±9
3	536±3	497±6	401±6	913±6
4	538±7	499±5	402±4	936±12
5	527±6	501±2	410±5	941±4
6	545±4	508±13	410±3	940±6
7	539±5	516±6	422±2	947±7
8	570±14	514±7	416±4	938±5
9	552±2	503±3	403±3	934±7
10	551±6	523±5	433±8	936±6

никает в поры, присутствующие в полимерной матрице, и полностью заполняет

их за короткий промежуток времени. При этом достигается максимальная площадь

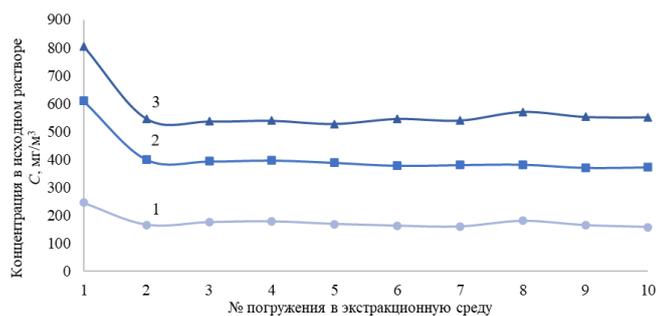


Рис 1. Зависимость концентрации тетрадекановой кислоты в *n*-октаноле от цикла статической экстракции при температурах 25 (1), 50(2) и 80°C (3)

Fig 1. The dependence of the concentration of tetradecanoic acid in *n*-octane from the static extraction cycle at temperatures of 25 (1), 50 (2), and 80°C (3)

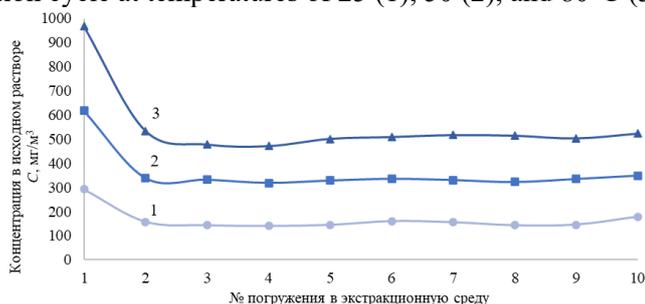


Рис 2. Зависимость концентрации пентадекановой кислоты в *n*-октаноле от цикла статической экстракции при температурах 25 (1), 50 (2) и 80°C (3)

Fig 2. The dependence of the concentration of pentadecanoic acid in *n*-octane from the static extraction cycle at temperatures of 25 (1), 50 (2), and 80°C (3)

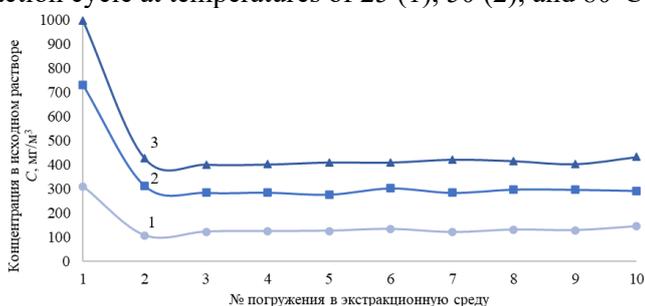


Рис 3. Зависимость концентрации гексадекановой кислоты в *n*-октаноле от цикла статической экстракции при температурах 25 (1), 50 (2) и 80°C (3)

Fig 3. The dependence of the concentration of hexadecanoic acid in *n*-octane from the static extraction cycle at temperatures of 25 (1), 50 (2), and 80°C (3)

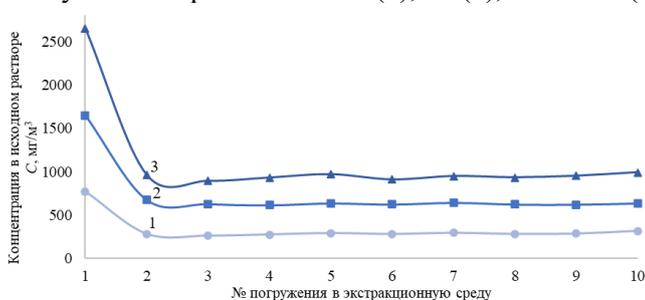


Рис 4. Зависимость концентрации октадекановой кислоты в *n*-октаноле от цикла статической экстракции при температурах 25 (1), 50 (2) и 80°C (3)

Fig 4. The dependence of the concentration of octadecanoic acid in *n*-octane from the static extraction cycle at temperatures of 25 (1), 50 (2), and 80°C (3)

контакта между анализатами и экстрагентом. После заполнения пор молекулами растворителя ЖК, находящиеся на поверхности пор полимерной матрицы, начинают диффундировать в *n*-октан, имея самый короткий путь диффузии и самую высокую скорость высвобождения. Растворимость и коэффициент диффузии для четырех исследуемых ЖК различны из-за отличий в длине углеводородного радикала и размера молекулы, поэтому концентрации этих анализатов в растворах различаются между собой.

Все исследуемые в рамках этого эксперимента образцы, начиная со второго и всех последующих погружениях в экстракционную среду, производят десорбцию анализатов в близких количествах

Как видно из представленных рисунков, повышение температуры экстрагента увеличивает растворимость анализата и коэффициента диффузии, приводит к ослаблению взаимодействий между молекулами анализата и монолитной матрицей, снижает вязкость и поверхностное натяжение растворителя, что улучшает его проникновение в поры и пространство между матричными частицами.

Сопоставляя результаты экспериментов, полученных при исследовании монолитных ХДС при температурах 25 и 50°C, 25 и 80°C, наблюдается увеличение содержания ЖК в экстрактах более чем в 2 и 3 раза соответственно. Из представленных данных становится ясно, что увеличение температуры статической экстракции одновременно повышает содержание ЖК в растворах и уменьшает длительность получения квазистационарных концентраций ЖК в *n*-октане за счет более быстрого высвобождения анализируемых компонентов из матрицы монолитной ХДС.

По результатам анализа полученных данных можно заключить, что степень десорбции органорастворимых анализатов из исследуемых монолитных ХДС в органический растворитель не имеет четкой зависимости от длины углеводородной

цепи. Вероятнее всего, это обусловлено ограниченным числом исследованных гомологов, что не позволило сделать более целостного наблюдения. ЖК располагаются в следующем порядке увеличения содержания в *n*-октане: гексадекановая, пентадекановая, тетрадекановая, октадекановая кислоты. Можно предположить, что с ростом углеводородного радикала увеличивается сродство анализата к растворителю, поэтому десорбция идет более активно. Аномалия десорбции октадекановой кислоты может быть вызвана ростом пространственных затруднений в порах матрицы в силу увеличения размера радикала.

В результате проведенного эксперимента был сделан вывод о том, что использование монолитных ХДС, состоящих из эпоксидной смолы и нанодисперсного адсорбента с нанесенными анализатами, позволяют получать растворы *n*-октана с известным содержанием высших ЖК в режиме статической экстракции при 25, 50 и 80°C.

Заключение

Таким образом, в работе проведена сравнительная оценка степени извлечения ЖК из монолитных ХДС при различных температурах в статическом режиме экстракции. Показано, что в десяти циклах статической экстракции *n*-октаном для всех исследованных анализатов наблюдается постоянство получаемых концентраций с погрешностью не превышающей 10%.

Однозначной зависимости степени десорбции от длины углеводородного радикала установить не удалось, однако можно предположить, что с увеличением числа атомов углерода в цепи будет расти сродство молекул анализата и растворителя, что должно способствовать облегчению процесса перехода в жидкую фазу, но лишь до тех пор, пока размер молекулы не станет создавать пространственных затруднений для движения в порах матрицы.



Установлено, что повышение температуры экстракции ожидаемо, приводит к увеличению содержания ЖК в растворах *n*-октана и уменьшает длительность получения квазистационарных концентраций. Полученные результаты могут быть использованы для создания растворов с известным содержанием целевого вещества статическим способом.

Список литературы

1. ГОСТ Р ИСО 6142-2008 Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод. М. Стандартинформ. 2008. 35 с.
2. ГОСТ Р ИСО 6144-2008 Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Статический объемный метод. М. Стандартинформ. 2008. 27 с.
3. Slominska M., Konieczka P., Namiesnik J. Standard gas mixtures – indispensable reference materials in the analysis of gaseous media // *Trends Anal. Chem.* 2010. Vol. 29, no 5. P. 419-429.
4. Slominska M., Konieczka P., Namiesnik J. New developments in preparation and use of standard gas mixtures // *Trends Anal. Chem.* 2014. Vol. 62. P. 135-143.
5. Fijalo C., Dymerski T., Gebicki J., Namiesnik J. Devices for the Production of Reference Gas Mixtures // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2016. Vol. 46, № 5. P. 361-373.
6. Платонов И.А., Родинков О.В., Горбачева А.В., Москвин Л.Н., Колесниченко И.Н. Методы и средства приготовления стандартных газовых смесей // *Журнал аналитической химии.* 2018. Т. 73, № 2. С. 83-105.
7. Naganowska-Nowak A., Konieczka P., Przyjazny A., Namiesnik J. Development of techniques of generation of gaseous standard mixtures // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2005. Vol. 35, no 1. P. 31-35.
8. Gameson L., Rhoderick G.C., Guenther F.R. Preparation of accurate, low-concentration gas cylinder standards by cryogenic trapping of a permeation tube gas stream // *Anal. Chem.* 2012. Vol. 84. P. 2857-2861.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

9. Березкин В.Г., Платонов И.А., Лепский М.В., Исмагилов Д.Р., Онучак Л.А. Использование межфазного равновесия в системе газ-нелетучая жидкость для получения газового потока, содержащего микроконцентрации летучих соединений // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77, № 7. С. 1341-1344.
10. Лепский М.В., Платонов И.А., Кудряшов С.Ю., Березкин В.Г., Исмагилов Д.Р., Онучак Л.А. Теоретическое и экспериментальное изучение поведения системы последовательно соединенных барботеров с целью получения газового потока, содержащего стационарные концентрации летучих веществ // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология.* 2004. Т. 47, № 9. С. 138-143.
11. Березкин В.Г., Платонов И.А., Онучак Л.А., Лепский М.В. Патент РФ. № 2213958, 2003.
12. Москвин Л.Н., Родинков О.В., Катрузов А.Н. Хроматомембранный метод разделения веществ и его аналитические возможности // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51, № 8. С. 835-838.
13. Москвин Л.Н., Родинков О.В. Поверхностно-слоиные композиционные сорбенты для экспрессного концентрирования летучих органических веществ из водных и газовых сред // *Журн. аналит. химии.* 2012. Т. 67, № 10. С. 908-916.
14. Москвин Л.Н., Родинков О.В. Хроматомембранные методы: физико-химические принципы, аналитические и технологические возможности // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2012. № 4. С. 719-736.
15. Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Новикова Е.А., Муханова И.М. По-



лучение газовых смесей известного состава динамическими методами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17, № 3. С. 378-387.

16. Kubín M., Špaček P., Chromeček R. Gel permeation chromatography on porous poly(ethylene glycol methacrylate) // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 1967. Vol. 32. P. 3881-3887.

17. Ross W.D., Jefferson R.T. In Situ-Formed Open-Pore Polyurethane as Chromatography Supports // *Journal of Chromatographic Science*. 1970. Vol. 8, no 7. P. 386-389.

18. Schnecko H., Bieber O. Foam filled columns in gas chromatography // *Chromatographia*. 1971. Vol. 4, no 3. P. 109-112.

19. Ross W.D., Hileman F.D., Sievers R.E., Hess G.G. In situ preparation and evaluation of open pore polyurethane chromatographic columns // *Analytical Chemistry*. 1973. Vol. 45, no 7. P. 1126-113.

20. Dandeneau R.D., Zerenner E.H. An investigation of glasses for capillary chromatography // *Journal of High Resolution Chromatography*. 1979. Vol. 2, no 6. P. 351-356.

21. Noel R., Sanderson A., Spark L. A Monolithic Ion-Exchange Material Suitable for Downstream Processing of Bioproducts // *Cellulosics: Materials for Selective Separations and Other Technologies*. 1993, P. 17-24.

22. Svec F. Monolithic columns: A historical overview // *Electrophoresis*. 2017. Vol. 38, no 22-23. P. 2810-2820.

23. Belenkii B.G. High-performance liquid chromatography of proteins on short capillary columns // *Journal of High Resolution Chromatography*. 1990. Vol. 13, no 3. P. 185-189.

24. Belenkii B.G. High-Performance Membrane Chromatography. A Novel Method of Protein Separation // *Journal of Liquid Chromatography*. 1990. Vol. 13, no 1. P. 63-70.

25. Tennikova T.B. High-performance membrane chromatography of proteins, a novel method of protein separation // *Journal of Chromatography A*. 1991. Vol. 555, no 1-2. P. 97-107.

26. Svec F., Frechet J.M.J. Continuous rods of macroporous polymer as high-performance liquid chromatography separation media // *Analytical Chemistry*. 1992. Vol. 64, no 7. P. 820-822.

27. Liang Y., Zhang L., Zhang Y. Recent advances in monolithic columns for protein and peptide separation by capillary liquid chromatography // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2012. Vol. 405, no 7. P. 2095-2106.

28. Eeltink S., Wouters S., Dores-Sousa J.L., Svec F. Advances in organic polymer-based monolithic column technology for high-resolution liquid chromatography-mass spectrometry profiling of antibodies, intact proteins, oligonucleotides, and peptides // *Journal of Chromatography A*. 2016. Vol. 1498. P. 8-21.

29. Канатьева А.Ю., Курганов А.А., Викторова Е.Н., Королёв А.А. Монолитные стационарные фазы в жидкостной и газовой хроматографии // *Успехи химии*. 2008. Т. 77, № 4. С. 393-400.

30. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. М. Высшая школа. 2004. ч.1. 361 с.

References

1. GOST R ISO 6142-2008 Analiz gazov. Prigotovlenie graduivochnykh gazovykh smesey. Gravimetricheskij metod. M, Standartinform, 2008, 35 p.

2. GOST R ISO 6144-2008 Analiz gazov. Prigotovlenie graduivochnykh gazovykh smesey. Sticheseskij ob'emnyj metod. M., Standartinform, 2008, 27 p.

3. Slominska M., Konieczka P., Namiesnik J. Standard gas mixtures – indispensable reference materials in the analysis of gaseous media, *Trends Anal. Chem.* 2010; 29(5): 419-429. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.02.003>

4. Slominska M., Konieczka P., Namiesnik J. New developments in preparation and use of standard gas mixtures. *Trends Anal. Chem.* 2014; 62: 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.07.013>



5. Fijalo C., Dymerski T., Gebicki J., Namiesnik J. Devices for the Production of Reference Gas Mixtures. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2016; 46(5): 361-373. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.953672>
6. Platonov I.A., Rodinkov O.V., Gorbacheva A.V., Moskvina L.N., Kolesnichenko I.N. Methods and devices for the preparation of standard gas mixtures. *J. of analytical chemistry.* 2018; 73(2): 109-127. <https://doi.org/10.1134/S1061934818020090>
7. Naganowska-Nowak A., Konieczka P., Przyjazny A., Namiesnik J. Development of techniques of generation of gaseous standard mixtures. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2005; 35(1): 31-35. <https://doi.org/10.1080/10408340590947916>
8. Gameson L., Rhoderick G.C., Guenther F.R. Preparation of accurate, low-concentration gas cylinder standards by cryogenic trapping of a permeation tube gas stream. *Anal. Chem.* 2012; 84: 2857-2861. <https://doi.org/10.1021/ac203392w>
9. Berezkin V.G., Platonov I.A., Lepsky M.V., Ismagilov D.R., Onuchak L.A. Use of the interfacial equilibrium in a gas-nonvolatile liquid system for the preparation of a gas flow containing trace amounts of volatile compounds. *Russian journal of physical chemistry A.* 2003; 77(7): 1204-1206.
10. Lepsky M.V., Platonov I.A., Kudryashov S.Yu., Berezkin V.G., Ismagilov D.R., Onuchak L.A. Teoreticheskoe i eksperimental'noe izuchenie povedeniya sistemy posledovatel'no soedinyemykh barboterov s tsel'yu polucheniya gazovogo potoka, soderzhashchego stacionarnye kontsentratsii letuchikh veshchestv. *Chemchemtech.* 2004; 47(9): 138-143.
11. Berezkin V.G., Platonov I.A., Onuchak L.A., Lepsky M.V. Patent RF, no. 2213958, 2003.
12. Moskvina L.N., Rodinkov O.V., Katruzov A.N. Khromatomembrannyyi metod razdeleniya veshchestv i ego analiticheskie vozmozhnosti. *J. of analytical chemistry.* 1996; 51(8): 835-838. (In Russ.)
13. Moskvina L.N., Rodinkov O.V. *Surface-layer composite sorbents for the rapid preconcentration of volatile organic substances from aqueous solutions and gas atmospheres, J. Analyt. Chem.* 2012; 67(10): 814-822. <https://doi.org/10.1134/S1061934812100073>
14. Moskvina L.N., Rodinkov O.V. Chromatomembrane methods: physicochemical principles, analytical and technological possibilities. *Russ. Bull. Chem. Int. Ed.* 2012; 4: 723-740. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0105-7>
15. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A., Mukhanova I.M. Poluchenie gazovykh smesei izvestnogo sostava dinamicheskimi metodami. *Sorbtionnyye i Khromatograficheskie Protssy.* 2017; 17(3): 378-387. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2017.17/391> (In Russ.)
16. Kubín M., Špaček P., Chromeček R. Gel permeation chromatography on porous poly(ethylene glycol methacrylate). *Collection of Czechoslovak Chemical Communications.* 1967; 32: 3881-3887. <https://doi.org/10.1135/cccc19673881>
17. Ross W.D., Jefferson R.T. In Situ-Formed Open-Pore Polyurethane as Chromatography Supports. *Journal of Chromatographic Science.* 1970; 8(7): 386-389. <https://doi.org/10.1093/chromsci/8.7.386>
18. Schnecko H., Bieber O. Foam filled columns in gas chromatography. *Chromatographia.* 1971; 4(3): 109-112. <https://doi.org/10.1007/BF02311199>
19. Ross W.D., Hileman F.D., Sievers R.E., Hess G.G. In situ preparation and evaluation of open pore polyurethane chromatographic columns. *Analytical Chemistry.* 1973; 45(7): 1126-113. <https://doi.org/10.1021/ac60329a029>
20. Dandeneau R.D., Zerenner E.H. An investigation of glasses for capillary chromatography. *Journal of High Resolution Chromatography.* 1979; 2(6): 351-356. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240020617>
21. Noel R., Sanderson A., Spark L. *A Monolithic Ion-Exchange Material Suitable for Downstream Processing of Bioproducts.*



Cellulosics: Materials for Selective Separations and Other Technologies. 1993; 17-24.
https://doi.org/10.1007/978-94-011-2864-3_30

22. Svec F. Monolithic columns: A historical overview. *Electrophoresis*. 2017; 38(22-23): 2810-2820.

<https://doi.org/10.1002/elps.201700181>

23. Belenkii B.G. High-performance liquid chromatography of proteins on short capillary columns. *Journal of High Resolution Chromatography*. 1990; 13(3): 185-189.

<https://doi.org/10.1002/jhrc.1240130310>

24. Belenkii B.G. High-Performance Membrane Chromatography. A Novel Method of Protein Separation. *Journal of Liquid Chromatography*. 1990; 13(1): 63-70.

<https://doi.org/10.1080/01483919008051787>

25. Tennikova T.B. High-performance membrane chromatography of proteins, a novel method of protein separation. *Journal of Chromatography A*. 1991; 555(1-2): 97-107.

[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)87170-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)87170-3)

26. Svec F., Frechet J.M.J. Continuous rods of macroporous polymer as high-performance liquid chromatography separation media. *Analytical Chemistry*. 1992; 64(7):

820-822.

<https://doi.org/10.1021/ac00031a022>

27. Liang Y., Zhang L., Zhang Y. Recent advances in monolithic columns for protein and peptide separation by capillary liquid chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2012; 405(7): 2095-2106.

<https://doi.org/10.1007/s00216-012-6570-x>

28. Eeltink S., Wouters S., Does-Sousa J.L., Svec F. Advances in organic polymer-based monolithic column technology for high-resolution liquid chromatography-mass spectrometry profiling of antibodies, intact proteins, oligonucleotides, and peptides. *Journal of Chromatography A*. 2016; 1498: 8-21.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.01.002>

29. Kanatieva A.Yu., Kurganov A.A., Viktorova E.N., Korolev A.A. Monolithic stationary phases in liquid and gas chromatography. *Russian chemical reviews*. 2008; 77(4): 373-379.

<https://doi.org/10.1070/RC2008v077n04ABEH003754>

30. Zolotov Yu.A. Osnovy analiticheskoi khimii. M., Vysshaya shkola Publ. 2004, pt. 1, 361 p.

Информация об авторах / Information about the authors

И.А. Платонов – д.т.н., профессор кафедры химии самарского национально-исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

И.М. Муханова – к.х.н., доцент кафедры химии самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

И.Н. Колесниченко – к.х.н., доцент кафедры химии самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

А.С. Брыксин – аспирант, самарского национально-исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

I.A. Platonov – prof., grand Ph.D (technical sciences), Head of the department of chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: pia@ssau.ru

I.M. Mухanova – candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of the chemistry Department, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: mim042004@mail.ru.

I.N. Kolesnichenko – candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of the chemistry Department, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: irniks@mail.ru.

A.S. Bryksin – the postgraduate student of the Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, E-mail: 79376442669@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 17.01.2023; одобрена после рецензирования 14.02.2023; принята к публикации 15.02.2023.

The article was submitted 17.01.2023; approved after reviewing 14.02.2023; accepted for publication 15.02.2023.