



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 54.062

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12565

Получение стандартных газовых и жидких сред хромато-десорбционным способом

**Игорь Артемьевич Платонов[✉], Ирина Николаевна Колесниченко,
Александр Сергеевич Брыксин, Екатерина Анатольевна Новикова,
Ирина Михайловна Муханова, Дмитрий Леонидович Колесниченко**

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

Аннотация. В работе представлен анализ современных техник получения газовых и жидких сред с заданной концентрацией анализаторов хромато-десорбционным способом. Показаны возможности динамического и дискретного статического способа, подходы миниатюризации и автоматизации процесса. На примере жирных кислот (ЖК) представлены возможности использования монолитных хромато-десорбционных систем (МХДС) для получения стандартных жидких сред. В работе проведено сравнение степени извлечения ЖК из МХДС на основе различных полимерных материалов в режиме статической экстракции при температурах 25, 50 и 80°C и давлении 17-18 МПа. Показано, что извлечение ЖК из МХДС на основе полиэфирной смолы с погрешностью поддержания постоянных концентраций, не превышающей 10%, достигается при 5-6 погружении в экстракционную среду. Установлены диапазоны определяемых концентраций ЖК в *n*-октановых экстрактах, полученных в результате исследований МХДС в статическом режиме экстракции: 3-17 г/м³, 6-36 г/м³, 8-66 г/м³ для тетрадекановой кислоты, 3-29 г/м³, 6-58 г/м³, 10-90 г/м³ для пентадекановой кислоты, 4-32 г/м³, 8-69 г/м³, 12-99 г/м³ для гексадекановой кислоты, 4-42 г/м³, 10-89 г/м³, 15-143 г/м³ для октадекановой кислоты.

Сравнение результатов анализа растворов, полученных в результате исследований МХДС на основе различных полимерных материалов в статическом режиме, позволяет заключить, что с использованием МХДС на основе полиэфирной смолы обеспечивается возможность получения высококонцентрированных растворов ЖК в неполярных растворителях. Важно отметить, что для выхода МХДС на основе полиэфирной смолы на рабочий квазистационарный режим необходимо затратить больше времени по сравнению с образцами МХДС на основе эпоксидной смолы, где выход на плато квазистационарных концентраций наблюдался со 2, а не с 5-6 погружения. Для МХДС подобной конфигурации время стабильной работы, за счет слабой устойчивости к неполярному органическому растворителю и интенсивного извлечения ЖК, заметно сокращается.

Ключевые слова: газовая хроматография, хромато-десорбционные системы, стандартные газовые смеси, стандартные жидкие смеси, монолитные хромато-десорбционные системы.

Для цитирования: Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Брыксин А.С., Новикова Е.А., Муханова И.М., Колесниченко Д.Л. Получение стандартных газовых и жидких сред хромато-десорбционным способом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 6. С. 858-884. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12565>

Original article

Preparation of standard gas and liquid media by chromatography-desorption method

**Igor A. Platonov[✉], Irina N. Kolesnichenko, Alexander S. Bryksin,
Ekaterina A. Novikova, Irina M. Sukhanova, Dmitriy L. Kolesnichenko**

Samara National Research University named after academician S.P. Korolev, Samara, Russian Federation,
pia@ssau.ru[✉]

© Платонов И. А., Колесниченко И. Н., Брыксин А. С., Новикова Е. А.,
Муханова И. М., Колесниченко Д. Л., 2024



Abstract. The paper presents an analysis of modern techniques for producing gas and liquid media with a given concentration of analytes by the chromato-desorption method. The possibilities of dynamic and discrete static methods, approaches to miniaturization and automation of the process are shown. Using the example of fatty acids (FA), the possibilities of using monolithic chromate desorption systems (MHDS) to produce standard liquid media are presented. The paper compares the degree of LC extraction from MHDS based on various polymer materials in the static extraction mode at temperatures of 25, 50 and 80°C and a pressure of 17-18 MPa. It is shown that the extraction of LC from MHDS based on polyester resin with an error of maintaining constant concentrations not exceeding 10% is achieved with 5-6 immersion in the extraction medium. Ranges of detectable concentrations of LC in n-octane extracts obtained as a result of MHDS studies in the static extraction mode have been established: 3-17 g/m³, 6-36 g/m³, 8-66 g/m³ for tetradecanoic acid, 3-29 g/m³, 6-58 g/m³, 10-90 g/m³ for Pentadecanoic acid, 4-32 g/m³, 8-69 g/m³, 12-99 g/m³ for hexadecanoic acid, 4-42 g/m³, 10-89 g/m³, 15-143 g/m³ for octadecanoic acid. A comparison of the results of the analysis of solutions obtained as a result of MHDS studies based on various polymer materials in a static mode allows us to conclude that using MHDS based on polyester resin makes it possible to obtain highly concentrated LC solutions in nonpolar solvents. It is important to note that in order for the MHDS based on polyester resin to reach the quasi-stationary operating mode, it is necessary to spend more time compared with the samples of MHDS based on epoxy resin, where the output to the plateau of quasi-stationary concentrations was observed from 2, rather than from 5-6 immersion. For MHDS of a similar configuration, the stable operation time is noticeably reduced due to its weak resistance to nonpolar organic solvent and intensive extraction of LC.

Keywords: gas chromatography, chromato-desorption systems, standard gas mixtures, standard liquid mixtures, monolithic chromato-desorption systems.

For citation: Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Bryksin A.S., Novikova E.A., Sukhanova I.M., Kolesnichenko D.L. Preparation of standard gas and liquid media by chromato-desorption method. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2024. 24(6): 858-884. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2024.24/12565>

Введение

Во второй половине прошлого столетия в научно-технической литературе появился термин «анализ равновесного пара» (АРП), обозначающий новую технику химического анализа, основанную на использовании анализируемого объекта в качестве одной из фаз бинарной системы «жидкость-газ». Химический состав и физико-химические характеристики жидкой фазы определялись путем анализа газовой фазы, в которую переходит некоторая доля компонентов из жидкой фазы в процессе установления равновесного распределения [1]. Таким образом, анализируя газовую фазу, представлялось возможным получать информацию о качественном и количественном составе контактирующей с ней жидкой фазы, а также о физико-химических параметрах гетерогенных равновесных систем «жидкость-газ» [2]. В дальнейшем развитие методов АРП привело к модификации процесса отбора газа: вместо закрытых систем в статических условиях стали использоваться открытые системы

в динамических условиях, в которых анализировался газ, проходящий через неподвижный анализируемый раствор. Это изменение было особенно важным для дальнейшего развития АРП. Несомненными преимуществами АРП являлись возможность определения концентрации и коэффициентов распределения анализируемых компонентов в смесях с неизвестными параметрами фазового распределения, а также возможность определения коэффициентов активности летучих органических соединений (ЛОС) в растворах. С технической точки зрения важным достоинством АРП стали возможность его автоматизации и простота аппаратурного оформления [1].

К концу 1970-х годов, с развитием приборостроения и техник проведения анализа, термин АРП перестал в полной мере отражать все существующие приемы и методики осуществления анализа, поскольку появились уже такие понятия, как статические и динамические, равновесные или неравновесные условия проведения качественных и количественных



Рис 1. Классификация методов получения газовых смесей [13-18]

Fig. 1. Classification of methods for obtaining gas mixtures [13-18]

определений. В качестве удобного и достаточного эквивалента Б.В. Иоффе предложил термин «парофазный анализ» (ПФА, headspace analysis), определив его, как «совокупность методов и технических приемов получения информации о природе, составе или состоянии жидких и твердых тел путем анализа контактирующей с ними газовой фазы» [2]. Также нельзя оставить без внимания ряд отечественных научных коллективов под руководством А.Г. Виттенберга [1-3], Л.Н. Москвина [4-8], О.В. Родинкова [6-8], Б.В. Столярова [9, 10], В.Г. Березкина [10-12] и других выдающихся исследователей, внесших значительный вклад в развитие и совершенствование методов ПФА.

Кроме аналитических и физико-химических исследований, следует отметить метрологические приложения ПФА, а именно – возможность получения разбавленных газообразных и жидким растворов известного состава с заданной концентрацией веществ. К концу 1990-х годов, в связи со стремительным развитием аналитического приборостроения и с потребностью в измерении более низких концентраций летучих анализаторов в различных средах, исследователям было необходимо внедрить в свою аналитическую практику инструмент, позволяющий создавать однородные и стабильные

в широком диапазоне концентраций целевых компонентов смеси, применяемые для калибровки и поверки аналитического оборудования, оценки правильности результатов химического анализа, ускоренной проверки и изучения механизмов различных реакций и процессов [2, 13]. Имея подробно описанные теоретические модели и закономерности равновесных и неравновесных процессов, исследователи применили накопленные знания и опыт для модификации традиционных способов, а также для создания новых, более экономичных и экологичных способов приготовления стандартных газовых смесей (СГС).

На сегодняшний день способы создания СГС принято делить на статические и динамические, классификация которых представлена на рисунке 1 [13-18].

Несомненным достоинством статических способов приготовления СГС является простота аппаратурного оформления, не требующая привлечения высококвалифицированного персонала для его осуществления. Однако, у этих способов имеется ряд недостатков, заключающихся, например, в адсорбции ЛОС на стенках сосуда (что делает их пригодными для создания преимущественно высококонцентрированных газовых смесей), а также в отсутствии возможности



проведения многоточечных калибровок без дополнительного разбавления.

Создание СГС динамическими способами позволяет нивелировать свойственные статическим способам адсорбционные потери анализаторов на стенках сосуда за счет варьирования параметров установления динамического равновесия в системе. Недостатки динамических способов создания СГС заключаются в высоких трудозатратах, сложности аппаратурного оформления, и, главным образом, оценки вкладов неопределенности процедуры приготовления при определении аттестованного значения концентрации анализа [14].

Одним из перспективных и стремительно развивающихся динамических способов создания СГС является хромато-десорбционный, основанный на равновесном насыщении ЛОС потока инертного газа при его прохождении через трубчатую проточную систему, заполненную сорбентом с нанесенной на него малолетучей жидкостью, содержащей известное количество анализируемых веществ.

Принципиальная схема способа получения СГС хромато-десорбционным способом подробно представлена в работе [19]. Хромато-десорбционная система (ХДС) соединяется с регулятором расхода газа и помещается в термостат. ХДС заполнена носителем с известным количеством вещества. В качестве носителей используются неорганические, модифицированные инертные, полимерные и наноструктурированные сорбенты. Процесс получения стационарных потоков микроконцентраций ЛОС проводят в две стадии:

1) хромато-сорбционная – приготовление сорбента, заполнение и насыщение сорбента в трубчатом проточном контейнере ЛОС до равновесных значений или до «проскока» при температуре насыщения $T_{\text{нас}}$, превышающей рабочие температуры устройства;

2) хромато-десорбционная – равновесная десорбция ЛОС при температуре $T_{\text{дес}}$, равной или ниже $T_{\text{нас}}$.

Таким образом, варьируя температуру десорбции, регулируя величину константы распределения ЛОС в системе «жидкость-газ» или «газ-адсорбент», можно получать потоки газа, содержащие заданное количество ЛОС. Закономерности хромато-десорбционного способа хорошо описываются в рамках теории метода адсорбционного равновесного концентрирования [3, 20].

Преимуществами способа являются универсальность, экономичность, надежность, высокая производительность и возможность приготовления многокомпонентных газовых смесей в одном цикле эксплуатации, а также простота аппаратурного оформления, что делает возможным использование хромато-десорбционного способа в полевых условиях. Использование хромато-десорбционного способа требует в 10 раз меньше реактивов и устраняет необходимость утилизации использованных растворов, что соответствует принципам «зеленой» химии [21].

Основные положения равновесного концентрирования были описаны учеными и систематизированы в работе [1]. Стоит отметить, что используемые в это время способы равновесного концентрирования применялись не для создания СГС, а для концентрирования и последующего хроматографического определения следовых количеств широкого спектра ЛОС в атмосферном воздухе, технических газах, природных, выхлопных и иных газовых средах. Данный способ концентрирования в дальнейшем получил развитие в методах твердофазной экстракции (ТФЭ). Пробоподготовка в большинстве случаев заключалась в пропускании анализируемого газа с анализаторами через колонку-концентратор, после чего сконцентрированные компоненты элюировались в хроматографическую колонку [1]. Такие недостатки ТФЭ, как



сложность и длительность пробоподготовки, приводящие к потере ЛОС, послужили стимулом для развития более совершенного метода концентрирования – твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ), отличительными особенностями которой являются высокая точность, прецизионность, селективность, универсальность, а также возможность автоматизации и миниатюризации.

Сравнение используемых техник реализации экстракционного процесса позволяет сформулировать принципиальные различия их практической значимости – хромато-десорбционный способ является равновесным динамическим способом получения СГС, включающим этап насыщения сорбента известным количеством ЛОС, в то время как способами ТФЭ и ТФМЭ осуществляется концентрирование изначально неизвестного количества ЛОС, в результате чего степень заполнения сорбента связана с содержанием определяемых компонентов в анализируемой смеси. Поскольку при реализации хромато-десорбционного способа заранее известно количество сорбированного ЛОС, хромато-десорбционная стадия позволяет, варьируя условия процесса, регулировать степень десорбции ЛОС и генерировать потоки газа с известным количеством вещества в широких временных и количественных диапазонах. Десорбция с использованием ТФЭ и ТФМЭ предназначена для экспрессной и наиболее полной десорбции и количественного переноса ЛОС в аналитический прибор.

В начале 2000-х годов частный случай равновесного концентрирования – адсорбционное равновесное концентрирование – в отечественной литературе стал называться хромато-десорбционным. В работах [21-24] опубликованы данные о получении газовых потоков, содержащих известное количество микропримесей сложных эфиров, спиртов, ароматических и алифатических углеводородов

хромато-десорбционным способом с погрешностью получаемых концентраций не более 7%. Модификация процессов получения СГС хромато-десорбционным способом зарегистрирована в ряде патентов [25-27]. На сегодняшний день известны многочисленные варианты реализации хромато-десорбционного способа для получения как газовых так и жидких сред – ХДС на основе металлических или стеклянных сорбционных трубок для получения СГС [19, 21-24], хромато-десорбционные микросистемы (ХДМС) инъекционного типа для получения малых объемов СГС, отличительной особенностью которых является возможность использования как в динамическом, так и в дискретном статическом режиме, в зависимости от техники реализации процесса, при использовании ручного или автоматического отбора пробы [28-35], монолитные хромато-десорбционные системы (МХДС) для получения потоков стандартных жидких сред [36, 37]. Применение указанных систем позволяет решать широкий спектр аналитических и технических задач. В таблице 1 представлена классификация ХДС.

Получение стандартных газовых сред

Для получения постоянных потоков газов широко используются различные типы ХДС, сходных по принципу реализации процесса и отличающихся конфигурацией трубчатой проточной системы, способу насыщения и десорбции.

Хромато-десорбционные микросистемы инъекционного типа. С практической точки зрения интерес представляют ХДМС, расширяющие область применения способа в тех случаях, когда невозможно применять динамические проточные системы ввиду отсутствия технической возможности коммутации прибора и оснащения дополнительной линией подготовки газа и системы терmostатирования. Важным достоинством ХДМС инъекционного типа является возможность получения многоточечных калибровок без до-

Таблица 1. Классификация ХДС

Table 1. CDS classification

Признак классификации	Особенности реализации		Литература
Агрегатное состояние среды	газ		[19, 21-35]
	жидкость		[36, 37]
Способ реализации	колоночный	Микрофлюидное исполнение	[35]
		капиллярно-трубчатое исполнение	[16, 21-24]
	инъекционный		[28-35]
	монолитный		[36, 37]
Способ насыщения	сорбционный		[21-27]
	капельный		[28-35]
Тип наполнителя	газо-жидкостная		[21-27]
	газо-адсорбционная		[31, 35]
	полимерный композит		[36, 37]
Принцип действия	непрерывный		[21-27]
	дискретный		[28-35]

полнительного разбавления потока и изменения температуры десорбции за счет варьирования условий предподготовки. Система имеет вид медицинской иглы, заполненной сорбентом с известным количеством ЛОС. В качестве сорбентов использовались: MN-202, Al_2O_3 , Chromaton N-AW-DMCS/15% PMS-1000, Chromaton N-AW-DMCS/25% CoCl_2 . Насыщение сорбента проводится капельным методом путем внесения избыточного количества аналита, затем система продувается инертным газом (объем газа 1.5 cm^3 , время индукции 3 дискретных цикла).

Для ХДмС инъекционного типа реализовался дискретный способ отбора пробы. Особенностью газовой экстракции с дискретным отбором равновесной газовой фазы является тот факт, что при удалении из системы некоторого количества газовой фазы и уменьшения общего запаса аналита, его концентрация заметно уменьшается и становится меньше равновесного значения – в системе нарушается установленное ранее фазовое равновесие. При этом механизм распределения летучего вещества в объеме сорбента аналогичен описанному в работах [32, 38] и соответствует системе с большим (более 25%) градиентом концентрации аналита в

начальной секции системы. При дискретном продувании ХДмС инертным газом осуществляется многократное перераспределение аналита в объеме сорбента, после чего на этапе эксплуатации достигается некоторый градиент концентрации аналита в начальной секции системы. Это обеспечивает буферный эффект, за счет которого поддерживается квазипостоянство состава газовой смеси на выходе системы.

Общий вид зависимости концентрации аналита на выходе из ХДмС от количества дискретных этапов отборов пробы имеет полиномиальный характер, представленный на рисунке 2. Чередующиеся линейные (2, 4) и экспоненциальные (1, 3, 5) участки кривой соответствуют этапам динамического равновесия в системе и этапам неравновесного состояния, когда происходит перераспределение летучего вещества и формируется новое буферное соотношение, обеспечивающее поддержание квазипостоянство состава с более низким по сравнению с предыдущей ступенью концентрацией целевого вещества. При этом преимущественно преобладают ламинарные условия потока газа в трубчатой сорбционной

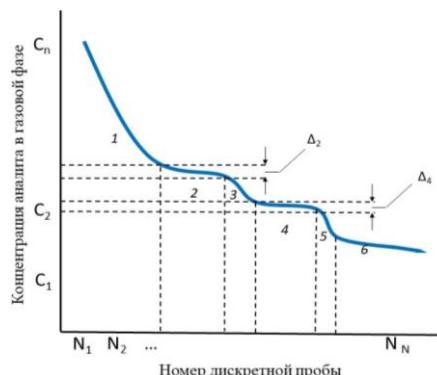


Рис. 2. Зависимость концентрации аналита на выходе из ХДС от количества дискретных этапов отбора пробы: 1, 3, 5 – экспоненциальные участки, соответствующие периоду установления равновесия в системе; 2, 4 – линейные участки, соответствующие периоду динамического равновесия; Δ_6 – участок истощения буферной ёмкости

Fig. 2. Dependence of the analyte concentration at the CDS outlet on the number of discrete sampling stages: 1, 3, 5 are exponential sections corresponding to the period of equilibrium in the system; 2, 4 are linear sections corresponding to the period of dynamic equilibrium; Δ_6 is the section tank depletion section

системе. Участок 6 соответствует условиям истощения буферной ёмкости, вследствие чего наблюдается постоянное экспоненциальное снижение концентрации аналита на выходе из ХДмС.

Таким образом, при неизменных условиях предподготовки (температура десорбции, расход газа-экстрагента) обеспечивается возможность моделировать концентрацию ЛОС на выходе из системы и обеспечивать многоточечные калибровки в одном цикле эксплуатации путем управления стадией предподготовки и варьирования объема пропущенного газа-экстрагента. Величина доверительного интервала Δ характеризует стабильность поддержания постоянства концентрации в равновесных условиях. Ресурс системы (продолжительность периода динамического равновесия) определяет количество последовательных воспроизводимых проб, с концентрацией постоянной в интервале Δ , не превышающим 10%.

Хромато-десорбционные микросистемы инъекционного типа с автоматическим отбором пробы. Механизм перераспределения вещества в таких системах несколько отличен от упомянутых ранее в силу того, что забор пробы осуществляется путем аспирирования через ХДмС, и

перераспределение аналита в объёме сорбента происходит медленнее, установление равновесия и продвижение буферной зоны вдоль трубчатой сорбционной системы замедляется. Таким образом, период предподготовки удлиняется за счет увеличения времени установления равновесия (на кривой зависимости концентрации аналита от количества дискретных этапов отбора пробы можно наблюдать более резкие экспоненциальные участки (рисунок 3), но период квазистационарности концентраций (Δb_1 , Δb_2) увеличивается на 2-3 дискретных ввода по сравнению с ХДмС инъекционного типа (Δa_1 , Δa_2), вследствие более медленного истощения буферной зоны и более медленного ее продвижения вдоль трубчатой системы за счет преобладания турбулентного движения потока газа-экстрагента в пристеночном пространстве. В этом случае важную роль играет геометрические параметры системы, оптимальной конфигурацией является трубчатая система с разницей сечения не более 25%.

Получение стандартных жидких сред

Монолитные хромато-десорбционные системы.

Общие сведения о монолитных средах.

Термином «монолит» в 1993 году впер-

вые был описан цельный функционализированный целлюлозный блок, используемый для разделения белков методом высокоеффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Аналогично появилось и быстро стало стандартом выражение «монолитный», относящееся к жестким макропористым полимерам, приготовленным методом полимеризации в закрытой пресс-форме [39].

Монолиты представляют собой разделительную среду, созданную из единого блока вещества, полученного с помощью полимеризации. Перемещение вещества в монолитных материалах осуществляется за счет конвективного потока – движения жидкости (или газа) через поры. За счет этого скорость разделения веществ в таких материалах намного выше, чем в гранулированных стационарных фазах [40].

Обзор исследования и применения монолитных сред в хроматографии. Исследователи из Института макромолекулярной химии Чехословацкой академии наук были пионерами в разработке единой полимерной матрицы для эксклюзионной хроматографии [41]. Стремясь создать синтетическую альтернативу полисахаридам, популярной в то время разделительной среды для гель-фильтрации, в

1967 году был получен первый монолитный материал, образованный полимеризацией этиленгликольдиметакрилата. Монолитная стационарная фаза имела низкие характеристики эффективности разделения анализов и оказалась трудно проницаемой для элюента [42]. Неудовлетворительные результаты исследования получившегося полимера могли быть связаны как с неподходящей пористостью структуры геля, так и забиванием колонки под действием гидростатического давления. Группе ученых в 2000 году удалось успешно разработать и применить монолитные полимерные колонки из гидрогеля для разделения энантиомеров, используя в качестве движущей силы электроосмос [43].

В начале 1970-х годов были проведены исследования по использованию полиуретановых пен в качестве монолитной матрицы, приготовленной полимеризацией *in situ*, для разделения алифатических углеводородов C₆-C₉ [44], линейных C₆-C₁₄, ароматических C₆-C₈ и других поллярных органических веществ [45], линейных C₃-C₆, ароматических C₆-C₈ и хелатных комплексов металлов. Отличительной особенностью полиуретановых

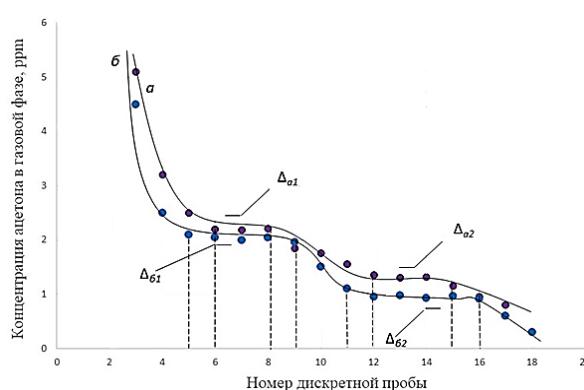


Рис. 3. Зависимость концентрации аналита на выходе из ХДС инъекционного типа (а) и ХДМС с автоматическим отбором пробы (б) от количества дискретных этапов отбора пробы: Δa_1 , Δa_2 – период динамического равновесия ХДМС инъекционного типа; Δb_1 , Δb_2 – период динамического равновесия ХДМС с автоматическим отбором пробы

Fig. 3. The dependence of the analyte concentration at the outlet of injection-type CDSs (a) and CDMS with automatic sampling (b) on the number of discrete sampling stages: Δa_1 , Δa_2 – the period of dynamic equilibrium of injection-type CDMS; Δb_1 , Δb_2 – the period of dynamic equilibrium of CDMS with automatic sampling



монолитных колонок являлась их стабильность при температурах до 200°C, что существенно ограничивало спектр их применения в газовой хроматографии [46].

Общий вид полимерной матрицы уже в достаточной степени напоминал монолиты, создаваемые в наше время – большое количество близких по размеру (пока ещё не пористых) шариков, связанных друг с другом полимерными цепочками. Полярность могла быть изменена либо добавлением модификатора в полимеризационную смесь, либо нанесением модифицирующей жидкости на поверхность уже готового полимера, что позволяло серьёзно повысить селективность, эффективность разделения и ёмкость системы. В некоторых конфигурациях удавалось достичь высокой степени адгезии монолита со стеклянной колонкой, однако полностью решить проблемы проникновения элюента в пространство между полимером и стенкой колонки, разрыва полимерных цепей и образования полостей в структуре полимера не удавалось. Данное обстоятельство тормозило развитие монолитных наполнителей и их использование в аналитических системах [40].

Полиуретановые монолиты находили применение и в жидкостной хроматографии (ЖХ). Исследования показали, что колонки были способны выдерживать давление до 10 МПа. Противодавление 0.2 МПа при скорости потока 4 см³/мин, определенное для подвижной фазы изо-пропанол:гептан, указывало на хорошую проницаемость монолита для элюента. Полиуретановые колонки отличались хорошей устойчивостью и малой степенью набухания в наиболее часто применяющихся в ЖХ растворителях [47].

Вскоре после этих исследований миру были представлены капиллярные колонки [48], особенностью которых стало нанесение слоя сорбента на стенки колонок при сохранении длинного пустого канала посередине капилляра. Такая конфи-

гурация, 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 на задний план.

Интерес к монолитным колонкам был возрождён спустя почти 20 лет, в конце 1980-х годов.

Научный коллектив под руководством Хьертена, работавший со своей командой еще с 1960-х годов над проблемой повышения скорости потока элюента через полимерный носитель, в 1989 году представил миру новую технологию изготовления наполнителей, с помощью которой у них получилось добиться ряда недостижимых ранее характеристик [49]:

– у исследователей появилась возможность изготовить с помощью полимеризации непрерывный монолитный материал с каналами, достаточно крупными для пропускания потока элюента под давлением;

– ученым удалось изготовить монолит на гелевой основе, подходящий для ионно-обменной хроматографии, непосредственно в хроматографической колонке;

– величина эффективности получаемых монолитных колонок практически не зависит от скорости потока элюента, что находится в резком контрасте с тем, что наблюдалось ранее для насадочных колонок.

Во второй половине 1980-х годов научный коллектив под руководством профессора Б.Г. Беленского очень подробно изучил градиентные методы хроматографического разделения белков с использованием стационарных фаз с различными химическими составами и геометрией колонок. Их работы привели к выводу, что для разделения белков в режиме градиентного элюирования требуется лишь определенное, часто довольно небольшое по длине пространство, из

чего можно заключить, что возможно создание очень коротких хроматографических систем. Однако теория требовала значительной доработки, которая и была произведена этой же группой учёных совместно с зарубежными коллегами. Помимо этого, учеными было проведено множество экспериментов по разделению протеинов с помощью ВЭЖХ, используя в качестве колонок тонкие дискообразные макропористые полимерные мембранны, синтезированные методом радикальной полимеризации глицидилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата. Эти эксперименты показали, что такие колонки, применительно к ионообменной и гидрофобной хроматографии, имели разделительную способность, сопоставимые с насадочными колонками, при этом давление в них на два порядка ниже. Данный метод авторы назвали высокоэффективной мембранный хроматографией (ВЭМХ) [50-54].

Полное теоретическое обоснование процессов, происходящих в ходе полимеризации и хроматографирования по методу ВЭМХ, было представлено Т.Б. Тенниковой и др. в 1991 году [55]. В этой работе были описаны основные закономерности хроматографического разделения на колонках с монолитным наполнением, которые легли в основу последующих экспериментов и подтверждаются до сих пор.

В результате реакции глицидилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата в 1992 году полимеризацией *in situ* был создан первый монолитный пористый стержень, в котором макропоры превалировали над микропорами, что положительно сказалось на способности полимерной матрицы оказывать низкое сопротивление потоку при повышении его скорости [56].

Основной проблемой изготовления монолитных колонок считалось образование каналов между полимерной основой и внутренними стенками колонки в результате сжатия полимерных цепей.

Исследователи решили эту проблему, проводя полимеризацию смеси в вертикальном положении. Обеспечив условия для медленной и равномерной полимеризации снизу-вверх, добавляемые порции раствора полимера заполняли пустоты, предотвращая появление каналов. Вычисления показали, что полученные экспериментальные образцы обладали 117 000 теоретических тарелок на метр, ВЭТТ составила 9 мкм, что превышало значения ВЭТТ для аналогичных колонок [55].

Во второй половине 2000-х годов ученым из Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН удалось синтезировать монолитные капиллярные колонки на основе дивинилбензола. Синтезированные образцы, в зависимости от условий полимеризации, обладали широким диапазоном ВЭТТ – от 10 до 20 мкм. Группе исследователей удалось установить наиболее оптимальные температурные и временные условия получения монолитных колонок, а также определить оптимальное содержание мономера в исходной смеси [57]. С использованием экспериментальных образцов удалось разделить смесь тиомочевины, нитробензола, бензола, толуола и этилбензола.

Той же группой исследователей [58] была проведена работа по синтезу капиллярных монолитных колонок на основе этиленгликольметакрилата. Авторы установили, что количество мономера в исходной полимеризационной смеси не оказывает решающего воздействия на эффективность получаемых колонок, однако заметно меняет их импеданс (полное сопротивление колонки). Как и в работе [57], исследователи отмечают влияние температурных условий полимеризации на разделяющие свойства получаемых изделий. Величина ВЭТТ полученной колонки составляла 13,4 мкм для метилэтилкетона.

Таким образом, работы Ф. Швеца, С. Хьертена, Б.Г. Беленьского, Т.Б. Тенниковой, А.Ю. Канатьевой, А.А. Курганова и

их коллег доказали, что монолитный полимерный наполнитель обладает многообещающим потенциалом и очевидными преимуществами.

Прочнее всего к настоящему моменту монолитные матрицы укрепились в качестве стационарных фаз в ЖХ и ВЭЖХ для разделения биологических макромолекул, в том числе белковых, с высокими показателями селективности и эффективности разделения. Монолитные стационарные фазы используются для разделения стандартных белков, изоформ белков [59], а также антител, олигонуклеотидов и крупных пептидов [60]. Монолитные стационарные фазы все чаще применяются в ионно-обменной, гидрофильной и газовой хроматографии (ГХ) для анализа ионных органических и неорганических соединений [61], малолетучих органических веществ [62].

Применение монолитных сред в качестве матрицы для доставки активных агентов с контролируемой скоростью высвобождения. Проектирование и разработка систем с контролируемым высвобождением (СКВ) активных агентов (АА) в последние годы является актуальной и развивающейся областью. Подобные системы широко применяются в фармацевтической промышленности [63], сельском хозяйстве [64], косметической промышленности [65], химии [66].

Среди множества типов матриц, применяемых для изготовления СКВ, особенно интересны монолитные системы, в которых скорость высвобождения АА контролируется диффузией [67].

В полимерных системах с контролируемой диффузией АА не образует химической связи с полимером, его высвобождение происходит в результате диффузии через полимерную мембрану или деструкции полимера (рисунок 4) [69]. Полимерные системы представлены в основном диффузными мембранными системами либо монолитными системами (матрицами).

В мембранных системах АА находится внутри резервуара или капсулы, и продолжительность его диффузии наружу зависит от того, как долго АА поддерживается внутри системы в насыщенном состоянии до полного ее истощения. Одним из недостатков таких систем является кинетика высвобождения АА первого порядка, приводящая к уменьшению скорости высвобождения [69].

В монолитных системах АА растворен или гомогенно диспергирован в биодеструктируемой полимерной матрице. Существует два основных подхода к приготовлению монолитных систем. Первый из них основан на смешивании раствора АА с раствором полимера, гомогенизации смеси, удалении растворителя и последующей полимеризации. Второй подход основан на механико-химической активации, позволяющей добавлять АА в виде порошка в полимерный носитель, избегая, таким образом, использования растворителей, удаление которых является дорогостоящей операцией. АА также могут внедряться в монолитные матрицы с использованием сверхкритических флюидов, поскольку их высокая проникающая способность положительно влияет на равномерное распределение АА в растворе полимера. Кроме того, сверхкритические флюиды позволяют очищать жидкий полимер от добавляемых ранее растворителей [70].

Чаще всего до использования монолитные системы хранятся в сухом состоянии без наличия какой-либо жидкой фазы в объеме изделия. В этом стеклообразном состоянии полимерного монолита АА находится в форме микро- и нанокристаллов, диффузия через ячейки полимерной сетчатой структуры не происходит. При контакте поверхности матрицы с экстрагентом начинаются процессы набухания, подвижность полимерных цепей увеличивается, и растворитель проникает в более глубокие слои полимера, высвобождая АА [70, 71].



Рис. 4. Схематическое изображение трех типов диффузных систем контролируемой доставки АА на полимерной основе [69]

Fig. 4. Schematic representation of three types of diffuse polymer-based controlled AA delivery systems [69]

Монолитные системы широко применяются в фармацевтической промышленности в качестве матрицы для доставки лекарственных веществ (ЛВ). В качестве биоразлагаемой полимерной основы используются полимолочная кислота (PLA), сополимеры молочной и гликолевой кислот (PGLA), поли(ϵ -капролактоны) (PCL), полимеры акриловой и метакриловой кислот, а также насыщенных сульфокислот [72-75]. Поли(α -гидроксикислоты) были в числе первых материалов, используемых для систем с контролируемым высвобождением ЛВ. Таблетированные формы ЛВ с полимерным монолитным покрытием широко используют при изготовлении пероральных лекарственных форм [76]. Так, разработаны PLA-таблетки с антимикробным [77, 78], противовоспалительным [79], противопухолевым [80], гормональным [81] действием.

В настоящее время пленки полиоксикислот, содержащие ЛВ, успешно применяются в качестве рассасывающихся шовных материалов в хирургии и в процессах ангиогенеза при создании кровеносных сосудов. PLA-пленки с тетрациклином используют для периодонтальной терапии [75], с гентамицином – для локальной обработки при костных инфекциях, а с дексаметазоном – как покрытие для стентов [77].

Результаты исследования PLA-пленок с иприфлавоном и гвайфенезином показали, что содержание ЛВ в полимере оказывает влияние на скорость его высвобождения. При содержании гвайфенезина в пленке в небольших количествах скорость высвобождения ЛВ лимитируется скоростью биодеструкции PLA. При высоких концентрациях гвайфенезина в монолите наблюдается залповое высвобождение ЛВ, что приводит к увеличению пористости матрицы и увеличению скорости высвобождения ЛВ за счет ускорения биодеструкции полимера [82].

Исследователями в работе [83] было установлено, что химический состав и условия полимеризации биоразлагаемых монолитных материалов также влияют на кинетику высвобождения ЛВ из монолитных сред. Монолиты, изготовленные в форме таблеток и содержащие в качестве ЛВ теофиллин, синтезировались методом свободнорадикальной сополимеризации метилметакрилата (MMA) с гидроксипропилкрахмалом (HS) (HSMMA), карбоксиметилкрахмалом (CS) (CSMMA), гидроксипропилцеллюлозы (HC) (HCMMA). Полученные образцы высушивались либо в вакуумной печи (OD), либо с использованием установки для сублимационной сушки (FD). Установлено, что за время исследования скорости высвобождения ЛВ в воде, составлявшее

12 часов, из матриц, высушенных с использованием FD, высвобождалось 56–61% теофиллина, в то время как образцы, высушенные в OD, высвободили от 71% (HSMMA, CSMMA) до 100% (HCMMA) теофиллина.

Шитые полимерные системы на основе поли(2-гидроксиэтилметакрилата-сометил-метакрилата) и поливинилового спирта были исследованы как потенциальные матрицы для контролируемого высвобождения теофиллина, триамтерена, оксипренолола, буфломедила, витамина B12, декстрана, инсулина и миоглобина. Установлено, что скорость высвобождения снижалась с увеличением молекулярной массы исследуемых соединений [84].

Исходя из вышеуказанного можно заключить, что химический состав полимера, условия и технологический процесс полимеризации, пористость готового изделия, физико-химические параметры АА, диффузионность АА, протекание процессов набухания и эрозии полимерной монолитной основы являются наиболее важными механизмами изменения скорости высвобождения АА [85].

Важно отметить, что монолитные материалы в основном исследуются и используются учеными при атмосферных условиях. Сегодня особенно актуально применение подобных систем с сохранением эксплуатационных характеристик в экстремальных условиях, где на монолиты оказывается воздействие повышенных значений температуры и давления. Подобные условия встречаются в нефте- и газодобывающей промышленности, где монолиты находят свое применение как твердые носители индикаторных веществ (трассеров) при физико-химическом анализе эффективности разработки месторождений нефтегазового промысла.

Применение монолитных сред в контроле за разработкой нефтегазовых месторождений. При разработке нефтяных и нефтегазовых месторождений возни-

кают проблемы, заключающиеся в неравномерной выработке запасов из пластов из-за различной проницаемости отдельных слоев, а также в непостоянстве притока из различных пластовых зон вследствие каких-либо изменений проводимости внутри слоев. Поэтому в целях оценки эффективности принятой системы разработки залежей и для принятия мер по обеспечению наиболее полной выработки, осуществляется контроль за разработкой нефтяных залежей, который включает в себя гидродинамические, промыслово-геофизические и физико-химические методы [86].

К последним относится индикаторный метод контроля, под которым ещё 10-15 лет назад понимали исключительно контроль за распределением нагнетаемой воды, меченой искусственным индикатором, ранее в жидкости не присутствовавшим [87]. В наше время контроль ведется не только за водным распределением, но и за объемами притока нефти и газа из отдельных пластовых зон. Однако сущность метода не изменилась и, как и раньше, состоит в добавлении заранее известного количества индикаторного вещества (трассера) в поток нагнетаемой в пласт жидкости или в саму конструкцию скважины, с последующей регистрацией момента появления и/или концентрации трассера в потоке жидкости, поступающей из скважин.

Выделяют два типа индикаторных исследований по месту ввода и выхода индикатора: односкважинный трассерный тест (single well tracer test, SWTT) и межскважинный трассерный тест (interwell tracer test, IWTT) [88]. Первый может выполняться как закачкой трассеров в рабочую скважину, так и вводом трассеров в составе твердой матрицы во время сооружения конструкции скважины. Впоследствии индикаторы вымываются потоком жидкости на поверхность, где их содержание определяется методами аналитической химии. Во втором типе тестов индикатор вводится в некоторую скважину

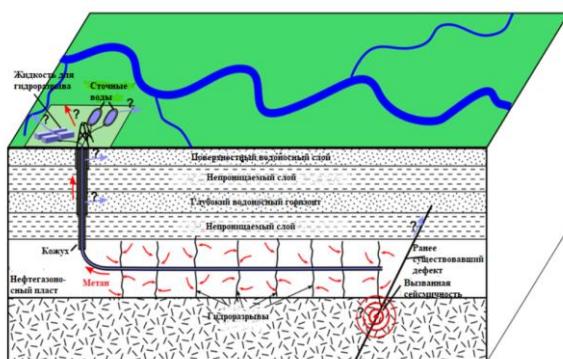


Рис. 5. Схематическое изображение МГРП для месторождения «сланцевого газа» [78]
Fig. 5. Schematic representation of a MHFF for a shale gas field [78]

(по одному виду трассера на скважину) и регистрируется на выходе из другой. Теоретическое описание оценки результатов таких исследований приведено в работе [89].

Монолитные матрицы нашли своё место в этих методах относительно недавно, и их использование является перспективным в том типе односкважинных исследований, где трассеры служат показателями нефтеотдачи пласта. Этот метод наиболее широко применяется там, где при разработке месторождения (обычно, скважины горизонтального типа) производится многостадийный гидравлический разрыв пласта (МГРП), суть которого заключается в поочередном создании хорошо проводящей трещины в целевой зоне породы под действием высокого давления накачиваемой в неё жидкости. Затем жидкость откачивается, а трещины заполняются нефтью из пласта [90]. Такие трещины позволяют повысить интенсивность работы нефтегазовых скважин или вернуть нефтеносность скважинам, добыча на которых перестала быть технически возможной или экономически рентабельной.

На рисунке 5 в качестве примера изображена схема горизонтальной скважины для добычи сланцевого природного газа с проведённым МГРП [91].

Технология используемого при МГРП индикаторного метода заключается во внедрении индикаторных веществ в твёрдые (полимерные) матрицы на этапе их

изготовления, затем эти матрицы закрепляют в конструкции оборудования скважины, выполняют МГРП и вводят скважину в режим эксплуатации. При контакте с целевой жидкостью индикаторные компоненты начинают выделяться из матрицы и двигаются вместе с потоком пластового флюида. Содержание индикаторов, определяемое по отбираемым пробам, а также интервал времени или объём флюида, требуемые для вымывания индикаторного вещества, говорят о величинах притока из той или иной пластовой зоны [92].

Стоит отметить, что во многих работах авторы не указывают названия веществ и класс, к которому они относятся. За последние 15-20 лет образовалось большое количество коммерческих компаний, предоставляющих услуги в области мониторинга нефтяных месторождений. Это, в свою очередь, привело к тому, что названия веществ-маркеров засекречены и являются коммерческой тайной.

Лишь в последние годы в открытом доступе появляются научные работы [93-95], в которых исследователи приводят информацию об используемых полимерных матрицах и способах изготовления экспериментальных образцов, названия веществ, используемых в качестве индикаторов, условия проведения лабораторных исследований экспериментальных образцов. Закономерности высвобождения индикаторов из монолитных систем

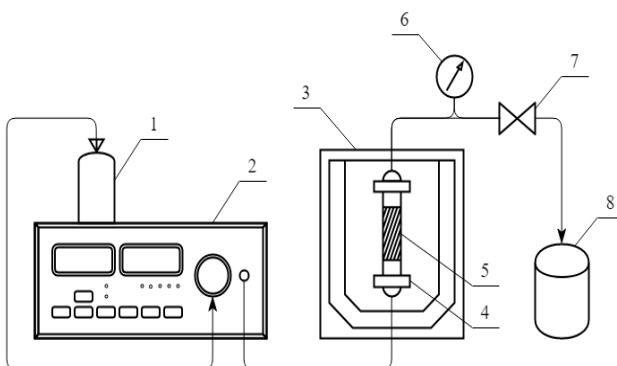


Рис. 6. Схема установки для экстракции. 1 – сосуд с экстрагентом; 2 – насос высокого давления; 3 – термостат; 4 – экстрактор; 5 – образец; 6 – манометр; 7 – кран тонкой регулировки; 8 – сосуд для приёма экстракта [37].

Fig. 6. Scheme of the extraction unit. 1 – a vessel with an extractant; 2 – a high-pressure pump; 3 – a thermostat; 4 – an extractor; 5 – a sample; 6 – a manometer; 7 – a fine-adjustment valve; 8 – a vessel for receiving the extract [37].

аналогичны механизмам высвобождения АА из СКВ [96, 97].

Обобщая информацию по существующим методам контроля за добычей нефти и газа и применимости полимерных монолитов в них, можно сделать вывод о том, что, несмотря на заметный объём поставленных экспериментов в лабораторных и «полевых» условиях, в области исследований эффективности гидроразрыва пластов и нефтеотдачи из полученных пластовых зон не хватает устоявшейся методики подбора индикаторных веществ и материала матрицы для них, подходящей под наибольшее число задач и возможностей той или иной нефтедобывающей компании на том или ином месторождении, особенно в сегменте российской научной литературы.

В конце 2010-х годов на кафедре химии Самарского национально-исследовательского университета имени академика С.П. Королева начались исследования по изучению возможности получения потоков органических и водных сред с известным содержанием аналита с использованием МХДС. В период с 2019 по 2022 год результаты исследований нашли отражение в ряде патентов, описывающих принципы и аналитические пути создания жидких сред известного состава [98-100].

Для исследования экспериментальных образцов была спроектирована и изготовлена экстракционная установка (рисунок 6), позволяющая проводить лабораторные исследования МХДС при различных режимах экстракции. Принцип работы данной установки заключается в подаче экстрагента из сосуда с помощью насоса высокого давления в экстрактор, находящийся внутри термостата. Экстрагируемые вещества увлекаются из экстрактора потоком подвижной фазы и попадают в сосуд для приема экстракта. Экстрактор представляет собой колонку известного объема из нержавеющей стали с известным количеством исследуемого образца в виде МХДС. Несомненным преимуществом данной установки является простота эксплуатации, позволяющая быстро изменять режим работы установки – для осуществления статической экстракции необходимо открутить капилляр и заглушить выход из экстрактора. Изготовленная установка позволяет проводить экстракцию в широком диапазоне температур, давлений, и скоростей потока экстрагента статическим и динамическим способами.

Для проведения статической экстракции необходимо поместить исследуемый образец в известный объем экстрагента на фиксированное количество времени



при контролируемых параметрах давления и температуры, по истечении которого МХДС помещается в новую порцию растворителя и вновь выдерживается в течение аналогичного промежутка времени с контролем температурных и барометрических условий экстракции. Необходимо повторять эту процедуру до выхода концентраций аналита на квазистационарное плато.

Процесс динамической экстракции сводится к непрерывному пропусканию вдоль поверхности МХДС потока экстрагента с известной скоростью при одновременном контроле давления и температуры в экстракционной установке.

Первые экспериментальные образцы МХДС были получены с использованием в качестве полимерной основы двухкомпонентной эпоксидной смолы, в которую добавляли аналит, предварительно нанесенный на нанодисперсный гидрофобный диоксид кремния. Массовая доля анализов по отношению к массе готового изделия составляла $20\pm1\%$. Изучались характеристики извлечения из МХДС нескольких предельных жирных кислот (ЖК) [36,37]. В качестве экстрагента использовали неполярный органический растворитель *n*-октан.

Эпоксидная смола в качестве материала матрицы была выбрана ввиду дешевизны, доступности и простоты приготовления. Очевидно, что список претендентов на роль монолитной основы включает, но не ограничивается эпоксидной смолой. Выбор матрицы должен основываться на анализе ряда характеристик, к которым могут относиться температурные и барометрические условия экстракции, устойчивость матрицы к воздействию растворителя, время нахождения образца в экстрагенте, скорость потока элюента. Выбор ЖК обусловлен их доступностью, химической и термической стабильностью при условиях эксперимента, высокой растворимостью в неполярных органических растворителях.

Целью настоящего исследования являлось сравнение степени высвобождения ЖК из МХДС на основе различных полимерных материалов в режиме статической экстракции.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выступали МХДС, изготовленные полимеризацией эпоксидной и полиэфирной смол. В исследуемых образцах органорастворимый аналит, предварительно нанесенный на нанодисперсный адсорбент, равномерно распределен в объеме МХДС. Исследовалась возможность получения растворов с известным содержанием тетрадекановой (С14), пентадекановой (С15), гексадекановой (С16) и октадекановой (С18) кислот в *n*-октане – малолетучем органическом растворителе, имеющего высокую растворимость по отношению к исследуемым ЖК.

Процесс изготовления экспериментальных образцов с использованием различных материалов матрицы и характеристики получаемых МХДС приведены в работе [36]. Массовая доля аналита в МХДС $20\pm1\%$. Масса образцов 1.50 ± 0.10 г.

Экстракция органорастворимых анализов из МХДС в режиме статической экстракции заключалась в помещении полимерных образцов (без перемешивания жидкой фазы) десять раз на 24 часа в *n*-октан в объеме 100 cm^3 (с обновлением *n*-октана после каждого погружения) при температурах 25, 50 и 80°C и давлении 17-18 МПа.

Полученные экстракты анализировали методом газовой хроматографии в соответствии с режимом, представленным в работе [36].

Обсуждение результатов

Результаты хроматографического анализа октановых экстрактов ЖК, полученных в режиме статической экстракции

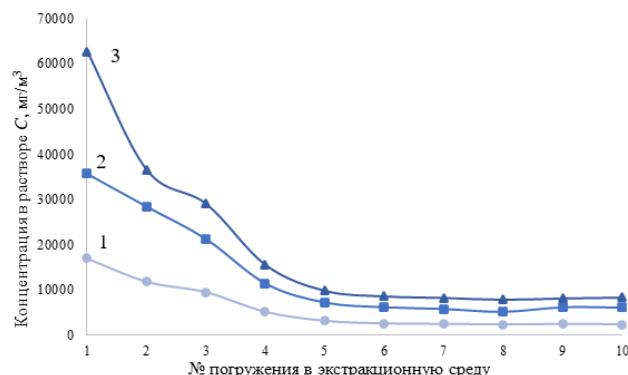


Рис. 7. Зависимость концентрации тетрадекановой кислоты в н-октане от цикла статической экстракции при температурах 25 (1), 50 (2) и 80°C (3) (суммарная погрешность для параллельных измерений 10%)

Fig. 7. Dependence of the concentration of tetradecanoic acid in n-octane on the static extraction cycle at temperatures of 25 (1), 50 (2) and 80°C (3) (the total error for parallel measurements is 10%)

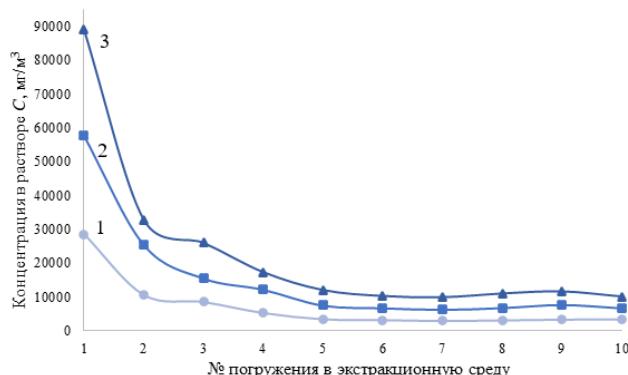


Рис. 8. Зависимость концентрации пентадекановой кислоты в н-октане от цикла статической экстракции при температурах 25 (1), 50 (2) и 80°C (3) (суммарная погрешность для параллельных измерений 10%)

Fig. 8. Dependence of the concentration of pentadecanoic acid in n-octane on the static extraction cycle at temperatures of 25 (1), 50 (2) and 80°C (3) (total error for parallel measurements of 10%)

при исследовании МХДС на основе полиэфирной смолы при температурах 25, 50 и 80°C, представлены на рисунках 7-10.

Полученные данные позволяют заключить, что при первых погружениях в экстракционную среду интенсивное выделение ЖК из МХДС на основе полиэфирной смолы связано с проникновением н-октана в приповерхностные поры и каналы полимерной матрицы. Аналогичное залповое высвобождение анализов при первых погружениях наблюдалось при исследовании МХДС на основе эпоксидной смолы [36]. Далее, по мере растворения матрицы и проникновения экстрагента в более глубокие слои, поры и каналы полимера, в работу включается

внутренний объем МХДС, обеспечивающий буферный эффект. Со временем скорость высвобождения ЖК из МХДС, лимитируемая растворимостью полимерной матрицы и анализов в экстрагенте, коэффициентом диффузии и константой распределения ЖК в системе «н-октан-нанодисперсный адсорбент», снижается до некоторого постоянного уровня.

Установлено, что высвобождение ЖК из МХДС с погрешностью поддержания постоянных концентраций, не превышающей 10%, достигается после 5-6 погружений в экстракционную среду.

Как видно из представленных зависимостей (рис.7-10), повышение температуры экстрагента приводит увеличению

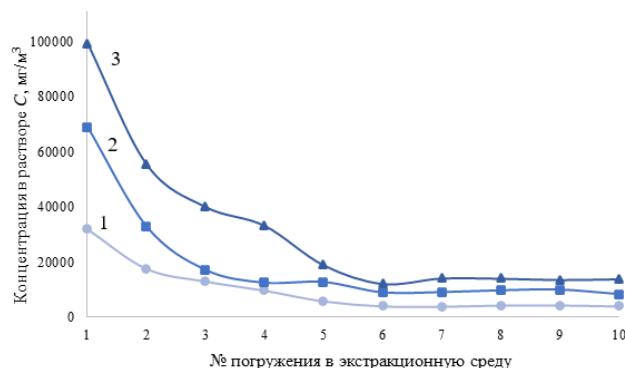


Рис 9. Зависимость концентрации гексадекановой кислоты в н-октане от цикла статической экстракции при температурах 25 (1), 50 (2) и 80°C (3) (суммарная погрешность для параллельных измерений 10%)

Fig. 9. Dependence of hexadecanoic acid concentration in n-octane on the static extraction cycle at temperatures of 25 (1), 50 (2) and 80°C (3) (cumulative error for parallel measurements of 10%)

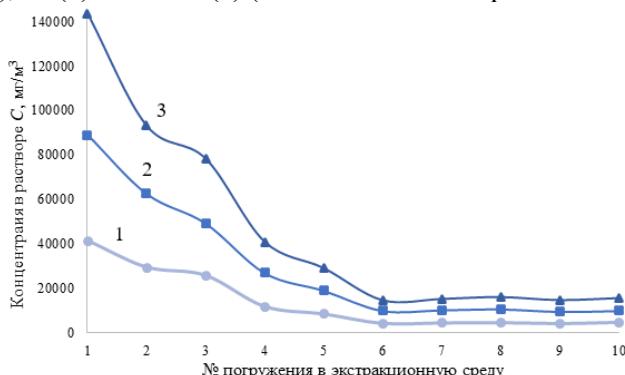


Рис 10. Зависимость концентрации октадекановой кислоты в н-октане от цикла статической экстракции при температурах 25 (1), 50 (2) и 80°C (3) (суммарная погрешность для параллельных измерений 10%)

Fig. 10. Dependence of the concentration of octadecanoic acid in n-octane on the static extraction cycle at temperatures of 25 (1), 50 (2) and 80°C (3) (cumulative error for parallel measurements of 10%)

степени извлечения анализов, что обусловлено снижением вязкости и поверхностного натяжения растворителя и, как следствие, улучшением его проникновения в поры и пространство между матричными частицами. Кроме того, проведение экстракции при более высоких температурах увеличивает растворимость матрицы и аналита в экстрагенте.

Проведение статической экстракции в условиях повышенных температур (50 и 80°C) по сравнению с экстракцией в стандартных условиях (25°C) увеличивает содержание ЖК в экстрактах более чем в 2 и 3 раза соответственно.

Представленная на рисунке 11 гистограмма, иллюстрирующая количество

выделившейся тетрадекановой кислоты из МХДС на основе эпоксидной [36] и полиэфирной смолы при температурах 25, 50 и 80°C, позволяет сравнить степень извлечения анализов из МХДС на основе различных полимерных материалов.

Сравнение результатов испытаний образцов МХДС из полиэфирной смолы с аналогичными МХДС из эпоксидной позволяет заключить, что МХДС на основе полиэфирной смолы выделяют анализ в экстракционную среду гораздо интенсивнее, что, вероятно, связано со слабой устойчивостью полимерной основы по отношению к н-октану, поскольку условия проведения эксперимента и стадии

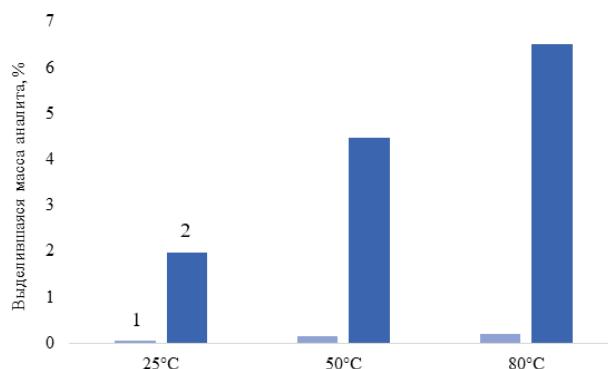


Рис 11. Выделившаяся масса тетрадекановой кислоты в процессе статической экстракции из МХДС на основе эпоксидной (1) [36] и полиэфирной (2) смолы при 25, 50 и 80°C

Fig. 11. The released mass of tetradecanoic acid during static extraction from MHDS based on epoxy (1) [36] and polyester (2) resins at 25, 50 and 80°C.

изготовления образцов были идентичные.

Выход на плато квазистационарных концентраций ЖК, выделяющихся из МХДС на основе полиэфирной смолы, наступает на 3-4 погружения позже, чем для аналогичных образцов из эпоксидной смолы, для которых постоянство выделения ЖК в экстрагент наблюдалось со 2 погружения [36], в связи с более широким временным интервалом, необходимым для достижения равновесия.

По результатам хроматографического анализа экстрактов, полученных в статическом режиме экстракции МХДС на основе полиэфирной смолы, установлен следующий порядок расположения ЖК по мере увеличения содержания аналита в экстрагенте: тетрадекановая, пентадекановая, гексадекановая, октадекановая кислота. Приведенный порядок отличается от аналогичного порядка для образцов МХДС на основе эпоксидной смолы: гексадекановая, пентадекановая, тетрадекановая, октадекановая кислота [36].

Количество выделившейся тетрадекановой кислоты из МХДС на основе полиэфирной смолы на 2 порядка превышает количество ЖК, выделившейся из МХДС на основе эпоксидной смолы. Например, количество выделившейся тетрадекановой кислоты составляет 0.14% от общего содержания данного компонента в

МХДС, в то время как из МХДС на основе полиэфирной смолы за время эксперимента выделилось около 4.7% аналита. Аналогичные закономерности получены для остальных исследуемых ЖК.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что использование образцов МХДС на основе полиэфирной смолы позволяет получать более высококонцентрированные растворы ЖК в *n*-октане по сравнению с МХДС на основе эпоксидной смолы. В то же время, в связи со слабой устойчивостью полиэфирной смолы к экстрагенту, период поддержания постоянства концентраций в получаемых экстрактах будет иметь существенно более узкий временной диапазон.

Заключение

Таким образом, в работе проведено сравнение степени высвобождения ЖК из МХДС на основе различных полимерных материалов в режиме статической экстракции при температурах 25, 50 и 80°C. Показано, что высвобождение ЖК из МХДС на основе полиэфирной смолы с погрешностью поддержания постоянных концентраций, не превышающей 10%, достигается при 5-6 погружении в экстракционную среду.

Установлено, что повышение температуры экстракции приводит к увеличению



содержания ЖК в экстрактах, что сокращает время, в течение которого изготовленные МХДС будут работать стабильно.

Сравнение результатов анализа растворов, полученных в результате статических испытаний МХДС на основе различных полимерных материалов, позволяет заключить, что с использованием МХДС на основе полиэфирной смолы обеспечивается возможность получать высококонцентрированные растворы ЖК в неполярных растворителях. Важно отметить, что для выхода МХДС на основе полиэфирной смолы на рабочий квазистационарных режим необходимо затратить больше времени, также для подобной конфигурации МХДС время стабильной работы, за счет слабой устойчивости к неполярному органическому растворителю и, следовательно, интенсивного высвобождения ЖК, заметно сокращается.

Установлены диапазоны определяемых концентраций ЖК в экстрактах, полученных в результате статической экстракции МХДС на основе полиэфирной

Список литературы/References

1. Vitenberg A.G., Ioffe B.V. *Gazovaja jekstrakcija v hromatograficheskem analize: Parofaznyj analiz i rodstvennye metody*. Leningrad, Himija Publ., 1982, 280 p. (In Russ.)
2. Vitenberg A.G. *Staticheskij parofaznyj gazohromatograficheskij analiz. Fiziko-himicheskie osnovy i oblasti primenenija*, *Russian Journal of General Chemistry*, 2003; 47(1): 7-22. (In Russ.)
3. Vitenberg A.G., Equilibrium model in the description of gas extraction and headspace analysis, *Journal of analytical chemistry*, 2003; 58(1): 2-15. <https://doi.org/10.1023/A:1021873828994>.
4. Moskvin L.N., Nikitina T.G. *Membrane methods of substance separation in analytical chemistry*, *Journal of analytical chemistry*, 2004; 59(1): 2-16. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000011661.47796.b2>
5. Vakh C., Pochivalov A., Andruch V., Moskvin L., Bulatov A. A fully automated
6. Moskvin L.N., Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis, *Journal of Chromatography A*, 1996; 725(2): 351-359. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.004> (In Russ.)
7. Moskvin L.N., Rodinkov O.V., Kartuzov A.N. Hromatomembrannij metod razdelenija veshhestv i ego analiticheskie vozmozhnosti, *Journal of analytical chemistry*, 1996; 51(8): 835. (In Russ.)
8. Postnov V.N., Rodinkov O.V., Moskvin L.N., Novikov A.G., Bugaichenko A.S., Krokhina O.A. From carbon nanostructures to high-performance sorbents for chromatographic separation and preconcentration, *Russian chemical reviews*, 2016;

смолы при температурах 25, 50 и 80°C: 25, 50 и 80°C: 3-17 г/м³, 6-36 г/м³, 8-66 г/м³ для тетрадекановой кислоты, 3-29 г/м³, 6-58 г/м³, 10-90 г/м³ для пентадекановой кислоты, 4-32 г/м³, 8-69 г/м³, 12-99 г/м³ для гексадекановой кислоты, 4-42 г/м³, 10-89 г/м³, 15-143 г/м³ для октадекановой кислоты.

Процент выделившегося количества ЖК из МХДС на основе полиэфирной смолы на 2 порядка превышает количество выделившихся ЖК из МХДС на основе эпоксидной смолы. Полученные результаты могут быть использованы для создания растворов с известным содержанием целевого вещества статическим способом.

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.

effervescence-assisted switchable solvent-based liquid phase microextraction procedure: liquid chromatographic determination of ofloxacin in human urine samples, *Analytica Chimica Acta*, 2016; 907: 54-59. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.004> (In Russ.)

6. Moskvin L.N., Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis, *Journal of Chromatography A*, 1996; 725(2): 351-359. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00991-4](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00991-4)

7. Moskvin L.N., Rodinkov O.V., Kartuzov A.N. Hromatomembrannij metod razdelenija veshhestv i ego analiticheskie vozmozhnosti, *Journal of analytical chemistry*, 1996; 51(8): 835. (In Russ.)

8. Postnov V.N., Rodinkov O.V., Moskvin L.N., Novikov A.G., Bugaichenko A.S., Krokhina O.A. From carbon nanostructures to high-performance sorbents for chromatographic separation and preconcentration, *Russian chemical reviews*, 2016;

85(2): 115-138. <https://doi.org/10.1070/RCR4551>

9. Stoljarov B.V., Karcova L.A. Sravnitel'naja eksperimental'naja ocenka poljarnosti i selektivnosti nepodvizhnyh faz v gazovoj hromatografii s pomoshh'ju konstant Rorshajdera-Mak-Rejnol'dsa i na osnove termodynamicheskikh harakteristik, *Journal of analytical chemistry*, 1984; 39(5): 883. (In Russ.)

10. Makarov E.D., Stolyarov B.V., Bychinskaya I.V., Zenkevich I.G., Berezkin V.G. New design of a sorption device for the preconcentration of organic impurities and their subsequent determination by gas chromatography, *Journal of analytical chemistry*, 2005; 60(1): 6-11. <https://doi.org/10.1007/s10809-005-0003-3>

11. Přikryl P., Ševčík J., Kubinec R., Jurdáková H., Ostrovský I., Soják L., Berezkin V. Comparison of needle concentrator with SPME for GC determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in aqueous samples, *Chromatographia*, 2006; 64(1-2): 65-70. <https://doi.org/10.1365/s10337-006-0800-3>

12. Jurdáková H., Kubinec R., Jurčišinová M., Krkošová Z., Blaško J., Ostrovský I., Soják L., Berezkin V.G. Gas chromatography analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using newly designed needle trap device in aqueous samples, *Journal of Chromatography A*, 2008; 1194(2): 161-164. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.04.065>

13. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Rodinkov O.V., Gorbacheva A.R., Moskvin L.N. Methods and devices for the preparation of standard gas mixtures, *Journal of analytical chemistry*, 2018; 73(2): 109-127. <https://doi.org/10.1134/S1061934818020090>

14. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A., Mukhanova I.M. Poluchenie gazovykh smesei izvestnogo sostava dinamicheskimi metodami, *Sorbtionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2017; 17(3): 378-387. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/391>. (In Russ.)

15. 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>

16. 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>

17. 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>

18. 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>

19. Berezkin V.G., Platonov I.A., Smygina I.N. Hromato-desorbcionnyj sposob poluchenija potoka gaza, soderzhashhego mikroprimesi letuchih soedinenij, *Himija i himicheskaja tehnologija*, 2007; 50(8): 22-24. (In Russ.)

20. Vitenberg A.G., Konopel'ko L.A. Gas-chromatographic headspace analysis: metrological aspects, *Journal of analytical chemistry*, 2011; 66(5): 438-457. <https://doi.org/10.1134/S106193481103018X>

21. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lange P.K., Hromato-desorbcionnyj sposob prigotovlenija graduirovochnyh gazovyh smesej letuchih organicheskikh soedinenij, *Metrologija*, 2016; 4: 29-36. (In Russ.)

22. Berezkin V.G., Platonov I.A., Lepskij M.V., Ismagilov D.R., Onuchak L.A. Dinamicheskij sposob poluchenija parogazovyh potokov letuchih organicheskikh soedinenij v inertnom gaze, *Vestnik SamGU*, 2002; 8: 115-123. (In Russ.)

23. Berezkin V.G., Platonov I.A., Ismagilov D.R., Onuchak L.A. Dinamicheskij sposob poluchenija parogazovyh smesej s postojannymi koncentracijami letuchih organicheskikh soedinenij v uslovijah



- kontakta gazovoj fazy s regeneriruemym potokom zhidkogo rastvora, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2006; 6(4): 591-595. (In Russ.)
24. Berezkin V.G., Platonov I.A., Smygina I.N. Poluchenie potokov mikrokoncentracij letuchih organicheskikh soedinenij, *Jekologija i promyshlennost' Rossii*, 2007; 12: 48-49. (In Russ.)
25. Berezkin V.G., Platonov I.A., Arutjunov Ju.I., Smygina I.N., Nikitchenko N.V. Patent RF, no. 2324173, 2008. (In Russ.)
26. Berezkin V.G., Platonov I.A., Arutjunov Ju.I., Smygina I.N., Nikitchenko N.V. Patent RF, no. 2324174, 2008. (In Russ.)
27. Berezkin V.G., Platonov I.A., Arutjunov Ju.I., Kolesnichenko I.N., Nikitchenko N.V. Patent RF, no. 2465584, 2012. (In Russ.)
28. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Platonov V.I., Lobanova M.S., Miheenkova A.Je. Mikroanaliticheskie sistemy dlja opredelenija jendogennyh biomarkerov v vydyhaemom vozduhe, *Sovremennaja nauka: aktual'nye problemy i puti ikh reshenija*, 2016; 1(23): 41-46. (In Russ.)
29. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lobanova M.S., Miheenkova A.Je. Hromato-desorbcionnye mikrosistemy dlja kolichestvennogo opredelenija biomarkerov serdechno-sosudistykh zabolеваниj v vydyhaemom vozduhe, *Sovremennaja nauka: aktual'nye problemy i puti ikh reshenija*, 2017; 1(32): 14-16. (In Russ.)
30. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Lobanova M.S., Miheenkova A.Je. Analiticheskie mikrosistemy dlja koncentrirovaniya sledovyh kolichestv veshhestv iz prob vydyhaemogo vozduha, *Sovremennaja nauka: aktual'nye problemy i puti ikh reshenija*, 2017; 1(32): 17-18. (In Russ.)
31. Kolesnichenko I.N., Anikina M.A., Platonov I.A. Optimizacija uslovij nasyshenija i predpodgotovki hromato-desorbcionnyh mikrosistem dlja poluchenija gazovyh smesej acetona, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2020; 20(4): 426-433. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2020.20/2949>. (In Russ.)
32. Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A., Pavlova L.V., Lobanova M.S., Mikheenkova A.E. Preparation of calibration gas mixtures by the chromato-desorption method for increasing the accuracy of quantitative determination of biogenic pentane in expired air, *Measurement techniques*, 2017; 60(8): 848-852. <https://doi.org/10.1007/s11018-017-1281-5>
33. Pavlova L.V., Platonov I.A., Nikitchenko N.V., Kolesnichenko I.N. Primenenie parofaznogo analiza dlja poluchenija obshhego obraza list'ev jekalipta prutovidnogo, *Himija rastitel'nogo syr'ja*, 2016; 3: 135-146. (In Russ.)
34. Pavlova L.V., Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A. Corbcionnye mikrotrubki kak obrazcy sostava letuchih organicheskikh soedinenij na primere romashki aptechnoj, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2018; 18(5): 736-744. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2018.18/600> (In Russ.)
35. Platonov I.A., Novikova E.A., Kolesnichenko I.N., Karsunkina A.S., Margarjan A.Je. Issledovanie sorbcionnyh processov v hromato-desorbcionnyh sistemah na osnove nanostrukturirovannogo polimernogo sorbenta Polisorb-1, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2023; 23(4): 495-503. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2023.23/11543>. (In Russ.)
36. Platonov I. A., Muhanova I. M., Kolesnichenko I. N., Bryksin A. S. Izuchenie vozmozhnosti poluchenija postojannih koncentracij organorastvorimyh analitov v organicheskikh sredah v processe jeksploatacii monolitnyh hromato-desorbcionnyh system, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2021; 23(2): 158-170. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2023.23/11140> (In Russ.)
37. Platonov I.A., Bryksin A.S., Muhanova I.M., Kolesnichenko I.N. Sravnitel'naja ocenka raboty monolitnyh hromato-desorbcionnyh sistem v staticheskem i dinamicheskem rezhimah jekstrakcii, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(4): 504-513.

<https://doi.org/10.17308/sorptchrom.2023.23/11544> (In Russ.)

38. Vitenberg A.G., Dobryakov Y.G., Gromysh E.M. Preparation of stable gas mixtures with microconcentrations of volatile substances in vapor-phase sources at elevated pressures, *Journal of analytical chemistry*, 2010; 65(12): 1284-1290. <https://doi.org/10.1134/S1061934810120142> (In Russ.)

39. Noel R., Sanderson A. Materials for Selective Separations and Other Technologies, *Cellulosics*, 1993; p. 24.

40. Svec F., Tennikova T.B., Deyl Z. Monolithic materials: preparation, properties and applications. Amsterdam. Elsevier, 2003, 780 p.

41. Viklund C., Svec F., Fréchet J.M.J., Irgum K. Monolithic, “Molded”, Porous Materials with High Flow Characteristics for Separations, Catalysis, or Solid-Phase Chemistry: Control of Porous Properties during Polymerization, *Chem. Mater.* 1996; 8(3): 744-750. <https://doi.org/10.1021/cm950437j>

42. Kubín M., Špaček P., Chromeček R. Gel permeation chromatography on porous poly(ethylene glycol methacrylate), *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1967; 32(11): 3881-3887. <https://doi.org/10.1135/cccc19673881>

43. Végvári A., Földesi A., Hetényi C., Kocnegarova O., Schmid M.G., Kudirkaite V., Hjertén S. A new easy-to-prepare homogeneous continuous electrochromatographic bed for enantiomer recognition, *Electrophoresis*, 2000; 21(15): 3116-3125. [https://doi.org/10.1002/1522-2683\(20000901\)21:15<3116::AID-ELPS3116>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1522-2683(20000901)21:15<3116::AID-ELPS3116>3.0.CO;2-5).

44. 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>

45. Schnecko H., Bieber O. Foam filled columns in gas chromatography, *Chromatographia*, 1971; 4(3): 109-112. <https://doi.org/10.1007/BF02311199>

46. Ross W.D., Hileman F.D., Sievers G.G., Hess G.G. In situ preparation and evaluation of open pore polyurethane chromatographic columns, *Analytical Chemistry*, 1973; 45(7): 1126-1130. <https://doi.org/10.1021/ac60329a029>

47. Lynn T.R., Rushneck D.R., Cooper A.R. High Resolution-Low Pressure Liquid Chromatography, *Journal of Chromatographic Science*, 1974; 12(2): 76-79. <https://doi.org/10.1093/chromsci/12.2.76>

48. 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>

49. Hjertén S., Liao J.-L., Zhang R. High-performance liquid chromatography on continuous polymer beds, *Journal of Chromatography A*, 1989; 473: 273-275. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)91309-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)91309-8)

50. Janča J., Pokorný S., Vilenchik L.Z., Belenkii, B.G. Concentration effects in gel permeation chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1981; 211(1): 39-44. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)81171-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)81171-1)

51. Tennikova T.B., Horák D., Švec F., Kolár J., Čoupek J., Trushin S. A., Belenkii, B.G. Hydrolysed macroporous glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate copolymer sorbent for size-exclusion high-performance liquid chromatography of synthetic polymers and biopolymers, *Journal of Chromatography A*, 1988; 435: 357-362. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)82196-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)82196-8)

52. Tennikova T.B., Horák D., Švec F., Tennikov M. B., Kever E.E., Belenkii B.G. Hydrolyzed macroporous glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate copolymer with narrow pore size distribution, *Journal of Chromatography A*, 1989; 475(2): 187-194. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)89674-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)89674-6)

53. Mal'tsev V.G., Nasledov D.G., Trushin S.A., Tennikova T.B., Vinogradova L.V., Volokitina I.N., 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>
54. Belenkii B.G., Tennikova T.B., Svec F. 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>
55. Tennikova T.B., Bleha M., Švec F., Almazova T.V., Belenkii B.G. 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)
56. 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>
57. Viktorova E.N., Kanat'eva A.YU., Korolev A.A., Kurganov A.A. Divinylbenzene-based monolithic capillary columns in capillary liquid chromatography, *Russian journal of physical chemistry A*, 2007; 81(3): 428-432. <https://doi.org/10.1134/S0036024407030247>
58. Viktorova E.N., Korolev A.A., Ibragimov T.R., Kanat'eva A.Y., Kurganov A.A. Monolithic capillary columns based on ethylene glycol dimethacrylate for separation of polymers by molecular mass, *Polymer science, Series A*, 2013; 55(3): 204-211. <https://doi.org/10.1134/S0965545X13030085>
59. 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>
60. 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; 1498: 8-21. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.01.002>
61. Kanat'eva 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/RC2008v07n04ABEH003754>
62. Zolotov Yu.A. Osnovy analiticheskoi khimii. M., Vysshaya shkola Publ., 2004, pt. 1, 361 p. (In Russ.)
63. Adepu S., Ramakrishna S. Controlled Drug Delivery Systems: Current Status and Future Directions, *Molecules*. 2021; 26(19): 5905-5953. <https://doi.org/10.3390/molecules26195905>
64. Wang L., Liu X. Sustained Release Technology and Its Application in Environmental Remediation: A Review, *Environmental Research and Public Health*. 2019; 16(12): 2153-2166. <https://doi.org/10.3390/ijerph16122153>
65. Dai Y.-Q., Qin G., Geng S.-Y., Yang B., Xu Q., Wang J.-Y., Photo-responsive release of ascorbic acid and catalase in CDCA-liposome for commercial application as a sunscreen cosmetic, *RSC Adv.* 2012; 2(8): 3340-3346. <https://doi.org/10.1039/c2ra01171a>
66. Xue Y., Tian J., Tian W., Gong P., Dai J., Wang X., Significant fluorescence enhancement of spiropyran in colloidal dispersion and its light-induced size tunability for release control, *J. Phys. Chem. C*. 2015; 119(35): 20762-20772. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06905>
67. Grigor'eva M.V. Polimernye sistemy s kontroliruemym vysvobozhdeniem biologicheskii aktivnyh soedinenij, *Biotehnologija*. 2011; 4(2): 9-23.
68. Laaksonen T.J., Laaksonen H.M., Hirvonen J.T., Murtomäki L. Cellular automata model for drug release from binary matrix and reservoir polymeric devices, *Biomaterials*. 2009; 30(10): 1978-1987. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.12.028>



69. Bajpai A.K., Shukla S.K., Bhanu S., Kankane S. Responsive polymers in controlled drug delivery, *Progress in Polymer Science*. 2008; 33(11): 1088-1118. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.005>
70. Grassi M., Grassi G. Mathematical Modelling and Controlled Drug Delivery: Matrix Systems, *Current Drug Delivery*. 2005; 2(1): 97-116. <https://doi.org/10.2174/1567201052772906>
71. Grassi M., Lapasn R., Prich S. Modeling of drug release from a swellable matrix, *Chemical Engineering Communications*. 1998; 169(1): 79-109. <https://doi.org/10.1080/00986449808912722>
72. Hersel U., Dahmen C., Kessler H. RGD modified polymers: biomaterials for stimulated cell adhesion and beyond, *Biomaterials*. 2003; 24(24): 4385-4415. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00343-0](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00343-0)
73. Ross A., Klee D., Schuermann K., Höcher H. Development of a temperature sensitive drug release system for polymeric implant devices, *Biomaterials*. 2003; 24(24): 4417-4423. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00342-9](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00342-9)
74. Wei G., Pettway G.J., McCauley L.K., Ma P.X. The release profiles and bioactivity of parathyroid hormone from poly(lactic-co-glycolic acid) microspheres, *Biomaterials*. 2004; 25(2): 345-352. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00528-3](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00528-3)
75. Park Y.J., Lee Y.M., Park S.N., Lee J.Y., Ku Y., Chung C.P., Lee S.J. Enhanced guided bone regeneration by controlled tetracycline release from poly(L-lactide) barrier membranes, *J Biomed Mater Res*. 2000; 51(3): 391-397. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(20000905\)51:3<391::aid-jbm13>3.0.co;2-9](https://doi.org/10.1002/1097-4636(20000905)51:3<391::aid-jbm13>3.0.co;2-9)
76. Lee P.I. Kinetics of drug release from hydrogel matrices, *Journal of Controlled Release*. 1985; 2: 277-288. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(85\)90051-3](https://doi.org/10.1016/0168-3659(85)90051-3)
77. Zilberman M. Dexamethasone loaded bioresorbable films used in medical support devices: Structure, degradation, crystallinity and drug release, *Acta Biomaterialia*. 2005; 1(6): 615-624. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.06.007>
78. Gangadharan P.R.J., Ashtekar D.R., Farhi D.C., Wise D.L. Sustained release of isoniazid in vivo from a single implant of a biodegradable polymer, *Tubercle*. 1991; 72(2): 115-122. [https://doi.org/10.1016/0041-3879\(91\)90038-t](https://doi.org/10.1016/0041-3879(91)90038-t)
79. Ammoury N., Devissaguet J.-P., Dubrasquet M., Benita S. Jejunal Absorption, Pharmacological Activity, and Pharmacokinetic Evaluation of Indomethacin-Loaded Poly(d,l-Lactide) and Poly(Isobutyl-Cyanoacrylate) Nanocapsules in Rats, *Pharmaceutical Research*. 1991; 8(1): 101-105. <https://doi.org/10.1023/A:1015846810474>
80. Ichihara T., Sakamoto K., Mori K., Akagi M. Transcatheter arterial chemoembolization therapy for hepatocellular carcinoma using polylactic acid microspheres containing aclarubicin hydrochloride, *Cancer Research*. 1989; 49: 4357-4362.
81. Ike O., Shimizu Y., Ikada Y., Watanabe S., Natsume T., Wada R., Hyon S.H., Hitomi S. Biodegradation and anti-tumour effect of adriamycin-containing poly(L-lactic acid) microspheres, *Biomaterials*. 1991; 12(8): 757-762. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90026-7](https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90026-7)
82. Tarantili P.A., Koumoulos H. Sustained release of guaifenesin and ipriflavone from biodegradable coatings, *European Polymer Journal*. 2008; 44(2): 444-452. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.11.014>
83. Ferrero C., Bravo I., Jimenez-Castellanos M.R. Drug release kinetics and fronts movement studies from methyl methacrylate (MMA) copolymer matrix tablets: effect of copolymer type and matrix porosity, *Journal of Controlled Release*. 2003; 92(1-2): 69-82. [https://doi.org/10.1016/s0168-3659\(03\)00301-8](https://doi.org/10.1016/s0168-3659(03)00301-8)
84. Brazel C.S., Peppas N.A. Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers,



- Polymer.* 1999; 40(12): 3383-3398. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00546-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00546-1)
85. Blagoeva R., Nedev A. Monolithic Controlled Delivery Systems: Part I. Basic Characteristics and Mechanisms, *Bioautomation*. 2006; 4: 80-88.
86. Arbuzov V.N. Jekspluatacija neft-janyh i gazovyh skvazhin. Chast' 1: ucheb. Posobie. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2011, 200 p. (In Russ.)
87. Ipatov A.I., Kremenskij M.I. Geofizicheskij i gidrodinamicheskij kontrol' razrabotki mestorozhdenij uglevodorodov. Moscow, NIC «Reguljarnaja i haoticheskaja dinamika»; Institut kompjuternyh issledovanij, 2006, 780 p. (In Russ.)
88. Anisimov L.A., Kilyakov V.N., Vorontsova I.V. The Use of Tracers for Reservoir Characterization, Proceedings of the SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, March 15-18, 2009, Manama, Bahrain International Exhibition Center. p. 8. <https://doi.org/10.2118/118862-ms>
89. Khaledalidusti R., Kleppe J. A comprehensive framework for the theoretical assessment of the single-well-chemical-tracer tests, *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017; 159: 164-181. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.027>
90. Prud'homme A. Hydrofracking: What Everyone Needs to Know. Oxford University Press, 2013, p. 208.
91. Montgomery M. Fracking and contamination risk Available at: <https://www.rcinet.ca/en/2014/12/17/fracking-and-contamination-risk/> (accessed 29 September 2024).
92. Mukhametshin I. R., Nukhaev M. T., Semikin D. A. Monitoring lateral wells with multi-stage fracturing using the chemical markers embedded in completion equipment (Russian), *OIJ*, 2018; 3: 46-49. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-3-46-49>
93. Li H., Liu Z., Li Y., Luo H., Cui X., Nie S., Ye K. Evaluation of the Release Mechanism of Sustained-Release Tracers and its Application in Horizontal Well Inflow Profile Monitoring, *ACS Omega*. 2021; 6(29): 19269-19280. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02748>
94. Wang C., Li X., Cheng X., Chen Z., Wang T., Xing Z., Dong X., Yang X., Dai F., Zhang K. Oilfield sustained-release tracers based on different binding forms and their controlled-release mechanism, *Geoenergy Science and Engineering*. 2024; 232(A): 212440. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.212440>
95. Jing C., Wang Q., Ma R., Deng Q., Qi A., Wang J., Lin J., Xu J. Study on sustained-release kinetics of intelligent tracer for water search in horizontal wells, *Geoenergy Science and Engineering*. 2023; 227: 211861. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.211861>
96. Sackett C.K., Narasimhan B. Mathematical modeling of polymer erosion: Consequences for drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics*. 2011; 418(1): 104-114. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.11>
97. Li S., Shen Y., Li W., Hao X. A common profile for polymer-based controlled releases and its logical interpretation to general release process, *J Pharm Pharm Sci*. 2006; 9(2): 238-244.
98. Platonov I.A., Marilov S.V., Nikishin I.A., Arutjunov Ju.I., Minahmetov R.A., Efimov E.G., Bryksin A.S., Labaev M.Ju. Patent RF, no. 202679, 2021. (In Russ.)
99. Platonov I.A., Nikishin I.A., Minahmetov R.A., Chertenkov M.V. Patent RF, no. 212021, 2022. (In Russ.)
100. Platonov I.A., Nikishin I.A., Minahmetov R.A., Chertenkov M.V. Patent RF, no. 213332, 2022. (In Russ.)



Информация об авторах / Information about the authors

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

Е.А. Новикова – к.х.н., доцент кафедры химии Самарского национального 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

Д.Л. Колесниченко – аспирант кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

I.A. Platonov – Head of the Department of Chemistry, Professor, Doctor of Technical Sciences, Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: pia@ssau.ru

I.N. Kolesnichenko – candidate of chemical sciences, associate professor, Department of Chemistry, 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

E.A. Novikova – candidate of chemical sciences, associate professor, Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: novikova.ea@ssau.ru

I.M. Mukhanova – candidate of chemical sciences, associate professor, Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: mim042004@mail.ru

D.L. Kolesnichenko – the postgraduate student of the Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: irniks@mail.ru

Статья поступила в редакцию 05.11.2024; одобрена после рецензирования 27.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 05.11.2024; approved after reviewing 27.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.