



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 54.062

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13473

Хромато-десорбционный способ получения потоков газов с заданным содержанием галогенорганических соединений

Игорь Артемьевич Платонов[✉], Ирина Николаевна Колесниченко,

Владимир Игоревич Платонов, Ирина Михайловна Муханова,

Дмитрий Леонидович Колесниченко, Кирилл Евгеньевич Рябов

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,
Самара, Россия, pia@ssau.ru[✉]

Аннотация. В работе показана возможность применения хромато-десорбционных систем для получения калибровочных смесей в этом случае является перспективным методом для получения ГОС в диапазоне менее 10 ppm. Выявлено, что буферная ёмкость в значительной степени определяется градиентом концентрации в начальной части системы, при этом градиент концентрации может быть обеспечен не только количеством нанесенного аналита, но и геометрическими особенностями системы: для цилиндрической секционной системы, используемой в динамическом режиме, буферная ёмкость формируется за счет разности масс сорбента, что по эффективности аналогично 25% градиенту концентрации в начальной части системы при равной массе аналита и сорбента.

ХДС инъекционного типа, эксплуатируемые в дискретном режиме, показывают большую эффективность (больше стабильность поддержания квазистационарного состояния концентрации и меньшее СКО квазистационарной концентрации) – чем меньше разница между диаметром системы и выходным патрубком, что обусловлено формированием мертвого объема в пристеночном пространстве, за счет чего перераспределение аналита происходит медленнее и неравномерно, что в свою очередь определяет эффективность подпитки аналита на последней теоретической тарелке, отвечающей за концентрацию на выходе из системы. В таких системах оптимальным является не более, чем двукратное превышение диаметра трубчатой проточной системы и выходного патрубка является.

В ХДС конусообразной формы с постепенным сужением имеет место сглаживание эффекта пристеночной мертвовой зоны. При этом в случае миниатюрных размеров система может эксплуатироваться в режиме обратной продувки: в этом случае влияние буферной зоны проявляется медленнее, ресурс системы увеличивается (6–8 дискретных вводов на 1 ступени квазистационарного состояния), но значительно ухудшается стабильность на 2 ступени (СКО возрастает до 25–35%).

Апробация предложенных подходов при выполнении количественного определения ГОС по методике «введено–найдено» на примере четыреххлористого углерода (в диапазоне концентраций 8–1 ppm) показала эффективность применения хромато-десорбционных систем в динамическом режиме и инъекционных систем в дискретном режиме с автоматическим дозированием. Отклонение от опорного значения не превышает 20–24%. Аналогичные зависимости были получены для фторорганического соединения перфтор-1,3-диметилциклогексан (для диапазона концентраций от 1 до 0.1 ppm).

Ключевые слова: газовая хроматография, летучие галогенорганические соединения, хромато-десорбционные системы, микрофлюидные системы.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект FSSS-2024-0022 (регистрационный номер: 1023112900147-4 от 31.01.24).

Для цитирования: Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Платонов В.И., Муханова И.М., Колесниченко Д.Л., Рябов К.Е. Хромато-десорбционный способ получения потоков газов с заданным содержанием галогенорганических соединений // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 6. С. 812-825. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13473>



Original article

Chromato-desorption method for obtaining gas streams with a given content of organohalogen compounds

Igor A. Platonov[✉], Irina N. Kolesnichenko, Vladimir I. Platonov,
Irina M. Mukhanova, Dmitry L. Kolesnichenko, Kirill E. Ryabov

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

Abstract. The paper shows the possibility of using chromato-desorption systems to obtain calibration mixtures in this case, it is a promising method for obtaining GOS in the range of less than 10 ppm. It is revealed that the buffer capacity is largely determined by the concentration gradient in the initial part of the system, while the concentration gradient can be provided not only by the amount of analyte applied, but also by the geometric features of the system: for a cylindrical sectional system used in dynamic mode, the buffer capacity is formed due to the difference in the mass of the sorbent, which is similar in efficiency to 25% the concentration gradient in the initial part of the system at an equal mass of analyte and sorbent.

Injection-type CDCs operated in discrete mode show greater efficiency (the greater the stability of maintaining quasi-constant concentration and the lower the quasi-constant concentration) - the smaller the difference between the diameter of the system and the outlet pipe, which is due to the formation of a dead volume in the wall space, due to which the redistribution of the analyte occurs more slowly and unevenly, which in turn determines the effectiveness the analyte is replenished on the last theoretical plate, which is responsible for concentration at the exit of the system. In such systems, it is optimal to exceed no more than twice the diameter of the tubular flow system and the outlet pipe.

In a cone-shaped CD with a gradual narrowing, the effect of the wall dead zone is smoothed out. At the same time, in the case of miniature sizes, the system can be operated in the backwash mode: in this case, the effect of the buffer zone manifests itself more slowly, the system resource increases (6-8 discrete inputs at 1 stage of quasi-stability), but stability deteriorates significantly at 2 stages (COE increases to 25-35%).

The testing of the proposed approaches for the quantitative determination of GOS using the "introduced-found" method using the example of carbon tetrachloride (in the concentration range of 8-1 ppm) has shown the effectiveness of chromato-desorption systems in dynamic mode and injection systems in discrete mode with automatic dosing. The deviation from the reference value does not exceed 20-24%. Similar dependences were obtained for the organofluorine compound perfluoro3-dimethylcyclohexane (for the concentration range from 1 to 0.1 ppm).

Keywords: gas chromatography, volatile organohalogen compounds, chromato-desorption systems, microfluidic systems.

Acknowledgments: the work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project FSSS-2024-0022 (registration number: 1023112900147-4 dated 31.01.24).

For citation: Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Platonov V.I., Mukhanova I.M., Kolesnichenko D.L., Ryabov K.E. Chromato-desorption method for obtaining gas streams with a given content of organohalogen compounds. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(6): 812-825. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25.13473>

Введение

Одним из распространенных загрязнителей окружающей среды являются галогенорганические соединения (ГОС), изучение их содержания и распределения в различных природных объектах, в том числе в почвах агроэкосистем и природных почвенных экосистем, водных системах, имеет важное значение в рамках взаимосвязи «почва – вода – растение – жи-

вотные – человек», и является актуальным как с экологической стороны, так и с почвенно-агрохимической, а также с точки зрения анализа источников попадания и путей миграции [1]. Согласно исследованиям перемещения галогенорганических соединений [2] лишь 20-65% хлорорганических соединений остаются в местах их применения, в то время как остальные мигрируют на большие рас-



стояния. Возможными путями распространения загрязнителей могут быть атмосферный перенос, океанические течения, поверхностный сток, выщелачивание почв через поверхностные воды, зоомиграцию. Источники поступления ГОС довольно разнообразны и чаще всего имеют антропогенный характер: топливо, сырая нефть и разработка нефтяных месторождений, методы хлорирования в системах очистки и водоподготовки, сточные воды, предприятия органического синтеза, гидролизные, целлюлозно-бумажные, деревообрабатывающие, коксохимические, лакокрасочные, фармацевтические производства и т.д. [3]. Так, одной из возможных причин попадания галогенорганических соединений, в частности хлорбензола, в питьевую воду является использование для хранения новых емкостей из поликарбоната [4, 5]. Трудности аналитического контроля галогенорганических соединений заключаются в том, что для особо токсичных загрязнителей установлены низкие предельно допустимые концентрации (ПДК) (порядка 10^{-7} - $10^{-9}\%$). Для количественного определения ГОС в объектах окружающей среды и техногенных объектах используют стандартные жидкие и газовые растворы, при этом наиболее востребованным по точности является метод газовой хроматографии. В серийных аналитических измерениях наиболее часто применяется парофазный анализ, при определении хлорированных фенолов используют предконцентрирование методом твердофазной экстракции. В работе [6] приведен подробный обзор методов и подходов к анализу ГОС в воде. В таблице 1 представлены наиболее широко применяемые в отечественной практике методики количественного определения ГОС в нефти и нефтепродуктах. Для количественного индивидуального определения ГОС как в природных так и техногенных объектах с содер-

жанием ниже 10 ppm наиболее целесообразными являются методы газовой хроматографии с селективным детектором электронного захвата.

Использование метода газовой хроматографии позволяет определять индивидуальные соединения ГОС и тем самым устанавливать вероятные источники попадания, а также снижать предел детектирования галогенорганических соединений до концентраций менее 0.1 мкг/дм³ [22]. При этом определяющим фактором является возможность проведения калибровки в идентичных условиях и наличие соответствующих стандартных калибровочных растворов – стандартные жидкие растворы и стандартные газовые смеси (СГС). Коммерчески доступные газовые смеси с низкими содержаниями ГОС ограничены по ассортименту анализаторов, что значительно сужает аналитические возможности количественного определения индивидуальных соединений, а гравиметрический и объемометрический методы получения газовых смесей с известным составом требуют сложного оборудования и высококвалифицированного труда, что также ограничивает их для широкого применения особенно во внелабораторных условиях.

Одним из перспективных и развивающихся способов создания СГС является хромато-десорбционный способ. Среди его преимуществ стоит выделить универсальность, высокую производительность и возможность приготовления многокомпонентных газовых смесей в одном цикле эксплуатации [23]. Использование хромато-десорбционных систем для создания стандартных сред позволяет уменьшить расход вредных органических растворителей, сократить финансовые затраты и снизить экологическую нагрузку, что соответствует требованиям «зеленой» аналитической химии.

Известно, что на ресурс ХДС и механизм формирования буферной емкости



Таблица 1. Наиболее широко применяемые в практике методики определения ГОС в нефти и нефтепродуктах

Table 1. The most widely used methods in practice for determining GOS in oil and petroleum products

| Источник | Тип пробоподготовки | Анализ | Диапазон концентраций |
|----------|--|---|---|
| [7] | Метод А (индикаторное титрование): Экстракция хлористых солей водой | Титрование водной вытяжки раствором азотнокислого серебра | 1.0-более 1000 мг/дм ³ . При содержании хлористых солей до 10 мг/дм ³ расхождение между двумя результатами не должно превышать 1.5 мг/дм ³ ; от 10 до 50 – не более 3.0 мг/дм ³ ; 50-200 – 6 мг/дм ³ ; 200-1000 – 25 мг/дм ³ ; более 1000 – не более 4% от среднего значения |
| | Метод Б (Определение хлористых солей в нефти потенциометрическим титрованием): Добавление к пробе нефти органического растворителя (толуол + изопропиловый спирт) | Потенциометрическое титрование нефти раствором азотнокислого серебра | 5-более 2000 мг/дм ³ . При содержании хлористых солей до 50 мг/дм ³ расхождение между двумя результатами не должно превышать 3 мг/дм ³ ; при 50-100 – не более 7 мг/дм ³ ; 100-200 – 12 мг/дм ³ ; 200-500 – 27 мг/дм ³ ; 500-1000 – 50 мг/дм ³ ; 1000-2000 – 100 мг/дм ³ ; более 2000 – не более 6% значения меньшего результата |
| [8] | Смешение пробы нефти с ксилом, разбавление пробы смешанным спиртовым растворителем | Измерение проводимости раствора нефти в смешанном спиртовом растворителе при воздействии электростатического напряжения | 0-500 мг/кг Повторяемость при нормальном и правильном проведения метода испытания только в одном случае из двадцати может превысить значение $0.3401X^{0.75}$, где X – среднее значение двух результатов испытаний, мг/кг |
| [9] | Метод А: перегонка нефти для получения нафты; смешивание нафты с толуолом и бифенилом натрия, разделение водной и неводной фаз, упаривание водной фазы и добавление к ней ацетона. | Потенциометрическое титрование раствором нитрата серебра с концентрацией 0.01 моль/дм ³ | Для методов А и Б предел чувствительности 1 ppm (мкг/г). Расхождение последовательных результатов измерения не должно превышать следующего значения больше чем в одном случае из 20 для метода А: $r=0.3X^{0.64}$. Для метода Б: $r=0.7X^{0.6}$ Метод В: 5-50 ppm. Расхождение между результатами может превышать 1±3 ppm только в одном случае из 20. |



| | | | |
|------|---|--|---|
| | Метод Б: перегонка нефти для выделения нафты, введение нафты в поток газа, содержащего 80 % кислорода и 20 % инертного газа. Сжигание пробы при температуре 800°C | Кулонометрическое титрование осущененного газа в титрационной ячейке | |
| | Метод В: введение в отогнанную нафту внутреннего стандарта В1 с концентрацией 500 ppm | Рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия | |
| [10] | Пробоподготовка аналогична методу В (ГОСТ Р 33342-2015) | Дисперсионно-волновая рентгенофлуоресцентная спектрометрия | 5-50 ppm |
| [11] | Жидкостная экстракция для перевода ХОС из химического реагента в органический растворитель (например, гексан) | Газовая хроматография с масс-селективным детектированием | 0.10-1000 ppm |
| [12] | Выделение нафты путем перегонки нефти | Метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии | 1.5-2000 ppm ОСКО: 1.5-2.5 ppm – 15% 2.5-10.0 – 8.0% 10.0-200.0 – 1.0 % 200-2000 – 0.5% |
| [3] | Смешивание нефти с растворителем, в качестве которого выбран эталонный изооктан | Метод газовой хроматографии с детектором электронного захвата | Предел обнаружения ХОС составляет 0.1-0.3 ppm |
| [13] | 1 - перегонка пробы реагента с моделью нефти или товарной нефтью для получения нафты. Модель нефти: 25 %-раствор авиационного керосина в минеральном масле. ГОС определяют в нафте. 2 - экстракция ГОС из пробы в изооктан | Рентгенофлуоресцентный метод | - |



| | | | |
|------|--|--|--|
| [14] | Экстракция ГОС из химических реагентов | Метод газовой хроматографии с ЭЗД | 1.0-10000.0 ppm. Пределы относительной погрешности измерений +/- 25%. |
| [15] | Предварительное концентрирование и отгонка ГОС | Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара на детекторах ПИД и ЭЗД | Хлорбензол: с использованием ПИД без концентрирования 6-100 ppm. С концентрированием равновесного пара 0.3-20 ppm. Данные по определению хлорбензола с использованием ЭЗД не приведены. Точность (границы погрешности) без концентрирования пробы (хлорбензол): 2.6+0.041X. Точность с концентрированием пробы (хлорбензол): 0.56X (0. 3-2 ppm); 0.35X (2.0-20 ppm). |
| [16] | Не требуется предварительная пробоподготовка | Хроматографический анализ паровой фазы нефти | 10 ppb (0.01 ppm)-10 ppm. Повторяемость от 5% для четыреххлористого углерода до 25% для тетрахлорэтилена. Воспроизводимость: 20-30% |
| [17] | Экстракция хлорорганических соединений из нефти парами инертного газа | Метод двумерной газовой хроматографии | - |
| [18] | Введение в пробу раствора бифенила натрия и комплекса дифенилкарбазола с ртутью для образования окрашенного соединения | Спектрофотометрический метод | 1-1000 ppm |
| [19] | Выделение нафты и ее сжигание в среде кислорода, добавление в продукты сжигания ацетона и азотной кислоты | Кулонометрическое титрование раствором нитрата серебра | - |
| [20] | Разделение пробы на полярную и неполярную фазы, извлечение ХОС в неполярную фазу | Анализ неполярной фазы методами РФА и газовой хроматографии | Предел обнаружения ХОС для метода РФА – менее 1.0 ppm; для метода газовой хроматографии – менее 0.1 ppm |
| [21] | Перегонка нефтяной смеси для разделения фракций | Определение методом РФА галогенорганических соединений в каждой фракции и кубовом остатке | - |

[23, 24] влияют не только температура, объем и скорость пропускания газа, но и

в значительной степени градиент концентрации в начальной части системы, при этом градиент концентрации может быть



обеспечен не только количеством нанесенного аналита, но и геометрическими особенностями системы. В работе [25] представлен вариант для цилиндрической секционной системы, используемой в динамическом режиме, при этом буферная емкость формируется за счет разности масс сорбента. Однако, в случае с дискретным режимом работы ХДС применение таких систем сопряжено с рядом сложностей, связанных с наличием мертвых зон при переходе от секции к секции, что особенно заметно при малых геометрических размерах систем.

Целью настоящей работы было изучение возможности получения газовых смесей ГОС с использованием хромато-десорбционного способа и оптимизация режима работы для получения газовых смесей с низким содержанием ГОС (менее 10 ppm).

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проводили с использованием газового хроматографа «Кристал-люкс-4000М» (ООО «НПФ «МетаХром») с детектором электронного захвата и кварцевой капиллярной колонкой TRB-5 (длина: 60 м; внутренний диаметр: 0.32 мм; толщина пленки неподвижной фазы (95% диметил-(5%) дифенилполисилоксан): 0.5 мкм). В качестве газа-носителя использовался азот особой чистоты (осч «Linde») с расходом 1.5 см³/мин. Температура детектора составляла 290°C, испарителя – 220°C. Для наиболее эффективного разделения компонентов был применен режим программирования температуры термостата колонки от 80 до 250°C с шагом повышения 15°C/мин.

Изучалась возможность получения потоков газов, содержащих летучие галогенорганические соединения, с использованием хромато-десорбционного способа в непрерывном динамическом режиме и в дискретном режиме. Принцип работы основан 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. Процесс получения стационарных потоков микроконцентраций ГОС 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 $T_{\text{нас}}$.

Варьируя температуру десорбции, регулируя величину константы распределения ЛОС в системе «жидкость-газ» или «газ-адсорбент», можно получать потоки газа, содержащие заданное количество ЛОС.

В случае динамического режима использования, хромато-десорбционная система (ХДС) соединяется с регулятором расхода газа и помещается в термостат. Предварительно ХДС заполняется носителем с известным количеством ГОС. Насыщение осуществляется до проскока. Трубчатая проточная система имела следующие геометрические размеры: длина $l=220$ мм, внутренний диаметр $d_{\text{вн}}=25$ мм. Градиент концентрации создавался аналогично описанному в [26] первая порция сорбента имела 25% избытка аналита по сравнению с последующими. Расход инертного газа через систему 10 см³/мин.

В случае дискретного режима использовалось микросистемы (ХДмС) инъекционного типа [27] и ХДмС с обратной продувкой. Насыщение осуществляли капельным методом, путем внесения известного количества аналита в начальную часть системы. Предподготовку осуществляли путем дискретного продувания порций инертного газа (по 1 см³) с чередованием этапов экспонирования при 25°C в течении 5 минут. Общий объем пропущенного газа при предподготовке



зависит от ожидаемой концентрации на выходе из системы.

Особенности хромато-десорбционного способа, аппаратурного оформления подробно представлены в работах [28]. Закономерности хромато-десорбционного способа описаны в рамках теории метода адсорбционного равновесного концентрирования [29,30].

Обсуждение результатов

В таблице 2 представлены характеристики исследуемых систем, особенности режима и данные о значениях концентрации аналита на выходе из системы.

Как видно из представленных данных в случае динамической реализации процесса в трубчатых системах 1 и 2 имеет место схожая производительность ХДС (одинаковое число ступеней квазипостоянства с заданной концентрацией 10-5 ppm и схожие значения погрешности поддержания концентрации в рамках каждого периода квазипостоянства, СКО составило 10-12%). Данные системы характеризуются большим ресурсом (от 6 до 0.5 часов) получения потоков газа ГОС. Применение систем данной конфигурации целесообразно в лабораторных условиях при наличии стационарного прибора и системы подготовки газа, поскольку система эксплуатируется в динамическом режиме и предподготовка требует осуществления непрерывного пропускания газа. При этом увеличивая температуру десорбции можно влиять на выходную концентрацию аналита.

Системы 3-5 эксплуатируются в дискретном режиме, при общей массе сорбента отличаются геометрическими характеристиками – чем меньше разница между диаметром системы и выходным патрубком, тем больше стабильность поддержания квазипостоянства концентрации. Так для системы 3 СКО на 1 ступени составляет 25%, а для системы 5 – 17%. Такое отличие обусловлено формированием мертвого объема в пристеночном пространстве, поток в пристеночном

слое сорбента при ручном дискретном дозировании нельзя характеризовать как ламинарный, за счет чего перераспределение аналита происходит медленнее и неравномерно, что в свою очередь определяет эффективность подпитки аналита на последней теоретической тарелке, отвечающей за концентрацию на выходе из системы. На рисунке 1 представлена схема, иллюстрирующая механизм распределения буферной зоны в условиях различных геометрических характеристик ХДС.

Системы 6 и 7 отличаются конусообразным исполнением с постепенным сужением, что сглаживает эффект пристеночной мертвой зоны. При этом системы эксплуатируются в режиме обратной продувки: в этом случае влияние буферной зоны проявляется медленнее, в силу того что продувание системы осуществляется с помощью компрессора (система 7) или в ручном режиме (система 6), таким образом ресурс системы увеличивается (6-8 дискретных вводов на 1 ступени квазипостоянства), но значительно ухудшается стабильность на 2 ступени (СКО 25-35%).

Предложенные подходы были апробированы при выполнении количественного определения ГОС по методике «введено-найдено» с использованием для калибровки конфигурации и режима как в системах 2, 5, 7, при этом для построения калибровки использовались по 3 разные системы на каждый калибровочный уровень, система 7 использовалась только по ступени 1, варьирование концентрации осуществляли уменьшением вносимого аналита при насыщении. Как видно из рисунка 2 отклонение от опорного значения (известного внесенного количества) для систем 2 и 7 для концентрации четыреххлористого углерода 8 ppm составляют сходные значения (20.8 и 21.2%), а для системы 5 – 23.2%, для концентрации 5 ppm для всех систем составило порядка 22-24%, для концентрации 1 ppm для системы 2 – 23.6%, для системы 5 – 29.8%,



Таблица 2. Характеристики исследуемых ХДС для получения ГОС (на примере четыреххлористого углерода)

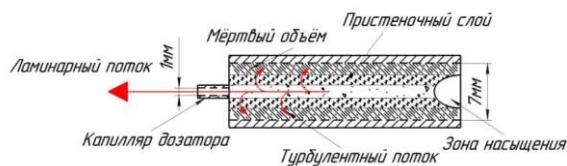
Table 2. Characteristics of the studied CDCs for the production of GOS (using the example of carbon tetrachloride)

| № системы | Характеристики системы | Пред-подготовка | Среднее значение концентрации аналита на выходе, $C_{ср}$ ppm | Период квази-постоянства | СКО, % |
|-----------|--|---|--|---|--|
| 1 | Цилиндрическая трубчатая система: $l=220$ мм, $d_{вн}=25$ мм; избыток аналита 25 % (первая секция) | 10 см ³ /мин, 30 мин при 25°C в динамическом режиме | 1 ступень – 10 ppm 2 ступень – 6 ppm 3 ступень – 4 ppm | 1 ступень – 6 ч 2 ступень – 2 ч 3 ступень – 0.5 ч | 1 ступень – 10 2 ступень – 10 3 ступень – 12 |
| 2 | Цилиндрическая трубчатая двухсекционная система: 1 секция - $l=50$ мм, $d_{вн}=25$ мм; 2 секция – $l=170$ мм, $d_{вн}=10$ мм | | 1 ступень – 10 ppm 2 ступень – 6 ppm 3 ступень – 4 ppm | 1 ступень – 6 ч 2 ступень – 2 ч 3 ступень – 0.5 ч | 1 ступень – 10 2 ступень – 11 3 ступень – 12 |
| 3 | Инъекционная ХДМС, $l=50$ мм, $d_{вн1}=10$ мм, $d_{вн2}=1$ мм | Общий объем инертного газа 10 см ³ в дискретном режиме | 1 ступень – 4 дискретных ввода 2 ступень – 3 дискретных ввода | 1 ступень – 25 2 ступень – 28 | 1 ступень – 22 2 ступень – 25 |
| 4 | Инъекционная ХДМС, $l=50$ мм, $d_{вн1}=7$ мм, $d_{вн2}=1$ мм* | | | | |
| 5 | Инъекционная ХДМС, $l=50$ мм, $d_{вн1}=5$ мм, $d_{вн2}=3$ мм* | | | | |
| 6 | Инъекционная конусообразная с обратным отбором ХДМС, $l=10$ мм, $d_{вн,1}=10$ мм, $d_{вн,2}=1$ мм* Ручной ввод | Общий объем инертного газа 3 см ³ в дискретном режиме | 1 ступень – 5 ppm 2 ступень – 3 ppm | 1 ступень – 6 дискретных вводов 2 ступень – 3 дискретных ввода | 1 ступень – 15 2 ступень – 35 |
| 7 | Инъекционная конусообразная с обратным отбором ХДМС, $l=10$ мм, $d_{вн,1}=10$ мм, $d_{вн,2}=1$ мм* автоматическое дозирование | Общий объем инертного газа 3 см ³ в дискретном режиме при автоматическом дозировании | 1 ступень – 5 ppm 2 ступень – 3 ppm | 1 ступень – 8 дискретных вводов 2 ступень – 2 дискретных ввода | 1 ступень – 13 2 ступень – 20 |

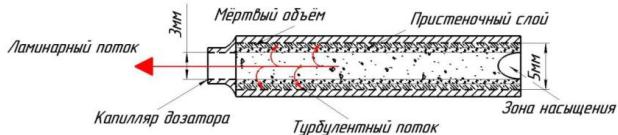
*диаметр выходного патрубка

для системы 7-22.8%. Таким образом системы 2 и 7 наиболее целесообразны для

применения, что объясняется кроме механизмов перераспределения аналита в системе при получении потока газа также



а – инъекционная система с разницей входного и выходного патрубка более 2 раз



б – инъекционная система с разницей входного и выходного патрубка менее 2 раз

Рис. 1. Схематичная иллюстрирующая механизм распределения буферной зоны в условиях различных геометрических характеристик ХДС для систем 4 и 5 (таблица 2)

Fig. 1. is a schematic illustrating the mechanism of buffer zone distribution under conditions of different geometric characteristics of CDCs for systems 4 and 5 (Table 2)

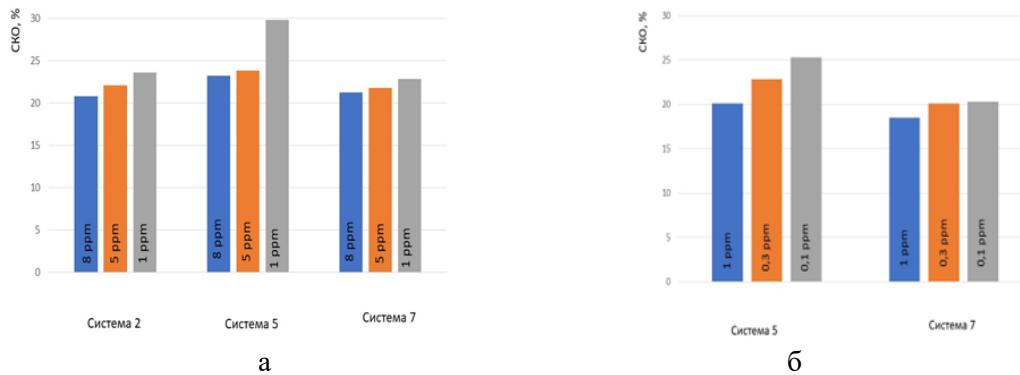


Рис. 2. Оценка среднего квадратичного отклонения результата измерения методом «введенено-найдено» при использовании систем 2, 5, 7 для калибровки при количественном определении ГОС методом газовой хроматографии: а – четыреххлористый углерод; б – перфтор-1,3-диметилциклогексан

Fig. 2. Estimation of the mean square deviation of the measurement result by the "entered-found" method when using systems 2, 5, 7 for calibration in the quantitative determination of GOS by gas chromatography: a – carbon tetrachloride; b – perfluoro-1,3-dimethylcyclohexane

и возможностью автоматизации процесса, что в значительной мере проявляется в области низких концентраций. Аналогичные зависимости были получены для фторорганического соединения перфтор-1,3-диметилциклогексан – для диапазона концентраций от 1 до 0.1 ppm СКО не превышает 20.3% для системы 7, для системы 5-25%. Система 2 в данном случае была исключена ввиду значительного холостого режима работы, поскольку для получения многоточечной калибровки необходимо динамическое продувание в течение 8 и более часов, что

не соответствует требованиям экологичности.

Заключение

Современные газохроматографические приборы демонстрируют высокие аналитические качества с точки зрения чувствительности, селективности и экспрессности анализа. Внедрение МЭМС-технологий для изготовления систем детектирования, разделения, управления потоками газа обеспечивают миниатюризацию газохроматографических аналитических комплексов и расширение воз-



можности их применения для внелабораторного анализа, обеспечение которого требует также возможности калибровки в полевых условиях, отвечающих метрологическим требованиям и требованиям портативности, простоте функционирования и экологичности. Применение хромато-десорбционных систем для получения калибровочных смесей в этом случае является перспективным методом для получения ГОС в диапазоне менее 10 ppm.

Ресурс и производительность хромато-десорбционных систем определяется не только режимом эксплуатации: температура, расход газа, условия насыщения и предподготовки, но и механизмом формирования буферной ёмкости. В работе показано, что буферной ёмкости в значительной степени определяется градиентом концентрации в начальной части системы, при этом градиент концентрации может быть обеспечен не только количеством нанесенного аналита, но и геометрическими особенностями системы: для цилиндрической секционной системы, используемой в динамическом режиме, буферная ёмкость формируется за счет разности масс сорбента, что по эффективности аналогично 25% градиенту концентрации в начальной части системы при равной массе аналита и сорбента. Применение систем данной конфигурации целесообразно в лабораторных условиях при наличии стационарной системы подготовки газа и термостата, увеличивая температуру десорбции можно влиять на выходную концентрацию аналита. Однако имеет место продолжительный период холостой работы, поскольку для получения многоточечной калибровки необходимо динамическое продувание в течение 8 и более часов, что не соответствует требованиям экологичности. Для внелабораторных условий большую пригодность демонстрируют

ХДС инъекционного типа, эксплуатируемые в дискретном режиме, показывают большую эффективность (больше

стабильность поддержания квазипостоянства концентрации и меньшее СКО квазипостоянной концентрации) – чем меньше разница между диаметром системы и выходным патрубком, что обусловлено формированием мертвого объема в пристеночном пространстве, за счет чего перераспределение аналита происходит медленнее и неравномерно, что в свою очередь определяет эффективность подпитки аналита на последней теоретической тарелке, отвечающей за концентрацию на выходе из системы. В таких системах оптимальным является не более, чем двукратное превышение диаметра трубчатой проточной системы и выходного патрубка является.

В ХДС конусообразной формы с постепенным сужением имеет место сглаживание эффекта пристеночной мертвой зоны. При этом в случае миниатюрных размеров система может эксплуатироваться в режиме обратной продувки: в этом случае влияние буферной зоны проявляется медленнее, ресурс системы увеличивается (6-8 дискретных вводов на 1 ступени квазипостоянства), но значительно ухудшается стабильность на 2 ступени (СКО возрастает до 25-35%).

Апробация предложенных подходов при выполнении количественного определения ГОС по методике «введенено-найдено» на примере четыреххлористого углерода (в диапазоне концентраций 8-1 ppm) показала эффективность применения хромато-десорбционных систем в динамическом режиме и инъекционных систем в дискретном режиме с автоматическим дозированием. Отклонение от опорного значения не превышает 20-24%. Аналогичные зависимости были получены для фторорганического соединения перфтор-1,3-диметилциклогексан (для диапазона концентраций от 1 до 0,1 ppm). Таким образом применение хромато-десорбционных систем для получения газовых смесей известного состава целесообразно, при выборе конфигурации для повышения эффективности необходимо



учитывать не только факторы производительности систем, но и их геометрические характеристики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-

Список литературы/References

1. Konarbayeva G.A., Yakimenko V.N. *Bulletin of Tomsk State University. Biology*. 2012; 4(20): 21-35. (In Russ.)
2. Tsygankov V.Y. Abstracts of the X All-Russian scientific and practical conference of young scientists on problems of aquatic ecosystems, within the framework of the Year of Ecology in Of the Russian Federation. 2017: 242-247. (In Russ.)
3. Podlesnova E.V., Botin A.A., Dmitrieva A.A. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*. 2019; 19(5): 581-587. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2019.19/1173>
4. Sotnikov E.E., Zagainov V.F., Mikhailova R.I. *Hygiene and Sanitation*. 2014; 93(2): 92-96. (In Russ.)
5. Chebotkova D.V., Krymskaya T.P., Kapelko I.M. *Health risk analysis-2023*. 2023: 128-132. (In Russ.)
6. Kirichenko V.E., Pervova M.G., Pashkevich K.I. *Russian Chemical Engineering. D.I. Mendelev University*. 2002; 46(4): 18-27. (In Russ.)
7. GOST 21534-76. Oil. Methods for the determination of chloride salts. Introduction. M.: Publishing House of Standards, 1977. 12 p. (In Russ.)
8. GOST 33703-2015. Oil. Determination of salts by electrometric method. M.: Standartinform, 2019. 14 p. (In Russ.)
9. GOST R 52247-2021. Oil. Methods for the determination of organochlorine compounds (modified version) Moscow: Russian Institute of Standardization, 2023. 41 p. (In Russ.)
10. ST RK ISO 15597-2011. Oil and petroleum products. Determination of chlorine and bromine content. Dispersion-wave X-ray fluorescence 46 spectrometry. Republic of Kazakhstan: Ministry of Industry and New Technologies, 2011. – 15 p. (In Russ.)
11. Methodology for measuring the mass fraction of volatile organochlorine compounds in chemical reagents by gas chromatography with mass selective detection [Electronic resource]: measurement methodology / FGIS "Arshin". - вестных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.
12. Determination of the content of organic chlorides in oilfield reagents, oil, petroleum products and oilfield liquids by X-ray fluorescence spectrometry [Electronic resource]: measurement methodology / FGIS "Arshin". – 2020. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1400902> (accessed 29.09.2025). (In Russ.)
13. Grigoriev A.V., Levanova O.V., Tyumentsev M.S. *The world of petroleum products. Bulletin of Oil Companies*. 2021; 1: 6-11. (In Russ.)
14. Methodology for measuring the mass concentration of volatile organic compounds in chemical reagents used in oil production by capillary gas chromatography [Electronic resource]: measurement methodology / NPF Metachrome LLC. – 2016. – URL: <https://www.meta-chrom.ru/usage/chemical/lhos-oil-products/> / (date of access: 09/29/2025). (In Russ.)
15. Measurement of the mass concentration of volatile chlorinated hydrocarbons in samples of natural and treated wastewater [Electronic resource]: measurement methodology / FGIS "Arshin". – 2018. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/297929> (date of access: 09/29/2025).
16. Li X., Ma R., Ding L. *Bulletin of Korean chemical society*. 2018; 39(4): 524-529.
17. Pat. 2748390 Russian Federation, IPC G01N30/02. Method for the determination of organochlorine compounds in petroleum and petroleum products by chromatographic method [Text] / O.A. Kanishchev, E.V. Kirillova, Yu.F. Klochkov, T.I. Kondelinskaya; applicant and patent holder Federal State Unitary Enterprise Smolensk Production Association Analytpribor. – No. 2020127184; application no. 08/13/2020; published 05/25/2021, Bul. no. 5. – 14 p. (In Russ.)
18. Pat. 27421559 Russian Federation, IPC G01N33/22. Method for the determination of organochlorine compounds in oil [Text] / A.V.



Khachkovsky, Ya.E. Ermolaev, M.A. Gavrilenko; applicant and patent holder Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "National Research Tomsk University". – No. 2020105028; application no. 02/04/2020; published 05/20/2020, Bul. no. 14. – 10 p. (In Russ.)

19. Pat. 2243552 Russian Federation, IPC G01N31/16 27/48 33/26. Method for the determination of organochlorine compounds in oil [Text] / O.V. Sennikova, V.M. Borodina, T.I. Plotnikova, N.V. Sedova; applicant and patent holder: Surgutneftegaz Open Joint Stock Company. – No. 2002124080/04; application no. 10.07.2004; publ. 27.12.2004, Bul. no. 3. – 4 p. (In Russ.)

20. Pat. 2790059 Russian Federation, IPC G01N1/28. A method for preparing samples of oilfield chemical reagents for the determination of organochlorine compounds [Text] / I.I. Zanozina, M.V. Babintseva, N.E. Volkova, I.Yu. Zanozin, I.V. Spiridonova, D.G. Tabachnaya, A.K. Karpukhin; applicant and patent holder: Public Joint Stock Company Rosneft Oil Company (PJSC NK Rosneft). – No. 2022112883; application no. 05/13/2022; published 02/14/2023, Bul. no. 5. – 11 p.

21. Pat. 2763683 Russian Federation, IPC G01N1/28. Method for determining the content of organochlorine compounds and organically bound chlorine in chemical reagents and evaluating the effect of chemical reagents on the formation of organochlorine compounds and organically bound chlorine in oil [Text] / A.V. Frolova, A.E. Lestev, P.A. Bogomolov, G.D. Rizvanova; applicant and patent holder: Limited Liability Company "GCC Neftepromchem". – No. 2021112768; application no. 30.04.2021; published on 12/30/2021, Byul. no. 1. – 9 p. (In Russ.)

22. Dmitrieva M.T., Khristova V. *Hygiene and sanitation*. 1991; 3: 85-86. (In Russ.)

23. Platonov, I. A., Kolesnichenko, I. N., Bryksin, A. S., Novikova, E. A., Sukhanova, I. M., & Kolesnichenko, D. L. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2025: 24(6); 858-884. <https://doi.org/10.17308/sorptchrom.2024.24/12565> (In Russ.)

24 Kolesnichenko I.N., Anikina M.A., Platonov I.A. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*. 2020; 20(4): 426-433. (In Russ.)

25 Pat. 2324174 Russian Federation, IPC G01N30/06 A method for obtaining a gas stream with constant concentrations of volatile components and a device for its implementation [Text] / V.G. Berezkin, I.A. Platonov, Yu.I. Arutyunov, I.N. Smygina, N.V. Nikitchenko; applicant and patent holder: State Educational Institution of Higher Education Samara State University of Higher Professional Education. – No. 2006128706/28; application No. 07.08.2006, published on 10.05.2008, Bul. No. 13. – 7 p. (In Russ.)

26 Berezkin V.G., Platonov I.A., Smygina I.N. *News of higher educational institutions. Chemistry and Chemical Technology series*. 2007; 50(8): 22-24. (In Russ.)

27 Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A., Pavlova L.V., Lobanova M.S., Mikheenkova A.E. *Measuring technology*. 2017; 8: 67-70. (In Russ.)

28. Platonov I.A., Rodinkov O.V., Gorbacheva A.R., Moskvin L.N., Kolesnichenko I.N. *Journal of Analytical Chemistry*. 2018; 73(2): 83-105.

29. Vitenberg A.G., Konopelko L.A. *Journal of Analytical Chemistry*. 2011; 66(5): 452-472.

30. Vitenberg, A.G. *Russian Chemical Journal*, 2003; 47(1): 7. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

И.А. Платонов – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии Самарского национально-исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия, pia@ssau.ru

И.Н. Колесниченко – к.х.н., доцент, доцент кафедры химии Самарского национально-исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия, irniks@mail.ru

В.И. Платонов – к.х.н., доцент, заведующий кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности, заведующий научно-исследовательской лабораторией климатических исследований, Самар-

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

I.N. Kolesnichenko – candidate of chemical sciences, associate professor, Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, irniks@mail.ru

V.I. Platonov – candidate of chemical sciences, associate professor, Head of the Department of Ecology and Life Safety, Head of the Climate Research Laboratory, Samara University, Samara, Russian Federation, rovvv@yandex.ru



ский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия, rovvv@yandex.ru

И.М. Муханова – к.х.н., доцент, Доцент кафедры химии Самарского национально-исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия, mim042004@mail.ru

Д.Л. Колесниченко – аспирант кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия, kodi8@yandex.ru

К.Е. Рябов – магистрант, Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия, vector1003@mail.ru

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

D.L. Kolesnichenko – postgraduate student of the Department of Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, kodi8@yandex.ru

K.E. Rybov – master's student, Chemistry, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, vector1003@mail.ru

Статья поступила в редакцию 14.10.2025; одобрена после рецензирования 05.11.2025; принята к публикации 19.11.2025.

The article was submitted 14.10.2025; approved after reviewing 05.11.2025; accepted for publication 19.11.2025.