

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

*На правах рукописи*



**МАРКОВА ЕКАТЕРИНА СЕРГЕЕВНА**

**ПАССИВНАЯ СОРБЦИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА НОВЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ И ИХ  
ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ С ТЕРМОДЕСОРБЦИЕЙ**

Специальность– 1.4.2 — Аналитическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н. Пирогов А.В.

Москва – 2023

## Содержание

Список используемых сокращений .....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ <sup>1</sup> .....	11
1.1. Адсорбционное улавливание загрязнений воздуха .....	11
1.1.1. Классификация методов пробоотбора воздуха .....	11
1.1.2. Сорбционные материалы для идентификации различных ЛОС в воздухе .....	15
1.1.2.1. Активные угли .....	15
1.1.2.2. Графитированные сажи .....	17
1.1.2.3. Углеродные молекулярные сита .....	20
1.1.2.4. Пористые полимеры.....	21
1.1.2.5. Силикагель .....	29
1.1.2.6. Цеолиты (молекулярные сита).....	31
1.1.2.7. Оксид алюминия.....	32
1.1.2.8. Монолитные сорбенты.....	32
1.2. Газохроматографический анализ газов .....	33
1.2.1. Колонки для определения углеводородов.....	33
1.2.2. Детекторы.....	36
1.3. Метод термодесорбции.....	37
1.3.1. Одностадийная ТД .....	38
1.3.2. Двухстадийная ТД.....	39
1.4. Площадная геохимическая съемка .....	41
1.5. Выводы из обзора литературы .....	46
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	48
2.1. Реактивы, материалы и оборудование .....	48
2.1.1. Объекты анализа.....	48
2.1.2. Реактивы и материалы .....	49
2.1.3. Хроматографическое оборудование.....	50
2.1.4. Дополнительное оборудование.....	50
2.2. Условия и техника эксперимента .....	51
2.2.1. Синтез монолита из резорцина .....	51
2.2.2. Пассивная сорбция соединений.....	53
2.2.3. Приготовление модельных смесей .....	54
2.2.4. Условия анализа почвенного воздуха .....	54
2.2.5. Получение экстрактов ромашки аптечной.....	54

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	55
ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МОНОЛИТОВ ДЛЯ ПАССИВНОЙ СОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ <sup>2</sup> .....	55
3.1. Анализ чистых (холостых) образцов сорбентов .....	55
3.2. Оптимизация составов модельных смесей углеводородов.....	60
3.3. Анализ модельной смеси из <i>n</i> -алканов, циклоалканов моноароматических углеводородов	61
3.4. Оптимизация ТД и ГХ условий определения углеводородов .....	64
3.5. Анализ модельной смеси <i>n</i> -алканов при оптимизированных условиях .....	70
3.6. Хранение сорбентов.....	76
3.7. Оптимизация структуры сорбционных материалов .....	80
3.8. Сходимость результатов анализа модельной смеси <i>n</i> -алканов .....	81
3.9. Полнота десорбции <i>n</i> -алканов с поверхности материалов .....	84
3.10. Анализ модельной смеси ПАУ .....	88
3.11. Скорость адсорбции <i>n</i> -алканов сорбционными материалами .....	89
3.12. Сорбция паров сырой нефти методом пассивной сорбции их анализ .....	93
3.13. Анализ почвенного воздуха на нефтяных базах <sup>3</sup> .....	94
3.14. Оценка многоразовости использования сорбентов .....	100
3.15. Анализ воздуха над лесной почвой .....	104
3.16. Концентрирование алканов из модельной смеси на исследуемых сорбентах .....	104
3.17. Выводы к главе 3 .....	105
3.18. Сорбционные свойства композиционного материала из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука.....	107
ГЛАВА 4. СОРБЦИЯ И ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИТА ИЗ БНК И КАРБИДА КРЕМНИЯ <sup>3</sup> .....	109
4.1. Анализ объектов пищевой промышленности.....	110
4.2. Анализ ромашки аптечной и лекарственных сборов.....	115
4.3. Выводы к главе 4.....	120
Заключение .....	121
ВЫВОДЫ.....	122
Благодарности.....	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	125

## Список используемых сокращений

АООС – Агентство по охране окружающей среды  
АУ – активированный уголь  
БНК – бутадиен-нитрильный каучук  
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография  
ГС – графитированная сажа  
ГХ – газовая хроматография  
ГЖХ – газожидкостная хроматография  
ДВБ – дивинилбензол  
ДЭЗ – детектор электронного захвата  
ЛОС – летучие органические соединения  
МС – масс-спектрометрия  
НИОТ – Национальный Институт Охраны Труда  
НФ – неподвижная фаза  
ПАВ – поверхностно-активное вещество  
ПАУ – полиароматические углеводороды  
ПГС – площадная геохимическая съемка  
ПИД – пламенно-ионизационный детектор  
ППУ – пенополиуретан  
ПС – полистирол  
ПФ – подвижная фаза  
ПФД – пламенно-фотометрический детектор  
ПХБ – полихлорированные бифенилы  
ТГ – термогравиметрия  
ТД – термодесорбция  
ТИД – термоионный детектор  
ТСХ – тонкослойная хроматография  
УВ – углеводород  
УМС – углеродные молекулярные сита  
УНТ – углеродные нанотрубки  
ФИД – фотоионизационный детектор  
ХГ – хроматограмма  
ХЛД – хемиллюминесцентный детектор

## ВВЕДЕНИЕ

Метод пассивной сорбции широко применяется при определении различных органических соединений в объектах окружающей среды (атмосферном воздухе, поверхностных водах и т.д.). В отличие от активного пробоотбора для этого способа не требуется дополнительное оборудование для прокачки газа/жидкости через слой сорбента. Пассивную сорбцию используют как для долгосрочного контроля (1–4 недели), так и при мониторинге в течение короткого промежутка времени (нескольких часов). Такой метод применяется при решении самых разнообразных задач – в аналитической химии (контроль воздушной среды в помещениях, населенных пунктах и т.д.), геологии (поисково-разведочные работы), медицине (обнаружение COVID-19 в сточных водах) и т.д.

Площадная геохимическая съемка (ПГС) – один из способов поиска новых месторождений или залежей, прилегающих к уже разведанным скоплениям. Ее применяют перед непосредственным бурением, поскольку в этом методе достаточно сделать углубления в земле глубиной 1.5–3 м, что позволяет существенно сэкономить средства при оценке нефтегазоносности территории. На исследуемой местности устанавливается несколько сорбционных патронов для улавливания легколетучих веществ - нефтяных маркеров (далее – маркеров) в почвенном воздухе. В них содержится специальный материал, который концентрирует на своей поверхности углеводороды. По результатам анализа сорбентов специалисты фиксируют зоны с максимальной концентрацией веществ для определения наиболее перспективных участков для дальнейшего проведения бурения скважин. Состав и свойства материалов, используемых для пассивной сорбции – один из ключевых моментов к правильному химическому анализу.

### Актуальность

Преобладающее число работ по пассивной сорбции углеводородов при оценке нефтегазоносности территории посвящено использованию полимера Tenax-TA. Однако, данный сорбент не универсален и не разрабатывался специально для решения такой геологической и химико-аналитической задачи. Он имеет несколько недостатков: невозможность работы во влажных средах, дороговизна, невозможность хранения образцов дольше 14 дней, низкие «объемы до проскока» для очень летучих органических соединений (ЛОС), невозможность работы при температурах выше 280°C, реакция с такими окислителями, как хлор, озон, оксиды азота и серы с образованием ацетофенона, бензальдегида и фенола, т.д. Некоторые недостатки полимера устраняют путем добавления графитированной сажи. Полученный сорбент (Tenax-GR) имеет максимальную рабочую температуру выше, чем у Tenax-TA, а также он лучше поглощает некоторые УВ в диапазоне C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> (изопрен, толуол, ксилолы), TA, но во всем остальном эти сорбенты не имеют значимых отличий. Кроме того, Tenax-TA производится не в

РФ, нет возможности влиять на его структуру в процессе синтеза для получения оптимального сорбента для площадной геохимической съемки, есть зависимость от сроков поставки полимера, его стоимость достаточно высока.

В связи с этим актуален поиск альтернативных материалов для пассивной сорбции легколетучих веществ, в частности, при решении задач геологии и разработки способа идентификации нефтяных маркеров в почвенном воздухе. Особый интерес представляют монолитные сорбенты. Предпочтительны сорбенты, которые производят в РФ, поскольку их стоимость существенно ниже, а также возможно повлиять на стадии их производства, например, модифицировать сорбент путем введения новых функциональных групп. Материал должен быть гидрофобным, инертным к окислителям, содержащимся в атмосферном воздухе, устойчивым при высоких температурах (до 400°C), способным поглощать УВ в широком диапазоне масс, а также полностью десорбировать аккумулированные на его поверхности соединения.

Учеными МГУ, НИТУ «МИСиС» и Университета Теннесси разрабатываются материалы на основе вспененного графита, карбида кремния и резорцина соответственно. Эти сорбенты не применялись для решения задач аналитической химии или нефтепоисковой геохимии. Сорбент на основе вспененного графита гидрофобен, имеет более высокую максимально рабочую температуру, чем Тенах-ГА, его производят в РФ, он монолитный и дешевый. Сорбент на основе резорцина обладает схожими свойствами и, несмотря на то, что разработан он не в России, методику его получения можно воспроизвести в любой аналитической лаборатории при наличии необходимых реактивов. Композиты из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука изготавливаются в двух вариантах – в первом случае используется порошок с размером частиц 5 мкм, а во втором – 40 мкм. Они имеют монолитную структуру, обладают высокой механической прочностью, способностью к регенерации и химической стойкостью в кислых и щелочных средах.

В качестве метода анализа сорбентов целесообразно использовать газовую хроматографию (ГХ), поскольку определяют летучие вещества. С поверхности материалов целевые вещества можно извлекать путем экстракции органическими растворителями. Однако в таком случае результат анализа напрямую зависит от выбора растворителя. Применение термодесорбционного (ТД) способа ввода пробы позволяет сконцентрировать аналиты, избежать наложения пиков некоторых матричных компонентов, а иногда даже ускорить пробоподготовку. Такой вариант экологичнее и безопаснее для человека, проводящего анализ, так как не требуется применение токсичных веществ. Кроме того, исчезает проблема выбора растворителя с целью увеличить круг экстрагируемых веществ. В ходе термодесорбции извлечение веществ зависит от их температуры кипения, то есть важным фактором при выборе

сорбента является его максимальная рабочая температура. В качестве детектора обычно используют масс-спектрометр, так как объект анализа имеет сложный состав.

**Цель настоящей работы** – оценка возможности применения новых углеродных и композиционных материалов, монолитов при пассивной сорбции легколетучих органических веществ с последующим их газохроматографическим анализом с системой термодесорбции. В частности, для разработки способа обнаружения нефтяных залежей методом площадной геохимической съемки и анализа легколетучих органических веществ в лекарственных препаратах и пищевых объектах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. изучить новые углеродные и композиционные материалы в качестве альтернативы Tenax-TA;
2. оптимизировать условия определения веществ из модельной смеси (нефтяных маркеров) для увеличения чувствительности разрабатываемого способа;
3. провести анализ почвенного воздуха на различных нефтяных полигонах с помощью углеродных сорбционных материалов. Определить основные аналитические характеристики, выявить достоинства и недостатки подхода;
4. выбрать оптимальный сорбент из используемых для идентификации ациклических насыщенных, моно- и полиароматических углеводородов (ПАУ), а также циклоалканов в почвенном воздухе;
5. провести идентификацию ЛОС из объектов пищевой и фармацевтической промышленности с помощью выбранного оптимальным сорбента.

### **Научная новизна**

Материалы на основе вспененного графита, резорцина, а также SiC-БНК-композиты предложены и исследованы для обнаружения ЛОС в воздухе.

Оптимизированы ТД и ГХ условия определения *n*-алканов, аренов и циклоалканов на поверхностях предложенных сорбентов, при которых достигается наибольшая интенсивность пиков. Установлено, что наилучшая чувствительность определения перечисленных УВ достигается при: продувании сорбента потоком гелия 150 мл/мин в течение 30 мин (для ТД с холодной ловушкой), использовании стекловаты в лайнере (для ТД с криофокусированием), концентрации УВ в модельной смеси 100 мкг/мл при вводе пробы с делением потока (split) 1:100. С той же целью оптимизирована форма сорбента из вспененного графита. Наибольшие высоты пиков УВ достигнуты при использовании сорбента в форме жгута, а не пластины.

Продемонстрирована сходимость получаемых результатов на сорбентах из вспененного графита, композита из SiC (марки М4) и БНК, полимере Tenax-TA. Значения  $s_R$  для высот пиков *n*-алканов C<sub>8</sub>–C<sub>20</sub> и их  $t_R$  не превышают 5% для всех сорбентов.

Установлена степень десорбции соединений с поверхностей материалов за 1 анализ: 87–100% для Тенах-ТА, 92–96% для SiC-БНК-композита и 64–69% для монолита из вспененного графита. Показана возможность применения монолитов не только для обнаружения *n*-алканов в различных объектах, но и для их количественного определения.

Построены зависимости высоты пика декана от времени его пассивной сорбции для полимера Тенах-ТА, монолита из вспененного графита и SiC(M4)-БНК-композита. Указана длительность пассивного пробоотбора, необходимая для выхода графика на плато: 1–2 дня для Тенах-ТА, 2 дня для SiC-БНК-композита и 3–4 для монолита из вспененного графита.

Продемонстрированы результаты пассивной сорбции УВ из сырой нефти Уренгойского месторождения. В объекте обнаружены *n*-алканы C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub>, алкилциклогексаны (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> и C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), одноатомные спирты (C<sub>10</sub>–C<sub>15</sub>), кумолы и тетраметилбензолы. Показано, что на хроматограммах Тенах-ТА и монолита из вспененного графита пики выше, чем при использовании SiC(M4)-БНК-композита.

С помощью сорбента на основе вспененного графита, SiC(M4)-БНК-композита и Тенах-ТА проанализирован почвенный воздух на 2 территориях (в Оренбурге и Барнауле) путем пассивной сорбции ЛОС и последующем их обнаружении методом ТД/ГХ/МС в оптимизированных условиях. Показаны преимущества новых углеродсодержащих материалов для решения задач нефтепоисковой геохимии по сравнению с порошком Тенах-ТА в таких параметрах как: максимальная рабочая температура, монолитная структура. Показано отсутствие значимых различий между Тенах-ТА и SiC-БНК-композитом в диапазоне идентифицированных в почвенном воздухе УВ, сходимости пиков, полноте десорбции УВ за один анализ, скорости сорбции при комнатной температуре. Продемонстрирована возможность повторного применения предложенных сорбентов (до 10 раз).

### **Практическая значимость**

Предложены альтернативные Тенах-ТА сорбционные материалы для обнаружения нефтяных маркеров в почвенном воздухе – монолиты из вспененного графита и резорцина и композиционные материалы из бутадиен-нитрильного каучука и карбида кремния (марок М4 и М40).

Подобраны условия термической обработки сорбентов перед проведением анализа с целью удаления с их поверхности различных примесей – температура отжига, при которой не разрушается материал (250°C для Тенах, 300°C для SiC-БНК-композитов и 400°C для монолитов из вспененного графита и резорцина), а также длительность процедуры (4 часа).

Разработан способ транспортировки материалов, а также их хранения. Предложено применение стеклянных емкостей для защиты сорбентов от загрязнений. Показана



невозможность использования полипропиленовых и полистирольных пробирок из-за сорбции фталатов, тетрагидрофурана и фенола.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Наилучшая чувствительность определения *n*-алканов, аренов и циклоалканов, поглощенных исследуемыми сорбентами из модельной смеси, методом ТД/ГХ/МС достигается при следующих условиях: скорость потока продувочного газа 150 мл/мин, время продувки 30 мин (ТД с холодной ловушкой), лайнер со стекловатой (ТД с криофокусированием), деление потока 1:100 при концентрации УВ в модельной смеси 100 мкг/мл;

2. Степень десорбции УВ с поверхностей материалов за один анализ составляет 64–69% для монолита из графена и 92–96% для SiC(M4)-БНК-композита. Результаты анализов модельной смеси воспроизводятся, сходимость пиков *n*-алканов лежит в пределах 5%;

3. Монолит из вспененного графита и SiC(M4)-БНК-композит можно использовать неоднократно (минимум 10 раз). Между применениями сорбенты необходимо термически обработать в течение 4 часов при 400 и 300°C соответственно;

4. Сорбент из вспененного графита и SiC(M4)-БНК-композит подходит для обнаружения нефтяных маркеров в почвенном воздухе путем пассивной сорбции этих соединений в течение 2–4 недель на поверхности материалов с последующей их идентификацией методом ТД/ГХ/МС;

5. SiC(M4)-БНК-композит можно применять для идентификации ЛОС из объектов пищевой (фруктов, ароматизаторов, конфет) и фармацевтической (травяных сборов) промышленности.

**Степень достоверности**

Степень достоверности результатов проведенных исследований обеспечивалась применением современного хроматографического и спектрального оборудования. На момент проведения измерений все используемое оборудование имело актуальное свидетельство о периодической проверке.

**Соответствие паспорту научной специальности**

Выпускная квалификационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.2 – Аналитическая химия по областям исследований:

- методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др);
- теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии;
- анализ нефтехимической продукции.

### **Апробация результатов исследования**

Основные результаты работы представлены на следующих конференциях:

**2022 год:** XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022", МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 11–22 апреля 2022; IV Съезд аналитиков России, Москва, 25 сентября – 01 октября 2022.

**2021 год:** VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, Краснодар, Россия, 26 сентября – 2 октября 2021.

**2020 год:** IV Всероссийская Конференция с международным участием "Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез", Краснодар, Россия, 27 сентября – 3 октября 2020.

### **Публикации**

По результатам проведенного исследования опубликовано 9 печатных работ: 4 статьи и 5 тезисов работы, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных Диссертационным советом МГУ для публикации результатов диссертационных работ, представлено 5 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключался в поиске, систематизации и анализе данных литературы по теме работы, планировании, постановке и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, а также в подготовке к публикации результатов проведенных исследований. Экспериментальная часть работы включает результаты, полученные автором в период с 2018 по 2022 гг. Все результаты экспериментов получены и обработаны автором лично, кроме:

- получения двумерной хроматограммы сорбента на основе вспененного графита, использованного для поглощения из воздуха углеводородов нефти — *к.х.н., с.н.с. Куликов Л.А.* (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова);
- термогравиметрический анализ композитов из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука — *д.х.н., проф., в.н.с. Нестеренко П.Н.* (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова).

### **Структура и объем работы**

Представленная диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста и содержит 62 рисунка и 34 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 131 наименование.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ<sup>1</sup>

### 1.1. Адсорбционное улавливание загрязнений воздуха

#### 1.1.1. Классификация методов пробоотбора воздуха

Пробоподготовка при анализе воздуха – самая важная стадия, поскольку ошибки, допущенные на этом этапе, могут сильно исказить результаты. Она включает в себя следующие операции: отбор пробы, транспортировка в лабораторию, хранение объекта и его подготовка к анализу. Выбор метода отбора пробы зависит от типа воздуха (атмосферный, почвенный, рабочей зоны, промышленные выбросы и т.д.). Выделяют следующие варианты пробоотбора:

##### 1. Отбор проб воздуха в контейнеры.

Метод используется для идентификации таких ЛОС как фреоны, хлоруглеводороды, бензол, толуол, углеводороды C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>, изопрен, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, CH<sub>3</sub>SH, CS<sub>2</sub> [1]. Существует три варианта реализации этого способа: 1 – анализируемый воздух пропускают через контейнеры со скоростью 0.1–0.5 л/мин, 2 – впускают воздух в предварительно вакуумированный сосуд, 3 – заполняют контейнер с помощью ниппельного устройства (клапана). Примеры контейнеров: стеклянный газометр, мешки из полимерных пленок, пипетки из нержавеющей стали и т.д. Достоинство метода заключается в простоте его реализации, а узкий круг определяемых соединений относится к недостаткам. Кроме того, данный вариант отбора не связан с обогащением пробы, поэтому в качестве дальнейшего метода анализа используют газовую хроматографию из-за ее высокой чувствительности.

##### 2. Криогенное концентрирование.

Данный прием используют при определении нестабильных и реакционноспособных соединений [2]. Техника выполнения заключается в пропускании воздуха через охлаждаемую ловушку, в которой конденсируются примеси. В качестве хладагентов используют смеси льда с водой (0°C), льда с раствором NaCl (-16°C), H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (тв) с ацетоном (-80°C), жидкий азот (-185°C), фреоны (от -70 до -120°C). После отбора ловушку нагревают и примеси вытесняются потоком подвижной фазы в хроматографическую колонку. Особенно эффективно сочетание криогенного концентрирования с газовой хроматографией, поскольку в таком случае удается достичь определения приоритетных загрязнителей воздуха на уровне мкг/л–нг/л. Недостаток метода – необходимость в предварительном удалении влаги, которая, конденсируясь в ловушках, мешает ГХ определению примесей.

---

<sup>1</sup> При подготовке данной и последующих глав диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Пирогов А.В., Маркова Е.С., Ананьев В.Ю. Пассивные сорберы на основе углеродных материалов и их сравнение для оценки нефтегазоносности пород // Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76. № 10. С. 876–889. ИФ за 2022 год (РИНЦ): 1.242. 50%.

### 3. Фильтрация.

Концентрирование на фильтрах используют при определении в воздухе веществ, находящиеся в виде высокодисперсных аэрозолей (дымов, туманов, пыли). Их улавливают с помощью различных фильтрующих волокнистых материалов: перхлорвиниловой ткани, ацетилцеллюлозы, полистирола, стекловолокна. Фильтры позволяют проводить пробоотбор воздуха и при положительных, и при отрицательных температурах. Дальнейший анализ осуществляют методами гравиметрии [3], газовой [4], высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ, в сочетании с МС) [5], ААС [6], полярографией [7], рентгеновской флуоресценции [8].

### 4. Комбинирование фильтрации и сорбции.

Для определения пестицидов, ПАУ, поливинилхлоридов используют комбинированные ловушки в виде стеклянных трубок, содержащих адсорбенты и фильтры. Воздух через них пропускают в течение нескольких часов или суток. Собранные загрязнители извлекают циклогексаном, затем разделяют на фракции методом ЖХ и анализируют нужную с помощью ГХ/МС. Недостаток метода – потеря ЛОС из-за длительности пробоотбора, которую предотвращают путем пропитки фильтра (глицерилтрикаприлатом для улавливания фруорантена, тетрахлормеркуратом для поглощения диоксида серы и сульфатов [4] и т.д.).

### 5. Сорбционное улавливание загрязнений воздуха.

Сорбционные методы подразделяются на: А – физические и химические (хемосорбцию), Б – адсорбцию и абсорбцию, В – пассивный и активный пробоотбор. Процесс, обратный поглощению веществ, называется десорбцией.

Различие между физической и химической сорбцией заключается в том, что хемосорбция сопровождается взаимодействием между сорбатом (поглощаемым веществом) и сорбентом (поглощающим телом). Так как химическая сорбция намного прочнее физической, процесс самопроизвольной десорбции практически не происходит. Кроме того, при повышении температуры физическая сорбция уменьшается, а химическая увеличивается. Чаще всего хемосорбцию используют для концентрирования какого-то конкретного вещества, а не группы ЛОС. Высокая селективность концентрирования примесей – важное достоинство хемосорбентов.

При адсорбции поглощение веществ заключается в их удерживании на поверхности сорбента, а при абсорбции – в объеме. Абсорбционное поглощение примесей из воздуха чаще всего осуществляют с помощью растворов путем пропускания загрязненного воздуха через абсорбер (поглотительный прибор, содержащий несколько миллилитров растворителя) со скоростью 0.1–100 л/мин. В качестве поглотительных растворов применяют дистиллированную воду, органические растворители, кислоты, спирты [7, 9]. При таком способе упрощается

подготовка пробы к анализу, где ее агрегатное состояние должно быть жидким (УФ-спектрофотометрия, хроматография, т.д.). К недостаткам такого варианта абсорбции относится невысокая степень обогащения пробы при анализе микропримесей, которую преодолевают путем повторного концентрирования за счет испарения растворителя. Известны и процессы абсорбции газов кристаллическими и аморфными телами, например, абсорбция водорода металлами [10], абсорбция нефтепродуктов резинотехническими изделиями [11] и т.д.

Во время адсорбции концентрирование примесей из воздуха осуществляется на границе раздела между твердым телом и газом или жидкостью и газом. Этот способ универсален и позволяет извлекать из воздуха с одновременным концентрированием практически весь спектр загрязняющих веществ – от легколетучих до высококипящих органических соединений. При этом эффективность извлечения может достигать 95–100%. Воздух с помощью различных аспирационных устройств пропускают через ловушку с сорбентом, а после завершения пробоотбора транспортируют ее в лабораторию, где сконцентрированные примеси извлекают и определяют. Для анализа используют хроматографию, электрохимические и спектральные методы, а для извлечения веществ с поверхностей сорбентов перед анализом – экстракцию и термодесорбцию. Примеры адсорбентов приведены на рис. 1. Чаще всего это твердые материалы с развитой поверхностью в виде порошка или гранул. Пример жидкого адсорбента – делигандизованный альбумин [12]. Ловушки представляют собой стеклянные трубки (или из нержавеющей стали), содержащие около 0.1 г сорбента. Если внутрь необходимо поместить несколько разных материалов, для разделения слоев используют стекловолокно. Схемы многослойной и однослойной трубок представлены на рис. 2 и 3.

К сорбентам предъявляют следующие требования:

1. Высокая сорбционная емкость (обеспечивается за счет большой площади удельной поверхности, большого количества пор, их малым размером);
2. Высокая избирательность по отношению к определяемому компоненту;
3. Химическая инертность по отношению к компонентам разделяемой смеси;
4. Высокая механическая прочность;
5. Способность к регенерации;
6. Низкая стоимость;
7. Доступность материалов, необходимых для изготовления сорбента;
8. Отсутствие выделений веществ при длительном хранении, приводящих к появлению «ложных» загрязнений;
9. Количественная десорбция поглощенных веществ при анализе материала.

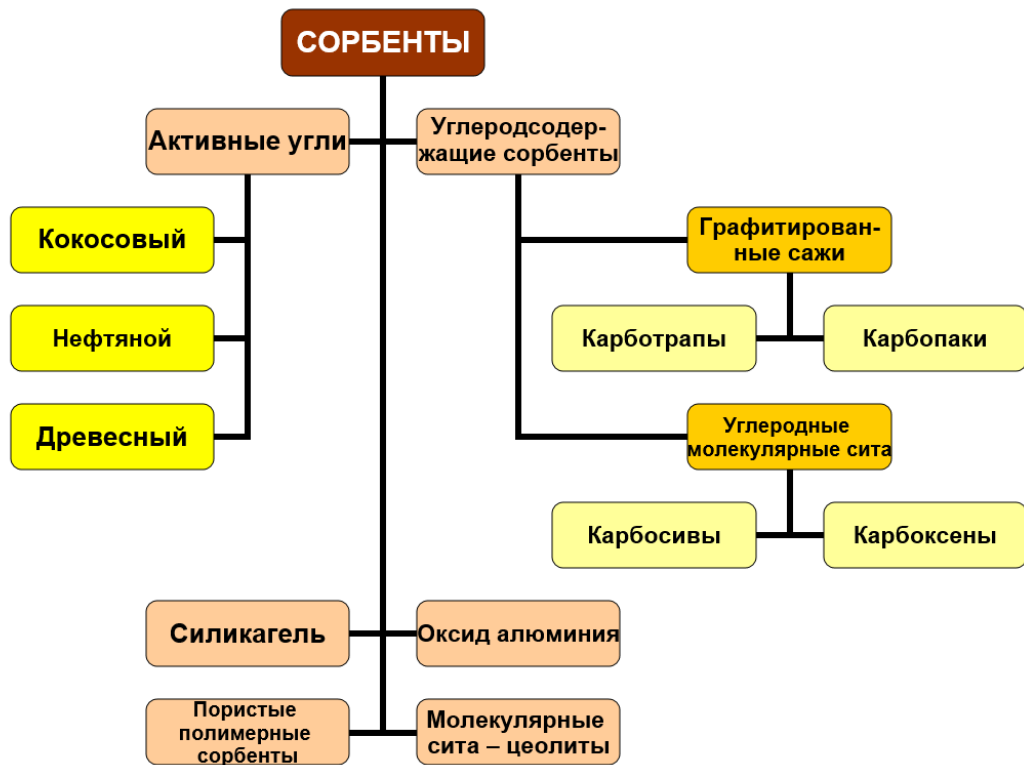


Рис. 1. Адсорбенты для анализа воздуха [13].

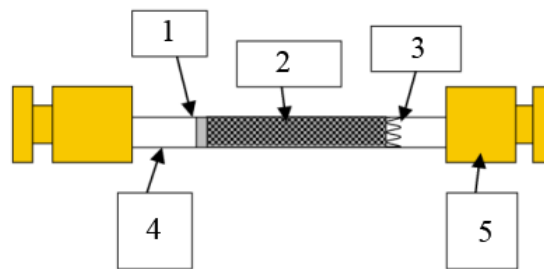


Рис. 2. Строение однослойной трубки: 1 – сетка, 2 – слой сорбента, 3 – пружина, 4 – материал, из которого изготовлена трубка (нержавеющая сталь), 5 – колпачок из латуни для предотвращения загрязнений [14].

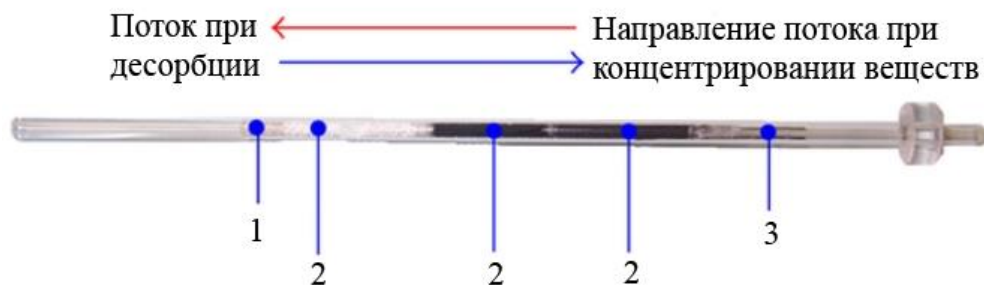
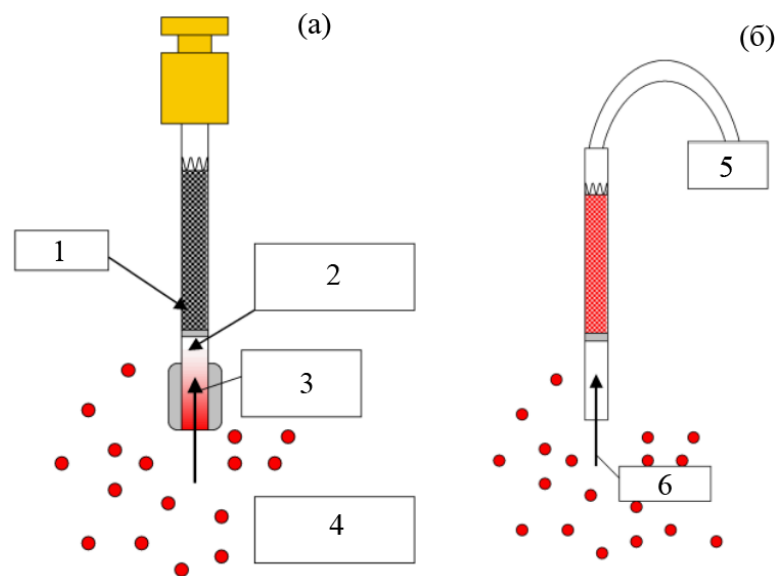


Рис.3. Строение трубки, содержащей несколько сорбентов, для улавливания более широкого круга соединений: 1 – стекловата, 2 – различные сорбенты, 3 – натяжная пружина [15].

Для сорбции ЛОС существуют два режима: активный и пассивный пробоотбор (рис. 4). В первом случае воздух пропускают через слой сорбента с помощью аспирационного устройства (насоса), а во втором поглощение веществ происходит благодаря свободной диффузии – молекулы движутся из зоны высокой концентрации в зону низкой концентрации. Поскольку содержание веществ в воздухе выше, чем их концентрация на сорбенте, соединения диффундируют в ловушку и поглощаются сорбентом. Активную сорбцию используют для мониторинга в течение короткого промежутка времени (не более нескольких часов), а пассивную – для долгосрочного контроля (1–4 недели). Однако пассивная сорбция также подходит и для пробоотбора в течение нескольких часов, например, при контроле воздуха рабочей зоны – дозиметры прикрепляют к одежде работников, которые они носят всю смену (8 ч, [16]). Преимуществами пассивного мониторинга считаются дешевизна, простота и отсутствие необходимости в дополнительном оборудовании для прокачки воздуха. К достоинствам активной сорбции относятся эффективность при анализе ЛОС в низких концентрациях и контролируемый объем воздуха.



**Рис. 4.** Схема протекания пассивной (а) и активной (б) сорбция веществ: 1 – слой сорбента, 2 – зона низкой концентрации, 3 – направление диффузии, 4 – зона высокой концентрации, 5 – насос, 6 – направление воздушного потока [14].

### 1.1.2. Сорбционные материалы для идентификации различных ЛОС в воздухе

В качестве сорбентов для заполнения концентрационных трубок применяют различные угли и силикагели, а также сорбенты на их основе и многочисленные полимеры.

#### 1.1.2.1. Активные угли

Активированный уголь (АУ) – твердый адсорбент, содержащий множество пор различных размеров (макро, мезо и микро) и имеющий большую площадь поверхности (800–1000 м<sup>2</sup>/г), что делает его очень эффективным материалом для поглощения ЛОС из воздуха. Его

классифицируют по сырью, из которого получают– кокосовый (из скорлупы орехов), нефтяной, древесный и т.д. – а также по форме и размеру частиц: порошок, гранулированный, формованный. Сущность процесса активации состоит во вскрытии пор, находящихся в закрытом состоянии, путём обработки углеродного материала углекислым газом при 850–950°C. АУ используют для улавливания в воздухе таких веществ, как хлорированные углеводороды [17–20], ПАУ, бензол, толуол [21], ксилолы, нитробензол [22], метил-трет-бутиловый эфир [23] и т.д.

АУ не лишен недостатков. Во-первых, он хорошо сорбирует влагу, из-за чего снижается сорбционная емкость концентраторов. Во-вторых, извлечение с АУ высококипящих соединений путем термодесорбции затруднено из-за явления необратимой сорбции [24, 25]. Решить эту проблему можно путем предварительного извлечения веществ органическим растворителем (толуолом, сероуглеродом, метанолом, ацетоном и т.д.) и дальнейшего анализа экстракта методом ГХ. Однако в этом случае теряется часть соединений. Например, в работе [26] сравнивали результаты термодесорбции веществ с активированного угля с пентановым экстрактом. Объектом анализа являлся растворитель для краски. Концентрирование веществ из объекта проводили путем пассивной сорбции в течение 16 часов в закрытой стеклянной банке, которую выдерживали при температуре 60°C. После этого активированный уголь анализировали двумя способами: методом ТД/ГХ/МС и ГХ/МС с предварительной ультразвуковой обработкой сорбента пентаном (200 мкл на 20 мм<sup>2</sup>) в течение 1 мин (рис. 5). Первым способом удалось идентифицировать изопропиловый спирт, этилацетат, 2-метилпропанол и 1-метокси-2-пропанол, пики которых отсутствуют на хроматограмме экстракта.

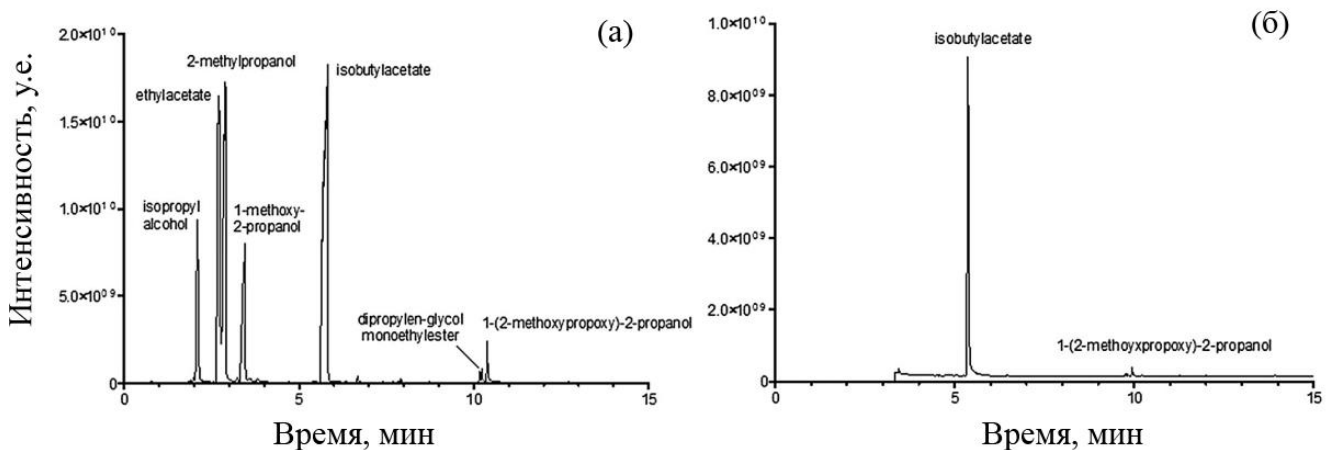


Рис. 5. Хроматограммы активированного угля после термодесорбции (а) и экстракции пентаном (б) [26].



### 1.1.2.2. Графитированные сажи

Графитированная сажа (ГС) – гидрофобный сорбент, применяемый для определения следовых количеств органических веществ из-за его высокой степени чистоты (низкого фонового сигнала и уровня шума) [27]. Кроме того, материал можно использовать повторно после процедур очистки (но не более 200 раз) [28]. Размер частиц варьируется от 100 до 800 мкм. Существуют следующие коммерческие материалы на основе ГС:

1. Carbo-graph – непористый, гомогенный, неспецифический (не избирательный) адсорбент кристаллической структуры, который используют в качестве неподвижной фазы в ГХ помимо концентрирования ЛОС из воздуха.

**Таблица 1.** Разновидности графитированной сажи Carbo-graph (LARA, Италия)

Сорбент	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г
Carbo-graph 1	100
Carbo-graph 2	10
Carbo-graph 3	5
Carbo-graph 4	130
Carbo-graph 5	240
Carbo-graph 6	203

2. Carbo-pack – твердый адсорбент, выпускаемый в форме порошка. Используется как для активного, так и пассивного пробоотбора воздуха.

**Таблица 2.** Разновидности графитированной сажи Carbo-pack (Sigma-Aldrich, США)

Сорбент	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Плотность, г/мл
Carbo-pack F	5	0.64
Carbo-pack C	10	0.68
Carbo-pack Y	24	0.42
Carbo-pack B	100	0.35
Carbo-pack Z	220	0.18
Carbo-pack X	240	0.41

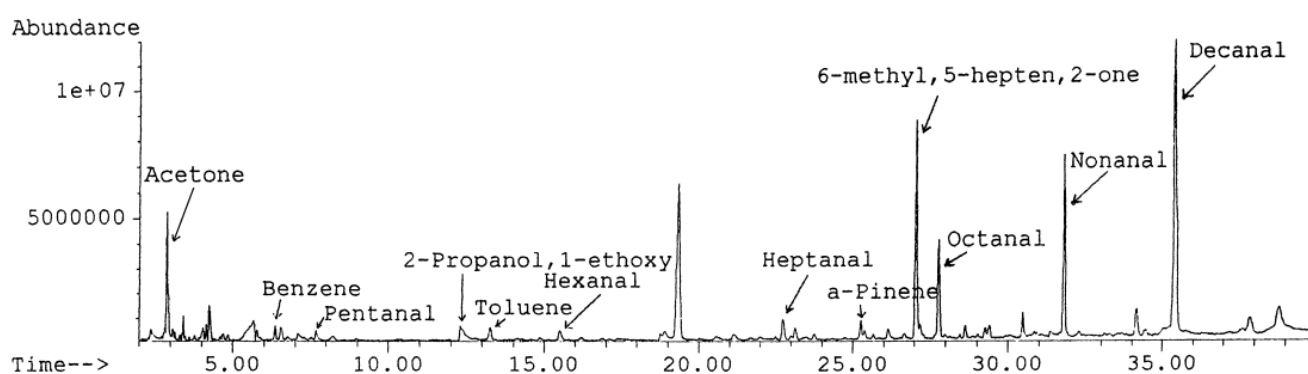
3. Carbo-trap – сорбент, размер частиц которого лежит в диапазоне от 420 до 840 мкм. Именно в этом и заключается основное отличие от материалов линейки Carbo-pack, размер частиц которых варьируется от 180 до 250 мкм.

**Таблица 3.** Разновидности графитированной сажи Carbotrap (Sigma-Aldrich, США)

Сорбент	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Плотность, г/мл
Carbotrap F	5	0.69
Carbotrap C	10	0.68
Carbotrap Y	24	0.45
Carbotrap B	100	0.37
Carbotrap X	240	0.43

Концентраторы, заполненные сорбентами из графитированной сажи, применяются для улавливания из воздуха соединений в широком диапазоне – от ЛОС С<sub>4</sub>–С<sub>5</sub> до полихлорированных бифенилов (ПХБ). ГС используют и в однослойных сорбционных трубках, и в комбинации с другими сорбентами для поглощения еще большего числа соединений. Во втором случае ловушка может содержать как сочетание разных типов сорбентов (например, углеродсодержащих и полимерных), так и несколько вариантов поглотителей из ГС. В статье [29] авторы использовали трубку, заполненную последовательно сорбентами Carbograph 2, 1 и 5 для анализа атмосферного воздуха. Carbograph 5 использовали для сбора аналитов в диапазоне С<sub>4</sub>–С<sub>7</sub>, Carbograph 1 – для УВ С<sub>7</sub>–С<sub>10</sub>, а Carbograph 2 – для предотвращения попадания среднелетучих ЛОС на поверхность Carbograph 1. Для дальнейшего извлечения веществ применяли термодесорбцию. В результате удалось идентифицировать спирты, альдегиды, кетоны и арены в диапазоне С<sub>3</sub>–С<sub>10</sub> (рис. 6).

Комбинации сорбентов также имеют свои названия, они перечислены в табл. 4. Первая цифра в номере означает количество сорбентов в ловушке: трубки серии 100 содержат 1 сорбент, 200 – 2 сорбента и т.д.



**Рис. 6.** Хроматограмма полного ионного тока воздуха ( $V = 10$  л), собранного над пологом леса в Капель-Порциано (Рим, Италия) с помощью ловушки, заполненной последовательно 118 мг Carbograph 2, 60 мг Carbograph 1 и 115 мг Carbograph 5 [29].

В работе [33] использовали многослойную ловушку, содержащую комбинацию сорбентов Carbotrap 300 для анализа воздуха рабочей зоны на предприятиях по производству

полупроводников. Активный пробоотбор вели в течение 24 часов, а затем анализировали сорбенты методом ТД/ГХ/МС. В результате обнаружены такие ЛОС, как ацетон, изопропиловый спирт, 2-гептанон и толуол, которые обычно используются в полупроводниковой и электронной промышленности (рис. 7). Кроме качественного анализа, авторы провели также количественное определение перечисленных веществ, в результате которого удалось установить ошибки при использовании органических растворителей на предприятиях. Концентрации ЛОС варьировались на уровне 10–3000 мкг/л.

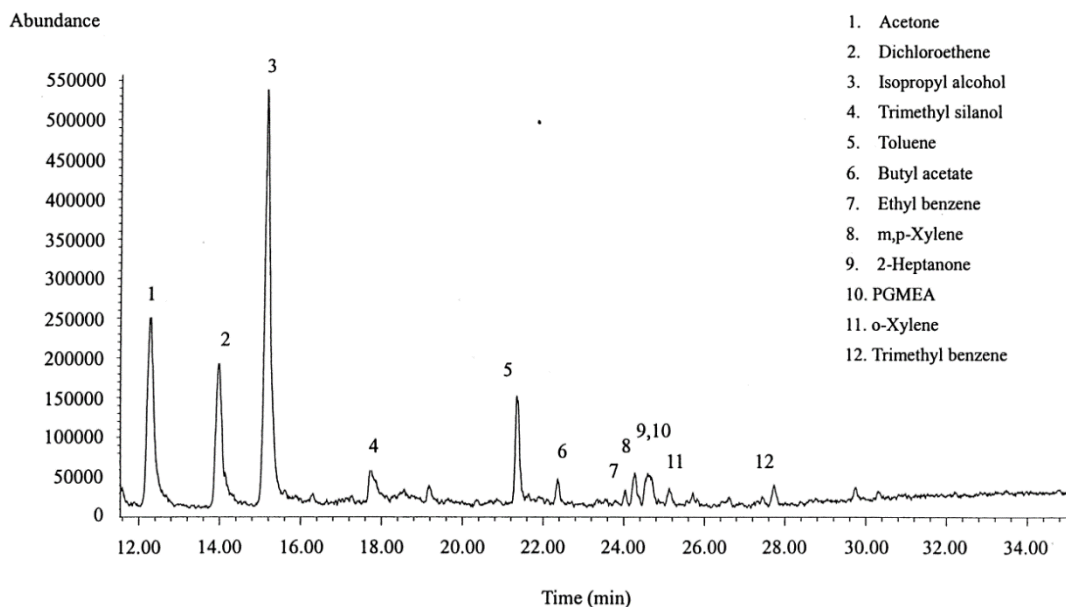
Графитированные сажи имеют следующие минусы – низкая механическая прочность, неспособность удерживать низкомолекулярные соединения (метан). Из достоинств следует отметить высокую термическую стойкость – сорбент можно нагревать до 400°C без разложения, возможность применения как термодесорбции, так и экстракции при извлечении аналитов с поверхности, меньшее поглощение влаги по сравнению с АУ.

**Таблица 4.** Состав многослойных сорбционных трубок (Supelco, США) для ТД/ГХ/МС-анализа воздуха и перечень ЛОС, которые ими улавливаются [30]

Название продукции	Адсорбенты	Применение
Carbotrap 100	Carbotrap В	C <sub>5</sub> –C <sub>12</sub>
Carbotrap 150	Стеклянные шарики, Carbotrap С	Большие молекулы
Carbotrap 200	Стеклянные шарики, CarbotrapВ, Carbosieve S-III	C <sub>2</sub> –C <sub>14</sub>
Carbotrap 201	Carbopack В, Carboxen 1000	Среднелетучие и легколетучие ЛОС
Carbotrap 202	Carbopack В, Carbopack С	C <sub>5</sub> –C <sub>20</sub>
Carbotrap 217	Carbotrap В, Carboxen 1000	61 соединение из списка ТО-17 (АООС, США)
Carbotrap 300	Carbotrap С, Carbotrap В, Carbosieve S-III	C <sub>2</sub>
Carbotrap 301	Carbopack С, Carbopack В, Carboxen 1000	Среднелетучие ЛОС
Carbotrap 302	Carbopack С, Carbopack В, Carboxen 1001	Не используется для воздуха, только для водных сред
Carbotrap 317	Carbotrap С, Carbotrap В, Carboxen 1000	61 соединение из списка ТО-17 (АООС, США)[31]
Carbotrap 349	Carbopack Y, Carbopack В, Carboxen 1003	Соединения из списка 2549, по данным НИОТ (США) [32]

Продолжение таблицы 4.

Название продукции	Адсорбенты	Применение
Carbotrap 370	Carbopack F, Carbopack C, Carbopack B	Не используется для воздуха, только для твердых образцов
Carbotrap 400	Carbotrap F, Carbotrap C, Carbotrap B, Carboxen 569	Не используется для воздуха, только для водных сред



**Рис. 7.** Хроматограмма 600 мл воздуха рабочей зоны, собранного на предприятии по производству полупроводников 23 мая 2020 года [33].

### 1.1.2.3. Углеродные молекулярные сита

Углеродные молекулярные сита (УМС) – пористые углеродные скелетные каркасы, которые получают путем пиролиза органических полимеров или углей при температуре около 400°C. Площадь поверхности таких материалов в разы выше по сравнению с ГС: 400–1500 м<sup>2</sup>/г. Их сорбционная способность определяется размером и формой пор. Как правило, адсорбенты УМС обладают более высокой относительной адсорбционной силой по сравнению с ГС благодаря наличию только микропор. Существуют следующие коммерческие сорбенты на основе УМС:

1. Carbosieve – выпускаются в форме гранул с размером частиц 180–250 мкм;
2. Carboxen – имеют сферичную форму.

Такие адсорбенты хорошо улавливают ЛОС в диапазоне C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>, алканы от C<sub>1</sub> до C<sub>4</sub>, а также метанол. С помощью УМС возможна идентификация в воздухе и более тяжелых ЛОС, например – монотерпенов. В работе [34] авторы исследовали воздух помещения на наличие в

нем соединений из строительных материалов. Активную сорбцию вели в течение 60 минут со скоростью 10 мл/мин, для извлечения аналитов использовали термодесорбцию. В результате удалось идентифицировать на поверхности CarbosieveS-III такие монотерпены как  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен, карен, лимонен, линалоол и камфен на уровне десятков мкг/м<sup>3</sup>.

Как и ГС, УМС практически не содержат примесей, но не способны работать в условиях высокой влажности.

**Таблица 5.** Физические характеристики сорбентов линейки Carbosieve (Supelco, США)

Адсорбент	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Плотность, г/мл	Пористость, см <sup>3</sup> пор/г тела			Диаметр микропор (Å)
			Микро-	Мезо-	Макро-	
Carbosieve S-III	975	0.61	0.35	0.04	-	4–11
Carbosieve G	1160	-	0.49	0.02	-	6–15

**Таблица 6.** Физические характеристики сорбентов линейки Carboxen (Supelco, США)

Адсорбент	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Размер частиц, мкм	Плотность, г/мл	Пористость, см <sup>3</sup> пор/г тела			Диаметр микропор (Å)
				Микро-	Мезо-	Макро-	
Carboxen-1016	75	180–250	0.40	-	0.34	-	-
Carboxen-569	485	400–840	0.58	0.20	0.14	0.10	5–8
Carboxen-1021	600	180–250	0.62	0.30	-	-	5–8
Carboxen-1018	675	180–250	0.60	0.35	-	-	6–8
Carboxen-1003	1000	250–420	0.46	0.38	0.26	0.28	5–8
Carboxen-1000	1200	180–250	0.48	0.44	0.16	0.25	10–12
Carboxen-1012	1500	120–180	0.50	-	0.66	-	19–21

#### 1.1.2.4. Пористые полимеры

В условиях высокой влажности, когда ГС и АУ неприменимы для концентрирования ЛОС из воздуха, используют пористые полимерные адсорбенты. Такие материалы стабильнее при хранении пробы, а также лучше десорбируют поглощенные вещества, чем углеродсодержащие сорбенты. Однако, большинство полимеров недостаточно термически устойчивы – температурный предел использования обычно не превышает 200–250°C. Наиболее распространены следующие материалы в этой группе сорбентов:

1. Tenax (TA и GR) - полимеры на основе 2,6-дифенил-п-фениленоксида;

Tenax-TA – сорбент с размером частиц около 200 мкм, обладает развитой поверхностью ( $35 \text{ м}^2/\text{г}$ ), легко десорбирует углеводороды при термодесорбции. Изначально разрабатывался как неподвижная фаза для хроматографических колонок. Имеет высокую максимальную рабочую температуру по сравнению с другими полимерами –  $280^\circ\text{C}$ . Используется для идентификации в воздухе спиртов, фенолов, аминов, альдегидов, кетонов и хлорсодержащих углеводородов. Например, в работе [35] авторы для концентрирования ЛОС из выдыхаемого воздуха больного раком легких использовали сорбционную трубку, заполненную Tenax-TA, с помощью которой удалось идентифицировать такие соединения как этанол, ацетонитрил, ацетон, пропанол-2, изопрен, 1,4-пентадиен, бутаналь, гексан, бензол, пентаналь, пентанол-1 и толуол. В другой работе [36] ловушки с Tenax-TA использовали для идентификации в воздухе курительной комнаты бензола и толуола.

К недостаткам Tenax-TA относятся высокая стоимость [37], а также реакция с такими окислителями, как хлор, озон, оксиды азота и серы с образованием ацетофенона, бензальдегида и фенола [38]. Кроме того, материал не годится для определения легколетучих соединений. Для решения таких задач его комбинируют с ГС [39]. Tenax-TA плохо удерживает полярные органические вещества при температуре окружающей среды, что препятствует сбору многих токсичных и канцерогенных соединений, представляющих интерес. Некоторые недостатки этого материала устраняют путем добавления ГС при полимеризации. Полученный сорбент (Tenax-GR) лучше сорбирует некоторые УВ в диапазоне  $\text{C}_5\text{--C}_8$  (изопрен, толуол, ксилолы), имеет максимальную рабочую температуру выше, чем у Tenax-TA ( $320^\circ\text{C}$ ), хуже сорбирует пары воды [40]. Авторы [41] использовали такой сорбент для исследования выделений из полиэтилена. Пассивную сорбцию вели в течение 1 дня при  $50^\circ\text{C}$ , а затем анализировали Tenax-GR методом ТД/ГХ/МС. В результате удалось идентифицировать *n*-алканы в диапазоне  $\text{C}_7\text{--C}_{19}$  (рис. 8).

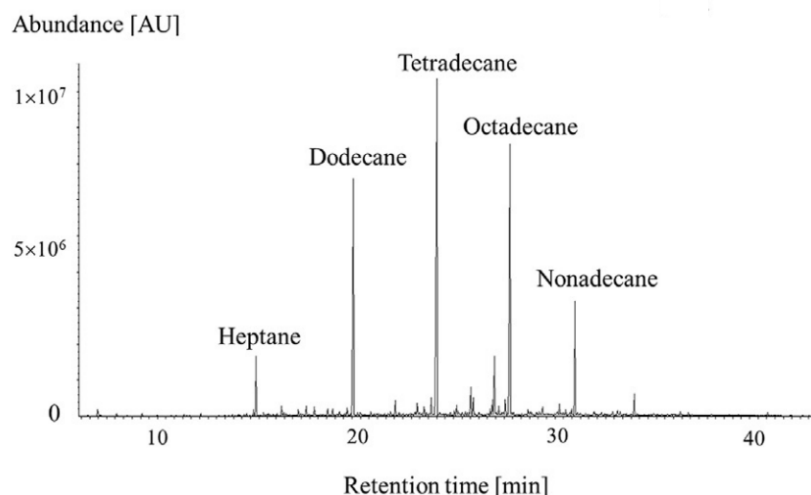


Рис. 8. Хроматограмма паров веществ, поглощенных Tenax-GR из полиэтилена [41].

2. Полимерные смолы ХАД– сорбенты для улавливания микропримесей;

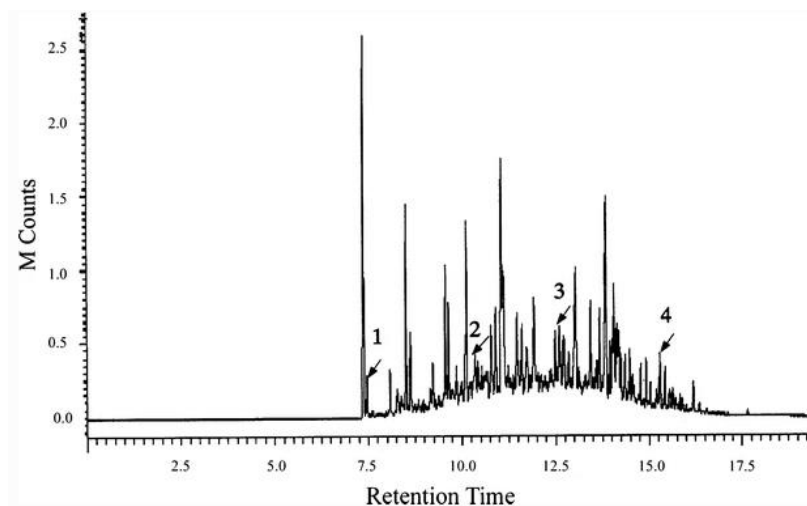
Смолы ХАД (или ХАД) – неионогенные, гидрофобные, сферические синтетические адсорбенты. Составы полимеров приведены в табл. 7. Они отличаются от других сорбентов своей пористой макросетчатой структурой. Материалы полидисперсные, т.е. их кривая распределения пор по размерам имеет широкий пик с отсутствием четко выраженного максимума.

**Таблица 7.** Свойства полимерных смол типа ХАД (изготовитель R&N, США)

Сорбент	Состав полимера	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Температурный предел, °С	Применение
ХАД-1	Полиметилметакрилат	100	150	Неполярные соединения
ХАД-2	Стирол, дивинилбензол (ДВБ)	290–300	200	Реакционноспособные тиофосфаты, нитрозосоединения
ХАД-4	Стирол, ДВБ	750	200	Фосфорсодержащие пестициды
ХАД-7	Стирол, ДВБ	450	150	Полихлорированные бифенилы
ХАД-8	Полиметакрилат	140	150	Полярные соединения
ХАД-9	Сульфоксид	70	200–250	
ХАД-11	Полиамид	69	200–250	
ХАД-12	Аминооксид	20	200–250	

Авторы [42] использовали ловушку с ХАД-2 для поглощения ПАУ из дыма, образуемого при горении палочек благовоний (Джосс). В результате удалось идентифицировать нафталин (1), аценафтилен (2), флуорен (3) и фенантрен (4) методом ТДГХ/МС (рис. 9).

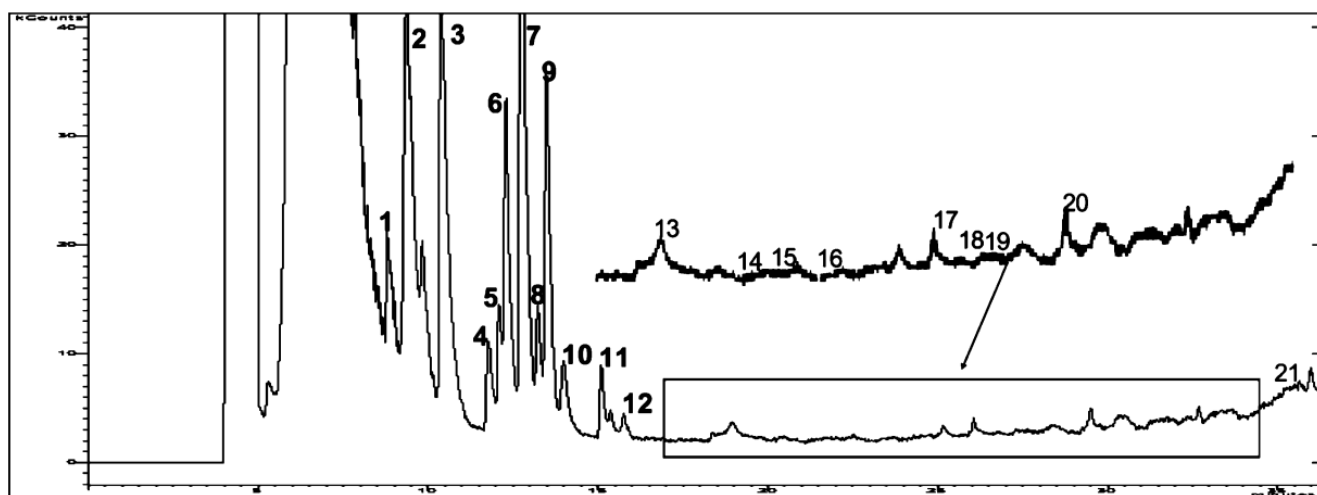
Достоинства смол: высокая механическая прочность, возможность комбинирования с другими сорбентами для расширения диапазона определяемых соединений, возможность регенерации материалов для их повторного применения, выше скорость сорбции ЛОС по сравнению с Тенах-ТА при активном пробоотборе [43]. Недостатки: высокая стоимость, искажение результатов анализа при высокой влажности во время сорбции, невозможность применения после 6 процедур регенерации без подтверждения того, что свойства сорбента не изменились, экзотермические реакции с окислителями при комнатной температуре [44].



**Рис. 9.** Хроматограмма веществ из дыма, поглощенных с помощью полимерной смолы XAD-2 [42].

3. Chromosorb (101–108) – сополимеры многофункциональных мономеров с дифункциональными (размер частиц от 100 до 250 мкм);

Сорбенты этой серии имеют широкий диапазон полярности: наименее полярный – Chromosorb-101, наиболее – Chromorb-104, при этом большинство исследований воздуха проведено с помощью Chromosorb-106. Например, в работе [34] его используют для поглощения монотерпенов, авторами [45] – для идентификации алканов  $C_6$ – $C_{11}$ ,  $CS_2$ , хлорсодержащих УВ, аренов и ПАУ (рис. 10). При сорбции алкиламинов и диметилформамида Chromosorb-106 можно заменить на Chromosorb-103 [46]. Диапазон определяемых ЛОС в воздухе с помощью сорбентов Chromosorb, а также их классы, приведены в табл. 8.



**Рис. 10.** Хроматограмма воздуха в ресторане, где не проводили озонирование, полученная с помощью ловушки с Chromosorb-106: 1 –  $CS_2$ , 2 – дихлорметан, 3 – 3-метилпентан, 4 – 3-метилгексан, 5 – этилацетат, 6 – 2-метилпентен-1, 7 – хлороформ, 8 – циклогексан, 9 –  $CCl_4$ , 10 – бензол, 11 – трихлорэтилен, 12 – метилциклогексан, 13 – толуол, 14 – этилбензол, 15 – *m*-ксилол, 16 – *n*-ксилол, 17 – пентадекан, 18 – 1,3,5-триметилбензол, 19 – *трет*-бутилбензол, 20 – ундекан, 21 – нафталин [45].



Достоинства сорбентов этого типа: возможность повторного применения после очистки поверхности в токе азота при 150–170°C, способность удерживать очень низкие концентрации ЛОС, возможность хранить образцы после сорбции перед анализом дольше по сравнению с Tenax-ТА и Carbotrap В. Недостатки: наличие примесных пиков на хроматограмме холостого образца после процедуры регенерации.

**Таблица 8.** Область применения и состав сорбентов Chromosorb

Номер сорбента Chromosorb	Состав полимера	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Температурный предел, °С	Применение
101	Стирол, ДВБ	350	300	Алканы, спирты, гликоли, альдегиды, кетоны, эфиры, карбоновые кислоты
102	Стирол, ДВБ	300–400	250	Спирты, кетоны, алифатические УВ, низкокипящие ЛОС, хлорсодержащие пестициды
103	Сшитый полистирол	350	275	Арсины, фосфины, амины, аммиак, гидразины
104	Акрилонитрил, ДВБ	100–200	250	Алканы C <sub>5</sub> –C <sub>12</sub> , кислородсодержащие ЛОС
105	Полиароматический сорбент	600–700	250	Нитрилы, нитропарафины, аммиак, оксиды азота
106	Сшитый полистирол	700–800	250	Ацетилен, формальдегид
107	Сшитый полиакриловый эфир	400–500	250	Ацетилен
108	Сшитый полиакриловый эфир	100–200	200	Спирты, альдегиды, кетоны, гликоли

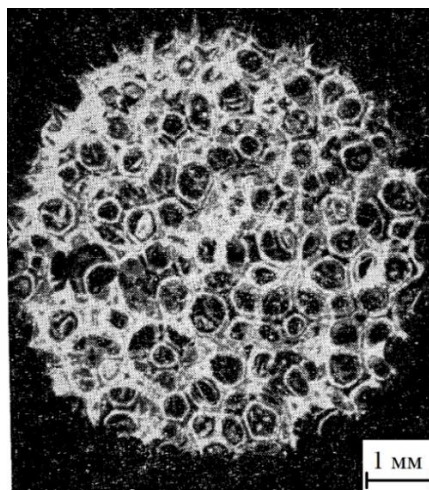
4. Полидифенилфталиды (ПДФ) – полимеры на основе дифенилфталевой кислоты;

Различают ПДФ-1 – сополимер кислоты, нитробензола и сульфурилхлорида в присутствии катализатора ( $\text{FeCl}_3$ ), и ПДФ-2 – сополимер кислоты и дифенилоксида. ПДФ-1 термостабилен до  $400^\circ\text{C}$ , его площадь поверхности составляет  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор –  $1.4 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний радиус пор –  $100\text{--}200 \text{ \AA}$  [47]. Основная область применения ПДФ – определение серосодержащих ЛОС в воздухе. Например, в работе [48] в атмосферном воздухе определяли низшие меркаптаны ( $\text{C}_1\text{--C}_4$ ). Активный пробоотбор вели со скоростью  $1.5 \text{ л/мин}$  в течение  $30 \text{ мин}$ , извлечение сконцентрированных на ловушке ЛОС проводили методом ТД, а в качестве метода анализа использовали ГХ с пламенно-фотометрическим детектированием.

Хранить ПДФ после сорбции ЛОС необходимо в эксикаторе, помещенном в холодильную камеру. Такая процедура снизит потери аналитов с поверхности полимеров, однако даже в таком виде сорбенты невозможно хранить дольше трех дней.

5. Пенополиуретан (ППУ) – полиуретановая пена;

Пенополиуретаны – вспененные гетероцепные полимеры, жесткие и гибкие сегменты и цепи которых содержат различные гидрофобные (углеводородную, ароматическую) и гидрофильные (уретановую, амидную, мочевиновую, сложноэфирную, простую эфирную, концевую толуидиновую) группы. Такая структура позволяет использовать их для эффективной сорбции как полярных, так и неполярных соединений. Эти сорбенты на  $85\text{--}90\%$  состоят из газовой фазы, находящейся в полимере в виде многочисленных пузырьков-ячеек, формирующих упорядоченную систему твердых квазисферических мембран (рис. 11). Наличие системы ячеек-пор обеспечивает доступ сорбируемых веществ внутрь сорбента. Таким образом вещества извлекаются не только за счет адсорбции, но и в результате абсорбции. ППУ получают путем поликонденсации изоцианатов с полиолами (гликолями, триолами, простыми и сложными эфирами) с последующим вспениванием полимерной массы углекислым газом. Различают эластичные ППУ, которые синтезируют из многоатомных спиртов с небольшой молекулярной массой, и жесткие, получаемые из сильно разветвленных спиртов. По сравнению с ранее описанными полимерными адсорбентами ППУ имеют довольно низкую площадь поверхности –  $0.007\text{--}0.035 \text{ м}^2/\text{г}$ .



**Рис. 11.** Микрофотография эластичного ППУ [49].

Пенополиуретан применяют в ловушках для концентрирования ПАУ, ПХБ, пестицидов (хлор- и фосфорсодержащих), полибромированных дифениловых эфиров, эфиров фталевой кислоты, дибензофуранов [50–52] из воздуха. Для десорбции поглощенных соединений используют экстракцию такими растворителями, как ацетон, гексан, метанол, петролейный эфир [53]. Дальнейшее определение веществ осуществляют методами ГХ и ВЭЖХ в сочетании с пламенно-ионизационным (ПИД), детектором электронного захвата (ДЭЗ) или МС-детектированием. С целью улучшения сорбционных свойств ППУ модифицируют различными органическими реагентами. Также ППУ используют в сочетании с другими адсорбентами. Например, в работе [54] ПАУ и азотсодержащие инсектициды извлекают с помощью ППУ и Tenax-ТА, а в [55] применяют комбинацию с XAD-2 для концентрирования ПХБ.

К достоинствам адсорбентов из ППУ относятся дешевизна, простота в изготовлении, высокая скорость активного пробоотбора (до 800 л/мин), высокая степень чистоты, химическая устойчивость. Недостаток ППУ – низкая максимальная рабочая температура (130 °С).

6. Полиимидные сорбенты – продукты поликонденсации пиромеллитового ангидрида с различными диаминами;

Как и Tenax-ТА, полиимидные сорбенты изначально разрабатывались в качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии [56]. В своей структуре сочетают ароматические и имидные циклы. Устойчивы в диапазоне температур от 200°С до 450°С. Полипиромеллитимид – самый термостойкий. Полимерные сорбенты класса полиимидов имеют большую площадь поверхности, чем Tenax-ТА (40–70 м<sup>2</sup>/г), обладают большим суммарным объемом пор (1–1.5 см<sup>3</sup>/г), большим средним радиусом пор (10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> Å). Для этих сорбентов характерно широкое распределение пор по радиусам.

Для пробоотбора ЛОС из воздуха городской атмосферы в работе [57] описывается использование полиимидного сорбента Полисорбимид-1 – продукта поликонденсации пиромеллитового диангидрида с диаминодифениловым эфиром. Такой сорбент лучше

удерживает полярные соединения и ароматические УВ, чем Tenax-TA, а также проявляет селективные свойства. Например, он лучше удерживает этанол, ацетон и бензол, чем *n*-гексан. Это позволяет использовать его для концентрирования кислородсодержащих соединений и аренов, к которым предъявляются жесткие требования по содержанию в воздухе городов. Недостатками Полисорба-1 считаются высокая гидрофильность и низкая сорбционная емкость.

В другой работе [58] используют полиимидные мембраны с металлоорганическим каркасом для улавливания из воздуха полярного формальдегида и неполярных толуола, ксилола и мезитилена путем пассивной сорбции. Кроме того, авторами показана возможность регенерирования таких мембран для повторного использования путем ультразвуковой обработки метанолом и последующим отжигом при 90°C в течение нескольких часов. Также показано, что при использовании микропористого полиимида для создания мембран сорбция ЛОС из воздуха протекает быстрее, чем в случае непористого полимера, а также увеличивается сорбционная емкость.

#### 7. PoraPak (Q, R, S, P, N, T) и Полисорбы (отечественные аналоги PoraPak).

Считаются адсорбентами [59, 60], однако в ряде работ [2, 56, 61] отмечается, что концентрирование примесей осуществляется не на поверхности данных полимеров, а во всем объеме частиц. Вначале применялись как неподвижные фазы в газовой хроматографии.

PoraPak используются для концентрирования микропримесей широкого круга ЛОС, поскольку относятся к группе сорбентов с большим интервалом полярности. Среди выпускаемых P и Q – неполярные, а R, S, T и N – среднеполярные. Недостатками сорбентов PoraPak считаются более высокий фоновый сигнал, чем у других адсорбентов, трудоемкая процедура очистки, слабая адсорбция газов и паров низкомолекулярных полярных соединений (метанол, этанол, формальдегид, ацетон). Сроки хранения образцов со сконцентрированными на них ЛОС у PoraPak такие же, как у Tenax-TA (пара недель). Такие полимеры также пригодны для концентрирования полифункциональных органических соединений кислотного и основного характера.

Из Полисорбов наиболее распространены Полисорб 1 и Полисорб-10. Полисорб-1 – сополимер стирола с 2% *n*-дивинилбензола. Имеет площадь поверхности 200–250 м<sup>2</sup>/г. Его предельная температура использования составляет 200°C. Этот сорбент используют для определения в атмосферном воздухе токсичных олигомеров – тримеров бутадиена-1,3 [2], а также толуола, бензола и метанола [62]. Извлечение сконцентрированных на его поверхности ЛОС осуществляют с помощью *n*-гексана, ацетона, хлороформа. Полисорб-10 представляет собой чистый поли-*n*-дивинилбензол. Площадь поверхности выше, чем у Полисорба-1 (300–350 м<sup>2</sup>/г), а максимальная рабочая температура такая же. Считается универсальным носителем, то есть подходит как для сорбции неорганических, так и органических ЛОС из воздуха, полярных

и неполярных, высококипящих и легколетучих. Недостатки Полисорбов: необходимость обработки ацетоном и дальнейшее продолжительное кондиционирование при 150–200°C перед применением (процедура может длиться несколько дней), а также изменение свойств от партии к партии (размер частиц).

**Таблица 9.** Физические свойства PoraPak (Waters, США)

Сорбент	Состав полимера	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Температурный предел, °С	Применение
PoraPak P	Стирол, ДВБ	100–200	250	Алканы C <sub>5</sub> –C <sub>8</sub> , спирты, гликоли, альдегиды, кетоны
PoraPak Q	Этилстирол, ДВБ	500–600	250	Органические кислоты, низкокипящие хлоруглеводороды
PoraPak N	Стирол, ДВБ, винилпирролидон	225–350	200	Ацетилен, алифатические УВ, оксиды олефинов, хлоруглеводороды C <sub>1</sub> –C <sub>12</sub> , сложные эфиры, нитросоединения, меркаптаны
PoraPak R	Стирол, ДВБ, винилпирролидон	500–550	250	Нитрилы
PoraPak S	Стирол, ДВБ, винилпиридин	300–450	200	Спирты, хлорсодержащие УВ
PoraPak T	Стирол, этиленгликоль-диметакрилат	250–350	200	Формальдегид, амины

#### 1.1.2.5. Силикагель

Силикагель представляет собой обезвоженную кремневую кислоту. В зависимости от его марки площадь поверхности сорбента лежит в диапазоне 100–800 м<sup>2</sup>/г. Концентрационные трубки с силикагелем применяют для поглощения из воздуха аминов, нитросоединений, паров органических растворителей, металлоорганических соединений, УВ, пестицидов, СО<sub>2</sub>, диметилсульфата и т.д. Силикагели лучше поглощают из воздуха ЛОС полярного характера (альдегиды, кетоны, спирты, кислоты, фенолы), чем углеродсодержащие адсорбенты. Для

концентрирования примесей более эффективен микропористый силикагель. Десорбцию аналитов осуществляют с помощью обработки органическими растворителями. Использование полярных растворителей (воды, метанола, диметилсульфоксида и т.д.) может значительно повысить селективность определения. Например, можно осуществить отделение сконцентрированных на силикагеле спиртов от неполярных УВ при использовании воды в качестве экстрагента. Термодесорбцию для извлечения аналитов с поверхности силикагеля применяют реже, так как этот адсорбент прочно удерживает микропримеси, а значительное повышение температуры может привести к разложению пробы. Дальнейший анализ экстрактов осуществляют с помощью спектральных, хроматографических и электрохимических методов [4].

Силикагель – полярный адсорбент, так как его поверхность содержит гидроксильные группы. В связи с этим он хорошо поглощает воду, что ограничивает его использование в условиях высокой влажности. При извлечении легкогидролизующихся ЛОС с поверхности сорбента также могут возникнуть трудности. Поэтому для анализа воздуха силикагель используют реже, чем АУ, ГС или полимеры. В работе [63] в атмосферном воздухе определяли 1,1,3-трибромпропан, бромформ, масляную и  $\alpha$ -броммасляную кислоту с помощью ловушки с силикагелем. Извлечение сконцентрированных ЛОС осуществляли путем экстракции этанолом, а качестве метода анализа использовали ГХ/ПИД. Кроме того, возможно использование комбинации силикагеля с другими сорбентами. Например, в работе [64] для поглощения фталатов из воздуха использовали сочетание силикагеля и АУ.

Существуют также сорбенты на основе силикагеля:

1. Porasil (Waters, США) – химически чистый силикагель, представляет собой частицы сферической формы с узким распределением пор, обладает высокой механической прочностью и твердостью) – применяют для сорбции ацетатов, сернистых соединений и органических газов в диапазоне  $C_1$ – $C_5$ . Выпускается в трех вариантах – А, В и С (табл. 10).

**Таблица 10.** Физические свойства коммерчески доступных вариантов Porasil [65]

Параметры / сорбент	Porasil А	Porasil В	Porasil С
Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г*	0.90	0.10	0.24
Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	282	60	76
Максимум на кривой распределения пор, Å	165	22	22

\* учитываются поры размером от 14 до 600 Å

В работе [66] трубку-концентратор, содержащую 0.45 г Porasil B, используют для мониторинга суточных изменений концентрации  $\text{NH}_3$  в атмосферном воздухе. Пробоотбор ведут активно – воздух со скоростью 200 мл/мин пропускают через ловушку, затем проводят термодесорбцию аналита при  $315^\circ\text{C}$  в течение 1 мин и хроматографируют методом ГХ с термоионным детектором (ТИД).

2. Spherosil (Rhône-Poulenc, Франция) – чистый диоксид кремния, выпускает в форме сферических частиц до 300 мкм в диаметре, термостабилен до  $600^\circ\text{C}$ .

**Таблица 11.** Физические свойства коммерчески доступных вариантов Spherosil [67]

Сорбент	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
Spherosil XOA 400	350–500	0.7–1.0
Spherosil XOA 200	125–250	0.7–1.0
Spherosil XOB 075	50–100	0.5–0.7
Spherosil XOB 030	25–45	0.5–0.7
Spherosil XOB 015	10–20	0.5–0.7
Spherosil XOC 005	2–6	0.3–0.5

3. CarboSil (Royal DSM, Нидерланды) – сополимер поликарбонат-уретана и силикона;

Представляют собой механически прочные композиты, состоящие из углеродного слоя на поверхности минеральной основы (силикагеля). Размеры частиц таких сорбентов лежат в диапазоне от 2–5 мкм до нескольких мм. Путем варьирования количества углерода на поверхности носителя можно получать сорбенты, сочетающие гидрофильные и гидрофобные свойства.

4. Chromosil (Supelco, США) – модифицированный силикагель, максимальная рабочая температура которого составляет  $100^\circ\text{C}$ . Выпускается в двух вариантах – Chromosil-310 и Chromosil-330. Используется в качестве сорбента для ГХ с целью разделения легколетучих серосодержащих соединений в концентрациях на уровне ppb. Для поглощения ЛОС из воздуха в настоящее время широко не применяется.

#### 1.1.2.6. Цеолиты (молекулярные сита)

Общая химическая формула цеолитов:  $\text{Me}_{2n}\text{OAl}_2\text{O}_3\text{xSiO}_2\text{yH}_2\text{O}$ , где Me – катион щелочного металла, а n – его валентность. В природе в качестве катионов обычно в состав цеолитов входят натрий, калий, кальций, реже барий, стронций и магний. Однако для проведения исследований чаще используются синтетические цеолиты, поскольку они имеют более высокую степень чистоты и однородности. Наиболее распространенные типы

синтетических цеолитов – это типы А ( $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{22}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ), X ( $\text{Na}_{86}[\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ ) и Y (имеет ту же кристаллическую структуру, что и тип X, но иной химический состав).

Цеолиты применяют для извлечения из воздуха примесей неорганических соединений, поскольку большинство органических необратимо адсорбируется ими. Исключения составляют легколетучие вещества: акролеин, формальдегид, некоторые серосодержащие ЛОС. Для извлечения аналитов используется термодесорбция или экстракция ледяной водой. Например, в работе [2] описывается сорбция и концентрирование из воздуха оксидов азота с помощью цеолитов 5A и 13X, в статье [68] авторы применяют цеолит 5A для поглощения следовых количеств  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ , а авторы [69] используют цеолит Y для извлечения из воздуха ацетона и толуола в условиях высокой влажности (90%). Кроме того, цеолиты – селективные адсорбенты для соединений, которые по своим геометрическим параметрам (размерам) соответствуют окнам молекулярных сит [70].

Молекулярные сита выдерживают воздействие температуры до  $700^\circ\text{C}$ . С химической точки зрения, погружение в воду или разбавление щелочными растворами не приводит к изменениям структуры цеолитов, но их кристаллический каркас разрушается под действием сильных кислот.

#### 1.1.2.7. Оксид алюминия

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – адсорбент с микропористой структурой, высокой механической прочностью, большой удельной поверхностью ( $S > 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Чаще всего используется как осушитель – для удаления из воздуха воды. При адсорбции на оксиде алюминия (и на силикагеле тоже) снижение температуры способствует повышению поглотительной способности. Рекомендуемая температура для поглощения веществ –  $30^\circ\text{C}$ . В случае цеолитов снижение температуры адсорбции вызывает уменьшение размеров входных окон и снижает поглотительную способность. Нормальной температурой адсорбции для цеолитов считается  $50\text{--}70^\circ\text{C}$  [71].

Оксид алюминия используют в концентрационных ловушках для улавливания полярных соединений, например, этаноламинов в выдыхаемом воздухе [72], бензола, УВ  $\text{C}_2\text{--}\text{C}_4$  (при охлаждении ловушки до  $-80^\circ\text{C}$ ), формальдегида [2]. Для извлечения с адсорбента аналитов используют термодесорбцию при  $120\text{--}150^\circ\text{C}$  или экстракцию растворителями для полярных соединений.

#### 1.1.2.8. Монолитные сорбенты

Монолитные материалы получают различными путями: свободно-радикальной трехмерной полимеризацией в порогенных растворителях [73], сворачиванием графитовой фольги в жгуты (нити) подходящего размера [74], печатью на 3D-принтере и дальнейшим обугливанием при высокой температуре [75]. Они могут быть синтезированы как на матрице



органических веществ, так и неорганических (например, силикагеля [76, 77]). Монолиты могут иметь как непористую, так и пористую структуру, сочетающую в себе доменные частицы малых размеров и макропоры. Таким образом, осуществляется быстрый конвекционный механизм массопереноса, а не медленный диффузионный. В отличие от порошковых материалов монолиты не содержат мелких легких частиц, следовательно, отсутствуют неконтролируемые потери при работе с ними. Кроме того, монолитные углеродные материалы электропроводны, то есть их регенерацию можно проводить путем нагрева при пропускании через них электрического тока.

Поверхность монолитов можно модифицировать с целью создания селективного сорбента. Например, в работе [78] используется молекулярно-импринтированная полимерная система (МИП) на основе кремнезема для определения в воздухе никотина. Другой пример модификации – увеличение гидрофобности поверхности за счет введения углеродных нанотрубок (УНТ), АУ, вспененного графита или УМС [79, 80]. Авторы [81] используют композитный материал на основе поли(бензил)метакрилата, допированный углеродными нанотрубками, для сорбции полиароматических углеводородов. Площадь поверхности такого материала составила 55.84 м<sup>2</sup>/г при доле включений 0.3% (по массе), при этом площадь поверхности исходного монолита составляла 25.63 м<sup>2</sup>/г. В результате увеличилась температура разложения сорбента и повысилась эффективность экстракции ПАУ.

## 1.2. Газохроматографический анализ газов

Все перечисленные в разделе 1.1. методы пробоотбора воздуха сочетаются с газовой хроматографией, а некоторые и вовсе только с этим методом анализа. Этот метод позволяет идентифицировать одновременно широкий круг соединений, а также определять в воздухе вещества в низких концентрациях, что особенно актуально для высококипящих веществ.

Воздух в основном состоит из неорганических газов, однако при решении задач разведки месторождений нефти необходимо анализировать сложные смеси углеводородов. Повысить информативность результатов анализа можно за счет выбора подходящего детектора и хроматографической колонки.

### 1.2.1. Колонки для определения углеводородов

При выборе оптимальной хроматографической колонки учитываются следующие параметры:

1. Неподвижная фаза (НФ): основной фактор при выборе колонки, здесь учитываются соединения смеси (их природа), которые будут разделяться;
2. Внутренний диаметр: чем он больше, тем больше емкость колонки, и тем большую массу разделяемых веществ можно ввести, не опасаясь ее перегрузки;

3. Длина колонки: увеличение этого параметра приводит к увеличению разрешения, но в то же время повышается и длительность анализа, и требуемое давление на входе в колонку;

4. Толщина неподвижной фазы: увеличение толщины пленки НФ увеличивает  $t_R$  анализируемых соединений, повышает емкость колонок и разрешение для легколетучих соединений, но способствует снижению рабочей температуры колонки

К геохимическим маркерам относятся алканы, циклоалканы, алкены, арены, ПАУ, то есть неполярные углеводороды [82–84]. Для разделения таких смесей необходима неполярная НФ (табл. 12) [85]. Помимо универсальных колонок существуют также специально разработанные для разделения веществ конкретного класса, например, ПАУ (Agilent DB-EURAN или Agilent Select PАН).

Современные хроматографические колонки имеют длину от 5 до 150 м, а внутренний диаметр – от 50 до 530 мкм. Толщина НФ напрямую зависит от ее типа. Различают 3 варианта капиллярных колонок:

1. WCOT (Wall Coated Open Tubular) – тонкая пленка жидкой НФ нанесена непосредственно на внутреннюю поверхность колонки (толщина 0.01–1 мкм);

2. SCOT (Support Coated Open Tubular) – на внутренних стенках расположен слой носителя, несущего жидкую НФ (толщина 1–10 мкм);

3. PLOT (Porous Layer Open Tubular) – на внутренние стенки капилляра нанесен пористый слой сорбента (толщина слоя более 10 мкм).

Колонки WCOT применяются для разделений подавляющего большинства органических соединений. PLOT-колонки используют для анализа газов, низкомолекулярных соединений, высоко реакционноспособных меркаптанов, гидридов и аминов при комнатных температурах. SCOT-колонки реже всего используются в ГХ. Эффективность колонок повышается в ряду: WCOT > SCOT > PLOT. Поскольку соединения-маркеры, перечисленные выше, присутствуют в почвенном воздухе в широком диапазоне масс и концентраций, предпочтительнее для их идентификации использовать WCOT-колонки с пониженным уровнем шума.

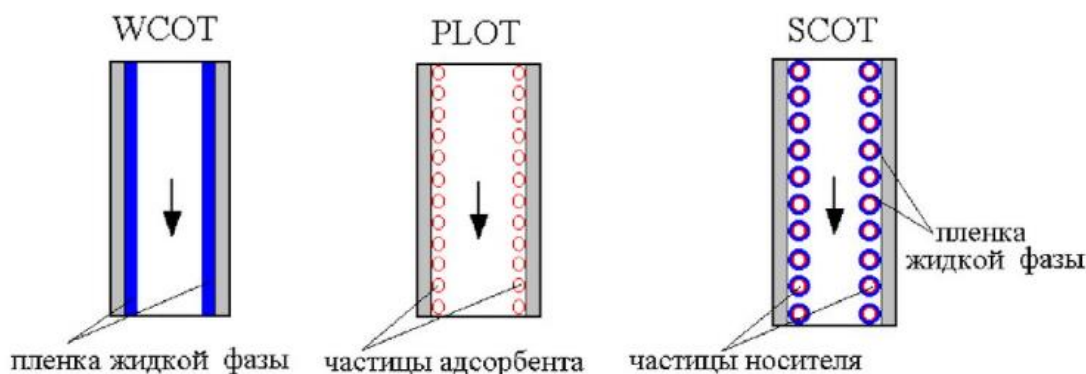


Рис. 12. Типы капиллярных колонок [87].

**Таблица 12.** Некоторые наиболее популярные коммерческие неподвижные фазы, используемые для анализа ЛОС [86]

Состав НФ	Названия фазы у различных производителей	Применение
100% диметил-полисилоксан	Varian: CP-Sil 5 CB Agilent: HP-1, DB-1, Ultra-1 Restek: Rtx-1, Rtx-2887 SGE: BP-1 Supelco: SPB-1, Equity-1 Alltech: AT-1 Macherey-Nagel: Optima-1 Teknokroma Analitica S.A.: TBR-1	Колонки для анализа нефтехимической продукции: спирты, арены, эфиры, жирные кислоты, гликоли, пестициды, серосодержащие вещества, органические растворители, галогенсодержащие УВ, кетоны, ПАУ
	Varian: CP-Sil 5 CB MS Agilent: HP-ms1, DB-1ms Restek: Rtx-1ms Alltech: AT-1ms Teknokroma Analitica S.A.: TBR-1ms	Колонки с пониженным уровнем шума для анализа нефтехимической продукции и промышленных растворителей
	Varian: CP-Sil Pona CB Agilent: HP-Pona Restek: Rtx-1 Pona SGE: BP-1 Pona Supelco: Petrocol DH 50.2 Teknokroma Analitica S.A.: TBR-50.2Pona	Парафины, ароматика, нафтены и олефины C <sub>4</sub> –C <sub>20</sub> (для ASTM D 5134-90 – стандартного метода компонентного анализа бензинов методом ГХ)
5 % фенил / 95% метил (поли)силоксан	Varian: CP-Sil 8 CB Agilent: HP-5, DB-5, Ultra-2, DB-5.625 Restek: Rtx-5, Rtx-XTI SGE: BP-5 Supelco: SPB-5, Equity-5, PTE-5, SAC-5 Alltech: AT-5 Macherey-Nagel: Optima-5 Teknokroma Analitica S.A.: TBR-5	Колонки для экологического контроля: определение диоксинов, фенолов, ПАУ, гербицидов, хлор- и фосфоросодержащих пестицидов, моноароматических УВ, нефтепродуктов, промышленных растворителей, наркотических веществ и т.д.

Продолжение таблицы 12.

Состав НФ	Названия фазы у различных производителей	Применение
5 % фенил / 95% метил (поли)силоксан	Varian: CP-Sil 8 CB MS Agilent: HP-5ms Supelco: Equity-5, PTE-5 Macherey-Nagel: Optima-5 Teknokroma Analitica S.A.: TBR-5ms	Колонки с пониженным уровнем шума для экологического контроля

### 1.2.2. Детекторы

Основные детекторы в газовой хроматографии – катарометр, термохимический, ПИД, фотоионизационный (ФИД), ДЭЗ, ТИД, пламенно-фотометрический (ПФД), хемиллюминесцентный (ХЛД) и МС [88]. Поскольку почвенный воздух – сложная смесь газов, для его анализа предпочтительнее использовать универсальный детектор, а не селективный. Термохимический, ДЭЗ, ТИД, ПФД и ХЛД – селективные детекторы, поэтому в данной главе не рассматриваются.

Для детектирования легких УВ используют ПИД. Его чувствительность к углеводородам в диапазоне  $C_1$ – $C_5$  колеблется в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-6}$ % об. Детектор имеет большой линейный диапазон (7 порядков), прост по конструкции, малочувствителен к небольшим изменениям температуры и давления. Его широко применяют с капиллярными колонками. ПИД нечувствителен к примесям воды в газе-носителе, поэтому его можно использовать для анализа содержащих влагу проб воздуха.

ФИД разрабатывался в качестве альтернативы ПИД. К его достоинствам относятся компактность, простота конструкции и высокая чувствительность. Особенно низкий предел обнаружения у ФИД для моноароматических УВ и ПАУ (при использовании лампы с энергией 10.2 эВ для бензола и толуола  $C_H$  0.3 ppb, для ксилолов – 1 ppb). Кроме того, ФИД не разрушает детектируемые соединения, поэтому его можно использовать в комбинации с другими детекторами для более надежной идентификации сложных смесей. В качестве газа-носителя с этим детектором можно использовать даже воздух, поэтому ФИД незаменим в портативных хроматографах.

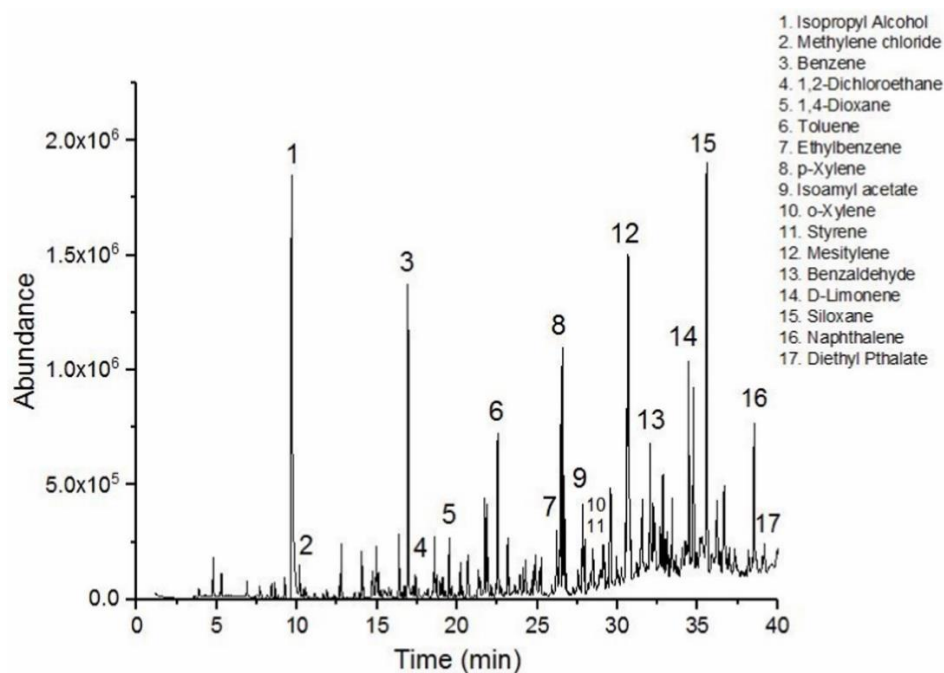
Катарометр – простой, надежный и универсальный детектор, однако его применение для анализа примесей ограничивается относительно невысокой чувствительностью. Катарометр применяется обычно при определении примесей неорганических газов в методиках со стадией концентрирования [89].

МС – наиболее информативный и чувствительный детектор, используемый в ГХ. Одновременно с записью хроматограммы (в данном случае она представляет собой зависимость полного ионного тока от времени) в каждой ее точке регистрируется масс-спектр – зависимость интенсивности ионного тока от массы иона. Для получения информации о веществе, которому соответствует хроматографический пик, масс-спектр в вершине пика сравнивается с библиотечным. То есть можно идентифицировать как известные, так и неизвестные компоненты смеси, что особенно важно при анализе природных объектов [90]. Основными направлениями, для которых применяется МС при анализе нефтепродуктов, являются определение группового или структурно-группового состава и определение структуры индивидуальных компонентов нефти [91]. Недостаток детектора – высокая стоимость прибора, особенно в тех случаях, когда необходим МС высокого разрешения.

На сегодняшний день существует множество вариантов МС-детекторов в зависимости от типа ионизации и анализатора. Наиболее значимыми для экологической масс-спектрометрии методами ионизации являются электронная, химическая, химическая при атмосферном давлении, полевая ионизации и электроспрей [92]. Для разделения ионов подходят магнитные и электростатические (секторные), квадрупольные анализаторы, ионные и орбитальные ловушки, а также времяпролетные масс-спектрометры и с Фурье-преобразованием.

### 1.3. Метод термодесорбции

Метод термодесорбции заключается в извлечении летучих компонентов с сорбента при нагревании потоком инертного газа и их ввод в аналитическую систему (газовый хроматограф). Основная область применения термодесорбции – анализ летучих и малолетучих органических соединений в атмосферном воздухе [93], воздухе рабочей зоны и замкнутых помещений. В работе [94] авторы используют метод ТД/ГХ/МС для анализа воздуха, выдыхаемого человеком, а в [95] – для определения ЛОС в воздухе помещения парикмахерского зала (рис. 13). Также метод используется для анализа ЛОС и в твердых пробах, например, для определения остаточных растворителей в фармацевтических продуктах, упаковочных материалах, мономеров в полимерах, запаха и ароматов в пищевых продуктах, а также для оценки выделений строительных материалов и бытовых предметов. Кроме того, метод ТД используют, когда не хватает чувствительности метода парофазного анализа или когда необходимо отбирать газовую пробу в течение длительного времени.



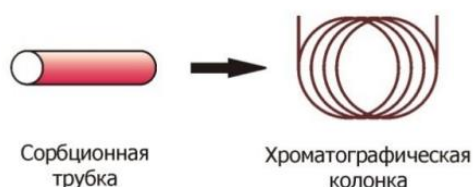
**Рис. 13.** Результаты ТД/ГХ/МС-анализа воздуха в воздухе помещения парикмахерского зала [95].

По сравнению с экстракцией органическими растворителями, термодесорбция – процесс экологичный, безопасный для человека и не требующий длительных временных затрат. К достоинствам метода ТД также относятся возможность определения неполярных, летучих и среднелетучих соединений с температурой кипения от 30 до 400 °С, а также возможность автоматизации. Основным недостатком метода считается невозможность количественного определения соединений с температурой кипения выше 400 °С.

Существует несколько вариантов рассматриваемого метода: одностадийный и двухстадийный [96, 97].

### 1.3.1. Одностадийная ТД

В случае одностадийной ТД вещества напрямую переносятся из сорбционной трубки в хроматографическую колонку (рис. 14). Поскольку объем сорбента в трубке достаточно большой, невозможно обеспечить "мгновенную" десорбцию компонентов. Это приводит к получению широких пиков, что ухудшает эффективность хроматографического разделения [98].



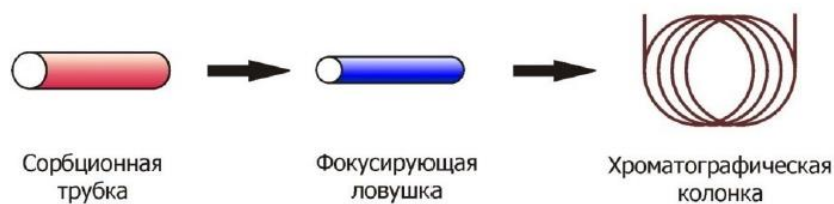
**Рис. 14.** Схема одностадийного варианта осуществления ТД способа ввода пробы [98].

Кроме того, одностадийная ТД проводится статически, т.е. во время десорбции поток газа-носителя не пропускается через сорбент с аналитами. В результате легче достигается

равновесие между газовой и твердой фазами. Из-за этого при анализе сорбента, содержащего большие концентрации веществ, наблюдается неполная десорбция соединений с его поверхности, так как воздух в камере насыщенный. В случае двухстадийной ТД десорбция протекает динамически, т.е. при потоке газа-носителя в течение всего процесса. Это поддерживает низкие концентрации целевых соединений в газовой фазе от начала до конца ТД, что увеличивает полноту десорбции и расширяет рабочий диапазон. Первый коммерчески доступный ТД появился в 1980-х и являлся одностадийным. Но на сегодняшний день повсеместно используется двухстадийная термодесорбция. На ее основе разработаны многие международные и российские стандарты по контролю вредных примесей в воздухе.

### 1.3.2. Двухстадийная ТД

Для ввода узкой зоной анализируемых веществ в хроматографическую колонку используют двухстадийную термодесорбцию. При ее проведении компоненты, извлеченные из сорбционной трубки, предварительно фокусируются и после этого узкой зоной направляются в хроматографическую колонку (рис. 15). Таким образом обеспечивается значительно лучшее разделение.



**Рис. 15.** Схема двухстадийного варианта осуществления ТД способа ввода пробы [98].

Существует два основных способа фокусирования компонентов: улавливание в холодной ловушке и криофокусировка в капилляре.

#### 1. Криофокусировка в капилляре;

Криофокусировка осуществляется в кварцевом капилляре внутренним диаметром от 0.18 до 0.53 мм, который погружается в жидкий азот. Она хорошо подходит для концентрирования высоко летучих компонентов, однако имеет и определенные недостатки: расходуется большое количество жидкого азота; содержащаяся в сорбционной трубке влага может привести к закупориванию капилляра. Кроме жидкого азота для охлаждения применяют этиловый спирт. Термодесорберы такого типа выпускаются фирмой Gerstel (модель TDU 2, Германия).

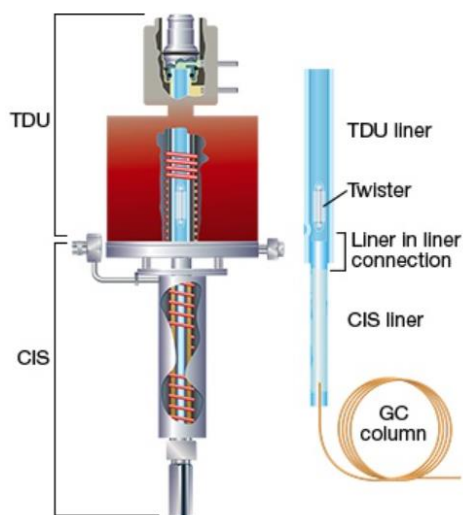


Рис. 16. Схема ТД с криофокусированием [99].

## 2. Улавливание в холодной ловушке.

Ловушка заполнена сорбентом и охлаждается с помощью элементов Пельтье, в которых разность температур возникает при протекании электрического тока. Использование сорбента позволяет концентрировать даже самые летучие компоненты без применения жидкого азота или другого хладагента. В тоже время небольшой объем сорбента дает возможность проведения быстрой десорбции и ввода пробы в хроматографическую колонку узкой зоной. Данный принцип широко используется в современных двухстадийных термодесорберах.

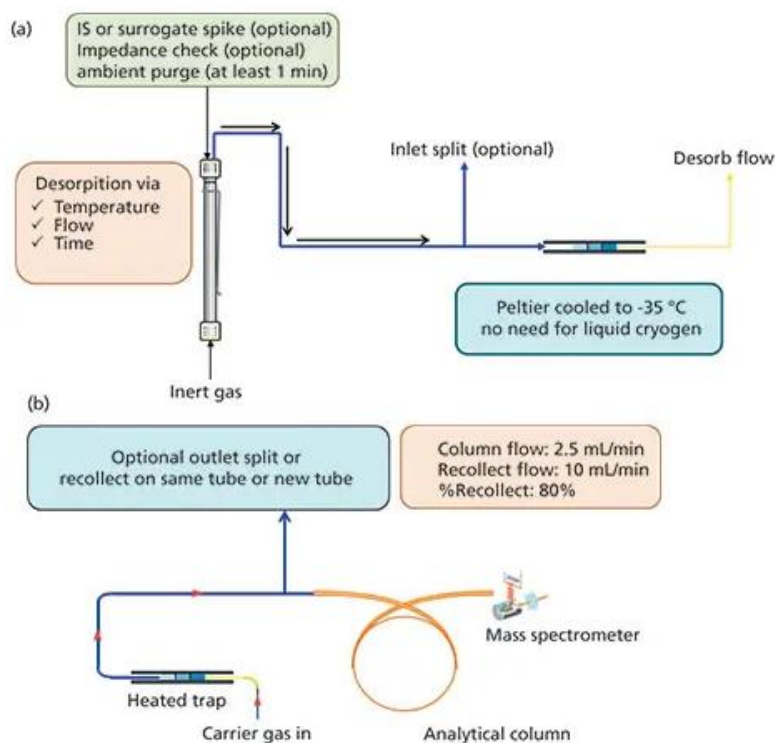


Рис. 17. Схема ТД с холодной ловушкой: а – стадия десорбции аналитов с сорбента и их концентрирование на холодной ловушке, б – процесс переноса соединений из ловушки в хроматографическую колонку [100].



Термодесорберы такого типа выпускаются фирмами Мета-Хром (модель ТДС-4, Россия), Хроматэк (модель ТДС-1, Россия), Shimadzu (модели TD-20, TD-30, TD-30R, Япония), Agilent (модели Markes UNITY Series2, UNITY-XRи TD-100, США).

#### 1.4. Площадная геохимическая съемка

Поиск нефтяных месторождений основан на непрерывной миграции углеводородов (в основном газообразных) из глубинных залежей нефти к более высоким уровням геологического разреза, где формируются аномальные концентрации летучих органических соединений. Чем плотнее порода, меньше микротрещин, ниже масса УВ, тем медленнее происходит процесс переноса веществ. Часть мигрирующих веществ содержится в значительных концентрациях только в залежах нефти и газа, поэтому по наличию их в приповерхностных слоях можно судить о нефтегазоносности территории.

Большинство исследований методом площадной геохимической съемки основаны на пассивном пробоотборе. Этот способ позволяет минимизировать финансовые затраты, уменьшить количество необходимой техники и времени на пробоподготовку (сорбент в специальном контейнере легко транспортируется в лабораторию и анализируется с помощью ТД) [101]. Также при таком пробоотборе не обязательно присутствие специально обученного оператора (как в случае активной сорбции), так как необходимо лишь поместить сорбент в углубление в почве (обычно от 50–60 см до 3 м в зависимости от расположения грунтовых вод на местности) и извлечь его через некоторое время (14–30 дней). Сорбенты позволяют извлекать из почвенного воздуха определенные летучие органические вещества, которые являются нефтяными маркерами (C<sub>1</sub>–C<sub>40</sub>). Несмотря на перечисленные достоинства пассивного пробоотбора, литературе встречаются работы про ПГС, в которых используется активный отбор проб воздуха [102].

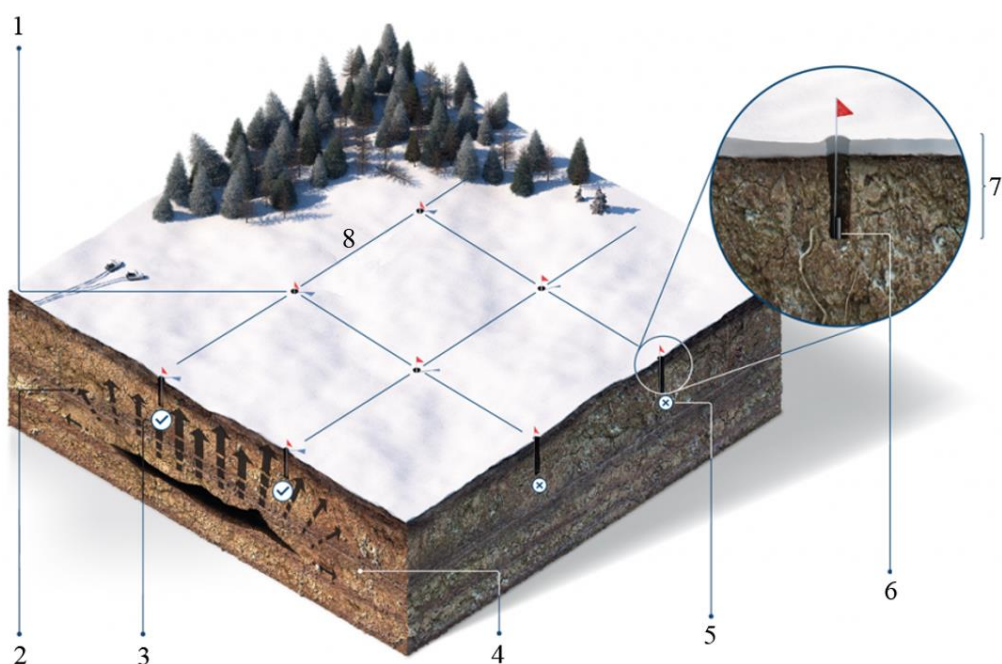
Впервые метод площадной геохимической съемки использовали в 1933 году в Германии [103] и в 1935 в СССР, однако с тех пор способ применялся нечасто из-за следующих причин:

1. концепция миграции легких УВ через толщины нефтяной породы медленно завоевывала признание;
2. приборы для отбора газовых геохимических проб и методы обнаружения часто давали неудовлетворительные результаты;
3. газовые аномалии нестабильны и часто оказывались трудно воспроизводимыми;
4. нефтяная промышленность достигла высокого уровня успеха в сейсморазведке и поэтому отсутствовала острая потребность в альтернативном способе разведки.

В 1980-х годах ситуация начала меняться. Технический прогресс в области аналитических приборов (особенно в газовой хроматографии и масс-спектрометрии) позволил определять низкие концентрации УВ в почвенном воздухе, разделять изотопы, а также

уменьшилось время, необходимое на анализ, и его стоимость. Важность углеводородных ловушек была признана нефтяной промышленностью.

При проведении исследований местности методом площадной геохимической съемки строятся карты для оценки нефтегазоносности. Исследуемая территория размечается на сектора (рис. 18) и в месте пересечения линий разметки создаются почвенные углубления, в которые помещаются сорбционные патроны (устройства-пробоотборники, содержащие сорбент) на несколько недель. Дальнейший анализ материала производится методом ТД/ГХ/МС. Информация об уникальном составе почвенного воздуха во всех точках исследования объединяется и исследуется с помощью математической статистики [104].



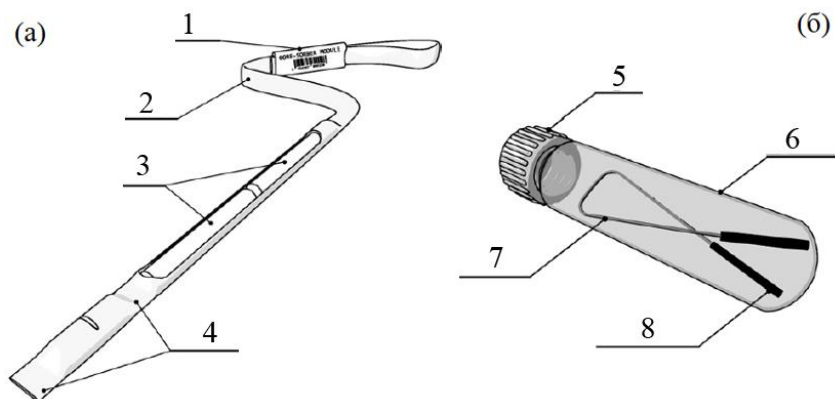
**Рис. 18.** Схема проведения площадной геохимической съемки – определение залежей по молекулярному следу: 1 – точки размещения оборудования, 2 – движение частиц, 3 – область высокой концентрации УВ, 4 – низкой концентрации УВ, 5 – область, где не обнаружены УВ, 6 – сорбционный патрон, 7 – глубина скважин до 3 метров, 8 – расстояние между углублениями 0.5–2 км [105].

Сорбционные патроны (модуль-сорберы) для площадной геохимической съемки производятся как зарубежными компаниями (Gore, Petrex, Radiello, SiREMLab, PerkinElmer), так и российскими (Аналит).

Патрон «GoreSorber» состоит из нескольких отдельных блоков, в которых находится сорбент для поглощения ЛОС. Сорбент защищается специальной мембраной (инертной и гидрофобной), которая препятствует физическому контакту с почвой и водой, но при этом свободно пропускает УВ из почвенного воздуха. Пассивный пробоотборник фирмы «Petrex» (рис. 19) состоит из двух ферромагнитных проволочных коллекторов, покрытых сорбентом из

активного углерода, находящихся в специальной стеклянной таре. Перед пробоотбором крышку снимают и помещают в почвенное углубление уже открытую трубку. В результате вещества из воздуха через отверстие в таре поглощаются углеродным сорбентом. С помощью данного устройства можно определять ЛОС, полувolatile органические соединения, нефтяные УВ и арены. Сорбционные патроны зарубежных производителей могут анализироваться только в определенных лабораториях из-за их особой конструкции. Цена при этом начинается от 30 долларов за каждый грамм сорбента, а результаты анализа можно получить только спустя 5–6 месяцев.

Пробоотборник «РС-5» от компании Аналит (рис. 20) состоит из сорбционной трубки, куда помещается материал для улавливания ЛОС из воздуха, заглушки со вставкой с угольным сорбентом для предотвращения загрязнений, а также сменной крышки. При транспортировке или длительном хранении используется герметизирующая пробка, а при сорбции аналитов – перфорированный рабочий наконечник. Пробоотборник подходит не только для геологических исследований, но и при оценке ситуаций в районах ЧС (определение органических соединений вблизи захоронений отходов, диагностика течей трубопроводов и т.д.). Преимуществами «РС-5» являются термо- и ударопрочный корпус, возможность многократного применения, возможность варьировать тип сорбента в трубках в зависимости от решаемой задачи, защита сорбента от влаги во время пробоотбора, возможность сочетания с различными техниками анализа (термодесорбция, экстракция органическими растворителями).



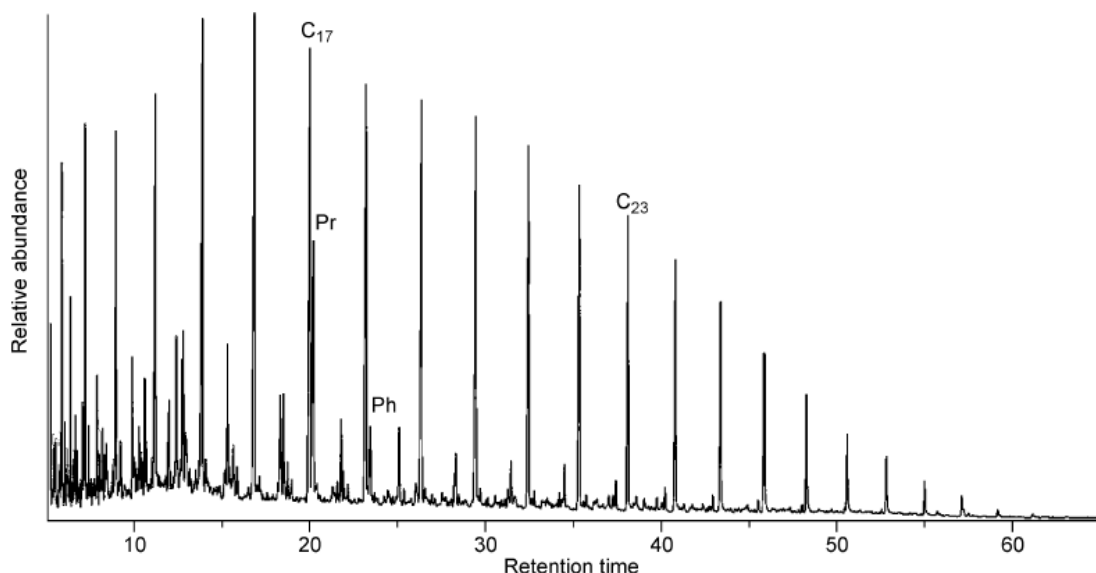
**Рис 19.** Конструкция пассивных дозиметров: а – GoreSorber, б – Petrex, 1 – штрих-код, 2 – мембранный корпус, 3 и 8 – сорбент, 4 – запечатанный зажим, 5 – крышка, 6 – стеклянный флакон, 7 – ферромагнитная проволока [106].



**Рис. 20.** Конструкция пассивного дозиметра «РС-5» [107].

Нефть – сложная смесь, основными компонентами которой являются органические соединения из классов алканы, алкены и арены. По температуре кипения выделяют следующие нефтяные фракции, получаемые при атмосферной перегонке: петролейная (до 100°C) бензиновая (100–140°C), лигроиновая (140–180°C), керосиновая (180–220°C), дизельная (220–350°C). Последнюю иногда подразделяют на газойлевую (220–300°C) и соляровую (300–350°C) [108]. Фракции, выкипающие до 200°C, называют легкими, при 200–300°C – средними и выше 300°C – тяжелыми. Все фракции, получаемые при перегонке, называют светлыми, а остаток после их отбора – мазутом. Любая почва содержит некоторое количество природных углеводородов, однако после загрязнения почв нефтью доля углеводородов резко возрастает до полного изменения водно-воздушного режима почвы. При наличии нефтяного месторождения в составе почвенного воздуха преобладают легкие токсичные фракции [109]. Глубина загрязнения зависит от типа почвы – ее пористости, количества содержащейся влаги, характера почвенных агрегатов и т.д.

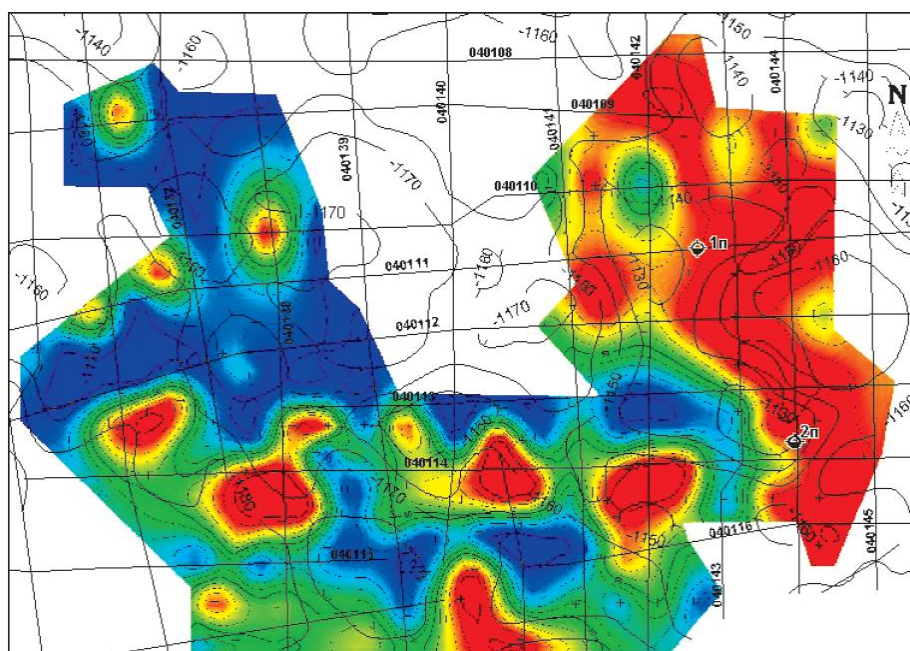
При обнаружении нефтяных месторождений методом площадной геохимической съемки важно соотношение количеств веществ маркеров в почвенном воздухе, помимо их собственной молекулярной массы ( $C_1$ – $C_{40}$ ) и принадлежности к определенному классу органических соединений (алканы, арены, алкены). Отличить нефтяные маркеры от углеводородов почвы можно с помощью хроматографии - гомологичные ряды алканов элюируются в форме «горба» (рис. 21). Такое распределение интенсивностей называют Гауссовым. Положение максимума (наиболее интенсивных пиков) напрямую зависит от месторождения.



**Рис. 21.** Хроматограмма насыщенных углеводородов сырой нефти залива Байюнь, Южно-Китайского моря [110].

Площадная геохимическая съемка применялась при анализе северной части бассейна Ордос (Китай) [111]. С помощью этого метода удалось установить расположения УВ-аномалий. Чаще всего аномалии имели вид колец, но иногда встречались линейные и конические. Для поглощения ЛОС использовался АУ. В [112] описывается изучение состава почвенного воздуха возле территории военно-воздушной базы Хилл и военно-морского аэродрома Джексонвилл (США). Авторы использовали Tenax-ТА, Carbotrap В, АУ и Chromosorb-106 для пассивной сорбции ЛОС на глубине 1.5 м.

В России площадную геохимическую съемку также проводили неоднократно. Например, в 2018 г. на Воргенском месторождении (лицензионном участке Газпромнефти) в почву на глубину до 3 метров помещали 950 сорберов на площади 3500 км<sup>2</sup> [105]. Для поглощения ЛОС использовался Tenax-ТА. В начале 2000-х проводили геохимическую разведку на территории Зимницко-Калмаюрской зоны Ульяновской области с помощью пассивной сорбции ЛОС (рис. 22). Положительные результаты анализа сорбентов на нефтегазоносность подтвердили бурением скважин в предполагаемых точках залежей. Аналогичные исследования проводили на участках ОАО ТАТНЕФТЬ в Ульяновской, Самарской, Оренбургской областях, в Калмыкии, НАО, Ливии и т.д. [113].



**Рис 22.** Пример картографирования распространения вероятности нефтегазоносности [113].

### 1.5. Выводы из обзора литературы

На наш взгляд, идеальный сорбент для пассивной сорбции ЛОС с последующим ТД-ГХ-МС анализом должен отвечать следующим требованиям:

1. Поглощение УВ в максимально широком диапазоне химических соединений;
2. Количественная десорбция в процессе ТД всех поглощенных ЛОС;
3. Максимально широкий интервал рабочих температур;
4. Идентичные весовые, объемные и структурные характеристики от партии к партии
5. Высокая пористость;
6. Монолитная структура;
7. Сорбент должен одинаково хорошо работать во всех предполагаемых средах поиска углеводородов (воздух, вода, почва, донные и иловые отложения);
8. Многократное повторное использование после процедур регенерации;
9. Дешевизна и доступность материалов, необходимых при изготовлении;
10. Производство на территории России.

Обзор литературы показал, что среди коммерчески доступных сорбентов нет ни одного, отвечающего всем перечисленным требованиям. В большинстве случаев для улавливания ЛОС используется полимерный сорбент Терах-ГА или различные порошкообразные углеродные материалы. Они не лишены недостатков.

Учеными МГУ и НИТУ «МИСиС» разрабатываются материалы на основе вспененного графита и карбида кремния соответственно. Они превосходят Терах-ГА по таким параметрам как: максимальная рабочая температура, монолитная структура, гидрофобность, дешевизна, производство на территории РФ. Эти сорбенты не применялись для решения задач аналитической химии или нефтепоисковой геохимии. Так как указанные монолиты имеют углеродную основу, представляется целесообразно изучить их поведение при пассивной сорбции ЛОС и сравнить результаты анализов (не только с Терах-ГА, но и с Терах-GR, который имеет 30% ГС в своем составе).

Кроме того, сорбенты на основе карбида кремния содержат в своем составе бутадиен-нитрильный каучук. Эти материалы являются композиционными. Их свойства отличаются от свойств материалов, из которых они сделаны. Свойства окончательного композита не являются суммой свойств веществ, входящих в его состав, это новый наноструктурированный материал. Допирование каучука карбидом кремния значительно повышает термостойкость материала, а также расширяет диапазон сорбируемых материалом УВ. Процесс функционализации монолитных композитных материалов лучше контролируется, чем отдельных порошков веществ.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Реактивы, материалы и оборудование

#### 2.1.1. Объекты анализа

В работе исследовали 6 сорбционных материалов:

1. Тенах-ТА (размер частиц 180–250 мкм, Supelco, США);
2. Тенах-GR (размер частиц 180–250 мкм, Adaptas Solutions, США);
3. Углеродный монолит на основе вспененного графита (изготовлен по методике [74] на кафедре химической технологии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия) в формах жгута ( $2 \times 2 \times 40$  мм,  $m = 0.1$  г) и пластины ( $2 \times 40$  мм,  $m = 0.05$  г);
4. Композит из SiC (марки М4, порошок с размером частиц 5 мкм, ООО Литпромабразив, Россия) и бутадиен-нитрильного каучука (марки БНКС-18, Красноярский завод синтетического каучука, Россия) в соотношении 3:1 (НИТУ «МИСиС», Россия), выполненный в форме параллелепипеда размером  $2 \times 2 \times 40$  мм ( $m = 0.4$  г);
5. Композит из SiC (марки М40, порошок с размером частиц 40 мкм, Сапфир, Россия) и бутадиен-нитрильного каучука (марки БНКС-18, Красноярский завод синтетического каучука, Россия) в соотношении 3:1 (НИТУ «МИСиС», Россия), выполненный в форме параллелепипеда размером  $2 \times 2 \times 40$  мм ( $m = 0.4$  г);
6. Монолит из резорцина (изготовлен по методике [114] в рамках данной научной работы) в форме стержня длиной 4 см и 3 мм в диаметре ( $m = 0.1$  г).

Тенах-ТА и Тенах-GR помещали в металлическую сетку-оплетку из нержавеющей стали ( $d = 15$  мкм). Размер сорбционного патрона составлял 4 см в длину и 3 мм в диаметре. Масса сорбента внутри патрона составляла 0.07 г.

Для установления набора маркерных соединений использовали сырую нефть с полигона «Ягодное» (Оренбургская область, Россия). Пассивную сорбцию углеводородов при сравнении сорбентов проводили из нефти Уренгойского месторождения (смесь Лукойл-Западная Сибирь – Мессояха, соотношение по объему 30:70, Россия).

С помощью композита из SiC (марки М4) и БНК анализировали следующие объекты пищевой и фармацевтической промышленности:

1. Конфеты «Love is» со вкусом банана (TAYAS GIDA SAN.VE TIC. A.S, Турция);
2. Свежие бананы (ООО «Фаворит», Россия, страна происхождения фруктов – Эквадор);
3. Ароматизатор «Банан» (Baker Flavors, Россия);
4. Ромашки цветки (ФармаЦвет, Россия);
5. Лекарственные сборы Фитогепатол № 3 и Фитогастрол (ФармаЦвет, Россия).



### 2.1.2. Реактивы и материалы

Для приготовления модельных смесей использовали следующие реактивы:

1. *n*-алканы: октан (98%, ХромЛаб, Россия), нонан (98%, ХромЛаб, Россия), декан ( $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich, США), ундекан (98%, ХромЛаб, Россия), додекан ( $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich, США), тридекан (98%, ХромЛаб, Россия), тетрадекан (98%, ХромЛаб, Россия), пентадекан (98%, ХромЛаб, Россия), гексадекан (98%, ХромЛаб, Россия), гептадекан ( $\geq 99\%$ , Aldrich, США), октадекан ( $\geq 99\%$ , Aldrich, США), нонадекан (98%, ХромЛаб, Россия), эйкозан ( $\geq 99.5\%$ , Sigma Aldrich, США);
2. линейные алкилбензолы: бутилбензол ( $\geq 99\%$ , Aldrich, США), гексилбензол ( $\geq 97\%$ , SigmaAldrich, США);
3. циклоалканы: метилциклогексан (99.9%, ХромЛаб, Россия), циклогексан (99.9%, ХромЛаб, Россия), метилциклопентан (98.8%, ХромЛаб, Россия), циклопентан (98.4%, ХромЛаб, Россия);
4. государственные стандартные растворы полиароматических углеводородов в ацетонитриле: антрацен, аценафтен, аценафтилен, бенз(а)антрацен, бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бенз(г,х,и)перилен, бенз(к)флуорантен, 2-метилнафталин, нафталин, флуорантен, флуорен, пирен, хризен (200 мкг/мл, Эколан, Россия), дибенз(а,х)антрацен (100 мкг/мл, Эколан, Россия);
5. растворители: ацетонитрил (HPLC-Grade, Panreac, Испания), *n*-гексан (ООО Компонент-Реактив, Россия).

При изучении скорости сорбции *n*-алканов на поверхностях используемых в работе сорбентов использовали силигакель (Silasorb 600 для ЖХ, 10 мкм, Чехия) и нитку из лавсана (НИТ-КА, Россия).

Фиксацию сорбентов в трубке термодесорбера осуществляли с помощью стекловаты промытой (Panreac, Испания) с содержанием хлоридов не более 0,01%.

Для приготовления монолита из резорцина использовали резорцин (99%, Sigma Aldrich, США), формалин (массовая доля формальдегида 37.2%, массовая доля метанола 5.38%, массовая доля кислот в пересчете на муравьиную кислоту 0.017%, массовая доля железа 0.0001%, РМ Инжиниринг, Россия), хлорид железа III (массовая доля FeCl<sub>3</sub> 96%, массовая доля FeCl<sub>2</sub> 1.8%, массовая доля нерастворимых в воде примесей 1.4%, Акватек, Россия), деионизованную воду с сопротивлением 18.2 мОм (система водоподготовки Milli-Q, Millipore, США), этанол ( $\geq 99.5\%$ , КомплектСнаб, Россия) и концентрированную соляную кислоту (35–38%, ЛенРеактив, Россия).

Для хранения и транспортировки сорбентов использовали стеклянные сосуды с металлическими (алюминиевыми) крышками (TheCaryCompany, США) и пробирки из полистирола (ПС, Пущинские Лаборатории, Россия).

Фильтрацию ацетонитрильного и гексанового экстрактов ромашки аптечной проводили с помощью фильтра «Белая лента» (диаметр 5.5 см, ApexLab, Россия).

### 2.1.3. Хроматографическое оборудование

Сорбционные материалы анализировали на следующих приборах:

1. Система GCMS-QP2010 Ultra, снабженная двухканальным турбомолекулярным насосом, термостатом колонок, квадрупольным масс-селективным детектором и термодесорбером TD-20 (Shimadzu, Япония). Для разделения соединений использовали колонку Zebron ZB-5 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения GCMS-Solution на русском языке (Shimadzu, Япония);

2. Система 8890 GC System (Agilent, США), снабженная термостатом колонок, одноквадрупольным масс-селективным детектором 5977B (Agilent, США), турбомолекулярным насосом и термодесорбером Thermal Desorption Unit TDU 2 (Gerstel, Германия). Для разделения соединений использовали колонку HP-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения MassHunter Software на английском языке (Agilent, США);

3. Система Pegasus GC-HRT 4D (Leco, США). Прибор включает в себя газовый хроматограф Agilent 7890A с вторичной печью, разделителем потоков и пламенно-ионизационным детектором, а также двухстадийный криомодулятор и времяпролетный масс-анализатор Leco Pegasus 4D. Для разделения использовали полярную колонку Rxi-17Sil (0.25 мм × 0.25 мкм × 30 м) и неполярную Rxi-5Sil (0.10 мм × 0.10 мкм × 1.7 м). Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения ChromaTOF (Leco).

### 2.1.4. Дополнительное оборудование

Для получения снимков поверхностей сорбционных материалов использовали полевой эмиссионный растровый электронный микроскоп JSM-6700F (JEOL, Япония).

Для получения ТГ-кривых использовали термогравиметрический анализатор STA 409PC/PG (NETZSCH, Германия).

Для приготовления растворов использовали механические одноканальные дозаторы разных объемов: 10–100 мкл, 100–1000 мкл и 1–5 мл (Biohit, Финляндия). Ультразвуковую гомогенизацию смесей проводили в ультразвуковой ванне УЗВ (ПКФ Сапфир, Россия).

Термическую очистку сорбентов и стекловаты перед анализом осуществляли в муфельной печи СНОЛ-6/10 (ВНИИЭТО, Россия).

Взвешивание точных навесок проводили на весах Explorer Pro (Ohaus Corporation, США) с точностью до 0.0001 мг. Для центрифугирования образцов использовали центрифугу CM–50 (Elmi, Латвия).

Для синтеза сорбента из резорцина использовали магнитную мешалку с подогревом Primelab PL-R-capacity H (PrimeChemicalsGroup, Россия), вакуумный мембранный насос Buchi V-700 с вакуумным контроллером V-850 (ALT, США), эксикатор с вакуумным краном (ЛаборКомплект, Россия), вакуумную трубчатую печь Czylok (ЛабРеактив, Россия) и холодильник с морозильной камерой HTD014552W для охлаждения реактивов (Hi, Китай).

## 2.2. Условия и техника эксперимента

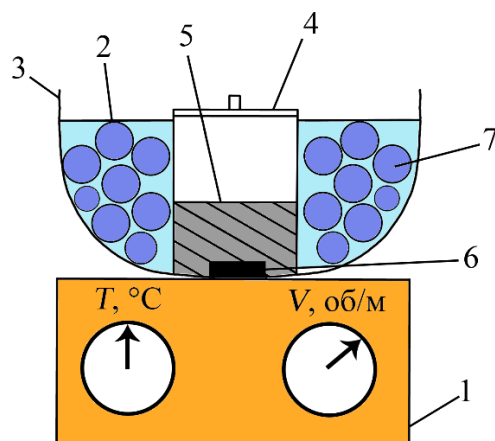
### 2.2.1. Синтез монолита из резорцина

Способ приготовления сорбента основывался на методике [114] и состоял из следующих этапов:

1. Готовили в стеклянном бюксе 80% раствор этанола в воде: смешивали 5.10 мл 99.5%  $C_2H_5OH$  и 0.982 мл деионизированной  $H_2O$ , закрывали стеклянной притертой пробкой и помещали в УЗ-ванну на 10 мин. К полученному раствору добавляли 6 г силикагеля, итоговую суспензию диспергировали в УЗ-ванне в течение 10 мин (в методике [114] не указана точная длительность перемешивания, время гомогенизации выбирали так, чтобы получалась визуально однородная смесь);

2. К приготовленной суспензии добавляли 1.08 г  $FeCl_3$  и 2.2 г резорцина, затем перемешивали механически (взбалтывая содержимое пробирки от руки). В результате образовывался коллоидный раствор темного цвета, что свидетельствовало об образовании комплекса резорцин/ $Fe(III)$ . В полученный раствор добавляли 2.4 г формалина, предварительно охлажденного, и снова перемешивали механически;

3. Бюкс с итоговой смесью помещали в стеклянную миску, наполненную водой и льдом так, чтобы не превышать край бюкса (рис. 23), добавляли в бюкс якорь и располагали миску с бюксом, льдом и водой на магнитной мешалке. Перемешивание с одновременным охлаждением проводили в течение 10 мин;



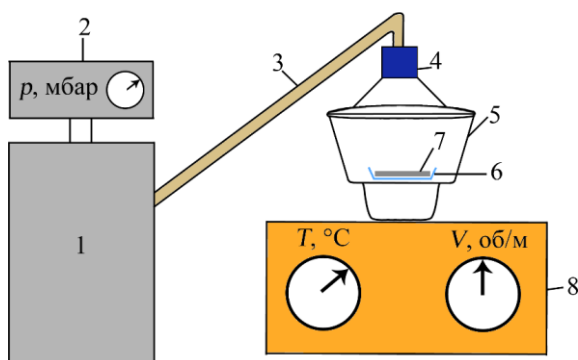
**Рис. 23.** Схема проведения этапа № 3 при синтезе сорбента на основе резорцина: 1 – магнитная мешалка с программированием температуры, 2 – уровень холодной воды, 3 – стеклянная миска, 4 – стеклянный бюкс с притертой крышкой, 5 – суспензия, 6 – якорь, 7 – куски льда.

4. Смесь перемешали в стеклянные трубки. Для предотвращения вытекания концы трубок обматывали пленкой Parafilm M. Готовые трубки помещали в стеклянный стакан, наполненный водой. Стакан оставляли на магнитной мешалке с подогревом на 10 ч (в методике [114] не указано точное время, необходимое для образования из смеси твердой массы, авторы оставляли трубки в таком состоянии «на ночь»). Якорь в этом случае не использовали, а температуру выставляли в 80°C (на 10°C выше, чем в методике, из-за использования стеклянного стакана с водой в качестве посредника между плиткой и трубками с реакционной смесью);

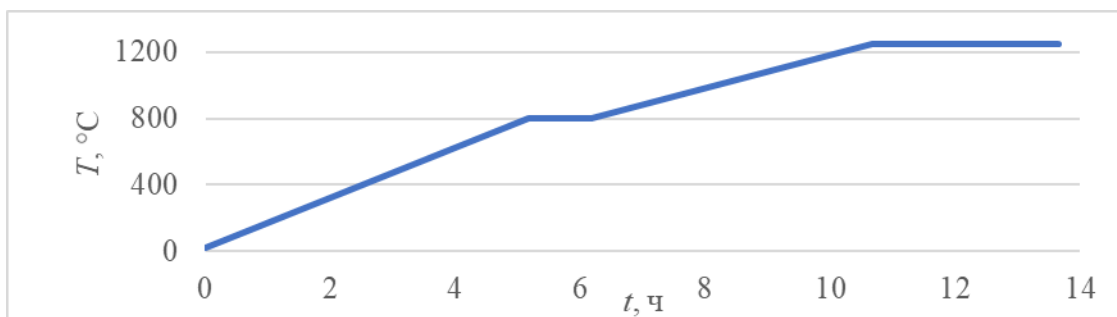
5. Сорбционные стержни извлекали из стеклянных трубок путем удаления пленки с одного конца и встряхиванием (рис. 24). Для удаления влаги стержни сушили в эксикаторе с вакуумным краном, соединенным с вакуумным насосом и помещенным на магнитную мешалку с подогревом. Температуру выставляли на 10°C выше, чем в методике, то есть вместо 80°C нагревали до 90°C. Давление составляло 50 мбар.

6. На последнем этапе стержни выдерживали в токе аргона в трубчатой печи в течение 13.7 ч. После завершения программы (рис. 25) остывание до комнатной температуры происходило естественным путем.

7. Для удаления силикагеля и катализатора (железа) стержни промывали концентрированной HCl и дистиллированной H<sub>2</sub>O, затем сорбент снова сушили от влаги, как на этапе №5.



**Рис. 24.** Схема проведения этапа № 5 при синтезе сорбента на основе резорцина: 1 – вакуумный насос, 2 – вакуумный контроллер, 3 – шланг, 4 – вакуумный кран, 5 – эксикатор, 6 – чашка Петри, 7 – сорбционный стержень, 8 – магнитная мешалка с подогревом.



**Рис. 25.** Температурный режим печи на шестом этапе синтеза сорбента.

### 2.2.2. Пассивная сорбция соединений

Пассивный пробоотбор в лабораторных условиях использовали при анализе следующих объектов:

1. Сырой нефти ( $V = 1$  капля);
2. Смеси 1.0000 г силикагеля и 20.0 мкл *n*-декана (или *n*-гексадекана);
3. Смеси *n*-алканов  $C_8-C_{20}$  ( $c = 100$  мкг/мл)
4. Свежего банана ( $m = 27.00$  г), измельченного до состояния пюре;
5. Конфет «Loveis» ( $m = 29.00$  г), разрезанных продольно на несколько частей;
6. Смеси 1 капли ароматизатора «Банан» и 0.5000 г силикагеля;
7. Ромашки аптечной ( $m = 1.4035$  г);
8. Лекарственные сборы Фитогепатол № 3 ( $m = 2.1145$  г) и Фитогастрол ( $m = 2.0154$  г).

Сорбент в металлической оплетке помещали в стеклянную пробирку (для объектов 1–3 и 6 из списка выше) или колбу (для объектов 4, 5, 7, 8) со шлифом, содержащую объект анализа. Материал подвешивали на высоте 15 см (объекты 1–3, 6) или 2 см (объекты 4, 5, 7, 8) при комнатной температуре на некоторое время, плотно закрыв сосуд притертой пробкой. По истечении времени сорбент извлекали из сосуда и анализировали методом газовой хроматографии.



**Рис. 26.** Схема проведения пассивного пробоотбора в лабораторных условиях: 1 – нитка из лавсана, 2 – сорбционный патрон, 3 – объект анализа.

### 2.2.3. Приготовление модельных смесей

В качестве модельных растворов использовали следующие смеси:

1. Алкилбензолы, циклоалканы и *n*-алканы (декан, додекан, гептадекан, октадекан и эйкозан), растворенные в гексане;
2. Углеводороды нормального строения  $C_8-C_{20}$ , растворенные в гексане;
3. Полиароматические углеводороды, растворенные в ацетонитриле.

Приготовление смесей № 1 и № 2. Аликвоты соединений  $C_5-C_{16}$  отбирали с помощью дозатора (20–200 мкл), так как они являются жидкостями при комнатной температуре. *n*-алканы  $C_{17}-C_{20}$  представляют собой твердые вещества при 20°C, поэтому необходимые количества определяли на аналитических весах. Сначала получали раствор с концентрацией углеводородов 1 г/л (1000 ppm), а затем путем разбавления готовили раствор с концентрацией УВ 0.1 г/л (100 ppm). Гомогенизацию полученной смеси проводили в УЗ-ванне в течение 10 минут.

Приготовление смеси № 3. Дозаторами отбирали аликвоты стандартных растворов ПАУ в ацетонитриле и смешивали их с чистым AcN для получения раствора с концентрацией УВ 0.01 г/л (10 ppm). Гомогенизацию смеси проводили в УЗ-ванне ( $t = 10$  мин).

### 2.2.4. Условия анализа почвенного воздуха

Сорбенты в металлической оплетке помещали в углубления в почве на 0.5–2 м. Tenax-TA и сорбент на основе вспененного графита находились в грунте в течение 1 месяца на нефтяном полигоне «Ягодный» в Оренбургской области при температуре 13–28°C. Для сравнения результатов использовали гексановый экстракт нефти, добытой на той же территории. Вытяжку получали следующим образом: растворяли 1 каплю нефти в 5 мл гексана, помещали смесь в УЗ на 15 мин, центрифугировали 10 мин при 12 000 об/мин и отбирали надосадочную жидкость. Сорбент на основе карбида кремния (M4) и бутадиен-нитрильного каучука находился на другой территории – Барнаульском полигоне – в почве при температуре от -20°C до -8°C в течение 12 дней. Следующим шагом образцы извлекали из почвы и перевозили в лабораторию, где анализировали с помощью ТД/ГХ/МС.

### 2.2.5. Получение экстрактов ромашки аптечной

В стеклянную тару помещали содержимое одного фильтр-пакетика ромашки аптечной, добавляли 1.50 мл растворителя (ацетонитрила или гексана) и закрывали металлической крышкой. Тару оставляли на 51 час в темном сухом месте при комнатной температуре. Далее раствор фильтровали с помощью фильтра «Белая лента», после центрифугировали в течение 5 мин при 12 000 об/мин и отбирали надосадочную жидкость.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МОНОЛИТОВ ДЛЯ ПАССИВНОЙ СОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ<sup>2</sup>

Глава посвящена оптимизации условий анализа и факторам, обеспечивающим высокую эффективность извлечения углеводородов из модельных растворов с поверхностей сорбционных материалов. Варьировали: термодесорбционные условия – скорость потока продувочного газа и время продувки для ТД с холодной ловушкой, наполнение лайнера и максимальная температура десорбции для ТД с криофокусированием; газохроматографические условия (величина потока, поступающего в хроматографическую колонку, и концентрации УВ в модельных смесях; условия пробоподготовки), выбор материала для транспортировочного контейнера и длительность проведения пассивной сорбции. В оптимизированных условиях проведены анализы почвенного воздуха.

## 3.1. Анализ чистых (холостых) образцов сорбентов

Все сорбционные материалы (рис. 27) прошли процедуру термической обработки в муфельной печи в течение 4 часов при температуре 200–400 °С перед получением хроматограмм холостых образцов. Температура для отжига зависит от структуры сорбента и выбиралась таким образом, чтобы избежать его деструкции. Без проведения такой очистки на хроматограммах идентифицируется множество примесей, причем их пики являются высокоинтенсивными (рис. 28).

Tenax-TA и Tenax-GR выдерживали при 250°C, монолит на основе вспененного графита и сорбент из резорцина – при 400°C, а композиты из SiC (M4/M40) и БНК – 300°C. Температуру для термической обработки Tenax-TA, Tenax-GR и монолитов из резорцина и вспененного графита выбирали исходя из литературных данных, а для остальных сорбентов использовали результаты термогравиметрического анализа (ТГ, рис. 30–31).

---

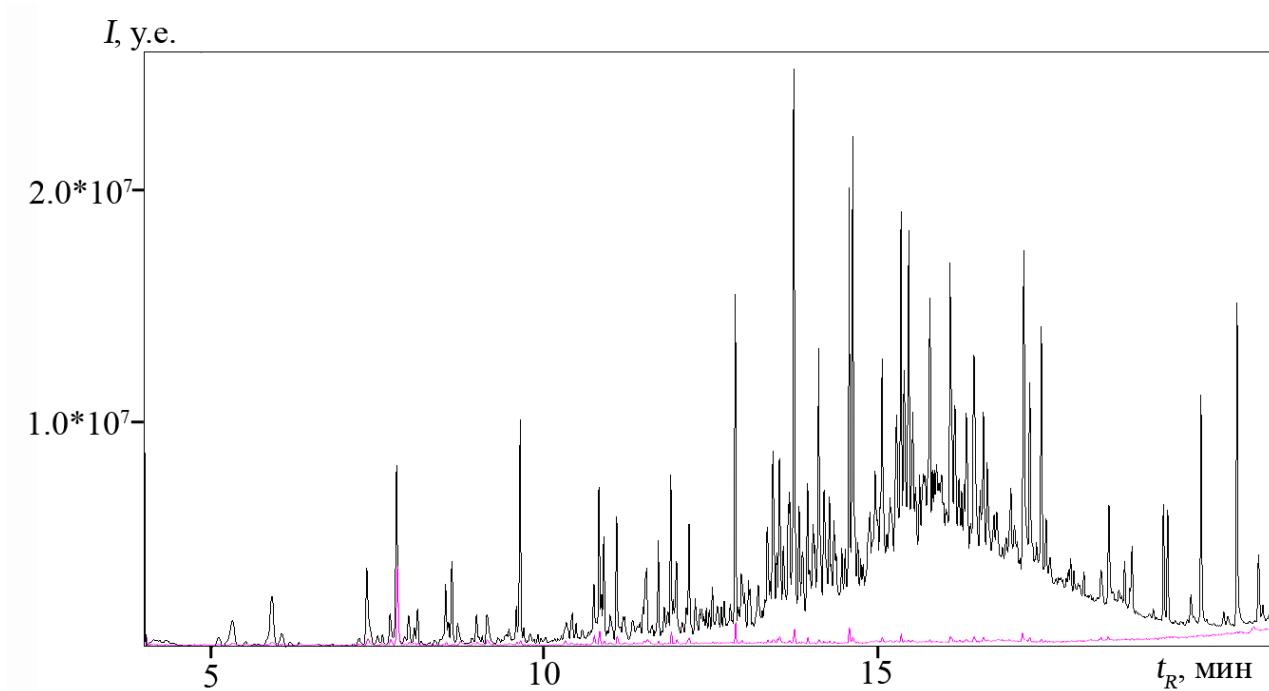
<sup>2</sup> При подготовке данной и последующих глав диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Маркова Е.С.**, Пирогов А.В., Садовникова А.А., Попик М.В., Шпигун О.А. Сорбция нефтяных веществ на поверхности углеродного монолита и последующее их определение методом ГХ/ГХ/МС // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2022. Т. 63. № 2. С. 125–131. ИФ за 2021 год (РИНЦ): 0.557. 50%.

2. **Маркова Е.С.**, Пирогов А.В., Садовникова А.А., Попик М.В., Шпигун О.А., Константинов А.В., Козняков И.В., Емельянов М.И., Белушенко А.О. Применение углеродного монолита из вспененного графита для сорбции и последующего хроматографического определения летучих органических соединений в почвенном воздухе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 11. С. 5–10. ИФ за 2021 год (Scopus): 0.685. 60%.



**Рис. 27.** Внешний вид сорбционных материалов, используемых в работе: 1 –Tenax-TA, 2 –Tenax-GR, 3 – композиты из SiC (M4/M40) и БНК ( $l = 4$  см), 4 –углеродный сорбент на основе вспененного графита ( $l = 4$  см), 5 – монолит из резорцина ( $l = 4$  см).

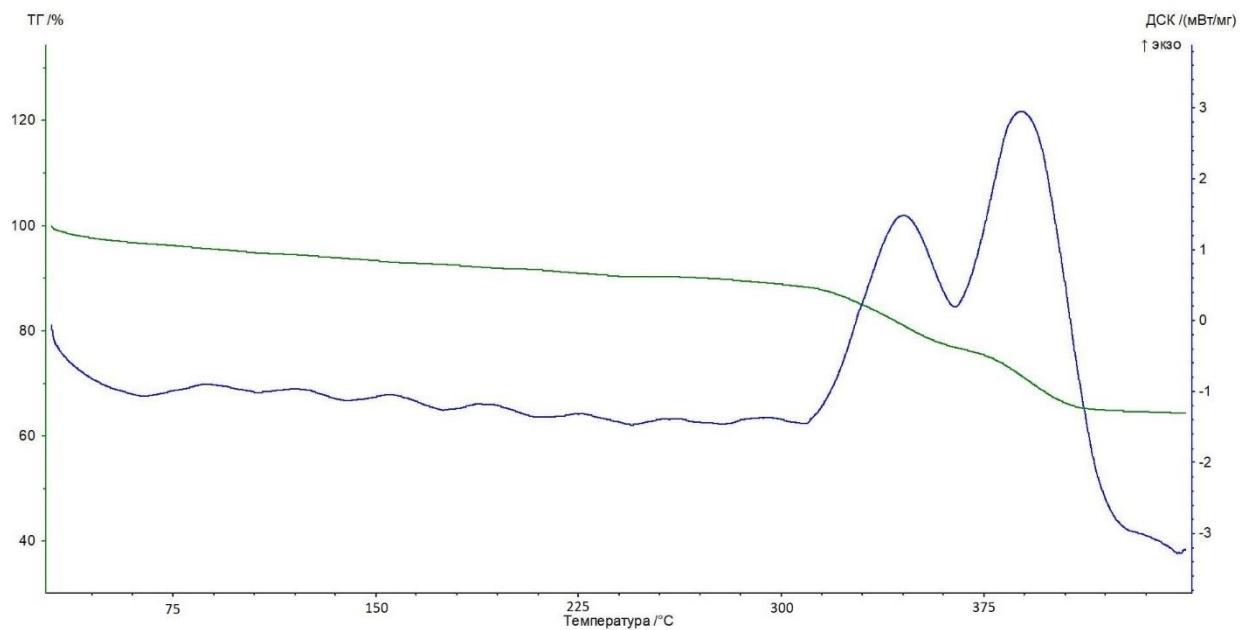


**Рис. 28.** Хроматограмма холостого образца композита из SiC (M4) и БНК до и после отжига.

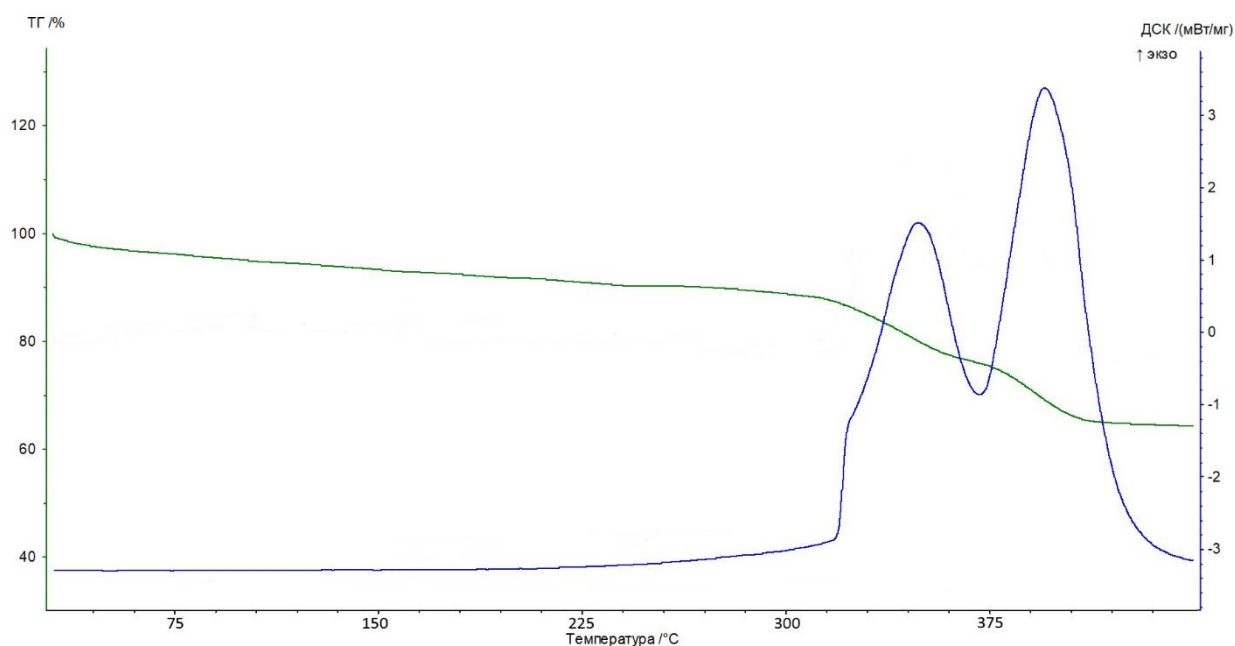


**Рис. 29.** Сорбент, помещенный в металлическую сетку.





**Рис. 30.** ТГ-кривая для композита из БНК и SiC (M4).



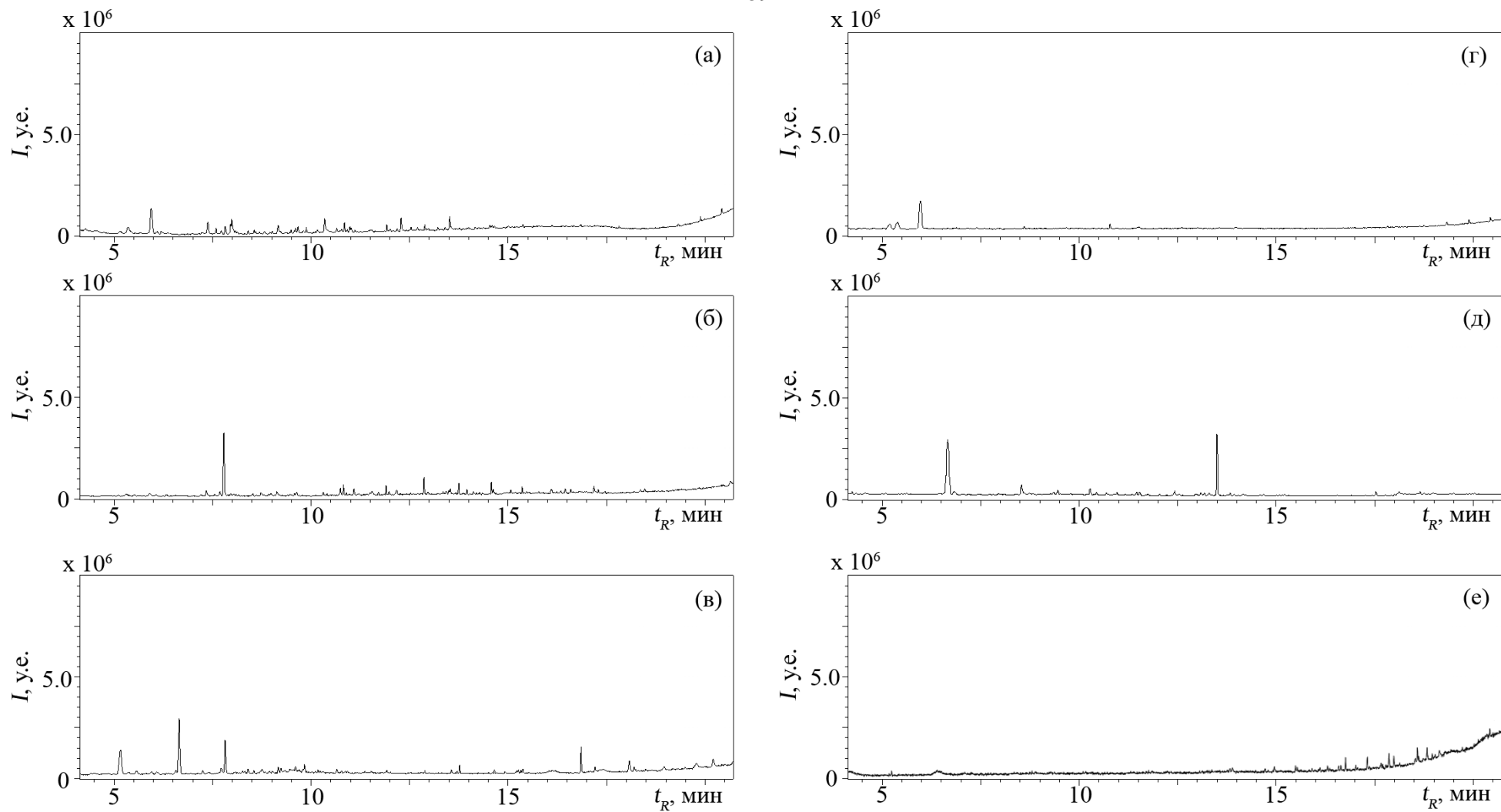
**Рис. 31.** ТГ-кривая для композита из БНК и SiC (M40).

На рис. 30 и 31 при нагревании композитов на основе карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука до 320°C не регистрируется значительных изменений в массе навески.

Полученные хроматограммы (рис. 32) характеризуются лишь несколькими пиками низкой интенсивности (табл. 13), что делает сорбенты принципиально пригодными для обнаружения ЛОС в различных объектах.

**Таблица 13.** Наиболее интенсивные пики на хроматограммах холостых образцов сорбентов после отжига

Сорбент	Наиболее вероятная структура соединения по библиотеке NIST	$S_{пика}$ (*10 <sup>6</sup> ), у.е.	$t_R$ , мин
Тенах-ТА	<i>o</i> -Ксилол	4.9	5.94
Монолит на основе вспененного графита	Этилбензол	1.4	5.20
	<i>n</i> -Ксилол	1.9	5.39
	<i>o</i> -Ксилол	7.5	5.97
Композит из SiC(M4) и БНК	Бензонитрил	5.1	7.78
Композит из SiC(M40) и БНК	Этилбензол	5.5	5.17
	Кумол	7.7	6.65
	Бензонитрил	3.7	7.82
Монолит из резорцина	Дигидрорезорцин	5.3	6.77
	1-Хлортетрадекан	4.8	13.51



**Рис. 32.** Хроматограммы холостых проб сорбентов: а – Tenax-TA, б – композит из SiC (M4) и БНК, в – композит из SiC (M40) и БНК, г – сорбент из вспененного графита, д – монолит из резорцина, е – Tenax-GR. Условия анализа: ПФ – He, скорость потока ПФ – 1 мл/мин, объем вводимой пробы – 1 мкл, задержка растворителя – 4 мин, деление потока 1:100, температурный профиль термостата колонки: 60°C (5 мин), с 60 до 300°C со скоростью 15°C/мин.

### 3.2. Оптимизация составов модельных смесей углеводородов

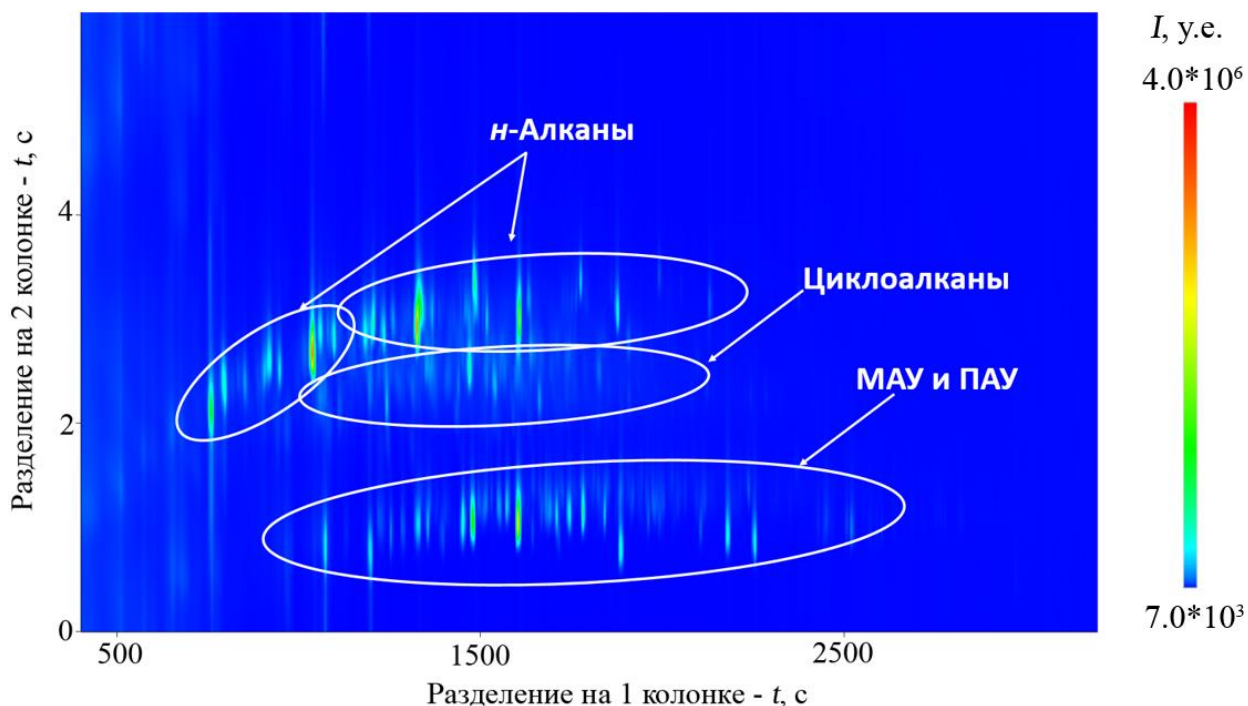
При пассивной сорбции углеводородов при идентификации нефтяных месторождений, необходимо установить минимальный набор углеводородов, который будет позволять установить наличие залежи. Желательно, чтобы в состав модельной смеси маркеров входило несколько классов органических веществ. Кроме того, необходимо учитывать, что высококипящие углеводороды хуже проникают в верхние слои почвы, и их поглощение методом пассивной сорбции проблематично. Оптимальная модельная смесь должна состоять из 15–20 соединений максимум. Большое количество веществ в ее составе может затруднить интерпретацию получаемых результатов.

В литературе существует множество статей, посвященных нефтяным маркерам [115–120]. Однако, изучаемые углеродные монолиты ранее не применяли ни для пассивного пробоотбора, ни для изучения состава нефтей. Неизвестно, какие соединения данные сорбенты поглощают лучше, а какие – хуже. Поэтому использование только литературных сведений для установления состава модельной смеси маркеров при поиске залежей УВ методом площадной геохимической съемки может исказить результат. Для изучения возможностей монолитов использовали нефть Оренбургского месторождения. Поскольку нефть содержит очень много веществ, достичь полного разделения и установить её углеводородный состав методом одномерной хроматографии не представляется возможным. На полученной двумерной хроматограмме (рис. 33) можно выделить области, которые соответствуют определенным классам соединений, а именно – алканам от  $C_8$  до  $C_{16}$ , циклоалканам (алкилциклопентанам и циклогексанам), моно- (от  $C_3H_7-Ph$  до  $C_7H_{15}-Ph$ ), би- (нафталин и метилнафталины) и полиароматическим соединениям (флуорен, аценафтен). Более тяжелые углеводороды невозможно идентифицировать с помощью сорбента из вспененного графита, поскольку такие соединения не десорбируются с поверхности материала. Галоген- и серосодержащих УВ на хроматограмме не обнаружено.

Для получения модельной смеси углеводородов (подходящей для обнаружения как легких, так и тяжелых нефтей) изначально был предложен следующий состав: *n*-алканы от  $C_8$  до  $C_{20}$ , циклоалканы (циклогексан, циклопентан, метилциклогексан, метилциклопентан), алкилбензолы (2–3 соединения из диапазона  $C_3H_7-Ph$  до  $C_9H_{15}-Ph$ ) и приоритетные ПАУ (АООС США). Достижение полного разделения всех перечисленных соединений (35 шт) методом одномерной хроматографии будет проблематично. Кроме того, для приоритетных ПАУ оптимальный растворитель – ацетонитрил, а остальные соединения хорошо растворяются в гексане. Подходящее решение в таком случае – разделение модельной смеси на две: ПАУ в ацетонитриле и остальные УВ в гексане.

Здесь необходимо учитывать, что газовые хроматографы для двумерной хроматографии не являются настолько широко распространенными, как обычные. Поэтому разработку

методики анализа почвенного воздуха желательно проводить именно для одноклоночной ГХ. В таком случае большее количество лабораторий сможет ее реализовать и не возникнет проблемы длительной транспортировки сорбентов с нефтяных полигонов.



**Рис. 33.** Двумерная хроматограмма сорбента на основе вспененного графита, выдержанного над сырой нефтью в закрытой стеклянной емкости в течение получаса. Условия термодесорбции: время нагрева образца – 5 мин, температура нагрева образца 320°C, температура ловушки во время сорбции соединений -10°C, десорбции 320°C, время десорбции – 3 мин, температура переходной линии 280°C. ГХ/ГХ/МС-условия: ввод пробы с делением потока 1:500, ПФ – He, скорость потока ПФ – 1 мл/мин. Температурный режим первой печи: 40°C (2 мин), нагрев с 40 до 320°C со скоростью 3°C/мин, 320°C (5 мин). Температура второй печи и модулятора поддерживается на 6 и 21°C выше, чем температура первой печи, соответственно. Температура ионного источника 280°C.

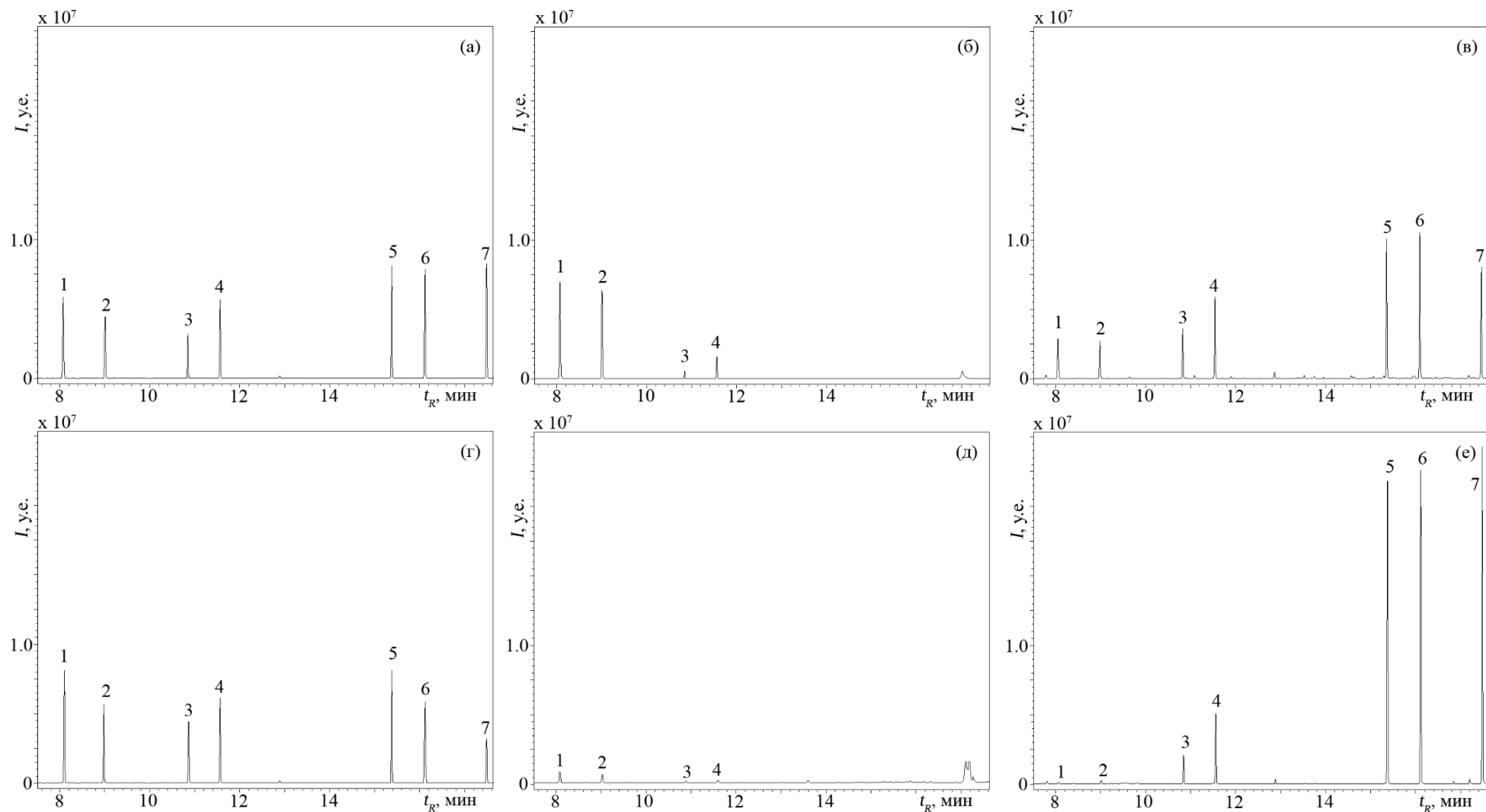
### 3.3. Анализ модельной смеси из *n*-алканов, циклоалканов моноароматических углеводородов

Первая модельная смесь включала в себя всего 11 соединений, а именно: *n*-бутилбензол, *n*-гексилбензол, циклогексан, циклопентан, метилциклогексан, метилциклопентан и не все *n*-алканы из указанного выше диапазона, а только декан, додекан, гептадекан, октадекан и эйкозан, чтобы избежать наложения пиков. Для получения одномерных хроматограмм первой модельной смеси (рис. 34) на каждый сорбент нанесли 1 каплю приготовленного раствора, далее поместили материалы в трубки термодесорбера и провели их анализ. Циклоалканы в таких условиях отсутствуют на хроматограмме, поскольку их времена удерживания оказались меньше, чем длительность задержки растворителя. Времена удерживания остальных УВ из смеси приведены в табл. 14.

**Таблица 14.** Нумерация и значения  $t_R$  для *n*-алканов и моноароматических углеводородов на рис. 34

№	Вещество	$t_R$ , мин	№	Вещество	$t_R$ , мин	№	Вещество	$t_R$ , мин
1	<i>n</i> -Декан	8.05	4	<i>n</i> -Гексилбензол	11.5	7	<i>n</i> -Эйкозан	17.5
2	<i>n</i> -Бутилбензол	8.98	5	<i>n</i> -Гептадекан	15.4			
3	<i>n</i> -Додекан	10.8	6	<i>n</i> -Октадекан	16.1			

При анализе данной модельной смеси четыре хроматограммы содержат по 7 пиков, а две, полученные с помощью сорбентов из вспененного графита и резорцина, – только 4. При этом высоты пиков на хроматограмме монолита из резорцина существенно ниже, чем в случае сорбента из вспененного графита. Таким образом, из списка используемых материалов для идентификации УВ можно исключить сорбент из резорцина. Кроме того, результаты качественного анализа первой модельной смеси с помощью Тенах-ТА и Тенах-GR не имеют принципиальных отличий – обе хроматограммы содержат по 7 пиков, высоты которых имеют один порядок величины. То есть в качестве материала для сравнения можно использовать один из них. Так как Тенах-ТА чаще применяют при площадной геохимической съемке, чем Тенах-GR, для дальнейшего сравнения результатов анализа, полученных с помощью углеродных монолитов, выбран Тенах-ТА. В случае композитов из SiC и БНК на данном этапе нет возможности выбрать из двух материалов один, так как обе хроматограммы имеют одинаковое число пиков. Следует отметить, что на рис. 34е (материал из порошка марки М40) высоты пиков 5–7 в 2 раза выше, чем на рис. 34в (М4), но интенсивности пиков 1 и 2 существенно ниже. Вероятно, композит из SiC (М4) больше подходит для определения легко- и среднелетучих органических соединений, а монолит из SiC марки М40 – тяжелолетучих. Поскольку концентрация последних в почвенном воздухе существенно ниже, высокая чувствительность при их определении – важное достоинство при выборе альтернативы Тенах-ТА.



**Рис. 34.** Хроматограммы модельной смеси из *n*-алканов, циклоалканов и аренов (растворитель – гексан,  $c = 100$  мкг/мл), полученные на различных сорбентах: а, г – Терах (ТА и GRсоответственно), б – монолит из вспененного графита, в, е – композиты из SiC (M4 и M40 соответственно) и БНК, д – монолит из резорцина. Условия ТД: скорость потока продувочного газа – 150 мл/мин, время десорбции соединений с сорбента – 30 мин, температура криоловушки во время сорбции соединений  $-10^{\circ}\text{C}$ , десорбции  $320^{\circ}\text{C}$ , время десорбции веществ с криоловушки – 5 мин, температура переходной линии  $290^{\circ}\text{C}$ . ГХ/МС-условия: ввод пробы с делением потока 1:100, ПФ – He, скорость потока ПФ – 1 мл/мин. Температурный профиль термостата колонки:  $60^{\circ}\text{C}$  (5 мин), нагрев с 60 до  $300^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Температура ионного источника  $230^{\circ}\text{C}$ .

### 3.4. Оптимизация ТД и ГХ условий определения углеводов

После анализа модельной смеси из *n*-алканов, моноароматических УВ и циклоалканов из шести сорбционных материалов для дальнейших исследований выбрано четыре: монолит из вспененного графита, композиты из SiC (M4/M40) и БНК, а также полимер Tenax-ГА в качестве сорбента для сравнения. Среди перечисленных сорбентов только на хроматограмме монолита из вспененного графита обнаружены пики не всех соединений первой модельной смеси. Кроме того, их суммарная интенсивность ниже, чем при использовании других сорбентов. Таким образом, для оптимизации условий определения углеводов с целью повышения чувствительности выбран монолит из вспененного графита.

Для увеличения степени извлечения соединений с сорбента проводили оптимизацию времени продувки и скорости продувочного газа (термодесорбционных условий). Путем одновременного варьирования концентрации модельного раствора и деления потока (split), поступающего в колонку (ГХ-условия), повышали чувствительность определения.

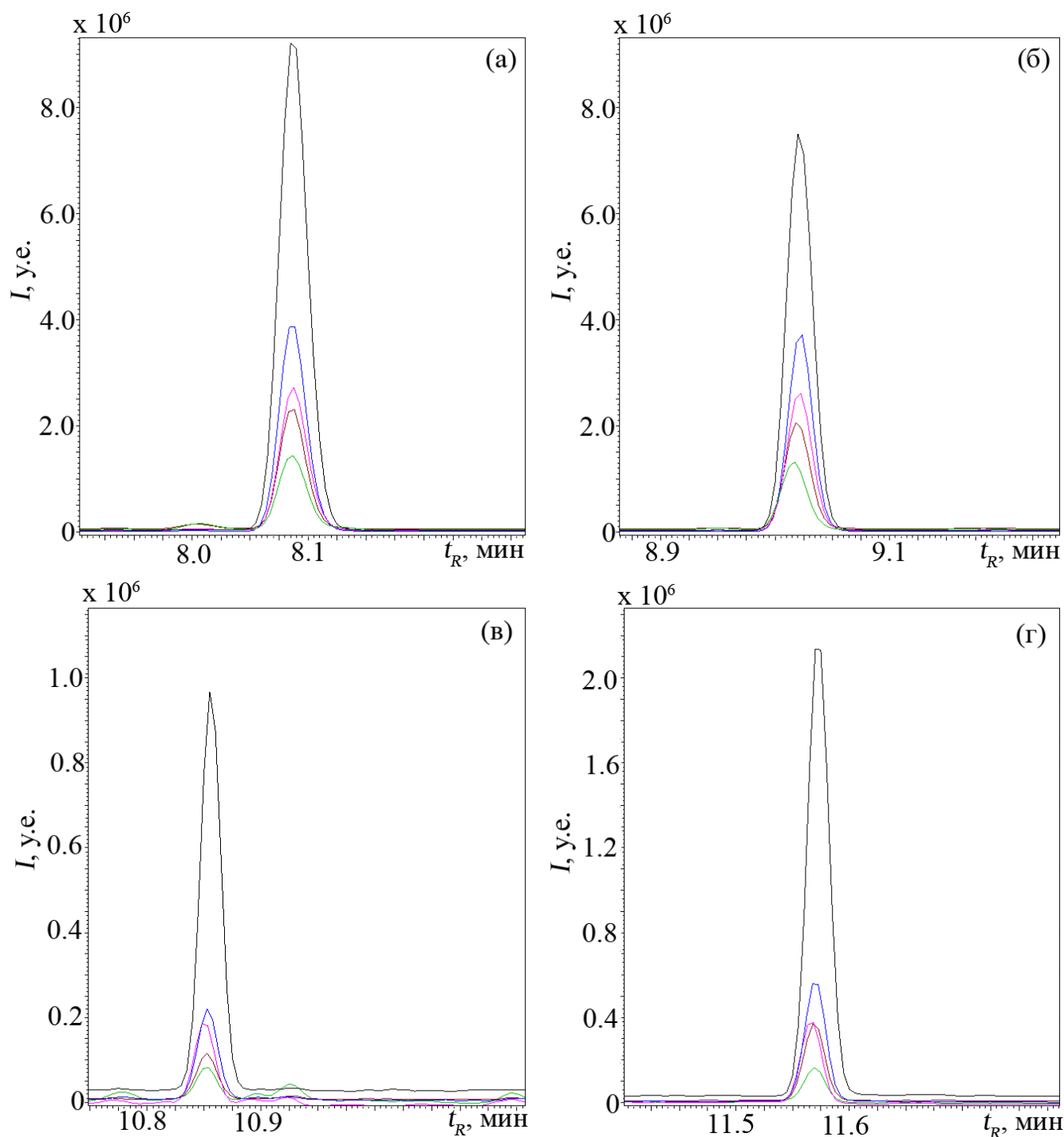
#### *Выбор оптимальных газохроматографических условий*

Пики соединений модельной смеси разделяются ( $R_s > 1.5$ ) и имеют Гауссову форму при указанных температурном профиле термостата колонки и скорости потока ПФ.

Оптимизацию величины деления потока проводили следующим образом: модельную смесь разбавляли гексаном для получения пяти смесей, содержащих УВ в концентрации от 10 до 100 мкг/мл. Каждый из растворов наносили по 1 капле (около 10 мкл) на поверхность сорбента. Деление потока выставляли таким образом, чтобы количество поступающих *n*-алканов и моноароматических УВ в колонку оставалось одинаковым во всех случаях, то есть при переходе к растворам с меньшей концентрацией уменьшали и значение split. В результате наблюдается увеличение интенсивности пиков при переходе от 10 мкг/мл с делением потока 1:10 к 100 мкг/мл при делении потока 1:100. На рис. 35 показаны зависимости высот пиков от значений концентрации и величины split. Вероятно, подобное явление связано с высокой гидрофобностью углеродного монолита. Поскольку основной компонент смеси – гексан (растворитель), он поглощается сорбентом и занимает большую часть вакантных мест на его поверхности.

Полученные зависимости площади пика от концентрации и деления потока нелинейны, что связано с особенностями структуры сорбента. Наилучшим образом для описания функции  $S = f(c)$  подходит степенная линия тренда. Уравнения и соответствующие им  $R^2$  приведены на рис. 36. Для дальнейших экспериментов выбрана величина потока 1:100 и  $c = 100$  мкг/мл для всех исследуемых сорбентов.





**Рис. 35.** Хроматограммы УВ из 1 модельной смеси различной концентрации (100 ppm, 80 ppm, 50 ppm, 20 ppm, 10 ppm), полученные при разных значениях величины потока (1:100, 1:80, 1:50, 1:20, 1:10), поступающего в колонку: а – декан, б – бутилбензол, в – додекан, г – гексилбензол. Условия ТД: скорость потока продувочного газа – 150 мл/мин, время десорбции соединений с сорбента – 30 мин.

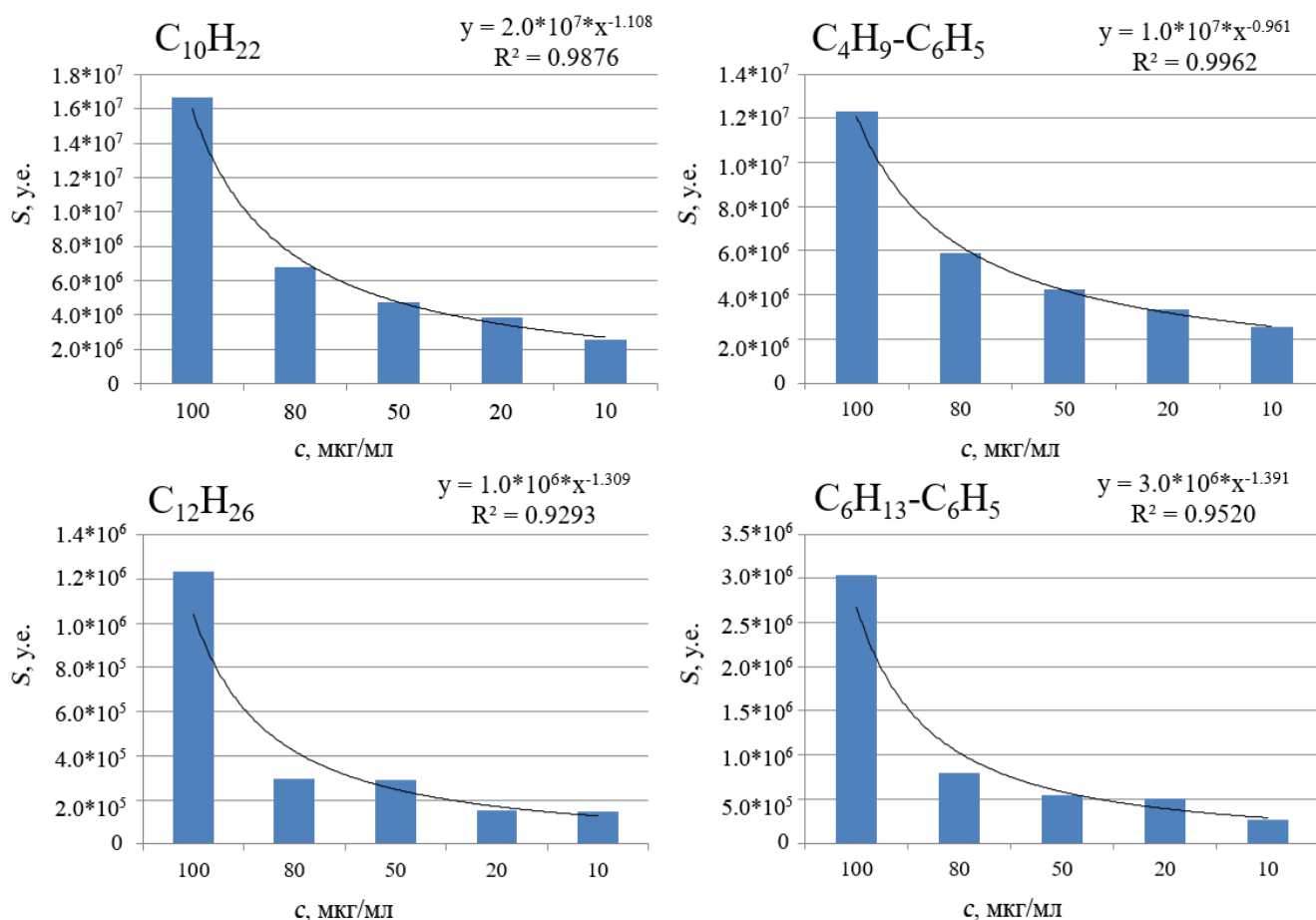


Рис. 36. Зависимости площадей пиков от концентрации УВ и величины хроматографического потока.

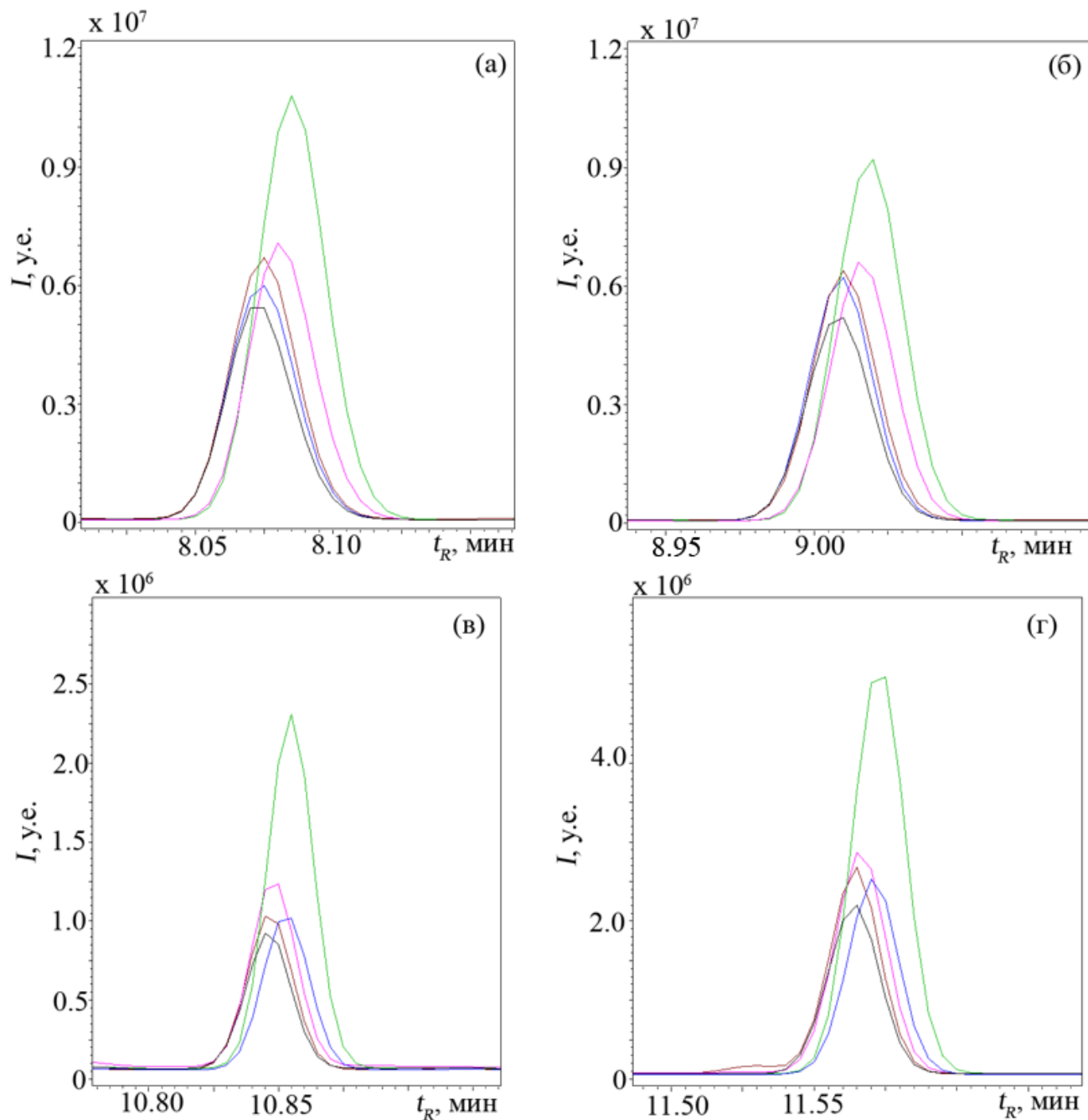
### Оптимизация условий термодесорбции

В приставке TD-20 термодесорбция осуществляется в две стадии. Сначала через образец сорбента в течение некоторого времени пропускают с определенной скоростью поток гелия (продувочного газа). Далее все вещества, десорбированные с поверхности материала, концентрируются на ловушке при отрицательной температуре. На последнем шаге холодная ловушка нагревается с высокой скоростью для быстрой десорбции в хроматографическую колонку удерживаемых соединений узкой зоной. Изменение скорости потока гелия и времени продувки позволяет получить пики наибольшей интенсивности, то есть увеличить чувствительность определения.

В ходе первого эксперимента варьировали скорость продувочного газа в пределах 60–150 мл/мин. Наибольшее значение диапазона – это максимально возможное технически значение для используемого прибора. На рис. 37 показана зависимость интенсивностей пиков от скорости потока  $He$ .

Из полученных хроматограмм можно сделать следующий вывод: чем больше скорость  $He$ , тем больше площадь (или высота) пика углеводорода. Для дальнейших исследований оптимально значение 150 мл/мин (рис. 38), так как для углеродного сорбента в этом случае

достигается наибольшая величина чувствительности определения УВ. Однако, не для всех приборов такая высокая скорость потока продувочного газа технически возможна. Можно использовать значение ниже, например, 100 мл/мин. Тогда появляется возможность сравнения данных между разными приборами.



**Рис. 37.** Хроматограммы УВ из первой модельной смеси ( $c = 100$  мкг/мл, растворитель – гексан), полученные при различных значениях скорости продувочного газа (60, 80, 100, 125, 150 мл/мин): а – декан, б – бутилбензол, в – додекан, г – гексилбензол. Ввод пробы с делением потока 1:100, время десорбции соединений с сорбента – 30 мин.

В ходе второго эксперимента варьировали время продувки сорбента потоком He в пределах 2–60 мин. На рис. 39 показана зависимость высот пиков углеводородов от длительности десорбции.

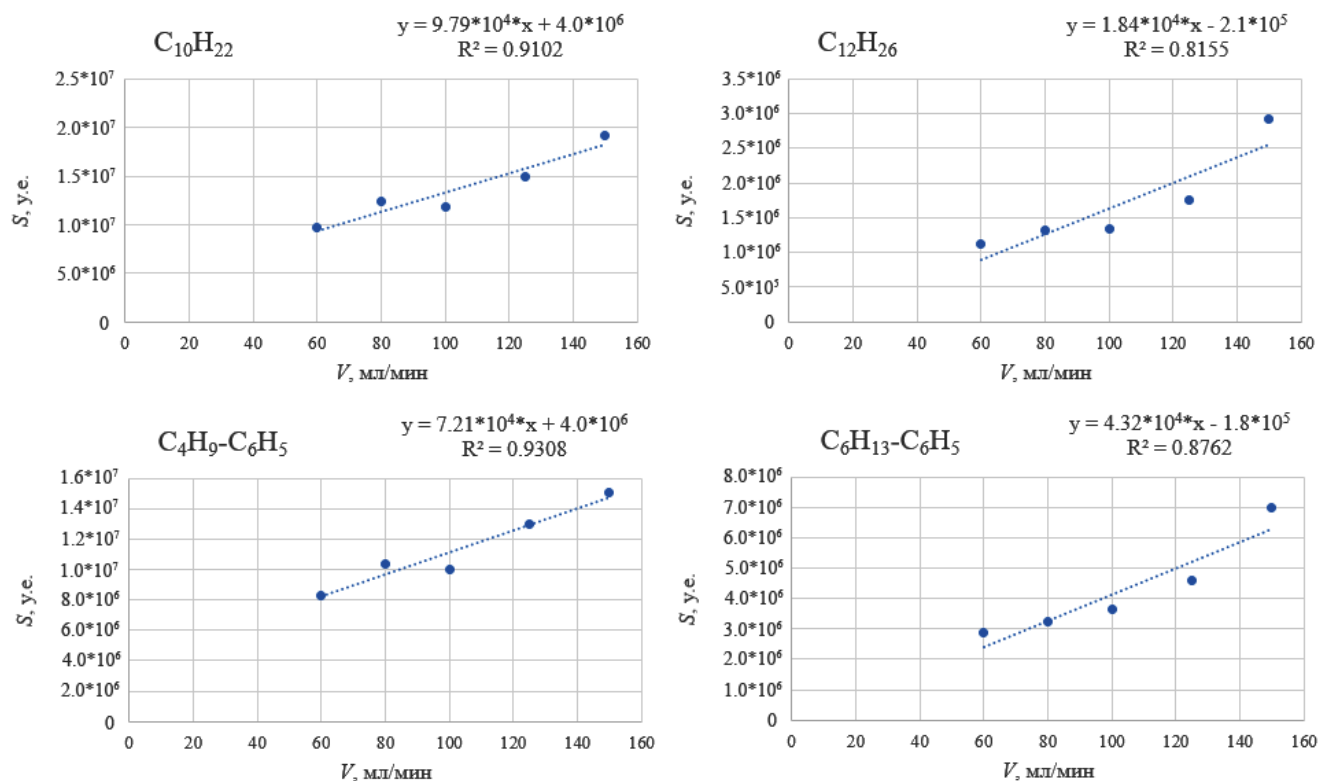
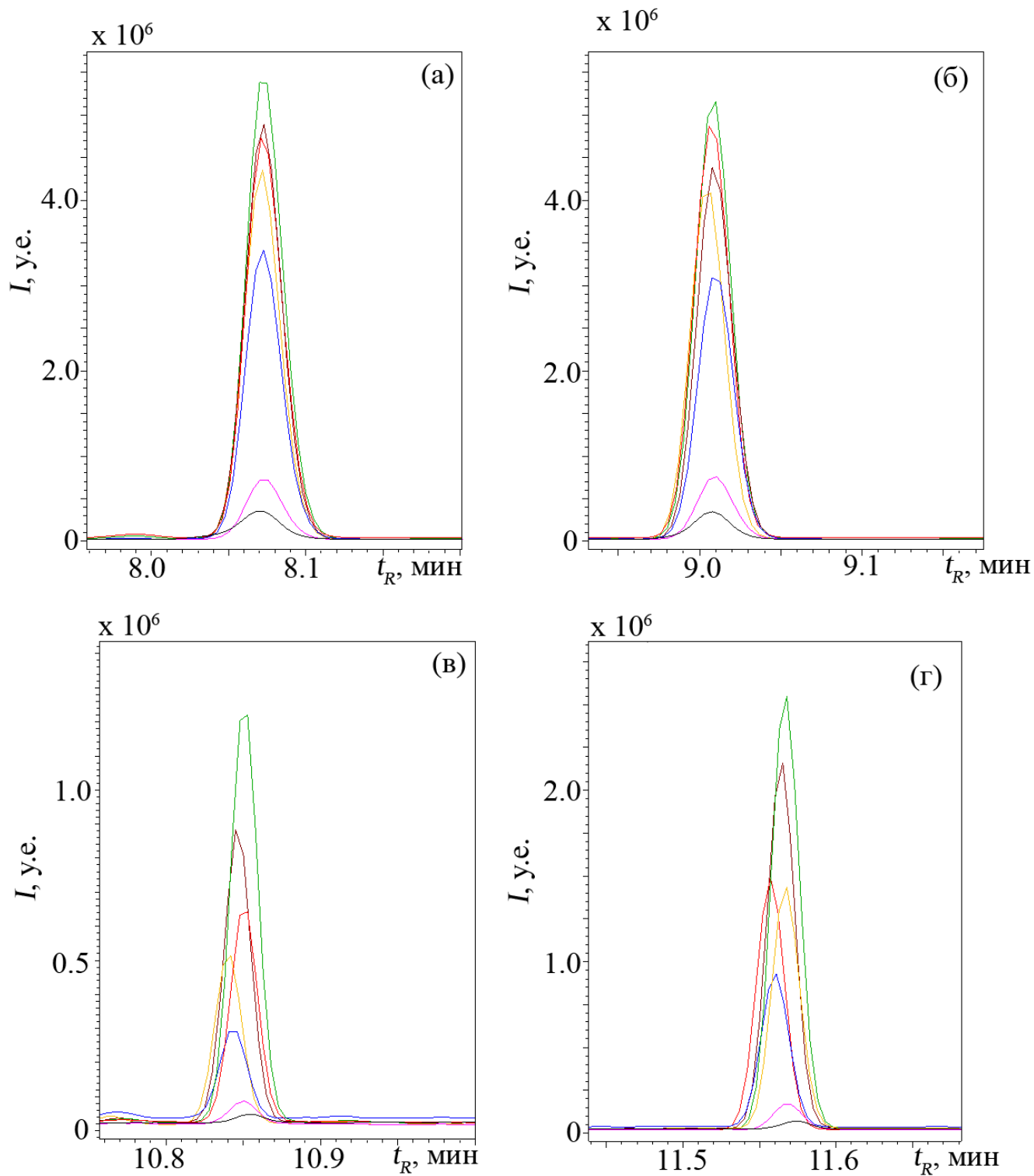


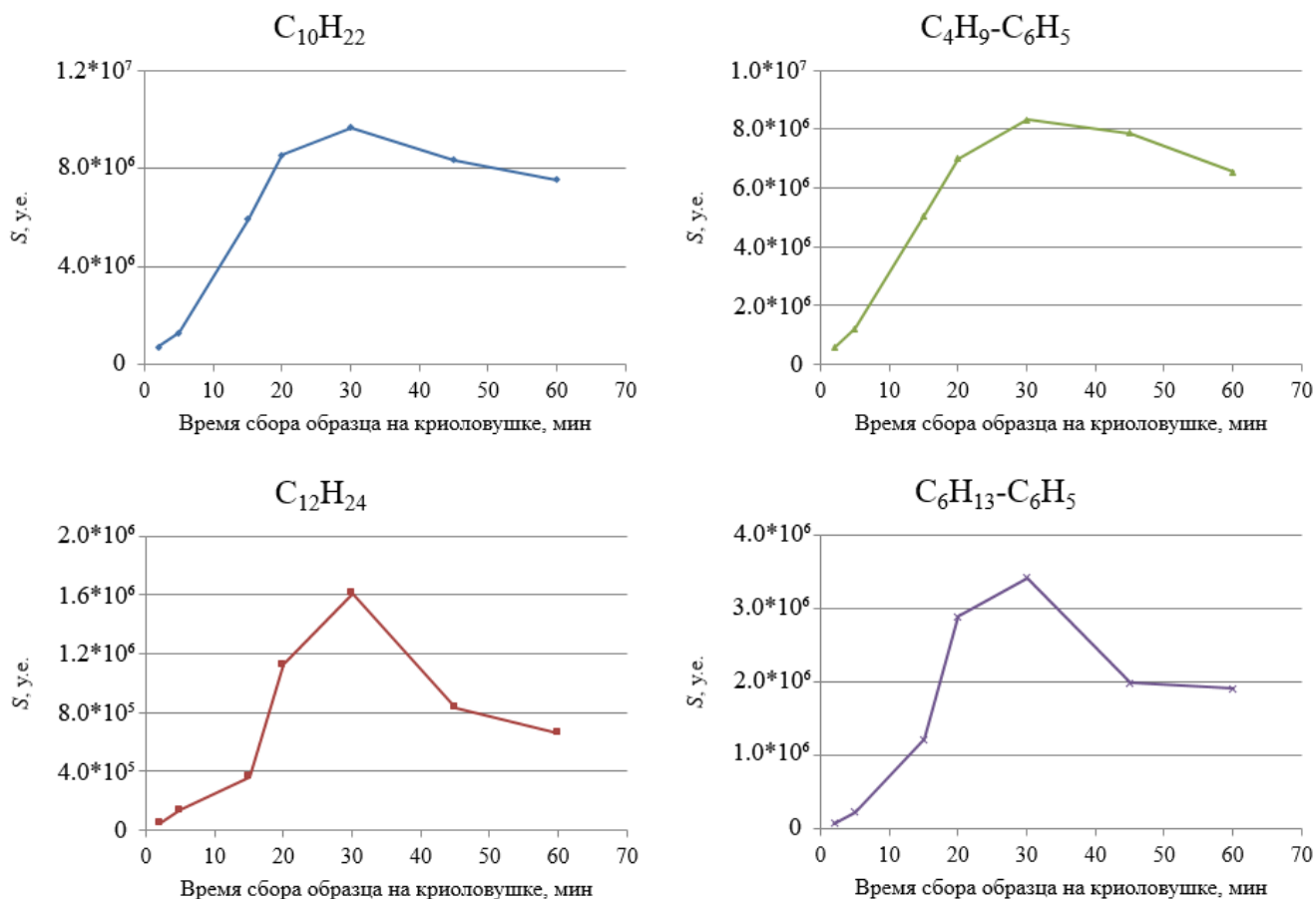
Рис. 38. Зависимости площадей пиков углеводородов от скорости потока геля.

Площади пиков *n*-алканов и аренов на полученных хроматограммах сначала увеличиваются, однако после  $t = 30$  мин начинают уменьшаться. То есть функции  $S = f(t)$  получаются не возрастающими на всем диапазоне исследуемых значений, а имеющими максимумы (рис. 40). Возможно, подобное явление связано с чрезмерной длительностью первого этапа термодесорбции – вещества начинают параллельно десорбироваться с ловушки, что приводит к уменьшению высот пиков, так как к началу второго этапа термодесорбции (когда происходит перенос УВ в хроматографическую колонку) ловушка содержит не 100% массы соединений. Для дальнейших экспериментов оптимально значение  $t = 30$  мин.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что установленные закономерности одинаковые как для *n*-алканов, так и для аренов. То есть состав первой модельной смеси можно оптимизировать путем исключения циклоалканов и моноароматических УВ и увеличением числа *n*-алканов, а именно – включением всех УВ из диапазона  $C_8-C_{20}$ .



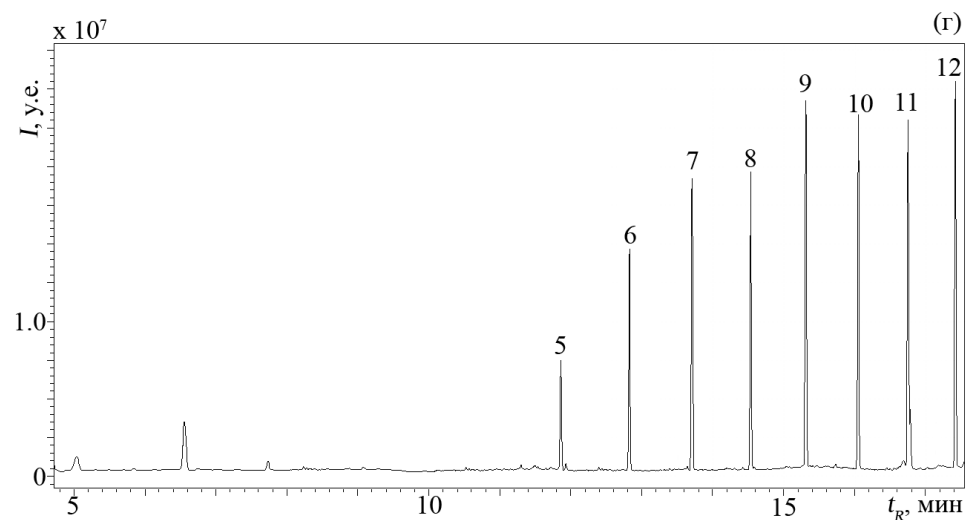
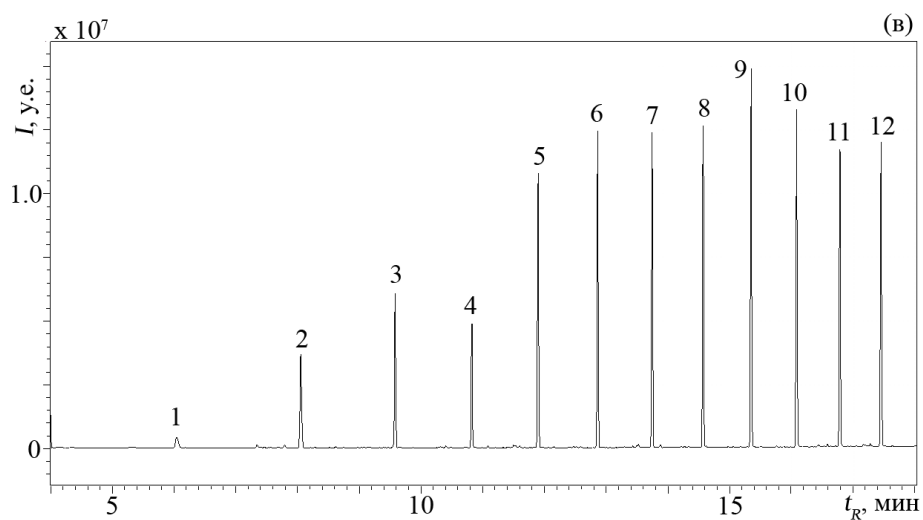
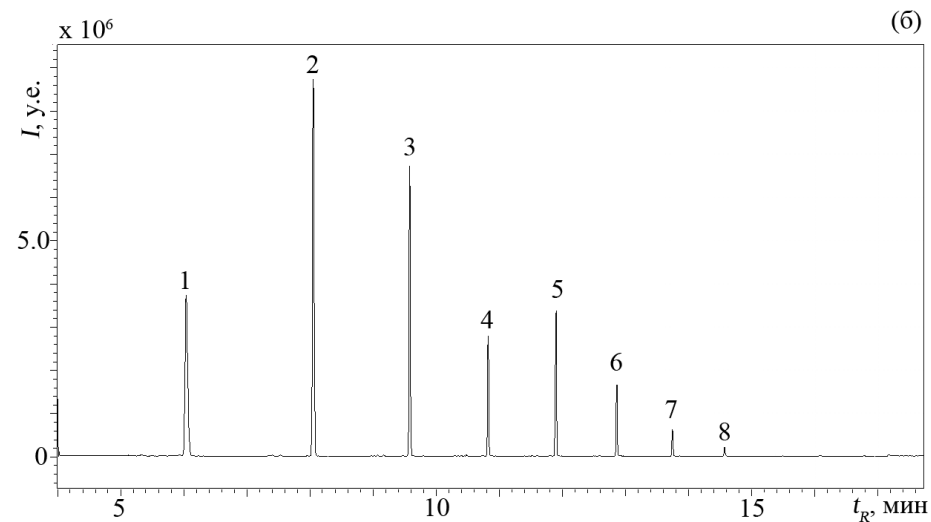
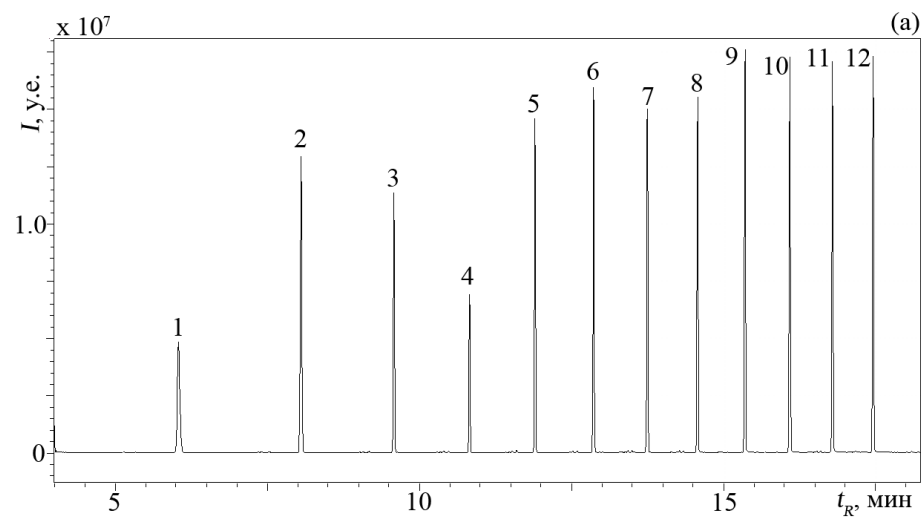
**Рис. 39.** Хроматограммы УВ из первой модельной смеси, растворенных в гексане ( $c = 100$  мкг/мл), полученные при разных значениях времени продувки сорбента (2, 5, 15, 20, 30, 45, 60 мин): а – *n*-декан, б – *n*-бутилбензол, в – *n*-додекан, г – *n*-гексилбензол. Ввод пробы с делением потока 1:100, скорость потока продувочного газа – 60 мл/мин.



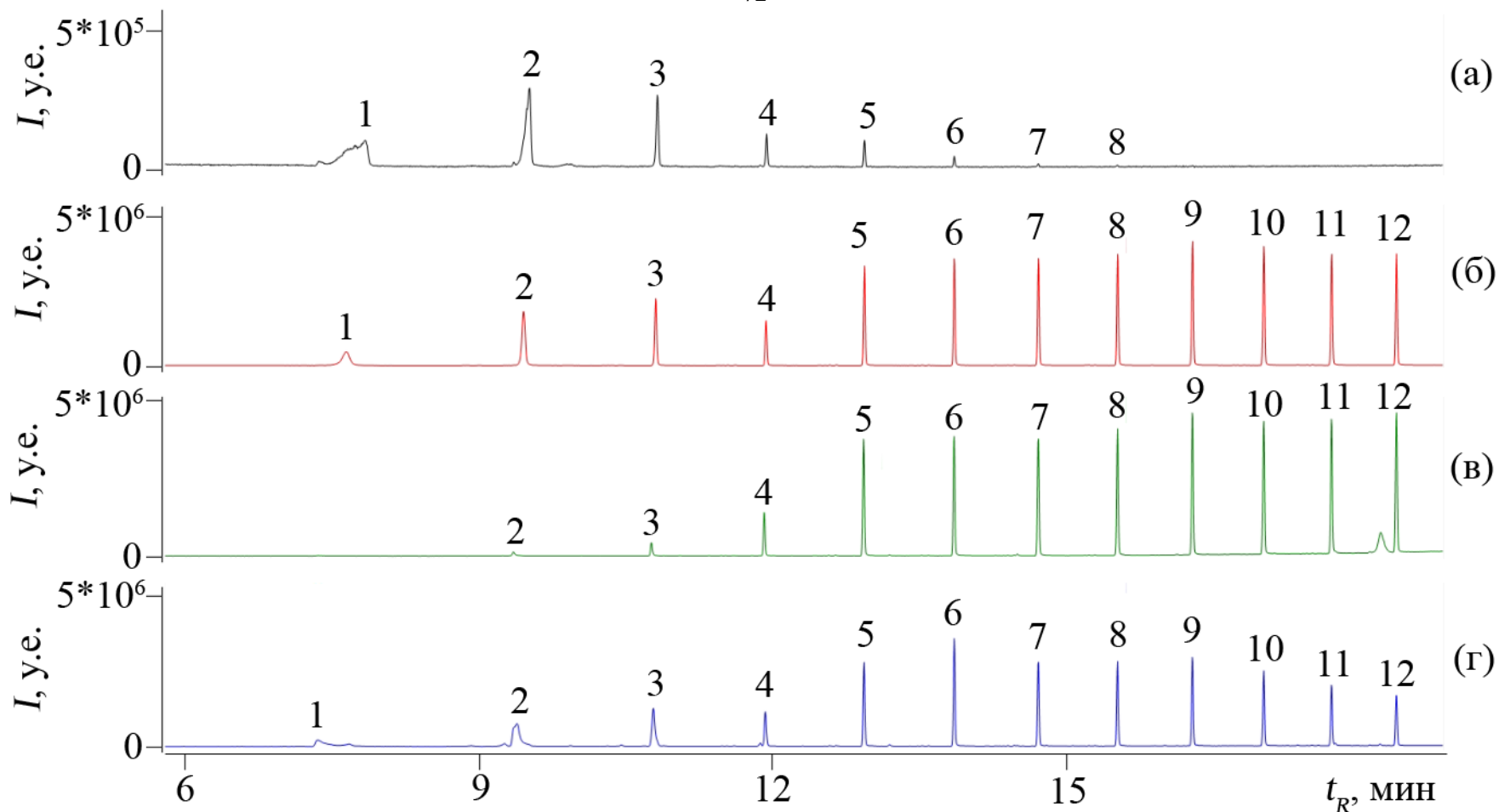
**Рис. 40.** Зависимости площадей пиков УВ от времени продувки образца сорбента потоком гелия.

### 3.5. Анализ модельной смеси *n*-алканов при оптимизированных условиях

Результаты анализа модельной смеси, состоящей из всех *n*-алканов в диапазоне C<sub>8</sub>–C<sub>20</sub>, в оптимизированных для одномерного варианта ГХ и термодесорбера TD-20 условиях представлены на рис. 41. На хроматограммах Тенах-ТА композита из SiC (M4) и БНК наблюдаются пики 12-ти из 13-ти соединений. При данных условиях время удерживания октана меньше, чем задержка растворителя, поэтому его пик отсутствует. Для остальных соединений значения  $t_R$  и  $I$  приведены в табл. 15. Единственное отличие между хроматограммами – интенсивность пиков 1–4. В случае Тенах-ТА их высоты больше. Интенсивности остальных пиков (для УВ C<sub>13</sub>–C<sub>20</sub>) отличаются незначимо. Для сорбента на основе вспененного графита высоты пиков УВ заметно уменьшаются при увеличении их массы. После 15 минуты на хроматограмме пики отсутствуют, так как C<sub>17</sub>–C<sub>20</sub> поглощаются монолитом и не десорбируются в условиях анализа (см. пункт 3.2). Можно сделать вывод о том, что данный сорбент пригоден для определения только легколетучих УВ и не может являться альтернативой Тенах-ТА при определении средне- и высококипящих соединений. Для решения такой задачи его структуру необходимо менять или использовать другой сорбирующий материал.



**Рис. 41.** Хроматограммы смеси *n*-алканов (растворитель – гексан,  $c = 100$  мкг/л,  $V = 1$  капля), полученные на различных сорбционных материалах: а – Teпах-ТА, б – монолит из вспененного графита, в и г – композиты из SiC (M4 и M40 соответственно) и БНК. Условия ТД: скорость потока He – 150 мл/мин, время десорбции соединений с сорбента – 30 мин, температура криоловушки во время сорбции соединений  $-10^\circ\text{C}$ , десорбции  $320^\circ\text{C}$ , время десорбции веществ с криоловушки – 5 мин, температура переходной линии  $290^\circ\text{C}$ . ГХ/МС-условия: ввод пробы с делением потока 1:100, ПФ – He, скорость потока ПФ – 1 мл/мин. Температурный профиль термостата колонки:  $60^\circ\text{C}$  (5 мин), нагрев с 60 до  $300^\circ\text{C}$  со скоростью  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Температура ионного источника  $230^\circ\text{C}$ .



**Рис. 42.** Хроматограммы смеси *n*-алканов (растворитель – гексан,  $c = 100$  мкг/л,  $V = 1$  капля), полученные на различных сорбционных материалах: а – монолит из вспененного графита, б – **Tenax-TA**, в и г – композиты из SiC (**M40** и **M4** соответственно) и БНК. Условия ТД: время нагрева образца – 1.76 мин, максимальная температура нагрева образца  $250^{\circ}\text{C}$ , температура капилляра во время сорбции соединений –  $50^{\circ}\text{C}$ , десорбции  $250^{\circ}\text{C}$ , время десорбции – 0.28 мин, сорбент в лайнере – стекловата, температура переходной линии совпадает с температурой в блоке ТД. ГХ/МС-условия: задержка растворителя – 4 мин, ввод пробы с делением потока 1:100, ПФ – He, скорость потока ПФ – 1 мл/мин. Температурный профиль термостата колонки:  $60^{\circ}\text{C}$  (5 мин), нагрев с  $60$  до  $300^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Температура ионного источника  $230^{\circ}\text{C}$ .



На хроматограмме композита на основе SiC (M40) и БНК отсутствуют пики *n*-алканов C<sub>9</sub>–C<sub>12</sub>, а высоты остальных пиков возрастают при увеличении массы веществ. Причем пики C<sub>15</sub>–C<sub>20</sub> в 1.2–1.5 раз выше, чем в случае полимера Tenax-TA.

**Таблица 15.** Времена удерживания и высоты пиков *n*-алканов модельной смеси, полученные на TD-20

№	Вещество	<i>t<sub>R</sub></i> , мин	Tenax-TA	SiC (M4) + БНК	SiC (M40) + БНК	Монолит из вспененного графита
			<i>I</i> , у.е.	<i>I</i> , у.е.	<i>I</i> , у.е.	<i>I</i> , у.е.
1	<i>n</i> -Нонан	6.04	4.85*10 <sup>6</sup>	4.15*10 <sup>5</sup>	-	3.72*10 <sup>6</sup>
2	<i>n</i> -Декан	8.05	1.29*10 <sup>7</sup>	3.66*10 <sup>6</sup>	-	8.73*10 <sup>6</sup>
3	<i>n</i> -Ундекан	9.58	1.13*10 <sup>7</sup>	6.06*10 <sup>6</sup>	-	6.72*10 <sup>6</sup>
4	<i>n</i> -Додекан	10.8	6.90*10 <sup>6</sup>	4.88*10 <sup>6</sup>	-	2.77*10 <sup>6</sup>
5	<i>n</i> -Тридекан	11.9	1.46*10 <sup>7</sup>	1.08*10 <sup>7</sup>	7.09*10 <sup>6</sup>	3.37*10 <sup>6</sup>
6	<i>n</i> -Тетрадекан	12.9	1.59*10 <sup>7</sup>	1.24*10 <sup>7</sup>	1.44*10 <sup>7</sup>	1.65*10 <sup>6</sup>
7	<i>n</i> -Пентадекан	13.7	1.50*10 <sup>7</sup>	1.24*10 <sup>7</sup>	1.89*10 <sup>7</sup>	6.20*10 <sup>5</sup>
8	<i>n</i> -Гексадекан	14.6	1.55*10 <sup>7</sup>	1.26*10 <sup>7</sup>	1.93*10 <sup>7</sup>	2.16*10 <sup>5</sup>
9	<i>n</i> -Гептадекан	15.4	1.76*10 <sup>7</sup>	1.49*10 <sup>7</sup>	2.39*10 <sup>7</sup>	-
10	<i>n</i> -Октадекан	16.1	1.73*10 <sup>7</sup>	1.33*10 <sup>7</sup>	2.30*10 <sup>7</sup>	-
11	<i>n</i> -Нонадекан	16.8	1.71*10 <sup>7</sup>	1.17*10 <sup>7</sup>	2.26*10 <sup>7</sup>	-
12	<i>n</i> -Эйкозан	17.5	1.73*10 <sup>7</sup>	1.20*10 <sup>7</sup>	2.50*10 <sup>7</sup>	-

Поскольку фирмы, производящие хроматографическое оборудование, предлагают по меньшей мере две альтернативные конструкции термодесорберов, модельную смесь *n*-алканов анализировали также и на другом типе двухстадийного ТД, где вместо улавливания УВ в холодной ловушке используется криофокусирование веществ в кварцевом капилляре (лайнере) с внутренним диаметром от 0.2 до 0.5 мм (рис. 42). Оптимизация условий в данном случае заключалась в выборе максимальной температуры нагрева сорбента, скорости ее достижения, а также подборе сорбента, которым наполнен охлаждаемый этиловым спиртом капилляр. Анализ модельной смеси и соответствующую оптимизацию условий на одностадийном ТД не осуществляли, поскольку такой прибор более не используется в общепризнанной практике из-за низкого разрешения получаемых хроматографических пиков.

Технические характеристики используемого Thermal Desorption Unit TDU 2 следующие: максимальная температура нагрева исследуемого образца – 350°C, минимальная температура в блоке термодесорбции – 10°C, максимальная скорость нагрева сорбента в термодесорбере –

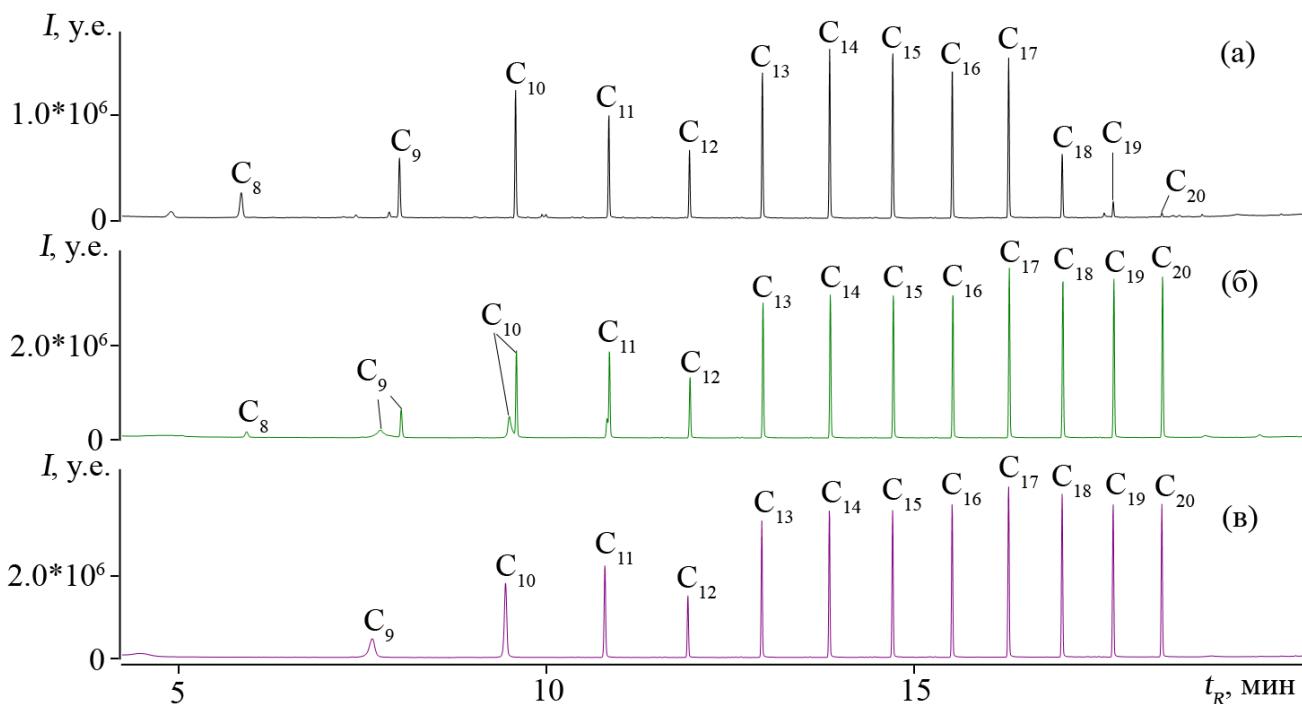
720°C/мин, максимальная температура нагрева переходной линии между блоком термодесорбции и охлаждаемым капилляром – 350°C, максимальная скорость нагрева переходной линии – 120°C/мин, минимальная температура капилляра без использования хладагента – 10°C, максимальная скорость нагрева лайнера – 12°C/с.

Наименьшую максимальную рабочую температуру из 4 сорбентов имеет Tenax-TA, поэтому нагрев материалов в термодесорбере происходил следующим образом: стартовое значение – 50°C, далее нагрев со скоростью 120°C/мин до 250°C, выдержка максимальной температуры – 0.1 мин. Всего ТД-программа длится 1.76 мин. Несмотря на то, что скорость нагрева в блоке термодесорбера может достигать 720°C/мин, выбрано значение ниже из-за переходной линии. В Thermal Desorption Unit TDU 2 возможны два температурных режима: фиксированное значение  $T$  для смежной зоны или поддержание температуры на аналогичном блоку термодесорбции уровне. Во втором случае максимальная скорость нагрева снижается до 120°C/мин. Выбор фиксированной температуры для переходной линии нежелателен в случае сильного различия температур между капилляром и ТД (несколько сотен градусов) из-за недостаточной герметичности между этими зонами.

В стандартный набор лайнеров, который предоставляет компания Gerstel при установке оборудования, входят кварцевые трубки, наполненные Tenax-TA, Carbotrap В и стекловатой. Перед выбором оптимального сорбента для криофокусирования все лайнеры термически обработали в течение 4 часов при 250, 300 и 350°C соответственно для удаления ЛОС с их поверхности. Температуры и время для отжига выбирали с целью избежать деструкции сорбентов и одновременно удалить все примеси (получить фоновую линию на хроматограмме без значимых пиков). На рис. 43 представлены хроматограммы смеси *n*-алканов, 1 капля которой была нанесена на сорбционный патрон с Tenax-TA, используя три разных лайнера.

В случае лайнера с Carbotrap В присутствуют пики всех 13 *n*-алканов, однако высоты пиков УВ C<sub>19</sub>H<sub>40</sub> и C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> в разы ниже, чем у остальных УВ из смеси. Эти углеводороды начинают необратимо удерживаться на сорбенте Carbotrap В. То есть с таким вариантом капилляра возможно правильное определение только 10 соединений. Во втором варианте, когда кварцевая трубка наполнена полимером Tenax-TA, происходит заметное отклонение формы пиков от Гауссовой, их уширение и даже их раздвоение. Вероятно, такое явление возникает из-за высокого сродства веществ к поверхности адсорбента Tenax-TA, которым наполнен лайнер и неламинарности потока в лайнере. Выбранная длительность нагрева капилляра (0.28 мин) и скорость (12°C/с) необходимы для введения УВ узкой зоной в хроматографическую колонку, однако этого недостаточно для количественной десорбции легких алканов, они продолжают извлекаться с поверхности сорбента и после завершения температурной программы лайнера, из-за чего их пики раздваиваются. В случае наполнения капилляра стекловатой на

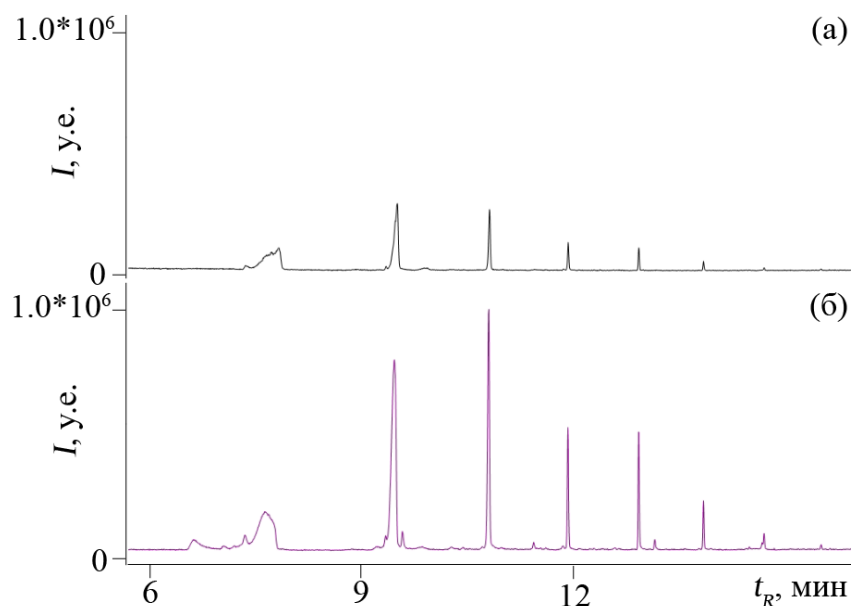
хроматограмме присутствуют 12 из 13 пиков соединений модельной смеси. Как и в случае использования термодесорбера TD-20 на рис. 44в отсутствует пик *n*-октана. Таким образом, при использовании лайнера со стекловатой возможно правильное и высокочувствительное определение наибольшего числа УВ из модельной смеси (11 из 13).



**Рис. 43.** Хроматограмма сорбента Тенах-ТА, на который нанесли 1 каплю модельной смеси *n*-алканов (растворитель – гексан,  $c = 100$  мкг/мл). ТД-условия: сорбент в лайнере: а – **Carbotrap B**, б – **Tenax-TA**, в – **стекловата**, время нагрева образца – 1.76 мин, максимальная температура нагрева образца 250°C, температура капилляра во время сорбции соединений - 50°C, десорбции 250°C, время десорбции – 0.28 мин, температура переходной линии совпадает с температурой в блоке ТД. ГХ/МС-условия: ввод пробы с делением потока 1:100, скорость потока ПФ (He) – 1 мл/мин. Температурный профиль термостата колонки: 60°C (5 мин), нагрев с 60 до 300°C со скоростью 15°C/мин. Температура ионного источника 230°C.

Результаты качественного анализа модельной смеси на другом варианте двухстадийного ТД представлены на рис. 42. Нумерация УВ на хроматограмме совпадает с табл. 15. В отличие от TD-20 хроматограмма композита из SiC (M40) и БНК содержит на 3 пика больше. Для остальных сорбентов количество обнаруженных соединений совпадает. Однако, при использовании криофокусирования пик нонана получается сильно размытым и даже раздвоенным при использовании сорбента из вспененного графита и монолита из карбида кремния марки M4. Кроме того, высоты пиков УВ на хроматограмме материала из вспененного графита относительно других сорбентов значительно ниже при использовании Thermal Desorption Unit TDU 2. Повысить интенсивность пиков при такой конфигурации ТД можно

путем увеличения температуры нагрева сорбента до 350°C. Однако такой прием сработает только в случае происходящего, но неполного извлечения соединений с сорбента. Можно также увеличить длительность нагрева, однако, такое решение может повлечь за собой проскок аналита при его поступлении в хроматографическую колонку. На рис. 44 представлен результат увеличения максимальной температуры нагрева в блоке термодесорбции. Общая длительность программы в таком случае составляет 2.6 мин. Несмотря на то, что высоты пиков стали больше в три раза, их интенсивность относительно Тенах-ТА все еще ниже, чем при использовании TD-20.



**Рис. 44.** Хроматограмма монолита на основе вспененного графита, на поверхность которого нанесли 1 каплю модельной смеси алканов: а – нагрев сорбента в термодесорбере до 250°C, б – до 350°C.

### 3.6. Хранение сорбентов

Поскольку при использовании термодесорбера с криофокусированием качественный анализ модельной смеси *n*-алканов оказался информативнее (на хроматограмме монолита из SiC марки M40 обнаружено на три пика больше) принято решение продолжить сравнение материалов с помощью ТД фирмы Gerstel.

Следующий этап в разработке способа определения углеводородов в почвенном воздухе – оптимизация материала тары, в которой происходит транспортировка сорбента с изучаемой территории в аналитическую лабораторию. В данном разделе сравниваются хроматограммы, полученные до и после хранения холостых образцов сорбентов в таре из полистирола и стекла при комнатной температуре. В случае пластика крышка пробирки выполнена из аналогичного материала, а для сосуда из стекла используется крышка из алюминия. ПС-пробирку никак перед анализом не обрабатывали, во избежание взаимодействия органического растворителя с материалом, из которого изготовлен сосуд. Стекланную тару очищали дистиллированной водой

и *n*-гексаном для удаления примесей. Сорбенты, предварительно прошедшие процедуру термической обработки, поместили в тары на 5 месяцев и оставили в темном месте при комнатной температуре. На рис. 45 представлены хроматограммы веществ, сорбировавшихся на монолитах и Tenax-TA, полученные до и после выдержки.

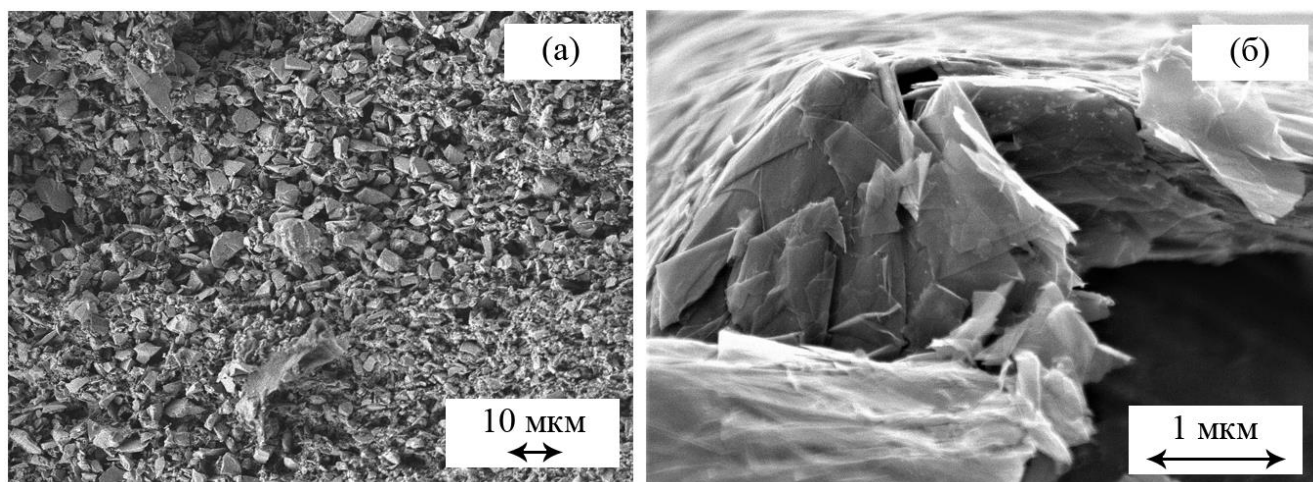
В случае хранения сорбентов в пластиковой пробирке на хроматограммах всех исследуемых материалов появились высокоинтенсивные пики. Они относятся к тетрагидрофуранам, алкилфталатам и фенолам. При изготовлении пробирок алкилфталаты используются в качестве пластификаторов полимерного материала, тетрагидрофуран – для склеивания ПС, а фенолы могут выделяться как продукты окисления при длительном хранении. На поверхности сорбентов из транспортировочной тары адсорбируется множество легколетучих веществ, и они становятся непригодными для анализа почвенного воздуха. Помимо полистирола для производства пробирок часто применяют полипропилен (ПП). Он считается одним из самых безопасных для человека полимеров. При его производстве не используют фталаты намеренно, однако их следы могут быть обнаружены в катализаторе Циглера-Натта. Фенолы и амины используют для стабилизации свойств полимера, а именно – повышения устойчивости полипропилена к световому воздействию. Таким образом, и ПП не подходит как материал тары для хранения сорбентов.

Стеклянная тара более хрупкая, чем пробирка из полистирола, что может усложнить процесс транспортировки материалов. Однако в результате хранения в ней поверхность сорбентов не загрязняется примесями. Хроматограммы Tenax-TA, монолита из вспененного графита и композита из SiC (M4) и БНК до и после хранения в течение 5 месяцев в стекле не имеют значимых отличий, в отличие от монолита с SiC (M40) в составе. Пики на его хроматограмме соответствуют, согласно библиотеке NIST, алкилнитрилам. Вероятно, эти соединения выделяются из самого сорбента при длительном хранении, так как в его состав входит бутадиен-нитрильный каучук.

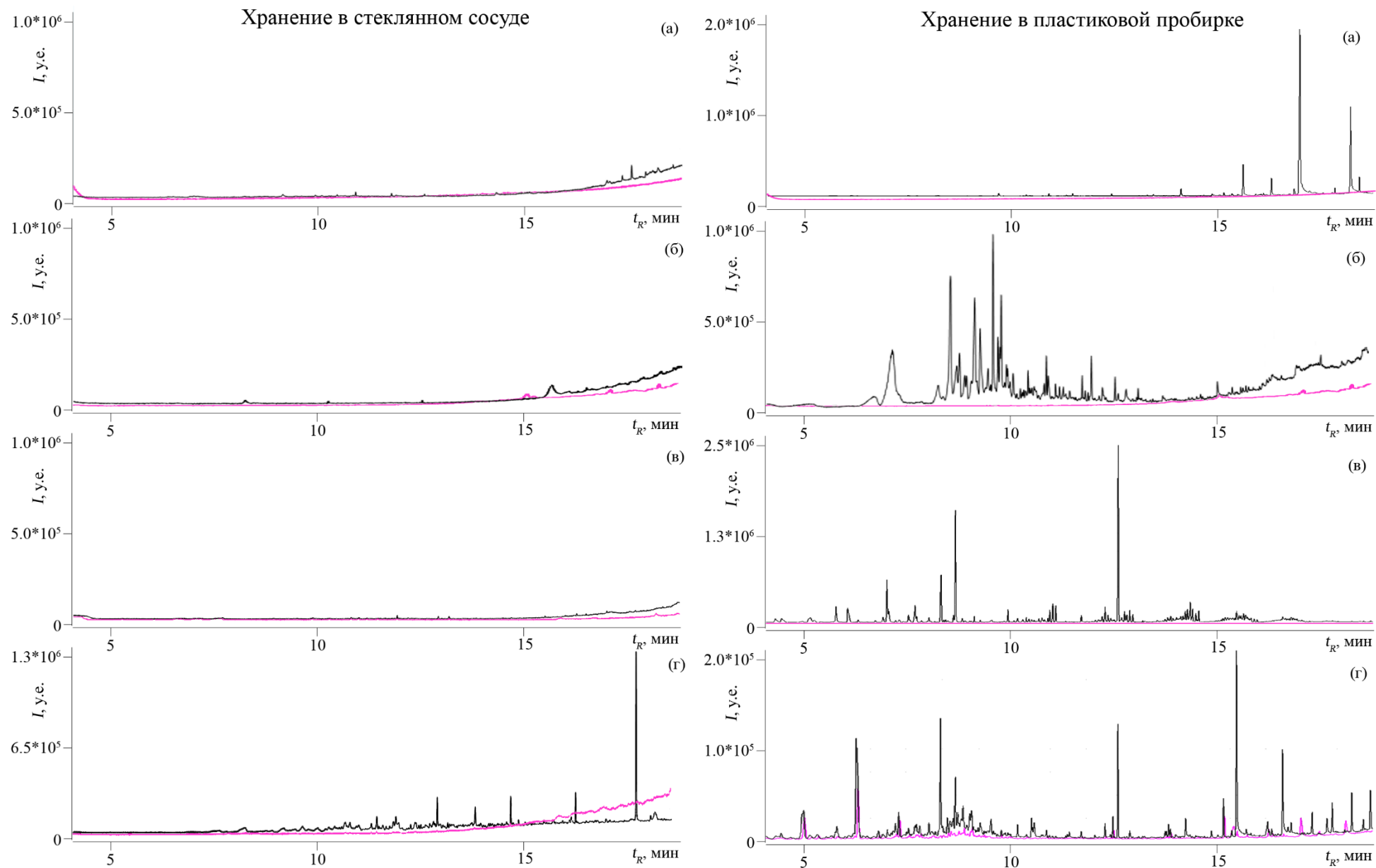
Таким образом, установлено, что композит из SiC (M40) и БНК не подлежит длительному хранению. Кроме того, при анализе модельной смеси *n*-алканов с помощью этого материала удалось идентифицировать меньше соединений, чем с помощью монолита с карбидом кремния марки M4 в составе (см. пункт 3.5) как при использовании TD-20, так и Thermal Desorption Unit TDU 2. То есть, из списка сорбентов для дальнейших исследований его можно исключить.

В результате в качестве альтернативы Tenax-TA остаются и рассматриваются два материала – сорбент из вспененного графита и композит из БНК и карбида кремния марки M4. С помощью сканирующего электронного микроскопа получены изображения высокого разрешения поверхностей данных монолитов (рис. 46). В случае материала из карбида кремния

она состоит из частиц неправильной формы и не содержит пор (открытых). Материал неоднороден в микромасштабе и однороден в макромасштабе, что типично для композитов. Найдено, что площадь поверхности материала составляет около  $2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Сорбент из вспененного графита ( $S = 130 \text{ м}^2/\text{г}$ ) имеет слоистую структуру и состоит из чешуек различной формы, наложенных друг на друга. Поверхность такой формы придает материалам высокие сорбционные свойства, однако вероятно, дополнительно, понижает способность к десорбции, что подтверждается ранее полученными хроматограммами.



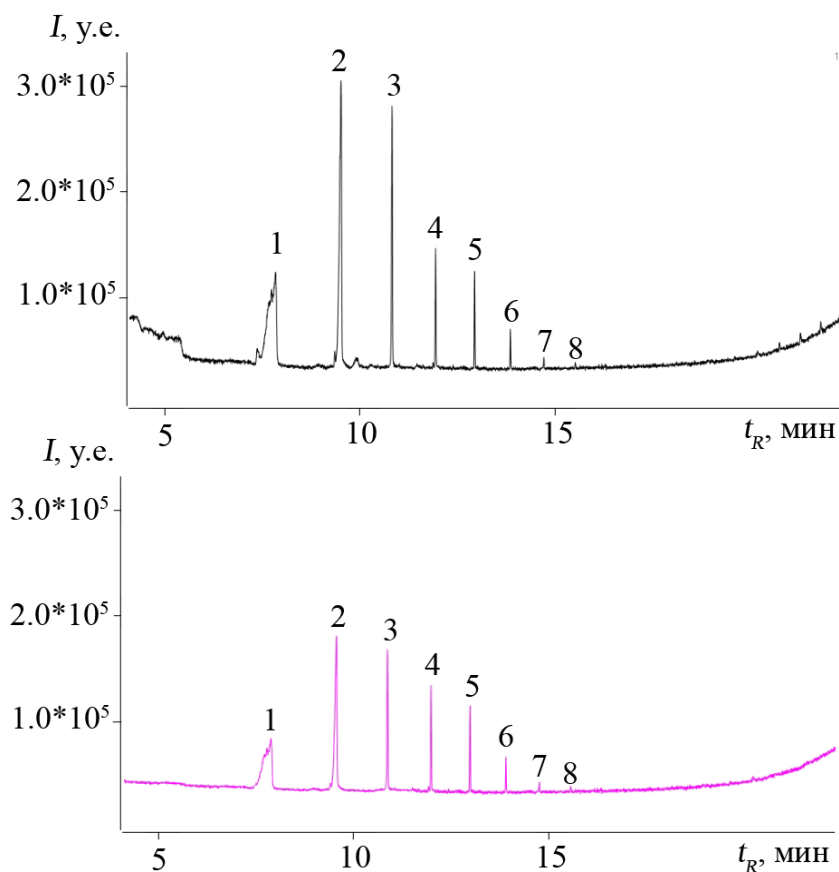
**Рис. 46.** СЭМ-изображения поверхностей монолитов: а – композит из SiC (M4) и БНК, б – сорбент из вспененного графита.



**Рис. 45.** Хроматограммы холостых сорбентов (а – Терах-ТА, б – монолит из вспененного графита, в и г – композиты из карбида кремния марок М4 и М40 соответственно и БНК) до и после хранения в стеклянной таре и пробирке из ПС. Условия ТД и ГХ/МС см в подписи к рис. 42. Наполнение лайнера: стекловата.

## 3.7. Оптимизация структуры сорбционных материалов

При производстве монолита из вспененного графита на первом этапе из терморасширенного графита, путем прессовки, получают прочный гибкий лист. Далее его сворачивают в жгуты (нити) и нарезают на изделия одинаковой длины (4 см). С целью увеличить высоты пиков *n*-алканов из модельной смеси при анализе с помощью монолита из вспененного графита проведено сравнение результатов, полученных с помощью материалов в форме жгута и пластины. Лист предварительно обрезали для получения изделия размером 40×2 мм, а также поместили в металлическую оплетку и подвергли термической обработке в течение 4 часов при температуре 400°C. Полученные хроматограммы УВ представлены на рис. 47. Для алканов C<sub>9</sub>–C<sub>11</sub> площади пиков получились больше в 1.5–2 раза при использовании монолита в форме жгута (табл. 16), для остальных веществ из смеси не наблюдается значимых различий. Общее число пиков идентично для обеих хроматограмм. Таким образом, из изученных форм строения сорбционных материалов наилучшие результаты дает жгут.



**Рис. 47.** Хроматограммы модельной смеси, полученные путем нанесения 1 капли на поверхность вспененного графитового **жгута** и **листа**.



**Таблица 16.** Сравнение высот пиков *n*-алканов на хроматограммах листа и жгута из вспененного графита

№	Алкан	$S_{пика}$ (монолит в форме жгута), у.е.	$S_{пика}$ (монолит в форме листа), у.е.	№	Алкан	$S_{пика}$ (монолит в форме жгута), у.е.	$S_{пика}$ (монолит в форме листа), у.е.
1	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	1.29*10 <sup>6</sup>	7.03*10 <sup>5</sup>	5	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	1.08*10 <sup>5</sup>	9.98*10 <sup>4</sup>
2	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1.07*10 <sup>6</sup>	7.11*10 <sup>5</sup>	6	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	4.07*10 <sup>4</sup>	3.95*10 <sup>4</sup>
3	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	4.27*10 <sup>5</sup>	2.16*10 <sup>5</sup>	7	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	1.17*10 <sup>4</sup>	1.08*10 <sup>4</sup>
4	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	1.45*10 <sup>5</sup>	1.32*10 <sup>5</sup>	8	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	8.84*10 <sup>3</sup>	7.97*10 <sup>3</sup>

### 3.8. Сходимость результатов анализа модельной смеси *n*-алканов

Для оценки повторяемости результатов использовали модельную смесь *n*-алканов в качестве объекта анализа и по три образца каждого сорбента – Тенах-ТА, жгута из вспененного графита и композита из SiC (М4) и БНК (далее по тексту без упоминания марки карбида кремния и БНК). На каждый материал нанесли по 10 мкл смеси и проанализировали методом одномерной хроматографии с ТД фирмы Gerstel в оптимизированных условиях. Все эксперименты проводились одним оператором, в одинаковых условиях (оборудовании, лаборатории).

Результаты параллельных опытов представлены в табл. 17. Для каждого алкана приведено значение  $s_R$ . Полученные высоты хроматографических пиков воспроизводятся в пределах хроматографической погрешности (относительное стандартное отклонение не превышает 5%) при использовании любого из трех сорбентов. То есть материалы являются пригодными не только для обнаружения, но и для количественного определения перечисленных УВ в различных объектах. Однако, в данной работе такие эксперименты не проводили.

Относительные стандартные отклонения для времен удерживания лежат в пределах 0.01–0.1% для Тенах-ТА, 0.2–0.6% для сорбента из вспененного графита и 0.05–0.2% для SiC-монолита. Средние значения  $t_R$  для каждого алкана от C<sub>8</sub> до C<sub>16</sub> на хроматограмме каждого материала также сходятся ( $0.7\% < s_R < 3.3\%$ ).

Поскольку в эксперименте модельная смесь наносилась непосредственно на сорбенты, полученные значения  $s_R$  в основном относятся к сходимости процесса десорбции УВ. Для оценки сходимости процессов сорбции сорбенты подвешивали в закрытых стеклянных сосудах над 10 мкл смеси *n*-алканов на 2 часа. Использовали по три сорбента каждого типа. Полученные значения высот хроматографических пиков представлены в табл. 18. Как и в случае сходимости процессов десорбции, относительные стандартные отклонения для высот не превышают 5% для каждого из сорбентов.

**Таблица 17.** Значения высот пиков *n*-алканов на хроматограммах жгута из вспененного графита, Тенах-ТА и SiC-монолита, полученные в ходе параллельных опытов

Тенах-ТА						Сорбент из вспененного графита				Монолит из SiC			
$t_R$ (ср), мин	Алкан	$h_1$ , у.е.	$h_2$ , у.е.	$h_3$ , у.е.	$s_R$ , %	$h_1$ , у.е.	$h_2$ , у.е.	$h_3$ , у.е.	$s_R$ , %	$h_1$ , у.е.	$h_2$ , у.е.	$h_3$ , у.е.	$s_R$ , %
7.34	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	4.45*10 <sup>5</sup>	4.51*10 <sup>5</sup>	4.80*10 <sup>5</sup>	4.1	8.66*10 <sup>4</sup>	8.76*10 <sup>4</sup>	9.36*10 <sup>4</sup>	4.2	2.01*10 <sup>5</sup>	2.21*10 <sup>5</sup>	2.10*10 <sup>5</sup>	4.8
9.39	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1.79*10 <sup>6</sup>	1.77*10 <sup>6</sup>	1.83*10 <sup>6</sup>	1.7	2.67*10 <sup>5</sup>	2.69*10 <sup>5</sup>	2.77*10 <sup>5</sup>	2.0	7.47*10 <sup>5</sup>	7.65*10 <sup>5</sup>	7.77*10 <sup>5</sup>	2.0
10.8	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	2.22*10 <sup>6</sup>	2.15*10 <sup>6</sup>	2.30*10 <sup>6</sup>	3.4	2.46*10 <sup>5</sup>	2.40*10 <sup>5</sup>	2.59*10 <sup>5</sup>	3.9	1.25*10 <sup>6</sup>	1.37*10 <sup>6</sup>	1.29*10 <sup>6</sup>	4.7
11.9	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	1.49*10 <sup>6</sup>	1.43*10 <sup>6</sup>	1.52*10 <sup>6</sup>	3.1	1.13*10 <sup>5</sup>	1.03*10 <sup>5</sup>	1.10*10 <sup>5</sup>	4.7	1.15*10 <sup>6</sup>	1.21*10 <sup>6</sup>	1.27*10 <sup>6</sup>	5.0
12.9	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	3.32*10 <sup>6</sup>	3.34*10 <sup>6</sup>	3.29*10 <sup>6</sup>	0.8	9.18*10 <sup>4</sup>	9.08*10 <sup>4</sup>	9.48*10 <sup>4</sup>	2.3	2.77*10 <sup>6</sup>	2.75*10 <sup>6</sup>	2.70*10 <sup>6</sup>	1.3
13.9	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	3.56*10 <sup>6</sup>	3.54*10 <sup>6</sup>	3.51*10 <sup>6</sup>	0.7	3.77*10 <sup>4</sup>	3.95*10 <sup>4</sup>	3.64*10 <sup>4</sup>	4.1	3.57*10 <sup>6</sup>	3.59*10 <sup>6</sup>	3.70*10 <sup>6</sup>	1.9
14.7	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	3.57*10 <sup>6</sup>	3.69*10 <sup>6</sup>	3.49*10 <sup>6</sup>	2.8	1.06*10 <sup>4</sup>	1.16*10 <sup>4</sup>	1.14*10 <sup>4</sup>	5.0	2.78*10 <sup>6</sup>	2.71*10 <sup>6</sup>	2.69*10 <sup>6</sup>	1.7
15.5	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	3.70*10 <sup>6</sup>	3.75*10 <sup>6</sup>	3.67*10 <sup>6</sup>	1.1	6.49*10 <sup>3</sup>	7.14*10 <sup>3</sup>	7.00*10 <sup>3</sup>	5.0	2.81*10 <sup>6</sup>	2.60*10 <sup>6</sup>	2.66*10 <sup>6</sup>	4.0
16.3	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	4.13*10 <sup>6</sup>	4.20*10 <sup>6</sup>	4.07*10 <sup>6</sup>	1.6	-	-	-	-	2.93*10 <sup>6</sup>	2.73*10 <sup>6</sup>	2.99*10 <sup>6</sup>	4.7
17.0	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	3.96*10 <sup>6</sup>	4.06*10 <sup>6</sup>	4.08*10 <sup>6</sup>	1.6	-	-	-	-	2.49*10 <sup>6</sup>	2.46*10 <sup>6</sup>	2.54*10 <sup>6</sup>	1.6
17.7	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	3.70*10 <sup>6</sup>	3.76*10 <sup>6</sup>	3.61*10 <sup>6</sup>	2.1	-	-	-	-	2.01*10 <sup>6</sup>	2.11*10 <sup>6</sup>	2.21*10 <sup>6</sup>	4.7
18.4	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	3.71*10 <sup>6</sup>	4.04*10 <sup>6</sup>	3.81*10 <sup>6</sup>	4.4	-	-	-	-	1.65*10 <sup>6</sup>	1.59*10 <sup>6</sup>	1.69*10 <sup>6</sup>	3.1



### 3.9. Полнота десорбции *n*-алканов с поверхности материалов

Оценку полноты десорбции соединений с сорбентов в оптимизированных ГХ и ТД условиях проводили следующим образом: на каждый материал наносили по 10 мкл раствора модельной смеси *n*-алканов и регистрировали подряд несколько хроматограмм. Эксперимент вели до полного исчезновения пиков всех соединений, (когда утроенный уровень шума превысил высоту пиков каждого вещества).

Для вычисления процента десорбции УВ за первый и последующие анализы делали следующее:

1. На всех хроматограммах определяли площади всех пиков ( $S_i$ , табл. 19 и 20).
2. Для каждого вещества суммировали значения площадей на последовательных хроматограммах ( $S = \sum S_i$ ). Полученное число принимали за 100%.
3. Для всех соединений делили площадь пика на соответствующую сумму (табл. 21).

Вследствие различий в площадях поверхностей и сорбционных емкостей у исследуемых материалов, при первом анализе получены разные площади пиков у каждого алкана после нанесения капли раствора на сорбенты.

Показано, что Тенах-ТА демонстрирует полную десорбцию УВ в диапазоне  $C_9$ – $C_{12}$  после первого анализа. Алканы  $C_{13}$  и  $C_{14}$  десорбируются количественно за 2 анализа, а  $C_{15}$ – $C_{20}$  – за 3 хроматограммы. Однако, в случае  $C_{15}$ – $C_{18}$  степень извлечения за 1 анализ составляет 97.6–99.5%, а у  $C_{19}$  и  $C_{20}$  этот показатель ниже – 93.9 и 87.3%.

У сорбента из карбида кремния полное извлечение всех соединений достигается за 3 последовательных анализа, причем за первый десорбируется 91.9–96.0% от массы каждого УВ. В отличие от Тенах-ТА, монолит из SiC не десорбирует ни одно соединение за 1 или 2 анализа, для исчезновения пика каждого алкана требуется 3 последовательных хроматограммы. Также при переходе к более тяжелым углеводородам наблюдается увеличение процента десорбции, а в случае Тенах-ТА, наоборот, уменьшение. Для *n*-алканов  $C_{19}$  и  $C_{20}$  процент десорбции за первый анализ выше в случае монолита из карбида кремния. То есть при переходе к высококипящим соединениям, Тенах-ТА начинает уступать SiC-БНК-композиту из-за более низкой максимальной рабочей температуры. Его нельзя нагревать также, как карбид кремния из-за возможной деструкции. Однако при сравнении сумм пиков заметна разница в меньшем количестве десорбируемых соединений в случае SiC-монолита. Например, в случае  $C_{10}H_{22}$  для Тенах-ТА  $S$  составляет  $44.3 \times 10^5$  у.е., а для SiC-монолита –  $40.5 \times 10^5$  у.е. Если сравнивать сорбенты по  $C_{15}H_{32}$ , то значения составят  $42.4 \times 10^5$  и  $35.0 \times 10^5$  у.е. соответственно. То есть при использовании российского аналога наблюдается меньшая способность к десорбции в целом. Аналогичная ситуация и в случае монолита из вспененного графита.

**Таблица 19.** Значения площадей пиков *n*-алканов на последовательно полученных хроматограммах с применением сорбционных материалов из карбида кремния и полимера Тенах-ТА

Вещество / Площадь пика	Тенах-ТА				SiC-монолит			
	S <sub>1</sub> (*10 <sup>5</sup> ), у.е.	S <sub>2</sub> (*10 <sup>5</sup> ), у.е.	S <sub>3</sub> (*10 <sup>5</sup> ), у.е.	S (*10 <sup>5</sup> ), у.е.	S <sub>1</sub> (*10 <sup>5</sup> ), у.е.	S <sub>2</sub> (*10 <sup>5</sup> ), у.е.	S <sub>3</sub> (*10 <sup>5</sup> ), у.е.	S (*10 <sup>5</sup> ), у.е.
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	25.2	0	0	25.2	17.3	0.81	0.40	18.5
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	44.3	0	0	44.3	38.1	1.54	0.84	40.5
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	32.6	0	0	32.6	28.4	1.58	0.57	30.6
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	18.5	0	0	18.5	17.0	0.94	0.47	18.5
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	38.0	0.057	0	38.1	33.7	1.21	0.40	35.3
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	41.7	0.095	0	41.8	41.9	1.62	2.08	45.6
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	42.2	0.15	0.074	42.4	33.0	1.57	0.50	35.0
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	43.8	0.18	0.064	44.1	32.3	1.20	0.62	34.1
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	51.2	0.42	0.13	51.7	35.1	1.16	0.62	36.8
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	48.2	0.98	0.20	49.4	29.2	0.79	0.49	30.5
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	45.4	2.54	0.43	48.4	23.8	0.46	0.54	24.8
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	43.4	5.15	1.17	49.7	20.5	0.38	0.47	21.4

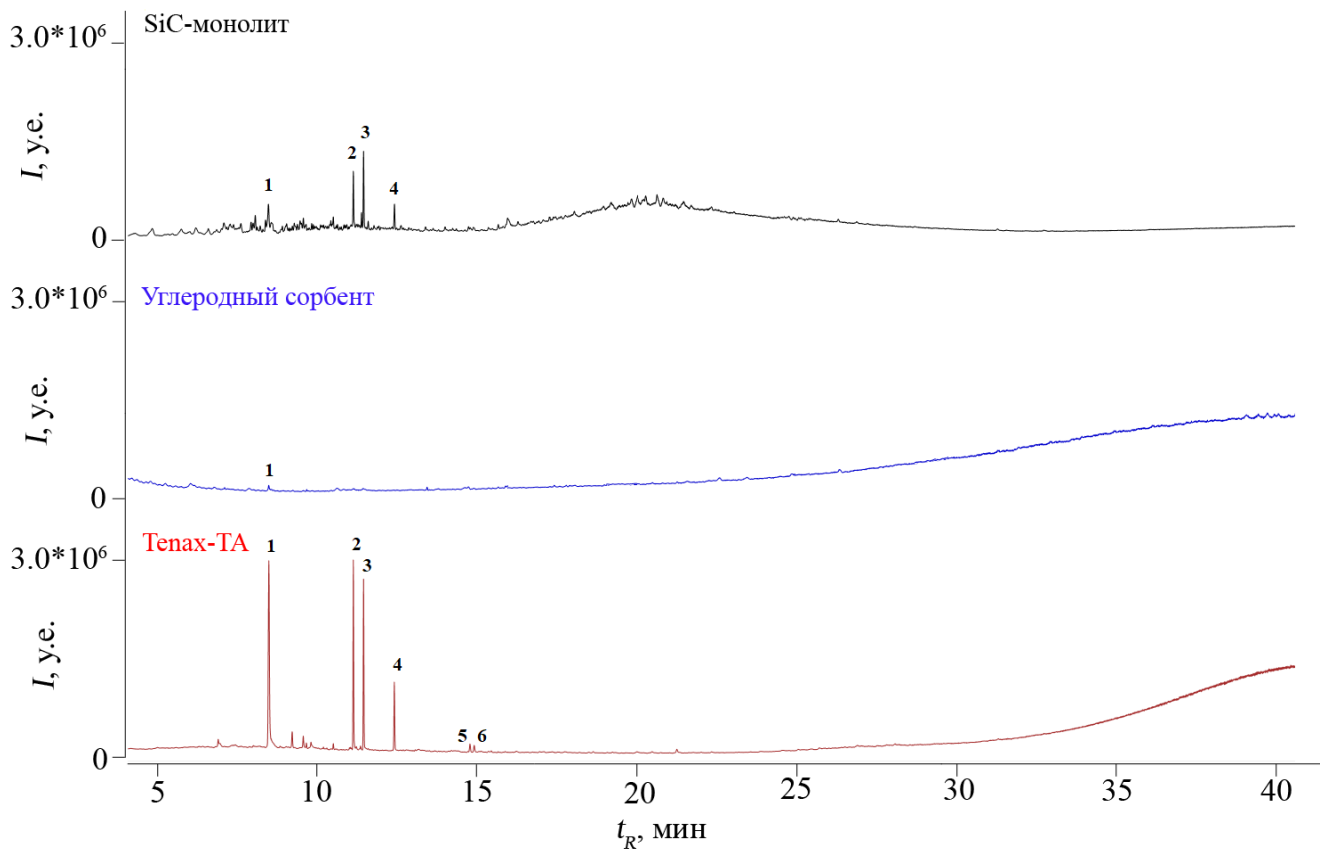




Сорбент из графита полностью десорбирует со своей поверхности все соединения модельной смеси за 8 анализов, причем за 1 анализ извлекается только 64.2–69.3% от массы каждого алкана, что на несколько десятков процентов меньше, чем в случае сорбентов Tenax-ТА и SiC-монолита. УВ  $C_9$ – $C_{14}$  – количественно десорбируются за 8 анализов,  $C_{15}$  за 6 анализов, а  $C_{16}$  – за 5 анализов. То есть при увеличении массы соединения количество последовательных хроматограмм, необходимых для полного исчезновения его пика, снижается.

### 3.10. Анализ модельной смеси ПАУ

В состав второй модельной смеси входят ПАУ из списка приоритетных, составленный АООС США. Для достижения наилучшего разрешения всех 16 пиков необходимо изменить ГХ-условиях, а именно – температурный профиль термостата колонки. Температурную программу взяли из работы нашей лаборатории [121]. Режим был следующий: 60°C (3 мин), нагрев с 60 до 180 со скоростью 15°C/мин, нагрев со 180 до 300 со скоростью 4°C/мин. Общая длительность ГХ-программы – 41 мин. Однако, из-за изменения концентрации УВ в смеси (10 мкг/мл вместо 100 мкг/мл) выбрана соответствующая ей величина деления потока – 1:10 (вместо 1:100). Условия ТД не меняли, поскольку они оптимизированы под сорбенты с целью избежать их деструкции в ходе эксплуатации, а не под определяемые ЛОС.



**Рис. 48.** Хроматограммы модельной смеси ПАУ: 1 – нафталин, 2 – аценафтилен, 3 – аценафтен, 4 – флуорен, 5 – фенантрен, 6 – антрацен.



Для получения хроматограмм 10 мкл смеси ПАУ непосредственно наносили на каждый сорбент. Результаты оказались достаточно неожиданными и представлены на рис. 48. Из 16 ПАУ удалось идентифицировать только шесть при использовании Tenax-TA, четыре – в случае SiC-монолита и один – при использовании сорбента из вспененного графита. Пики остальных ПАУ не детектируются на хроматограмме (не десорбируются с поверхностей материалов). Наибольшая высота пиков достигается при использовании Tenax-TA.

Однако, поскольку концентрация ПАУ в газовой фазе почвы существенно ниже по сравнению с алканами, дальнейшая оптимизация направлена на улавливание и идентификацию *n*-алканов.

### 3.11. Скорость адсорбции *n*-алканов сорбционными материалами

Как показано ранее, сорбент из вспененного графита лучше поглощает и десорбирует легколетучие вещества, а карбид кремния, наоборот. В связи с этим использование жидкой модельной смеси алканов для исследования кинетики сорбционных процессов – не оптимальный выбор, поскольку поверхность монолита в первую очередь может заполниться гексаном (растворителем). Его количество значительно превышает массу остальных алканов, то есть для них может не остаться свободных сорбционных центров при пассивной сорбции. Из-за разного сродства к сорбенту определение скорости поглощения необходимо лучше проводить индивидуально для каждого соединения.

Из 13 алканов смеси для изучения кинетики сорбции выбран *n*-декан, поскольку его пик наиболее воспроизводимый ( $s_R < 2\%$ ) и интенсивный на всех сорбционных материалах. В работе в качестве матрицы при проведении экспериментов использовали силикагель. Он не содержит летучих примесей и неспособен долго удерживать неполярные алканы, то есть мешает их адсорбции на монолитах и Tenax-TA.

При изучении кинетики сорбции получены хроматограммы образцов сорбентов, подвешенных на определенной высоте в стеклянной пробирке, содержащей *n*-декан и силикагель. Концентрация алкана была 20 мкл/г. Величина деления потока, вводимого в ГХ, осталась прежней (1:100). При установлении зависимостей высоты пика углеводорода от времени его пассивной адсорбции анализировали по 8 сорбентов каждого типа (Tenax-TA, монолитов из вспененного графита и SiC), находившихся различное количество часов в закрытой системе. Пробирки всё время исследования находились в темном месте при комнатной температуре. Материалы после пассивного пробоотбора не хранили, а анализировали сразу. На каждой хроматограмме определили интенсивность пика *n*-декана. В табл. 22 приведены усредненные значения высот пиков, полученные при проведении трех параллельных опытов.

На рис. 49 представлен график кинетики сорбции для углеродного сорбента. Планки погрешностей соответствуют доверительному интервалу. Наилучшим образом полученная кривая описывается уравнением  $y = 2.0 \cdot 10^6 \cdot \ln(x) + 2.0 \cdot 10^6$  ( $R^2 = 0.9055$ ). Показано, что насыщение поверхности монолита достигается за 3–4 дня. Однако, следует учитывать, что данное значение не постоянно и для более тяжелых углеводородов неприменимо из-за неполноты десорбции этих УВ с данного сорбента.

**Таблица 22.** Значения высот пика *n*-декана, полученных при разных временах пассивной сорбции на сорбентах из SiC, вспененного графита и полимера Tenax-TA

Tenax-TA		Монолит из SiC (M4)		Сорбент из вспененного графита	
<i>t</i> , ч	<i>h</i> (*10 <sup>6</sup> ), у.е.	<i>t</i> , ч	<i>h</i> (*10 <sup>6</sup> ), у.е.	<i>t</i> , ч	<i>h</i> (*10 <sup>6</sup> ), у.е.
2.0	4.98	2.0	1.45	2.0	2.24
4.3	5.83	4.0	3.13	4.0	5.97
15	13.7	15	3.42	16	6.35
20	11.3	20	4.78	20	7.51
26	15.6	28	4.31	27	9.15
45	13.9	47	5.59	68	9.81
70	15.7	70	5.31	94	9.68
88	19.9	93	5.05	167	12.9

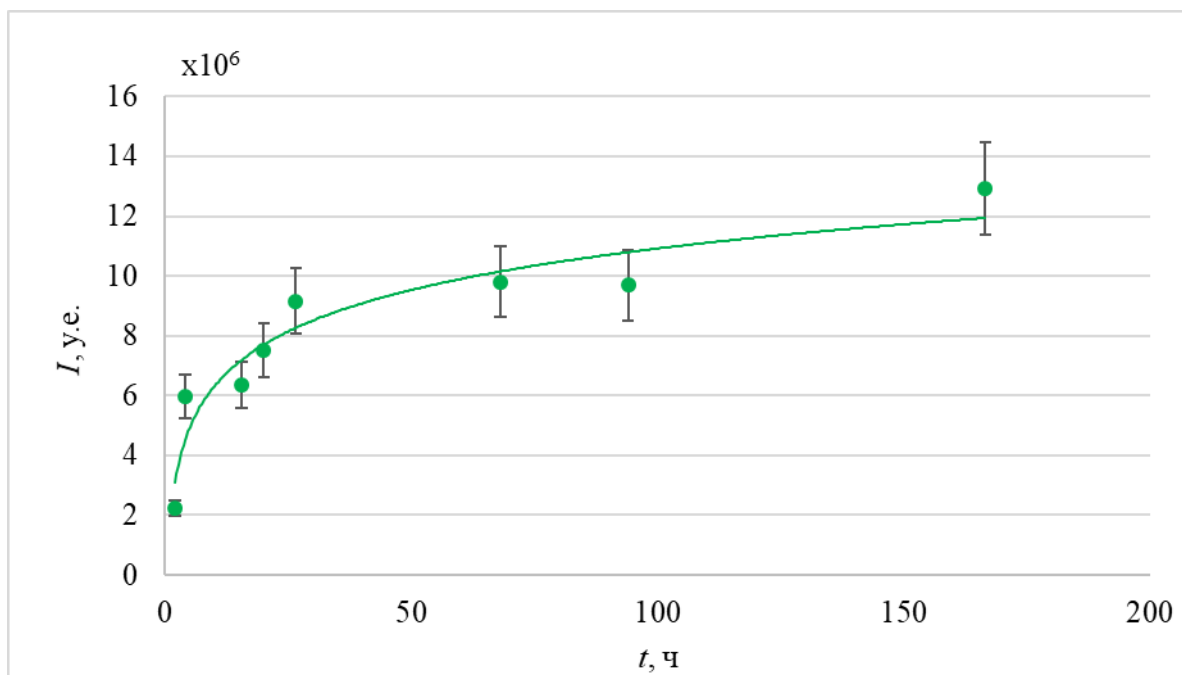
В свою очередь для сорбента на основе карбида кремния график кинетики сорбции выходит на плато за 2 дня (рис. 50). То есть поглощение углеводородов алканового ряда данным материалом происходит быстрее, чем монолитом из вспененного графита. Уравнений кривой  $y = 1.0 \cdot 10^6 \cdot \ln(x) + 1.0 \cdot 10^6$  ( $R^2 = 0.8621$ ).

Для сравнения изотерм кинетики сорбции исследуемых сорбентов с коммерчески доступным Tenax-TA, получили аналогичную кривую и для данного материала (рис. 51). Можно сделать следующий вывод: предельная адсорбция *n*-алкана C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> достигается тоже за 2 дня. Зависимость описывается уравнением  $y = 4.0 \cdot 10^6 \cdot \ln(x) + 2.0 \cdot 10^6$  ( $R^2 = 0.8883$ ).

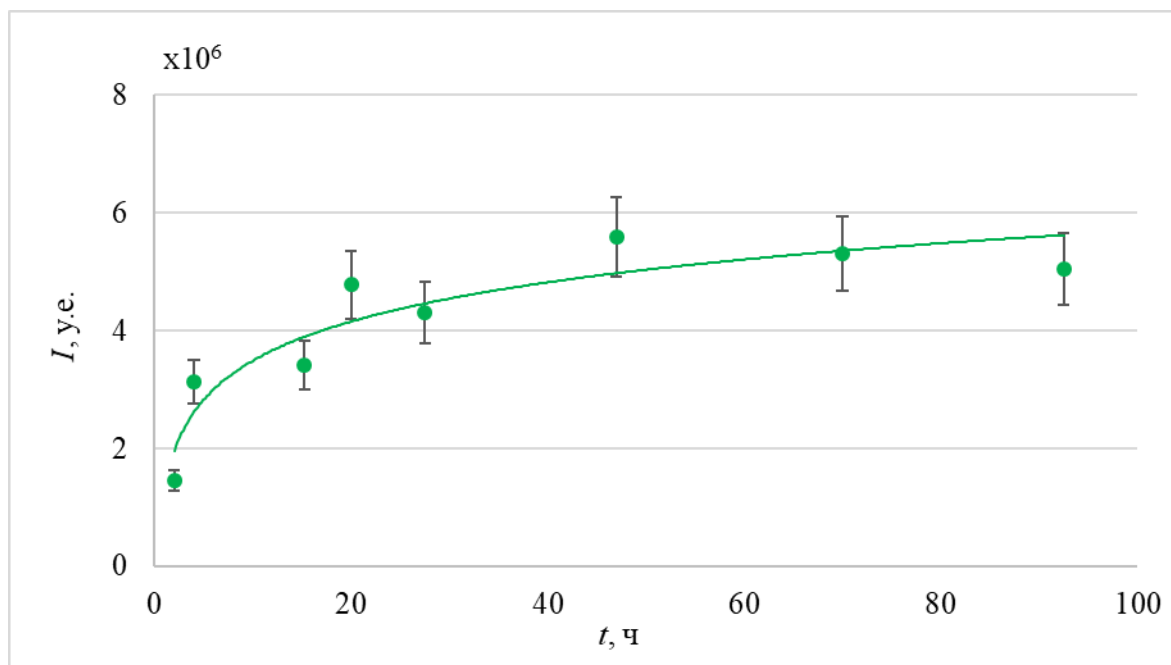
Таким образом, монолит на основе карбида кремния не уступает по скорости сорбции сорбенту Tenax-TA (около 2 дней), насыщение для вспененного графита происходит позже: 3–4 дня.

Необходимо учитывать, что данные получены для сорбции *n*-декана при комнатной температуре, УВ с большей массой будут сорбироваться медленнее. На рис. 52 представлен график зависимости интенсивности пика *n*-гексадекана на хроматограммах от времени сорбции

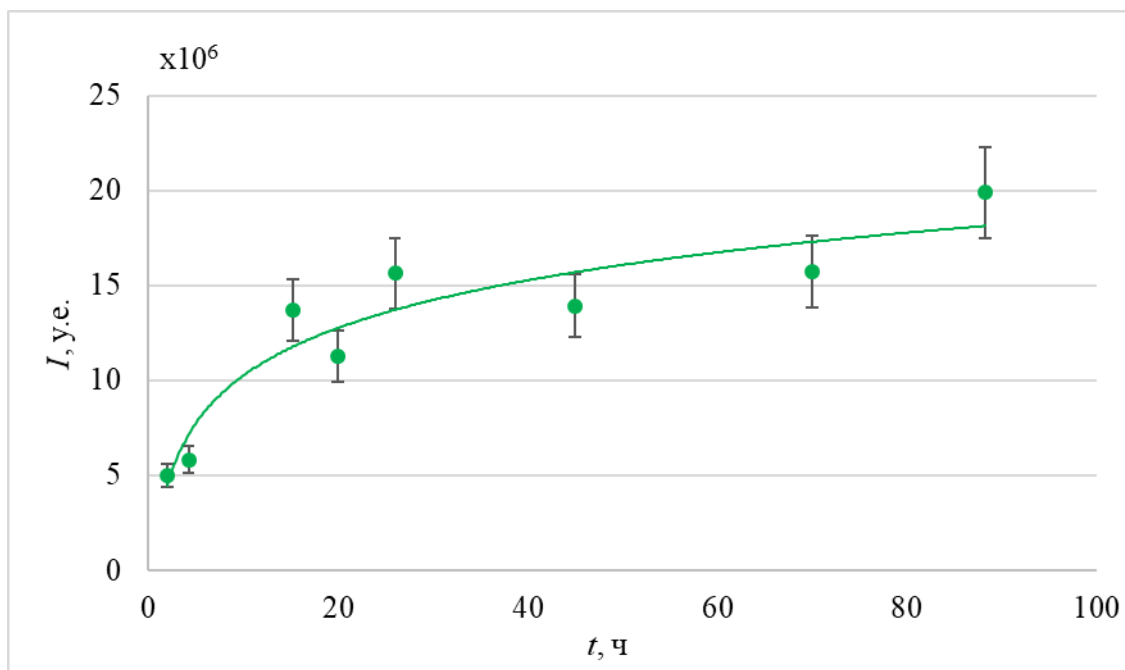
на сорбенте Тенах-ТА. Насыщение на кривой достигается через 3 дня, что примерно в полтора раза медленнее чем у *n*-декана.



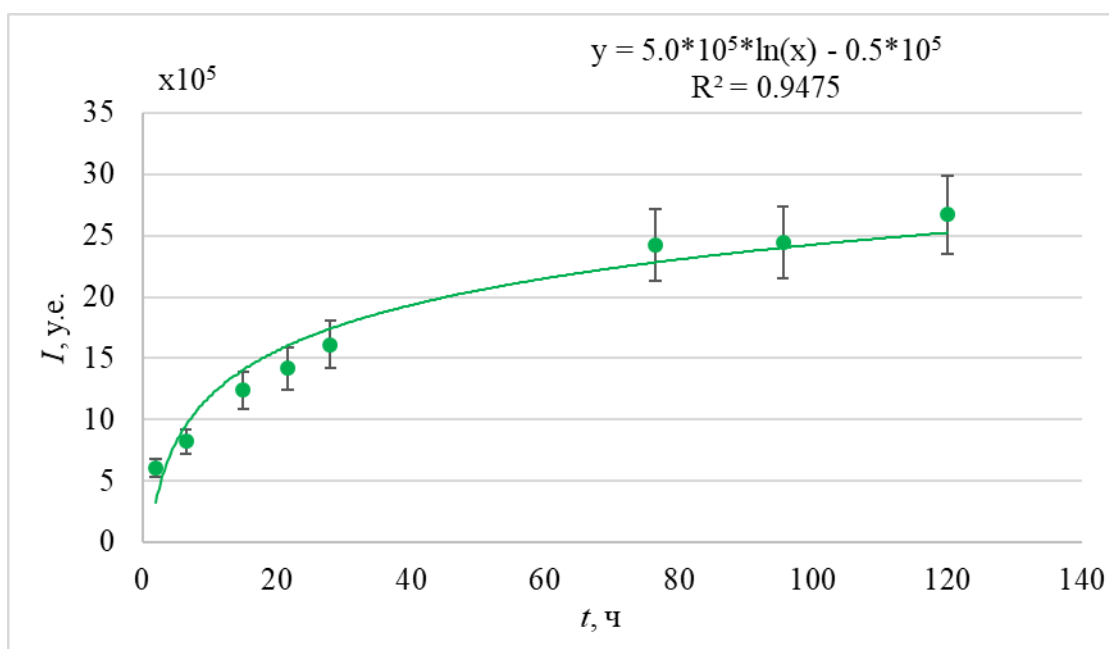
**Рис. 49.** График зависимости интенсивности пика *n*-декана на хроматограммах от времени сорбции. Сорбент – вспененный графит.



**Рис. 50.** График зависимости интенсивности пика *n*-декана на хроматограммах от времени сорбции. Сорбент – SiC (M4).



**Рис. 51.** График зависимости интенсивности пика *n*-декана на хроматограммах от времени сорбции. Сорбент – Тенах-ТА.



**Рис. 52.** График зависимости интенсивности пика *n*-гексадекана на хроматограммах от времени сорбции. Сорбент – Тенах-ТА.

Поскольку полевые условия отличаются от лабораторных по температуре окружающей среды, влажности, составу газовой смеси (почвенный воздух содержит не только *n*-алканы, но и другие УВ, для анализа почвенного воздуха решено проводить сорбцию заведомо большее время – в течение двух-четырех недель.

### 3.12. Сорбция паров сырой нефти методом пассивной сорбции их анализ

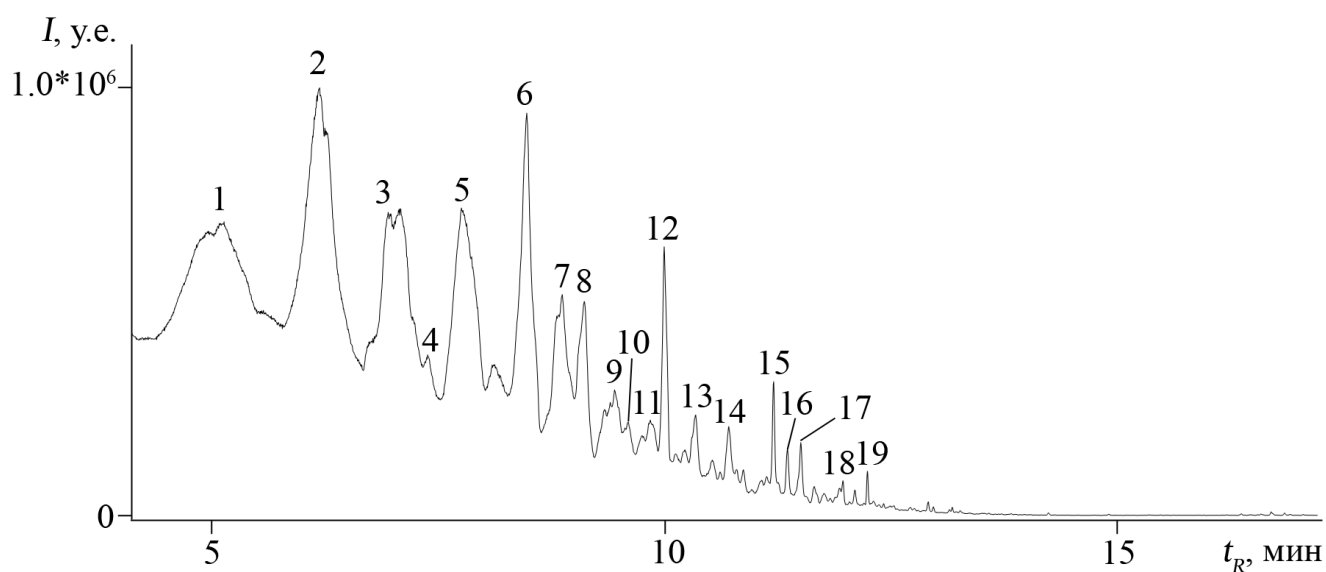
Пассивную сорбцию УВ проводили с помощью трех сорбентов – полимера Терах-ТА и монолитов из вспененного графита и карбида кремния. В качестве объекта анализа здесь использовали нефть с Уренгойского месторождения.

Следует отметить, что Уренгойская нефть отличается от добываемой в других регионах России. Она имеет светлую окраску, а цвет нефти напрямую зависит от количества асфальтенов и смол. Чем их меньше, тем ближе оттенок к желтому, чем к черному. Данная нефть относится к легким и малосернистым, а основными ее компонентами являются парафины [122, 123].

На рис. 53 представлен типичный вид хроматограмм, полученных после сорбции углеводородов в течение 2 ч на сорбенты. В случае Терах-ТА и монолита из вспененного графита наблюдаются более интенсивные пики, чем при использовании сорбента из SiC. Вероятно, подобный результат связан с составом нефти. Как показано ранее, композит из карбида кремния подходит под определение более тяжелых УВ, от C<sub>13</sub> и выше, которые в данном объекте анализа отсутствуют.

На двумерной хроматограмме Оренбургской нефти (пункт 3.2) обнаружены алканы до C<sub>16</sub> включительно, а в случае Уренгойской – пики после 14 мин (время удерживания гексадекана в данных условиях 15.5 мин) отсутствуют при использовании любого сорбента. Следовательно, Оренбургская нефть с полигона «Ягодное» содержит более тяжелые УВ в составе, чем Уренгойская нефть.

Из УВ в нефти Уренгойского месторождения обнаружены *n*-алканы C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub>, алкилциклогексаны (изомеры C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> и C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), одноатомные спирты (C<sub>10</sub>–C<sub>16</sub>) и арены с 1 бензольным кольцом в структуре (кумол, тетраметилбензол, табл. 23).



**Рис. 53.** Типичная хроматограмма ЛОС нефти после пассивной сорбции УВ (Уренгойское месторождение).

**Таблица 23.** Соединения, обнаруженные в Уренгойской нефти, с помощью Терах-ГА

№ пика	$t_R$ , мин	Название соединения	«Вероятность идентификации» по базе NIST, %
1	5.13	1-Хлордодекан	9.8
2	6.19	Нонан	20.6
3	6.96	2-Бутилоктанол-1	5.8
4	7.38	3,7,11-Триметилдодеканол-1	6.3
5	7.76	(Додецил)(пропил)карбонат	6.5
6	8.48	Декан	29.4
7	8.87	2-Метилдеканол-1	10.0
8	9.11	2-Этил-1,1,3-триметилциклогексан	6.4
9	9.45	2-Гексилоктанол-1	5.6
10	9.60	2-Гексилдеканол-1	10.8
11	9.84	1,2,4,5-Тетраметилбензол	12.8
12	9.99	Ундекан	18.0
13	10.34	2-Октилдодеканол-1	6.1
14	10.70	Кумол	15.9
15	11.20	Додекан	14.9
16	11.35	2,6,10-Триметилдодекан	10.9
17	11.50	2-Бутил-1,1,3-триметилциклогексан	31.5
18	12.10	Циклотетрадекан	5.2
19	12.24	Тридекан	10.1

### 3.13. Анализ почвенного воздуха на нефтяных базах<sup>3</sup>

Исследование состава почвенного воздуха проводилось на двух территориях – нефтяном полигоне «Ягодное» в Оренбургской области и бывшей нефтяной базе в Барнауле. Для анализа использовали три сорбционных материала – монолиты из вспененного графита и карбида кремния и Терах-ГА. Хроматограммы получали на одномерном ГХ и ТД с криофокусированием при следующих условиях:

1. ТД-условия: сорбент в лайнере – стекловата, время нагрева образца – 1.76 мин, максимальная температура нагрева образца 250°C, температура капилляра во время сорбции соединений – 50°C, десорбции 250°C, время десорбции – 0.28 мин, температура переходной линии совпадает с температурой в блоке ТД;

2. ГХ/МС-условия: ввод пробы с делением потока 1:100, скорость потока ПФ (He) – 1 мл/мин. Температурный профиль термостата колонки: 60°C (5 мин), нагрев с 60 до 300°C со скоростью 15°C/мин, 300°C (15 мин). Температура ионного источника 230°C.

В ходе первого эксперимента изучали почвенный воздух на полигоне «Ягодное» с помощью Tenax-TA и монолита из вспененного графита (рис. 55). Для сравнения в аналогичных условиях анализировали гексановый экстракт нефти, добытой на той же территории (ввод пробы осуществляли с помощью шприца, а не ТД, с делением потока 1:500 во избежание перегруза хроматографической колонки). С помощью данных материалов удалось идентифицировать в воздухе алканы нормального и разветвленного строения, алкены, циклоалканы, ароматические УВ и ПАУ.

Сравнительный анализ хроматограмм показывает, что они типичные для сложных смесей органических соединений – на них присутствует большое количество пиков (75 и 90 для Tenax-TA и сорбента на основе вспененного графита соответственно). Однако далеко не каждый из этих пиков соответствует индивидуальному соединению. Зачастую вместе элюируются изомеры. Кроме того, почвенный воздух содержит не только нефтяные маркеры, но и множество иных веществ, также поглощаемых образцом сорбента и регистрируемых при хроматографическом анализе. Множество пиков являются неразрешенными.

На рис. 55а в области  $5 \text{ мин} < t_R < 15 \text{ мин}$  (которая соответствует диапазону УВ от  $C_8$  до  $C_{16}$ ) регистрируется в разы больше хроматографических пиков гораздо большей интенсивности, чем на хроматограмме Tenax-TA. То есть в этой области работают оба сорбента, но информативность хроматограммы на рис. 55а несравненно выше за счет поглощения большего числа алканов и аренов. Количество сорбированных ПАУ и циклоалканов в этом диапазоне, а также интенсивность их пиков незначительно различается у исследуемых сорбентов. Более тяжелые УВ сорбируются монолитом необратимо, из-за чего высота пиков после  $t_R = 15 \text{ мин}$  резко снижается. Такое явление наблюдается у большинства сорбентов на основе углерода.

На рис. 55б с увеличением времени удерживания повышается интенсивность пиков, а также их количество. Наибольшую высоту имеют пики *n*-алканов и алкилбензолов. С помощью сорбента Tenax-TA возможно обнаружение ЛОС от  $C_7$  до  $C_{30}$  включительно при данных условиях анализа. Определение УВ с большей массой может вызвать разложение сорбента, поскольку требуется увеличение температуры во время ТД. Количественное определение ЛОС возможно, но в более узком диапазоне (до  $C_{20}$ ) из-за уменьшения степени десорбции веществ за 1 анализ (см. пункт 3.9) при увеличении массы УВ.

Сравнение хроматограмм монолита из вспененного графита и гексанового экстракта нефти визуально показывает их большое сродство. Это сродство проявляется в большом количестве общих пиков, в их положениях по временам удерживания, в соотношениях

интенсивностей пиков (Гауссово распределение *n*-алканов). Всё перечисленное дает возможность предполагать, что на этом сорбенте действительно зарегистрирован набор УВ (надежно от C<sub>8</sub> до C<sub>16</sub> включительно), характерный для данного месторождения УВ.

Хроматограммы Тенах-ГА и экстракта нефти имеют следующие отличия:

1. количество пиков в диапазоне от C<sub>8</sub> до C<sub>16</sub> на рис. 55б значительно меньше чем на 55в. Возможно часть веществ десорбировалась с поверхности полимера при транспортировке или эти соединения не поглотились сорбентом изначально;
2. Не совпадают соотношения интенсивностей пиков алканов.

В результате анализа почвенного воздуха на нефтяном полигоне «Ягодное» установлено следующее:

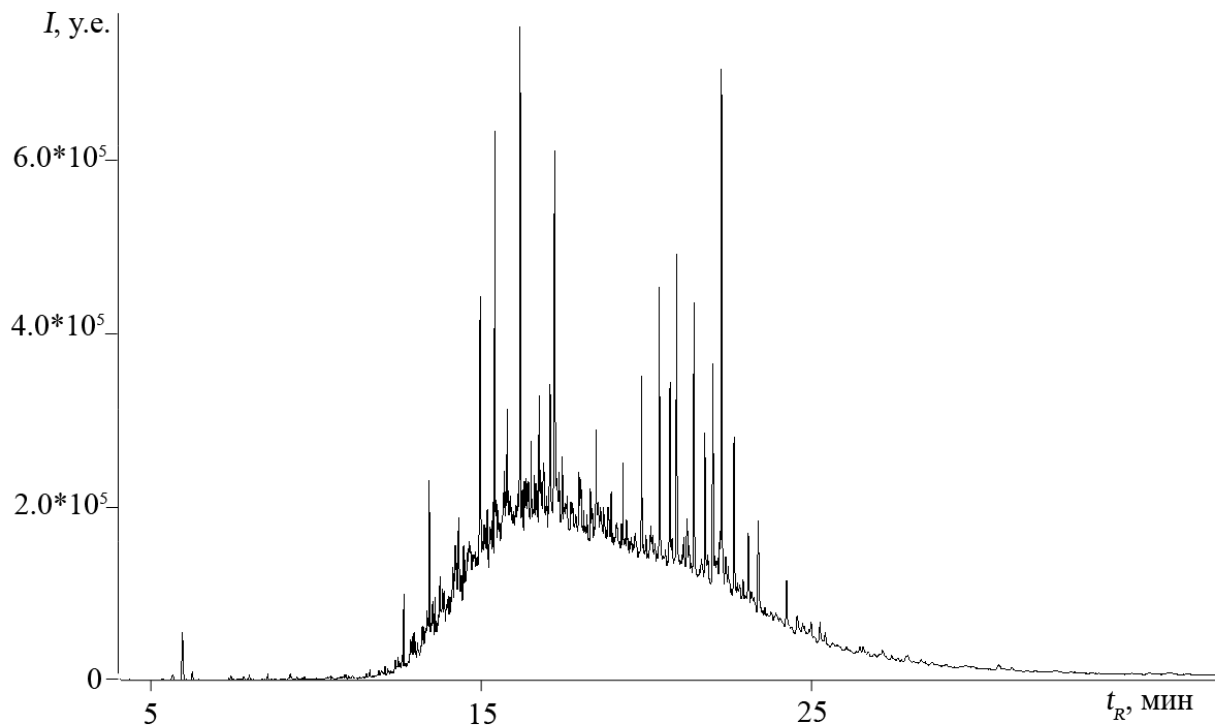
1. На хроматограммах сорбентов идентифицировано значительное количество веществ, что ухудшает разделение аналитов. Кроме того, при регулярном проведении подобных анализов может произойти перегруз колонки. Для дальнейших работ целесообразно снизить количество сорбированного в пробе вещества путем снижения навески сорбента, времени экспозиции или температуры окружающей среды;
2. Для улучшения хроматографического разделения целесообразно использовать хроматографическую колонку, предназначенную для детального анализа углеводородного состава (PONA-анализ, ASTM D5134,  $l = 100$  м);
3. Необходимо установить максимальные сроки транспортировки во избежание десорбции веществ. После доставки материалов в лабораторию анализ следует проводить незамедлительно.

Первый и третий пункт из перечисленных выше соблюдены в ходе второго эксперимента – анализа почвенного воздуха в Барнауле. Покупку альтернативной колонки (для PONA-анализа, пункт 2) не совершали, исследования продолжили в тех же хроматографических и термодесорбционных условиях.

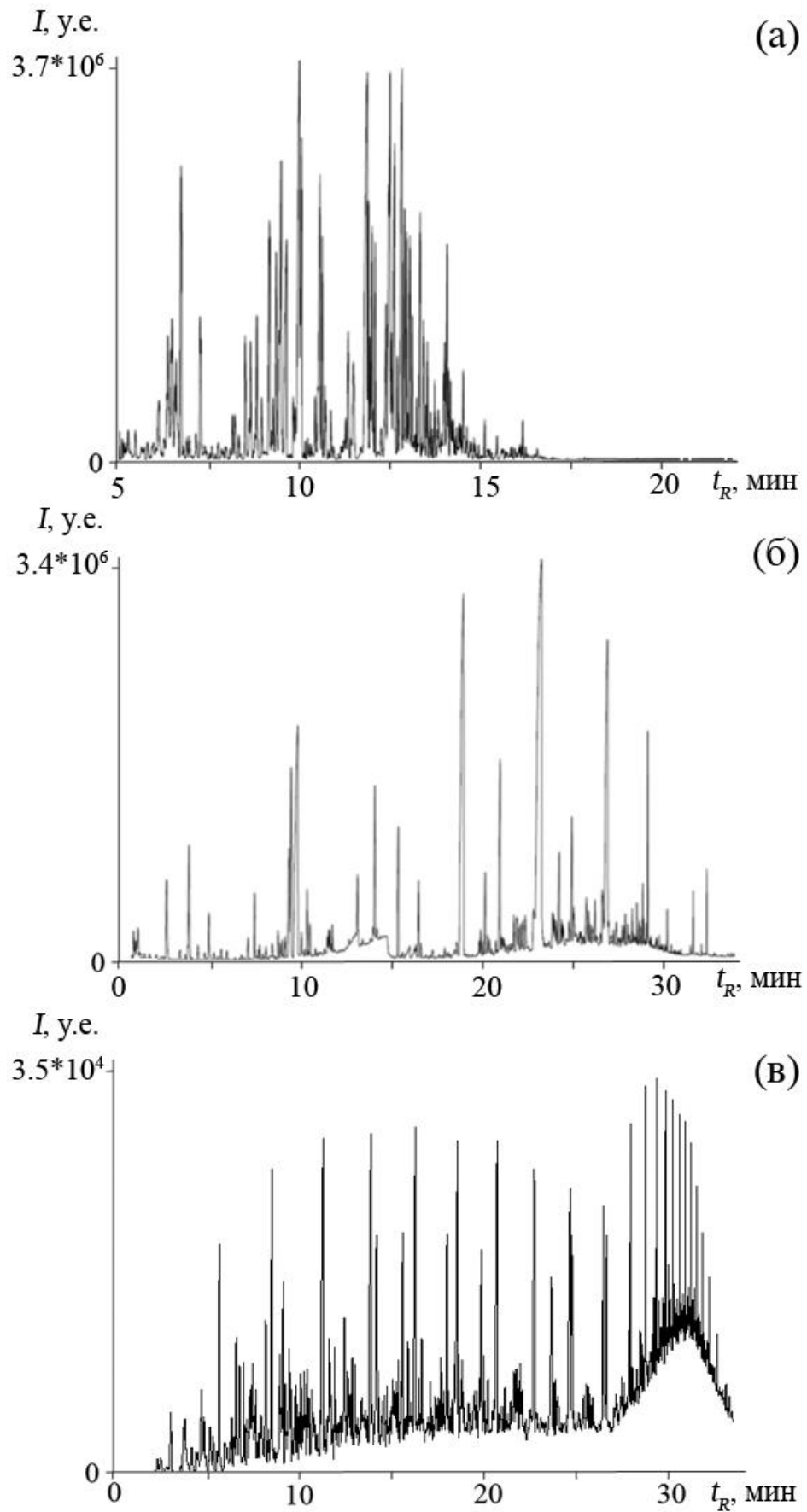
К сожалению, к моменту исследований на Оренбургском полигоне монолитный сорбент на основе карбида кремния не был доступен и сравнения с ним сделать не удалось. Его испытания проводили на другом полигоне. Монолитный материал на основе карбида кремния подвешивали в земляном углублении на территории бывшей нефтяной базы в Барнауле. Следует отметить, что данный полигон в течение более 10 лет не эксплуатировался. Таким образом, новых свежих поступлений нефтепродуктов в почву не ожидалось, а имеющиеся могли сильно выветриваться, окисляться и деструктурироваться. Глубина для фиксирования сорбента также отличалась (50 см вместо 2 м) из-за расположения грунтовых вод на территории.



На хроматограмме обнаружены пики таких классов соединений, как алканы ( $C_{15}H_{32}$ – $C_{30}H_{62}$ ), алкатетраены, сложные и простые эфиры, карбоновые кислоты и их амиды, нитрилы, моно- и полиароматические УВ, спирты (одноатомные и многоатомные, табл. 24). На рис. 54 представлена хроматограмма образца сорбента на основе карбида кремния, который использовали для анализа почвенного воздуха.



**Рис. 54.** Хроматограмма сорбента на основе SiC, полученная после его выдержки в течение 12 дней в почвенном углублении ( $d = 0.5$  м) на Барнаульском нефтяном полигоне.



**Рис. 55.** Хроматограммы сорбентов, выдержанных на глубине гумусового слоя около 2 м в течение 1 месяца на полигоне «Ягодное»: а– сорбент на основе вспененного графита, б– Телак-ТА, в– образец сырой нефти с той же территории.

**Таблица 24.** Наиболее вероятные структуры соединений, поглощенных сорбентом из SiC при анализе почвенного воздуха

$t_R$ , мин	Вещество	«Вероятность идентификации» по базе NIST, %	$t_R$ , мин	Вещество	«Вероятность идентификации» по базе NIST, %
5.94	Бутиловый эфир пропен-2-овой кислоты	68.2	19.8	<i>n</i> -Докозан	81.1
7.39	Глицерин	79.3	20.4	<i>n</i> -Трикозан	65.0
8.20	Нафталин	72.8	20.7	2,19-Диметил-эйкозан	85.7
9.33	2-Этилоктанол-1	75.6	20.9	<i>n</i> -Тетракозан	87.9
12.7	Фитан	71.8	21.2	Амид эйкозановой кислоты	79.6
13.4	1,3-Диэтил-4- пропилбензол	74.0	21.4	<i>n</i> -Пентакозан	68.0
14.3	Дипентилловый эфир	63.3	21.8	Нитрил докозановой кислоты	76.9
14.7	<i>n</i> -Пентадекан	64.9	22.0	<i>n</i> -Гексакозан	81.2
15.5	<i>n</i> -Гексадекан	57.7	22.3	Сквалан	43.7
16.3	<i>n</i> -Гептадекан	78.5	22.5	<i>n</i> -Гептакозан	67.3
17.0	<i>n</i> -Октадекан	74.9	23.4	<i>n</i> -Октакозан	72.3
17.7	<i>n</i> -Нонадекан	76.1	24.3	<i>n</i> -Нонакозан	89.5
18.4	<i>n</i> -Эйкозан	79.8	25.3	<i>n</i> -Триакоктан	66.3
19.1	<i>n</i> -Генэйкозан	66.4			

Из представленных результатов можно сделать вывод о том, что картина распределения пиков углеводородов и продуктов их метаболизма хорошо коррелирует с предысторией Барнаульского полигона:

1. Легких УВ ( $C_5$ – $C_{14}$ ) практически нет. Они выветрились или метаболизировались за время простоя полигона;
2. Видны продукты окисления углеводородов (спирты, простые и сложные эфиры, карбоновые кислоты);
3. В области  $15 < t_R < 25$  мин на хроматограмме присутствует характерное для нефтепродуктов распределение пиков алканов;

4. Углеводороды от  $C_{31}$  не детектировались с помощью данного сорбционного материала, однако, это явление, вероятнее всего, связано не со структурной особенностью сорбента, а с низкими давлениями насыщенных паров тяжелых углеводородов.

На основании проделанной работы можно сделать вывод о том, что из изученных сорбентов наиболее перспективными для целей нефтепоисковой геохимии являются монолитные материалы на основе карбида кремния и вспененного графита. SiC-композит пригоден для идентификации тяжелолетучих УВ, а вспененный графитовый жгут – легколетучих веществ.

### 3.14. Оценка многоразовости использования сорбентов

Одно из требований к материалам – возможность их повторного применения, поскольку это снизит стоимость разрабатываемого способа анализа почвенного воздуха. В таком случае вместо покупки новых сорбентов для каждого эксперимента достаточно провести их регенерацию. Оценку «многоразовости» монолитов из вспененного графита и карбида кремния, а также их сравнение с полимером Тенах-ТА проводили следующим образом:

1. На поверхность сорбента наносили 10 мкл модельной смеси *n*-алканов и анализировали в оптимизированных условиях методом ТД/ГХ/МС;
2. Фиксировали значения площадей пиков УВ (табл. 25–27);
3. После получения хроматограммы сорбент отжигали в муфельной печи в течение 4 часов при 250, 300 и 400°C в зависимости от его структуры;
4. Получали хроматограмму холостого образца после отжига (при наличии на ней пиков УВ отжиг повторяли);
5. Повторяли пункты 1–4 еще 9 раз.

При повторном применении монолита из SiC площади пиков декана, ундекана, додекана и тридекана являются сходящимися с относительным стандартным отклонением не более 5%, то есть в пределах хроматографической погрешности. Пики  $C_9H_{20}$ ,  $C_{14}H_{30}$ ,  $C_{15}H_{32}$ , и  $C_{16}H_{34}$  также воспроизводятся, но хуже:  $8\% < s_R < 10\%$ . Для остальных УВ наблюдается следующая тенденция: увеличение значения  $s_R$  при переходе к более тяжелым алканам (до 15% для гекса- и октадекана и 20% для  $C_{19}$  и  $C_{20}$ ). В случае монолита из вспененного графита сходимость пиков после многократных процедур регенерации ниже, чем при использовании SiC-композита: для  $C_9$  и  $C_{10}$  относительное стандартное отклонение не превышает 10%, для  $C_{11}$  и  $C_{12}$  – 15%, для  $C_{13}$  и  $C_{14}$  – 20%, для  $C_{15}$  и  $C_{16}$  – 30%. УВ  $C_{17}$ – $C_{20}$  по-прежнему не десорбируются с поверхности сорбента. В случае Тенах-ТА все пики всех алканов из модельной смеси сходятся с  $s_R < 5\%$ . Таким образом, наилучшую сходимость результатов при повторном применении демонстрирует Тенах-ТА. На втором месте – SiC-композит, а на третьем – вспененный графитовый жгут.

**Таблица 25.** Исходные данные и сходимость площадей пиков *n*-алканов на хроматограммах десорбции с сорбента Тенах-ГА, полученных после регенераций сорбентов

В-во / Площадь пика	$S_1(*10^6)$ , у.е.	$S_2(*10^6)$ , у.е.	$S_3(*10^6)$ , у.е.	$S_4(*10^6)$ , у.е.	$S_5(*10^6)$ , у.е.	$S_6(*10^6)$ , у.е.	$S_7(*10^6)$ , у.е.	$S_8(*10^6)$ , у.е.	$S_9(*10^6)$ , у.е.	$S_{10}(*10^6)$ , у.е.	$s_R, \%$
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	2.52	2.54	2.68	2.33	2.50	2.59	2.28	2.60	2.56	2.49	4.87
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	4.43	4.63	4.29	4.12	4.06	4.34	4.43	4.49	4.75	4.59	4.94
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	3.26	3.53	3.31	3.20	3.52	3.54	3.60	3.21	3.51	3.62	4.82
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	1.85	2.02	1.98	2.01	2.12	1.93	2.11	2.04	1.96	1.89	4.41
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	3.80	4.17	4.04	3.62	4.20	4.09	4.10	3.87	3.99	3.80	4.73
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	4.17	3.99	3.83	3.96	3.82	3.92	4.16	4.38	4.19	4.30	4.76
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	4.22	4.10	3.84	4.05	3.90	3.97	4.24	4.46	4.29	4.35	4.90
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	4.38	4.27	4.08	4.40	4.21	4.44	4.51	4.57	4.47	3.95	4.60
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	5.12	5.40	5.27	5.51	5.14	5.29	5.53	4.79	4.97	4.89	4.91
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	4.82	4.98	4.93	5.28	4.80	4.99	5.17	4.63	4.69	4.59	4.62
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	4.54	4.36	4.80	4.42	4.65	4.96	4.17	4.69	4.69	4.57	4.96
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	4.34	4.48	4.25	4.51	4.07	4.41	4.57	4.02	4.22	4.16	4.35

**Таблица 26.** Исходные данные и сходимость площадей пиков *n*-алканов на хроматограммах десорбции с сорбента из вспененного графита, полученных после регенераций сорбентов

В-во / Площадь пика	$S_1(*10^5)$ , у.е.	$S_2(*10^5)$ , у.е.	$S_3(*10^5)$ , у.е.	$S_4(*10^5)$ , у.е.	$S_5(*10^5)$ , у.е.	$S_6(*10^5)$ , у.е.	$S_7(*10^5)$ , у.е.	$S_8(*10^5)$ , у.е.	$S_9(*10^5)$ , у.е.	$S_{10}(*10^5)$ , у.е.	$s_R$ , %
$C_9H_{20}$	12.9	13.5	14.4	14.4	14.4	13.3	11.2	15.5	11.7	14.2	9.78
$C_{10}H_{22}$	10.7	11.7	10.3	14.0	11.4	11.2	10.4	10.9	11.1	11.3	9.17
$C_{11}H_{24}$	4.27	4.20	4.21	5.85	4.46	4.54	4.45	4.61	4.06	4.24	11.4
$C_{12}H_{26}$	1.45	1.29	1.12	1.51	1.01	1.31	1.36	1.56	1.47	1.08	14.6
$C_{13}H_{28}$	1.08	1.77	1.36	1.55	1.99	1.74	1.83	1.60	1.57	1.96	16.9
$C_{14}H_{30}$	0.41	0.45	0.40	0.49	0.55	0.56	0.55	0.31	0.63	0.49	19.8
$C_{15}H_{32}$	0.12	0.30	0.16	0.25	0.26	0.36	0.24	0.22	0.25	0.21	28.4
$C_{16}H_{34}$	0.09	0.06	0.08	0.09	0.06	0.09	0.10	0.05	0.04	0.08	26.2

**Таблица 27.** Исходные данные и сходимость площадей пиков *n*-алканов на хроматограммах десорбции с сорбента на основе карбида кремния, полученных после регенерации сорбента

В-во / Площадь пика	$S_1(*10^6)$ , у.е.	$S_2(*10^6)$ , у.е.	$S_3(*10^6)$ , у.е.	$S_4(*10^6)$ , у.е.	$S_5(*10^6)$ , у.е.	$S_6(*10^6)$ , у.е.	$S_7(*10^6)$ , у.е.	$S_8(*10^6)$ , у.е.	$S_9(*10^6)$ , у.е.	$S_{10}(*10^6)$ , у.е.	$s_R, \%$
$C_9H_{20}$	1.24	1.29	1.39	1.38	1.49	1.34	1.48	1.08	1.31	1.17	9.82
$C_{10}H_{22}$	3.81	3.93	3.53	3.69	3.59	3.41	3.94	3.85	3.69	3.77	4.66
$C_{11}H_{24}$	2.84	2.63	2.54	2.62	2.95	2.81	2.62	2.70	2.82	2.88	4.99
$C_{12}H_{26}$	1.70	1.64	1.56	1.55	1.61	1.73	1.58	1.45	1.57	1.62	4.97
$C_{13}H_{28}$	3.37	3.26	3.13	3.16	3.26	3.47	3.10	3.51	3.26	3.47	4.52
$C_{14}H_{30}$	4.19	3.91	3.98	3.85	3.89	3.43	3.88	4.40	3.07	3.96	9.61
$C_{15}H_{32}$	3.30	3.57	3.37	3.70	3.42	3.05	3.35	4.14	3.23	3.64	8.76
$C_{16}H_{34}$	3.23	3.47	3.43	3.36	3.15	3.24	3.54	4.06	3.06	3.37	8.19
$C_{17}H_{36}$	3.51	3.03	3.52	2.42	3.54	3.78	3.62	4.29	3.54	3.44	13.96
$C_{18}H_{38}$	2.92	3.24	3.34	3.53	3.29	3.94	2.14	3.64	3.16	3.17	14.83
$C_{19}H_{40}$	2.38	2.82	2.16	2.44	2.81	1.58	2.95	3.19	2.35	2.21	18.72
$C_{20}H_{42}$	2.05	2.43	2.09	1.96	1.79	1.71	2.19	2.91	1.58	1.79	19.16

### 3.15. Анализ воздуха над лесной почвой

Для получения хроматограммы холостого образца почвенного воздуха использовалась земля из Истринского леса. На этой территории нет нефтяных месторождений, однако в нескольких километрах находятся дачные поселки. Почву отбирали в августе, когда средняя температура окружающей среды составляла около 20°C. Образец земли с глубины 50 см помещали в стеклянную колбу и транспортировали в лабораторию для анализа. Различные включения, такие как ветки, камни, листья, не удаляли. До момента отбора пробы почвы дожди в данной местности не шли минимум одну неделю. ЛОС из почвенного воздуха поглощали с помощью трех материалов – полимера Tenax-ТА, SiC(M4)-БНК-композита и монолита из вспененного графита. Каждый сорбент подвешивали над 16 г земли на 3 недели в закрытых стеклянных сосудах. Перед анализом почву гомогенизировали.

Ни на одной из полученных хроматограмм не обнаружено характерное для нефтей распределение интенсивностей пиков *n*-алканов. Нефтяные маркеры, относящиеся к другим классам органических соединений – аренам, циклоалканам и т.д. – также не идентифицируются. На хроматограммах с сорбента Tenax-ТА присутствуют маленькие пики *n*-алканов C<sub>10</sub>–C<sub>14</sub>, но их соотношение не типично для месторождений УВ. В случае SiC-БНК-композита удалось обнаружить сложные эфиры фталевой кислоты. Такие соединения можно обнаружить в городских почвах [124]. Вероятно, их присутствие в лесной земле связано с находящимися недалеко от места пробоотбора жилыми домами. На хроматограмме монолита из вспененного графита не обнаружено ни *n*-алканов, ни алкилфталатов. Таким образом, показано, что соединения, присутствующие в почве и не относящиеся к углеводородам, не влияют на обнаружение углеводородных месторождений методом площадной геохимической съемки с помощью изучаемых сорбентов.

### 3.16. Концентрирование алканов из модельной смеси на исследуемых сорбентах

В ходе эксперимента 3 сорбента – Tenax-ТА, монолит из вспененного графита и композит из карбида кремния и каучука – подвешивали над 10 мкл смеси *n*-алканов C<sub>8</sub>–C<sub>20</sub> (с = 100 мкг/мл) в стеклянной пробирке на 2 ч. Аналогичный опыт проводили с пробиркой, в которую также поместили 10 мкл смеси, но не подвешивали сорбент над ней, а через 2 ч отбирали шприцем 1 мл воздуха из этого сосуда. Сорбенты анализировали методом газовой хроматографии с термодесорбционным вводом пробы, а воздух из шприца вводили вручную. В обоих случаях в инжекторе хроматографа устанавливали лайнер со стекловатой и использовали следующее программирование температуры при вводе пробы – начальная температура 50°C, далее нагрев со скоростью 12°C/с до 250°C (общая длительность – 0.28 мин). При анализе сорбентов величина деления потока составляла 1:100, а газовую смесь вводили в колонку без деления потока (splitless).



Полученные в результате эксперимента площади пиков *n*-алканов представлены в табл. 28. Поскольку 2 ч недостаточно для полного перехода всех УВ из жидкой фазы в газовую, на хроматограммах обнаружены не все алканы из диапазона октан–эйкозан. В случае Тенах-ТА и монолита из карбида кремния количество пиков совпадает, а на хроматограмме монолита из вспененного графита их меньше. Это связано с более низкой скоростью поглощения УВ этим сорбентом, что подтверждалось ранее при построении кривых сорбции (см. пункт 3.11), а также его лучшим средством с легкими соединениями, чем с тяжелыми (см. пункт 3.4). В качестве растворителя для алканов использовали гексан, молекулы которого в первую очередь занимают вакантные места на поверхности монолита из вспененного графита.

**Таблица 28.** Площади пиков *n*-алканов на хроматограммах сорбентов и газовой смеси

Алкан нормального строения	S <sub>пика</sub> (Тенах-ТА), у.е.	S <sub>пика</sub> (монолит из карбида кремния), у.е.	S <sub>пика</sub> (монолит из вспененного графита), у.е.	Ручной ввод 1 мл газовой смеси
Нонан	1.23*10 <sup>7</sup>	4.61*10 <sup>6</sup>	1.28*10 <sup>6</sup>	3.54*10 <sup>6</sup>
Декан	1.92*10 <sup>7</sup>	6.08*10 <sup>6</sup>	3.58*10 <sup>5</sup>	1.33*10 <sup>6</sup>
Ундекан	1.19*10 <sup>7</sup>	2.08*10 <sup>6</sup>	-	-
Додекан	5.19*10 <sup>6</sup>	2.08*10 <sup>6</sup>	-	-
Тридекан	6.24*10 <sup>6</sup>	3.93*10 <sup>5</sup>	-	-
Тетрадекан	2.67*10 <sup>6</sup>	1.04*10 <sup>5</sup>	-	-
Пентадекан	5.80*10 <sup>5</sup>	1.63*10 <sup>4</sup>	-	-

Исходя из полученных данных невозможно рассчитать степень концентрирования *n*-алканов на поверхностях исследуемых сорбентов, поскольку отсутствует информация о количестве (объеме) газа, поглощенного материалами. Более низкие значения площадей пиков на хроматограмме газовой смеси, которую отбирали с помощью шприца и вводили в хроматограф вручную, могут быть обусловлены недостаточным количеством отобранной пробы.

### 3.17. Выводы к главе 3

Итоговые результаты всех проведенных экспериментов с сорбентом Тенах-ТА и монолитами из вспененного графита и карбида кремния представлены в табл. 29. Наилучшей альтернативой Тенах-ТА из перечисленных сорбентов для анализа почвенного воздуха с помощью пассивного пробоотбора является SiC(M4)-БНК-композит. Его максимальная рабочая температура выше, чем у полимера, он имеет монолитную структуру. Если речь идет об анализе воздуха рабочей зоны (indoor air), а не почвенного воздуха в полевых условиях, где очень много примесей, влаги, можно не использовать дополнительную металлическую оплетку при работе с

монолитами, как это приходится делать с порошками, чтобы они не рассыпались. Кроме того, внутри оплетки порошок может пересыпаться, что тоже влияет на поглощение ЛОС. Частицы, у которых уже заполнены все сорбционные центры, могут перекрывать доступ к частицам, которые еще могут поглотить некоторое количество веществ. Остальные показатели находятся на одном уровне с Tenax-TA, кроме сходимости площадей пиков *n*-алканов при повторном применении сорбента.

**Таблица 29.** Сравнение сорбционных материалов по различным параметрам

Сорбент / Параметр	Монолит из вспененного графита	Композит из SiC (M4) и БНК	Tenax-TA
Структура	Монолит	Монолит	Порошок
Значимые пики на ХГ холостых материалов после отжига	Нет	Нет	Нет
Рекомендуемая температура десорбции, °С	400	300	275–280
Диапазон идентифицированных УВ в почвенном воздухе	C <sub>8</sub> –C <sub>16</sub>	C <sub>7</sub> –C <sub>30</sub>	C <sub>7</sub> –C <sub>30</sub>
Сходимость пиков алканов из модельной смеси, %	1.9–5	1.3–5	0.7–5
Полнота десорбции алканов C <sub>9</sub> –C <sub>20</sub> с поверхности за 1 анализ	64–69	92–96	87–100
Количество последовательных анализов, необходимых для полного извлечения всех алканов из модельной смеси	8	3	3
Скорость сорбции декана при комнатной температуре	3–4 дня	2 дня	1–2 дня
Хранение в стекле	Да	Да	Да
Хранение в ПП и ПС пробирках	Нет	Нет	Нет
Возможность повторного применения	Да	Да	Да
Диапазон <i>s<sub>R</sub></i> для площадей пиков <i>n</i> -алканов C <sub>9</sub> –C <sub>20</sub> при повторном применении сорбента, %	9.2-28.4	4.5-19.2	4.4-5.0
Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	130	2	35
Максимальная ёмкость (по <i>n</i> -додекану), нг/м <sup>2</sup>	61	15	9

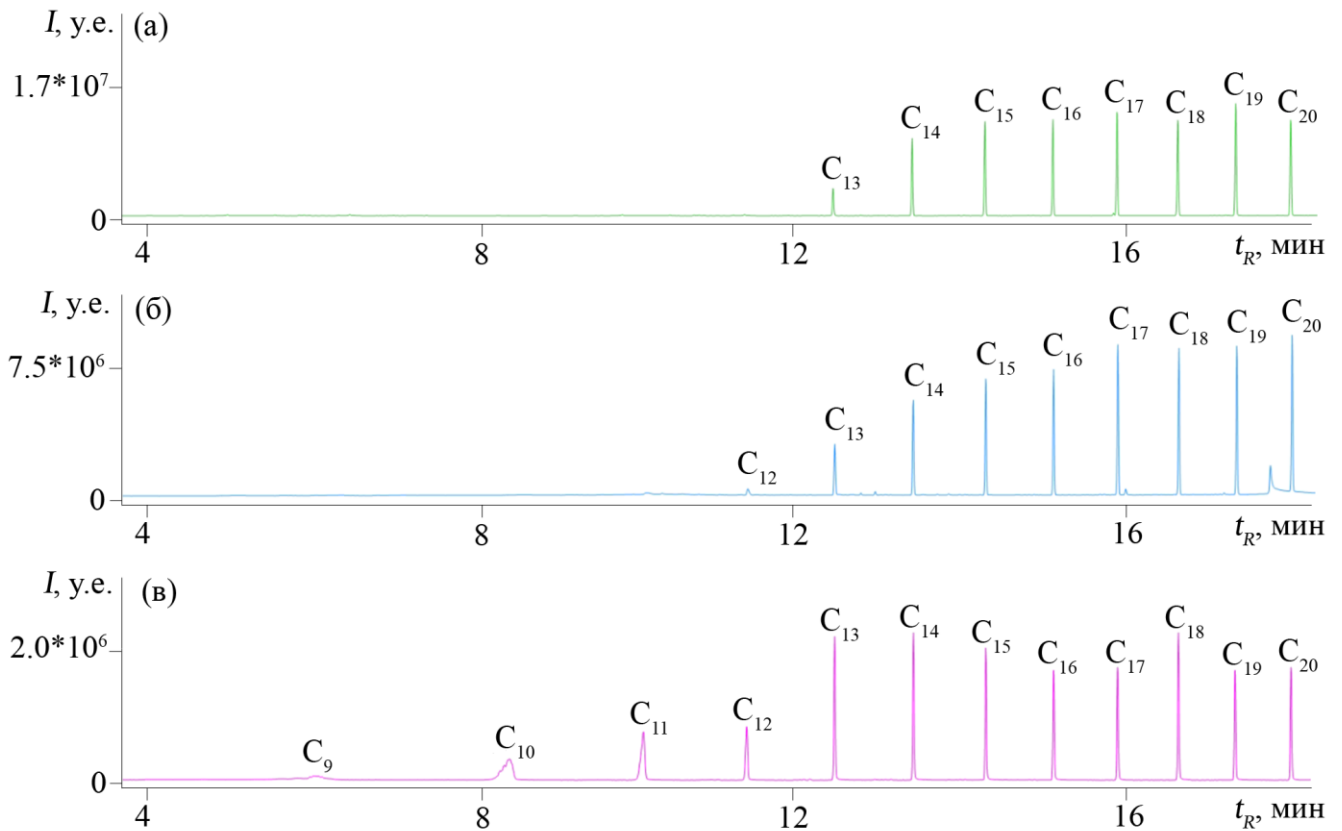
### 3.18. Сорбционные свойства композиционного материала из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука

Как упоминалось ранее, композит из карбида кремния (марки М4) и БНК не применялся для решения задач аналитической химии – ни для анализа нефтяных образцов, ни каких-либо других объектов. Поскольку из всех использованных в данной работе сорбентов именно этот материал является наилучшей альтернативой Терах-ТА для идентификации ЛОС в почвенном воздухе, принято решение подробнее изучить его свойства, а также провести исследование и других объектов с целью расширения области применения композита (см. главу 4).

Композиционные материалы обладают такими свойствами, которых не имеют их компоненты, взятые в отдельности. Изучаемый в работе композит состоит из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука. Для сравнения сорбционных свойств композита и входящих в его состав компонентов наносили по 10 мкл смеси *n*-алканов C<sub>8</sub>–C<sub>20</sub> на поверхности композита и чистого БНК. Далее материалы анализировали методом ТД/ГХ/МС. Полученные хроматограммы представлены на рис. 56. В случае полимера на ХГ обнаружено на 3 пика меньше, отсутствуют алканы C<sub>9</sub>–C<sub>11</sub>. Кроме того, при замене матрицы в композите с карбида кремния на нитрид бора и сохранении соотношения матрицы и наполнителя (3:1) также не удается обнаружить все алканы из модельной смеси – на ХГ отсутствуют пики УВ C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub> (рис. 56а). Однако в случае SiC-БНК-композита интенсивности пиков меньше, чем на рис. 56а и 56б. Предварительно VN-БНК-композит и чистый БНК термически очищали при температурах 300 и 100°C соответственно. Монолит с нитридом бора в составе и брусок из каучука имели те же геометрические параметры (длину, высоту, ширину), как и SiC-БНК-композит. Массы VN-БНК-композита и бруска из каучука составили 0.4409 и 0.4356 г соответственно.

Сравнение результатов анализа модельной смеси *n*-алканов C<sub>8</sub>–C<sub>20</sub> с помощью SiC(М4)-БНК-композита и порошка SiC марки М4 не проводили, поскольку размер частиц порошка (5 мкм) меньше, чем диаметр пор металлической сетки, которую использовали для создания сорбционного патрона (15 мкм).

Хотя это является целью отдельного исследования, предварительно можно сделать вывод о том, что основной механизм в удерживании углеводородов на композиционном материале — смешанный. Поскольку сорбент твердый и имеет закрытую пористость 20% (как заявляет производитель), его следует отнести к адсорбентам. Однако, при сравнении с Терах-ТА его площадь поверхности существенно ниже, при этом максимальная емкость, наоборот – выше. В таком случае его следует рассматривать как абсорбент. Также в пользу абсорбционного механизма выступает высокая скорость насыщения материала деканом.



**Рис. 56.** Хроматограммы модельной смеси *n*-алканов C<sub>8</sub>–C<sub>20</sub> ( $c = 100$  мкг/мл, растворитель – гексан), нанесенной на: а – VN-БНК-композит, б – чистый БНК, в – SiC-БНК-композит. Условия ТД: время нагрева образца – 1.76 мин, максимальная температура нагрева образца 250°C, температура капилляра во время сорбции соединений – 50°C, десорбции 250°C, время десорбции – 0.28 мин, сорбент в лайнере – стекловата, температура переходной линии совпадает с температурой в блоке ТД. ГХ/МС-условия: задержка растворителя – 4 мин, ввод пробы с делением потока 1:100, ПФ – He, скорость потока ПФ – 1 мл/мин. Температурный профиль термостата колонки: 50°C (5 мин), нагрев с 50 до 310°C со скоростью 15°C/мин. Температура ионного источника 230°C.

## ГЛАВА 4. СОРБЦИЯ И ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИТА ИЗ БНК И КАРБИДА КРЕМНИЯ<sup>3</sup>

Повышение качества и обеспечение безопасности продуктов питания и лекарственных препаратов – одни из наиболее важнейших задач в настоящее время.

При оценке качества изделия пищевой промышленности контролируют такие показатели, как внешний вид, форма, структура, вкус и запах. Для более полной характеристики аромата рекомендуется в дополнение к органолептическому анализу проводить химический анализ с целью получения информации о качественном составе запаха, то есть проводить комплексную оценку качества изделий. В главе сравниваются хроматографические профили банановых конфет, свежего банана и ароматизатора «Банан». ЛОС, формирующие запахи перечисленных объектов, поглощаются с помощью SiC-БНК-композиата и идентифицируются методом ТДГХ/МС.

Исследование ЛОС фармакопейных растений имеет огромное практическое значение, поскольку из них изготавливают средства для ароматерапии и лечебных ингаляций [125]. Важными сведениями являются как структуры вдыхаемых ЛОС, так и их концентрации. В главе сравниваются хроматографические профили гексанового и ацетонитрильного экстрактов ромашки аптечной с результатами сорбции ЛОС на SiC-БНК-композиат и последующей термодесорбцией. Также показана возможность идентификации специфических маркеров ромашки аптечной в лекарственных сборах.

При проведении органолептических испытаний и ингаляций органы дыхания подвергаются воздействию ЛОС из объектов анализа в течение нескольких минут. Поэтому для контроля качества оптимален активный пробоотбор. В нашем случае при анализе объектов использовался пассивный пробоотбор вместо активного, поскольку для такой пробоподготовки не требуется дополнительное оборудование.

---

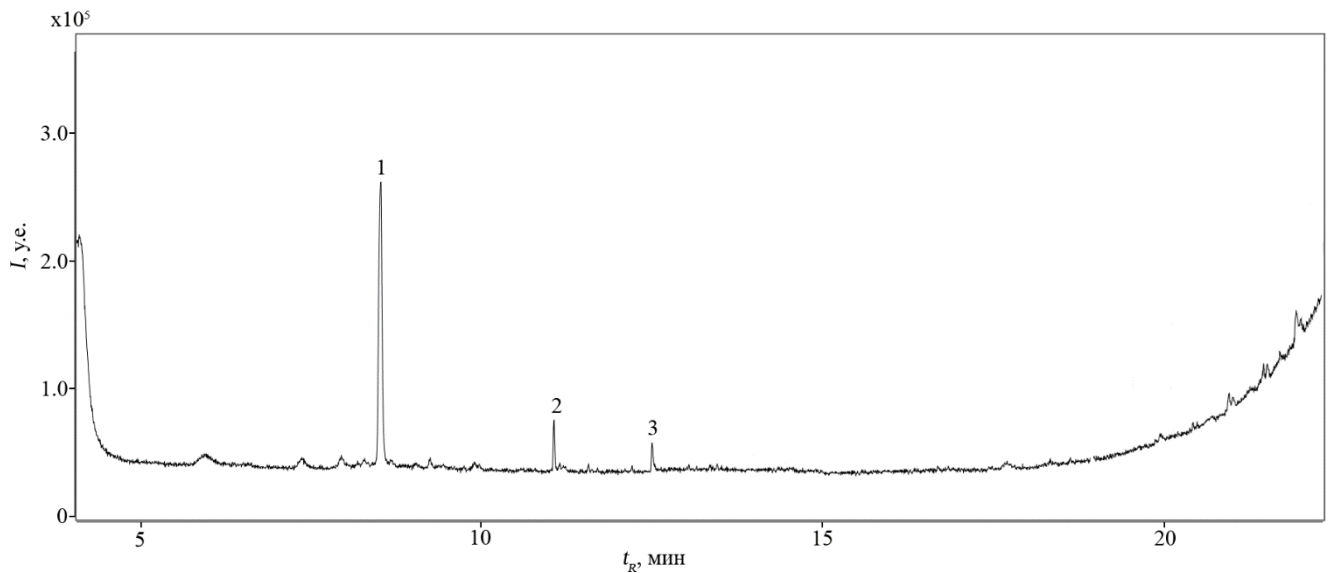
<sup>3</sup> При подготовке данной и последующих глав диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **Маркова Е.С.**, **Фурман А.Н.**, **Шехтман С.П.**, **Пирогов А.В.**, **Полик М.В.**, **Шпигун О.А.**, **Степашкин А.А.** Пассивная сорбция ароматичных веществ на композиционном материале из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука и сравнение хроматографических профилей банановых конфет, свежих бананов и ароматизатора «Банан» // Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78. № 1. С. 1–7. ИФ за 2022 год (РИНЦ): 1.242. 70%.

#### 4.1. Анализ объектов пищевой промышленности

##### *Анализ свежего банана*

Идентификация ЛОС из газовой фазы, которая образовывается над объектами пищевой промышленности в закрытых стеклянных сосудах, осуществлялась путем пассивной сорбции веществ на поверхности композитов из SiC (марки М4) и БНК в течение 48 часов. Анализ материалов после пробоподготовки осуществляли методом ТД/ГХ/МС. Условия идентичны для каждого образца: ПФ – He, скорость потока ПФ – 1 мл/мин, объем вводимой пробы – 1 мкл, задержка растворителя – 4 мин, деление потока 1:100, сорбент в лайнере – стекловата. Температурный профиль ТД: начальная температура 50°C, нагрев со скоростью 120°C/мин до 250°C. Температурный профиль инжектора (охлаждаемой системы ввода): начальная температура 50°C, нагрев со скоростью 12°C/с до 250°C. Температурный профиль термостата хроматографической колонки: начальная температура 50°C, нагрев со скоростью 15°C/мин до 310°C.

Результат хроматографического анализа свежего банана представлен на рис. 57. С помощью библиотеки масс-спектров NIST удалось установить наиболее вероятную структуру соединений, соответствующих пикам на хроматограмме: 1 – гексиловый эфир уксусной кислоты (73.9%), 2 – гексиловый эфир масляной кислоты (61.1%), 3 – фталевая кислота (51.1%). Аромат банана прежде всего ассоциируется с содержанием 3-метилбутилового, бутилового, 2-пентилового, гексилового и 2-гептилового эфиров уксусной и масляной кислот, причем преобладающим является 3-метилбутиловый (изоамиловый) эфир [126, 127]. Считается, что содержание карбоновых кислот, таких как фталевая, вносит куда меньший вклад в ароматический профиль банана. Таким образом, каждое из идентифицированных соединений характерно для исследуемого продукта, но не считается основным в формировании запаха. В таком случае или используемый в работе сорбент селективно сорбирует фталевую кислоту и гексиловые эфиры уксусной и масляной кислот из сложной смеси, формируемой аромат, или пики на хроматограмме соответствуют не индивидуальному веществу, а смесям. Второй вариант более вероятен, поскольку структура соединений схожа.

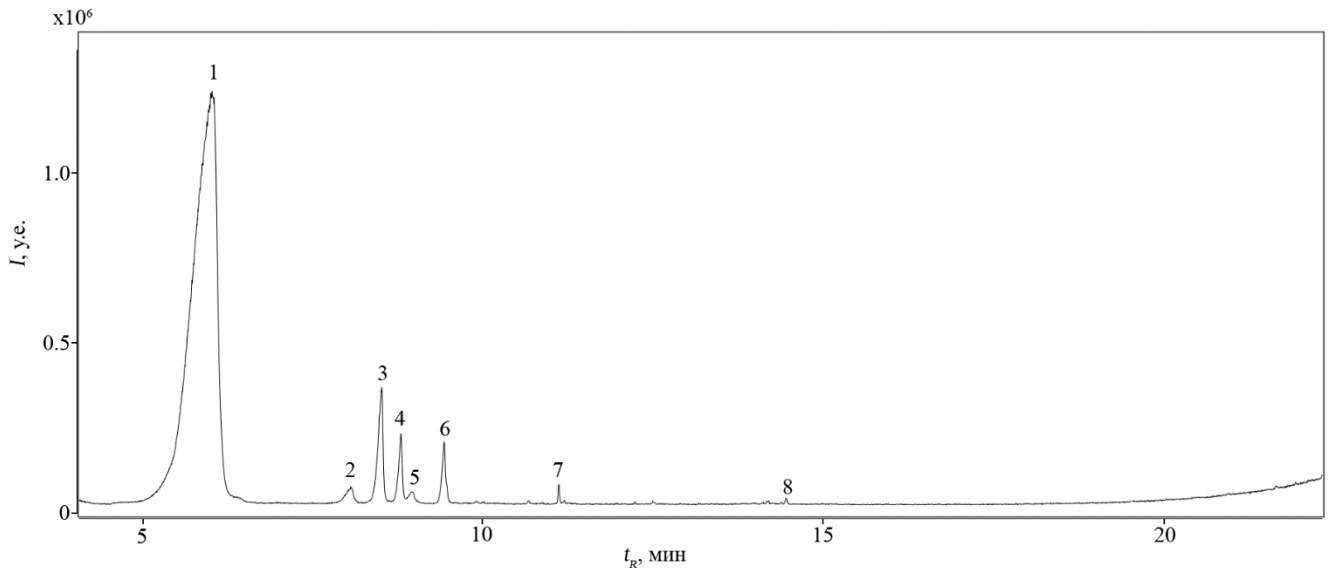


**Рис. 57.** Хроматограмма веществ банана натурального, термодесорбированных с сорбента на основе карбида кремния после пассивной сорбции.

#### *Анализ ароматизатора «Банан»*

На рис. 58 представлена хроматограмма (вариант полного ионного тока) исследуемого ароматизатора. По сравнению с хроматограммой свежего банана она содержит больше пиков, интенсивность которых также выше. Результат качественной обработки хроматограммы с использованием библиотеки масс-спектров представлен в табл. 30. Соединения 1–4 и 7 вносят существенный вклад в аромат свежего банана [126, 127]. То есть большинство веществ (5 из 8) из полученного профиля ароматизатора являются характерными для натурального фрукта. В частности, наиболее интенсивный пик соответствует соединению, вносящему наибольший вклад в аромат банана.

Исследуемый ароматизатор заявлен производителем как идентичный натуральному, то есть часть соединений в его составе – натуральные компоненты. Гексилловые эфиры уксусной и масляной кислот являются общими соединениям как для хроматограммы натурального банана, так и для ароматизатора "Банан". Пропионаты (пик № 6) часто добавляют в различную выпечку и ароматизаторы для предотвращения появления плесени. Они считаются безопасными, поскольку пропионовую кислоту выделяют наши собственные желудочно-кишечные бактерии, расщепляя растительную клетчатку. Камфорсультам (пик № 5) – производное камфора-10-сульфокислоты, синтетическое вещество. Применяется в органическом синтезе как хиральный вспомогательный реагент в ряде реакций. Диазабициклопентен (пик № 8) – ЛОС, загрязняющее воздух городских поселений. На полученной хроматограмме он имеет наименьшую интенсивность, и, вероятнее всего, попал на сорбент не из ароматизатора. Из пробирки, использованной для пассивной сорбции, воздух дополнительно не откачивался, поэтому данное соединение можно не учитывать в полученном профиле.



**Рис. 58.** Хроматограмма веществ ароматизатора «Банан», термодесорбированных с сорбента на основе карбида кремния после пассивной сорбции.

**Таблица 30.** Качественный анализ хроматограммы ароматизатора «Банан»

№ пика	$t_R$ , мин	Название соединения	«Вероятность идентификации» по базе NIST, %
1	6.03	3-Бутилметиловый эфир уксусной кислоты (изоамилацетат)	79.0
2	8.08	3-Бутилметиловый эфир масляной кислоты	66.3
3	8.52	Бутиловый эфир масляной кислоты	74.1
4	8.79	Гексиловый эфир уксусной кислоты	73.2
5	8.97	Камфорсультам	64.4
6	9.44	Этил-2-изоцианатопропионат	77.3
7	11.13	Гексиловый эфир масляной кислоты	64.9
8	14.46	5-Этинил-4,7,7-триметил-2,3-дизабицикло[2.2.1]гепт-2-ен	57.8

#### *Анализ конфет «Love is»*

Согласно информации с упаковки изделия, в состав сливочных конфет входит сахар, сироп глюкозы, пальмовое масло, сухое молоко, сливки, ароматизаторы с запахом молока, банана и йогурта, соль, говяжий желатин, порошок из банана и добавки E420, E322, E471, E160a. Из перечисленного при комнатной температуре запахом обладают ароматизаторы, сливки, сухое молоко, банановый порошок и добавка E322 (подсолнечный лецитин). Остальные компоненты являются труднолетучими веществами и смесями, их температура кипения



превышает 200°C, то есть для появления на хроматограмме соответствующих им пиков необходимо высокое сродство к сорбенту.

Результат пассивной сорбции соединений из сливочных жевательных конфет с помощью композита из SiC (M4) и БНК и последующий анализ монолита методом ТД/ГХ/МС представлен на рис. 59. Идентифицированные на хроматограмме соединения перечислены в табл. 31. Их можно разделить на 4 основные группы:

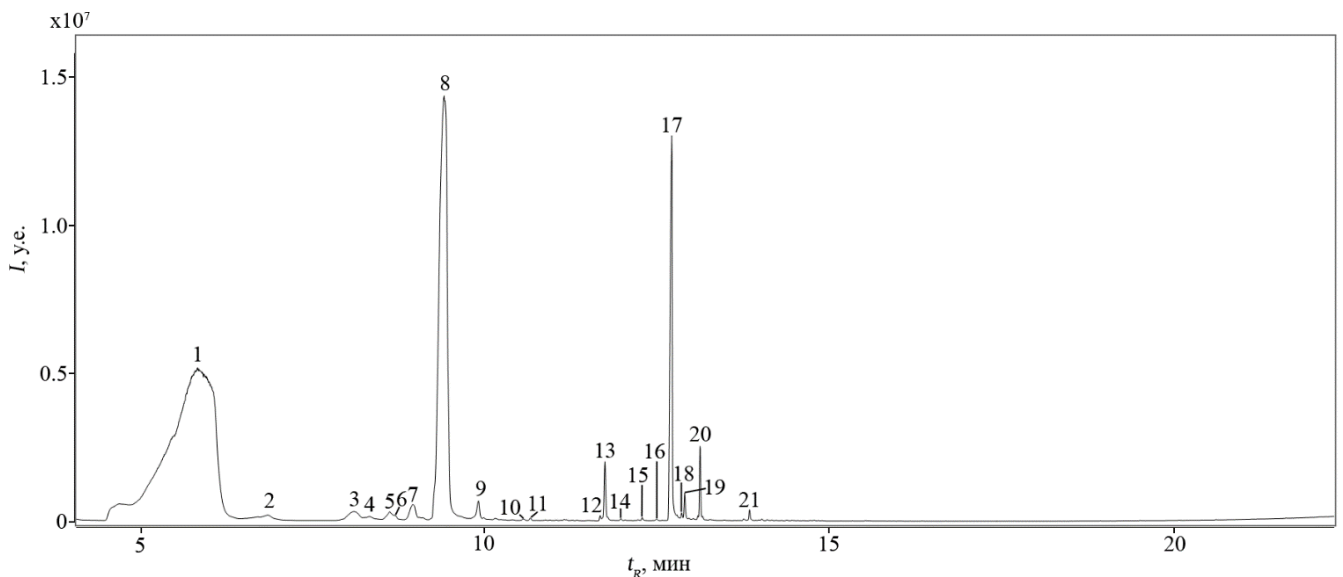
1. Вещества, вносящие существенный вклад в ароматический профиль свежего банана (1, 8 и 18);
2. Соединения, которые используют в качестве вкусоароматических добавок (2–5, 7, 13, 14, 19 и 20);
3. ЛОС, не обладающие запахом (9, 12 и 17);
4. Вещества-примеси, источником которых не считается объект анализа (6, 10, 11, 15, 16 и 21).

Группа № 1. Одни из самых интенсивных пиков на хроматограмме соответствуют изоамилацетату и изоамилбутаноату, которые являются наиболее характерными ЛОС ароматического профиля банана [127]. Данный факт согласуется с тем, что в составе конфет указан ароматизатор с запахом банана и фруктовый порошок «банан». Пик №18, соответствующий эвгенолу, хоть и менее интенсивный, также характерен для бананового аромата. На полученной хроматограмме не обнаружены гексиловые эфиры уксусной и масляной кислот, найденные ранее в натуральном банане.

Группа № 2. Среди вкусоароматических добавок на хроматограмме исследуемой пробы не обнаружен пик, соответствующий подсолнечному лецитину, однако присутствует большое количество синтетических вкусовых добавок и ароматизаторов, наличие которых не было напрямую указано производителем в составе. 2,5-Диметилпиразин используется в пищевой промышленности в качестве ароматизатора в сухих завтраках или картофельных чипсах, а также при производстве электронных сигарет. Диацетат пропиленгликоля имеет фруктовый аромат и горький вкус, используется в пищевой промышленности в качестве вкусовой добавки.  $\beta$ -Пинен – монотерпен, органическое соединение, встречающееся в растениях. Обладает древесным сосновым ароматом. 2,3-Триметилпиразин – один из наиболее широко используемых ароматизаторов в пищевой промышленности. Его получают из запеченной пищи и чаще всего используют в качестве вкусовой добавки к кофе, какао, шоколаду, хлопьям и орехам. *Транс*-3-карен-2-ол – один из основных компонентов эфирного масла корицы. Карвон – органическое вещество из класса терпеноидов, имеет горький вкус, аромат базилика и мяты, содержится в некоторых эфирных маслах.  $\gamma$ -Ноналактон и этиловый эфир каприновой кислоты – синтетические ароматизаторы, обладающие запахом кокоса и грушево-виноградным

ароматом соответственно. Цитраль – монотерпеновый ациклический альдегид. Обладает лимонным ароматом. Встречается в эфирных маслах.

Группа № 3. 4-Этенил-1,2-диметилбензол – воспламеняющаяся жидкость, вызывает раздражение глаз, кожи и респираторной системы, опасна для употребления. Является летучим компонентом эфирных масел, а также выступает в качестве метаболита в некоторых растениях. 1,3-Диацетин – пищевая добавка E1517, не обладающая запахом, которая используется в пищевой промышленности для увеличения объема готового изделия. Пик этого соединения – второй по интенсивности на хроматограмме. Метилловый эфир 3-гидроксипальмитиновой кислоты – ауторегулятор вирулентности бактерии *Ralstonia solanacearum* (степени способности данного агента вызывать заболевание или гибель организма), которая является возбудителем бурой гнили картофеля.



**Рис. 59.** Хроматограмма веществ конфет «Love is», термодесорбированных с композита на основе карбида кремния после пассивной сорбции.

Группа № 4. 3-Метил-2-гексеновая кислота – органическая жирная кислота, вызывающая ожоги кожи, опасная для употребления. В литературе упоминается как соединение, обнаруженное в поту у пациентов, больных шизофренией [128]. Декаметилциклопентасилоксан – летучая прозрачная жидкость, без цвета и запаха, используется в косметических средствах, таких как лосьоны, тоники, препараты для волос, солнцезащитные средства. Вероятно, данное соединение попало на сорбент не из исследуемого образца, а привнесено оператором, выполнявшим пробоподготовку. 2-Метил-5(1-метилэтил)фенол – молекулярный маркер инфекции почек. При его концентрации выше 0.11 ммоль/л у пациента диагностируют специфическую патологию. 2,6,10-Триметилтетрадекан – алкан, который нередко присутствует в нефтяных образцах, а 5-гексилдигидро-2(3Н)-фуранон используется в нефтехимическом

синтезе [129]. Поскольку в лаборатории, где проводилась подготовка сорбента к анализу, исследуются также и нефтепродукты, соединения могут являться внесенными загрязнителями.

**Таблица 31.** Расшифровка пиков хроматограммы конфет «Love is» со вкусом банана

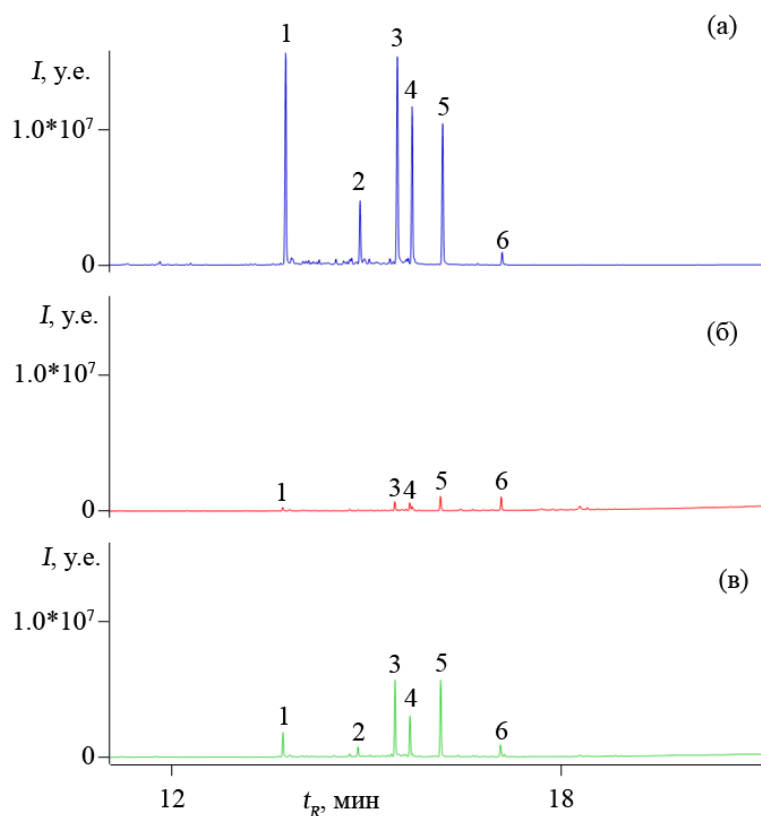
№ пика	$t_R$ , мин	Название соединения	«Вероятность идентификации» по базе NIST, %
1	5.85	3-Метилбутиловый эфир уксусной кислоты (изоамилацетат)	85.2
2	6.86	2,5-Диметилпиразин	72.8
3	8.11	Дипропиленгликоль диацетат	50.3
4	8.33	$\beta$ -Пинен	15.2
5	8.64	2,3-Триметилпиразин	40.0
6	8.70	4-Гексен-1-ол ацетат	17.5
7	8.97	<i>транс</i> -3-Карен-2-ол	8.38
8	9.42	3-Метилбутиловый эфир масляной кислоты	65.1
9	9.92	4-Этенил-1,2-диметилбензол	37.7
10	10.57	Z-3-Метил-2-гексеновая кислота	10.6
11	10.67	Декаметилциклопентасилоксан	81.6
12	11.68	Метилловый эфир 3-гидроксипальмитиновой кислоты	18.1
13	11.75	Карвон	45.6
14	11.98	Цитраль	50.8
15	12.30	2-Метил-5(1-метилэтил)фенол	18.8
16	12.50	2,6,10-Триметилтетрадекан	29.6
17	12.72	1,3-Диацетин	52.4
18	12.87	Эвгенол	17.4
19	12.91	$\gamma$ -Ноналактон	77.9
20	13.13	Этиловый эфир каприновой кислоты	86.3
21	13.85	5-Гексилдигидро-2(3H)-фуранон	73.3

#### 4.2. Анализ ромашки аптечной и лекарственных сборов

Основными компонентами лекарственного сырья на основе ромашки аптечной являются хамазулен и его производные, бисаболол и его окиси, а также  $\beta$ -фарнезен. Кроме того, в ромашке присутствуют такие органические кислоты, как яблочная, лимонная и янтарная, а также спирты, например – гепта-4,6-диин-2-ол, 1-пентен-3-ол и 2-метилбутан-1-ол. Для их извлечения используют органические растворители ацетонитрил и гексан, а для определения –

газожидкостную (ГЖХ) и тонкослойную хроматографию (ТСХ), а также спектрофотометрию [130, 131].

Идентификацию ЛОС из ромашки аптечной проводили тремя способами. В первом варианте вещества поглощали из газовой фазы на сорбент из карбида кремния (М4) и БНК, а во втором и третьем – использовали ацетонитрил и гексан в качестве экстрагентов. Сорбцию проводили пассивно в течение 51 ч, а экстракцию – статически и одноступенчато в течение того же количества часов (до получения темно-желтых растворов). Экстракты после центрифугирования вводили в хроматограф прямым способом, с помощью шприца (температура инжектора 290°C), а сорбент помещали в термодесорбер. Остальные условия анализа (температурный градиент, величина деления потока, температура ионного источника) идентичны для всех трех случаев.



**Рис. 60.** Хроматограммы ЛОС из ромашки аптечной, полученные с помощью: а – композита из SiC и БНК путем пассивной сорбции, б и в – гексана и ацетонитрила соответственно путем экстракции. Структуры соединений для пронумерованных пиков представлены в табл. 29. ТД-условия: сорбент в лайнере – стекловата, время нагрева образца – 1.76 мин, максимальная температура нагрева образца 250°C, температура капилляра во время сорбции соединений 50°C, десорбции 250°C, время десорбции – 0.28 мин, температура переходной линии совпадает с температурой в блоке ТД. ГХ/МС-условия: ввод пробы с делением потока 1:100, скорость потока ПФ (He) – 1 мл/мин. Температурный профиль термостата колонки: 50°C (5 мин), нагрев с 50 до 310°C со скоростью 15°C/мин. Температура ионного источника 230°C.

Полученные хроматограммы (рис. 60) содержат по 6 пиков при экстракции ацетонитрилом и сорбции ЛОС из газовой фазы. При извлечении веществ из лекарственного сырья гексаном ХГ содержит 5 пиков – при такой пробоподготовке не обнаружен спатуленол. Кроме того, высоты пиков на рис. 60б в 5–10 раз ниже, чем на рис. 60в (табл. 32). Это связано с полярностью обнаруженных веществ и растворителей. При пассивной сорбции удалось достичь еще больших высот пиков, чем при экстракции ацетонитрилом (рис. 60а). Несмотря на гидрофобность сорбента из-за большого содержания карбида кремния в своем составе, в композит также входит бутадиен-нитрильный каучук, который содержит нитрильную группу, как и ацетонитрил.

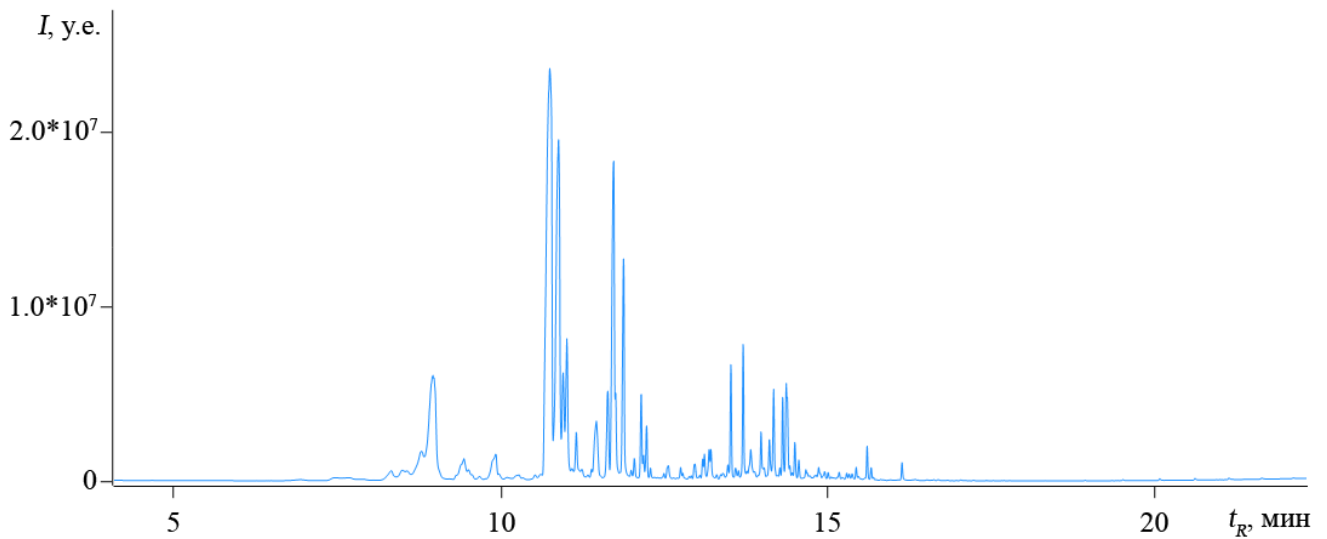
Обнаруженные оксиды бисаболола, дициклоэфир, спатуленол и фарнезен являются постоянными компонентами сырья из ромашки. Остальные ЛОС могут варьироваться в зависимости от сорта растения. Бисаболон оксид – специфичный маркер ромашки аптечной. Его обнаружение в лекарственных сборах, содержащих несколько растений одновременно в своем составе, подтверждает наличие ромашки аптечной. Для сравнения проведен анализ двух сборов – Фитогепатола № 3 и Фитогастрола, содержание ромашки аптечной в которых составляет 23 и 20% соответственно. Идентификацию ЛОС в этих объектах проводили только методом пассивной сорбции из газовой фазы на SiC-БНК-композит, не используя экстракцию. Длительность пробоотбора составила также 51 ч. Полученные ХГ представлены на рис. 61 и 62.

**Таблица 32.** Времена удерживания и высоты и результаты идентификации пиков ЛОС на хроматограммах ромашки аптечной

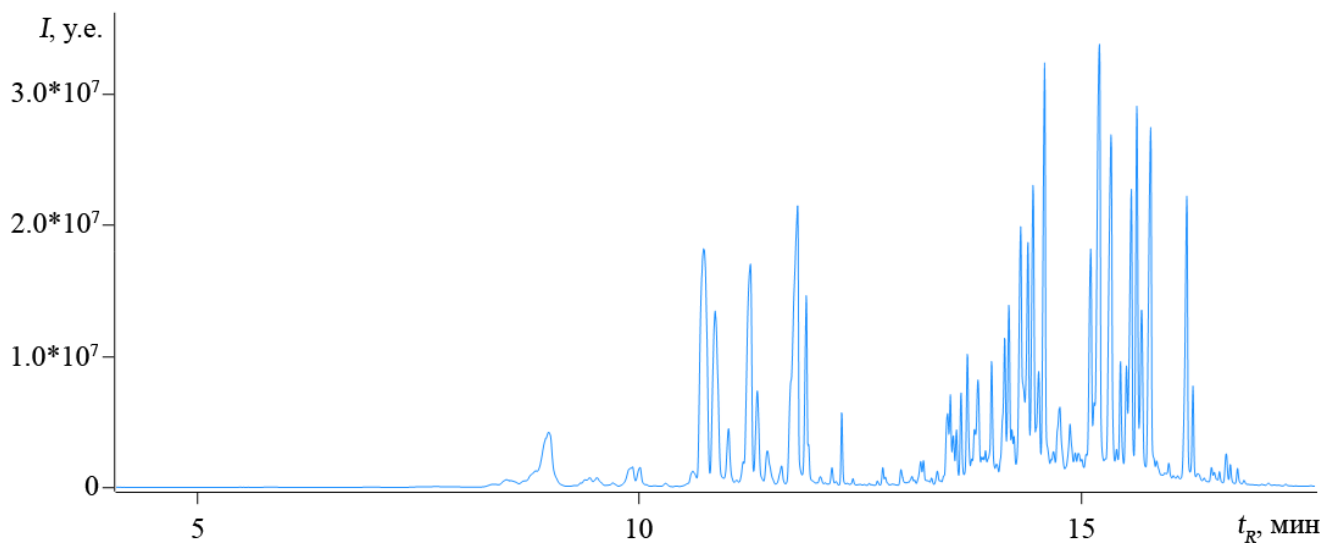
№ пика	Название соединения	$t_R$ , мин	$I$ , у.е.		
			Сорбция	Экстракция гексаном	Экстракция ацетонитрилом
1	(E)- $\beta$ -Фарнезен	13.71	$1.54 \cdot 10^7$	$2.44 \cdot 10^5$	$1.74 \cdot 10^6$
2	Спатуленол	14.87	$4.66 \cdot 10^6$	-	$7.34 \cdot 10^5$
3	(-)- $\alpha$ -Бисаболон оксид Б	15.44	$1.51 \cdot 10^7$	$6.54 \cdot 10^5$	$5.48 \cdot 10^6$
4	$\alpha$ -Бисаболон оксид А	15.67	$1.15 \cdot 10^7$	$5.21 \cdot 10^5$	$2.90 \cdot 10^6$
5	(-)- $\alpha$ -Бисаболон оксид А	16.14	$1.03 \cdot 10^7$	$1.04 \cdot 10^6$	$5.58 \cdot 10^6$
6	Цис-ен-ин-дициклоэфир	17.08	$9.43 \cdot 10^5$	$9.90 \cdot 10^5$	$8.58 \cdot 10^5$

По хроматограмме Фитогепатола № 3 можно сделать выводы о наличии в сборе ромашки по обнаруженным производным азулена ( $\alpha$ -гурджунен), пирана (бисаболон оксид А и бисаболон оксид А) и фурана ( $\beta$ -фарнезен и бисаболон оксид Б). Результаты анализа Фитогастрола (табл. 34) оказались несколько хуже, чем Фитогепатола (табл. 33). Из маркеров,

характерных для ромашки, выявлены только бисаболон оксид А и  $\beta$ -фарнезен, несмотря на разницу в содержании ромашки в этих двух сборах в 3%. Причиной этого может быть более низкое содержание цветков ромашки по сравнению с заявленным на упаковке.



**Рис. 61.** Хроматограммы ЛОС из Фитогепатола № 3, полученные с помощью композита из SiC и БНК путем пассивной сорбции. Условия анализа см в подписи к рис. 60.



**Рис. 62.** Хроматограммы ЛОС из Фитогастрола, полученные с помощью композита из SiC и БНК путем пассивной сорбции. Условия анализа см в подписи к рис. 60.

Кроме ромашки аптечной в сбор Фитогепатол № 3 входят также листья мяты перечной (23%), цветки календулы лекарственной (23%), трава тысячелистника обыкновенного (23%) и цветки пижмы обыкновенной (8%). Среди идентифицированных ЛОС с помощью исследуемого композита присутствуют маркеры календулы –  $\alpha$ -мууролен и  $\alpha$ -калакорен, мяты – бурбонен, фелландрен, пулегон, пиперитон, ментон, тысячелистника -  $\gamma$ -терпинен.

В составе Фитогастрола кроме ромашки аптечной присутствуют: корневища аира болотного (20%), листья мяты перечной (30%), корни солодки голой (20%) и плоды укропа

огородного (20%). Среди обнаруженных ЛОС к маркерам аира болотного относится шиобунон, а солодки голой – карвакрол.

**Таблица 33.** Наиболее вероятные летучие соединения, обнаруженные в лекарственном сборе Фитогепатол № 3 после термодесорбции с сорбента на основе карбида кремния

$t_R$ , мин	Название соединения	«Вероятность идентификации» по базе NIST, %	$t_R$ , мин	Название соединения	«Вероятность идентифи- кации» по базе NIST, %
8.34	Каран	24.9	9.67	<i>цис</i> -Линалоол оксид	35.5
8.49	$\alpha$ -Фелландрен	29.5	10.52	<i>транс</i> -Хризантенол	9.57
8.57	$\gamma$ -Терпинен	22.9	10.88	<i>n</i> -Ментон	29.0
8.96	<i>o</i> -Цимол	14.5	10.95	Левоментол	12.2
9.44	$\gamma$ -Терпинен	31.1	11.01	Терпинен-4-ол	54.4
11.15	L- $\alpha$ -Терпинеол	32.2	14.17	$\alpha$ -Мууролен	6.01
11.46	(2E,4E)-2,4- Додекандиеновая кислота	11.1	14.27	Сесквицинеол	55.9
11.64	Хризантенил ацетат	53.0	14.31	$\gamma$ -Кадиеп	41.2
11.73	Пулегон	58.2	14.37	$\delta$ -Кадиеп	25.6
11.88	Пиперитон	63.4	14.50	$\alpha$ -Кадиеп	17.4
12.15	Линалилацетат	94.2	14.56	$\alpha$ -Калакорен	42.4
12.23	Изоментил ацетат	16.0	14.86	(-)-Спатуленол	29.1
13.11	(-)- $\beta$ -Бурбонен	85.8	15.44	$\alpha$ -Бисаболол оксид Б	80.8
13.52	Кариофиллен	25.4	15.60	Кадален	72.2
13.71	<i>цис</i> - $\beta$ -Фарнезен	31.0	15.67	$\alpha$ -Бисаболол оксид А	77.5
13.98	$\alpha$ -Гурджуен	5.04	16.13	$\alpha$ -Бисаболол оксид А	93.1

**Таблица 34.** Наиболее вероятные летучие соединения, обнаруженные в лекарственном сборе Фитогастрол после термодесорбции с сорбента на основе карбида кремния

$t_R$ , мин	Название соединения	«Вероятность идентифи- кации» по базе NIST, %	$t_R$ , мин	Название соединения	«Вероятность идентифи- кации» по базе NIST, %
8.97	<i>транс</i> -3-Карен-2-ол	10.3	14.31	$\gamma$ -Кадиен	8.34
10.02	Линалоол	45.6	14.40	Каламенен	53.0
10.73	L-Ментон	22.8	14.46	Изо-шиобунон	62.0
10.86	<i>n</i> -Ментон	27.3	14.59	$\beta$ -Калакорен	50.1
11.02	Терпинен-4-ол	46.0	15.21	Диллапиол	80.7
11.34	(+)-Дигидрокарвон	34.7	15.34	Дегидрокси- изокаламендиол	92.3
11.80	(-)-Карвон	66.2	15.57	$\alpha$ -Копаен	10.9
11.89	Пиперитон	63.0	15.63	Кадален	55.0
12.29	Карвакрол	38.6	15.67	$\alpha$ -Бисаболон оксид А	77.6
13.71	<i>цис</i> - $\beta$ -Фарнезен	21.8	15.79	Акоренон В	53.1
14.14	Шиобунон	42.7	16.20	Изокаламендиол	91.7

#### 4.3. Выводы к главе 4

Таким образом показано, что отечественный монолитный композитный материал на основе карбида кремния (марки М4) и бутадиен-нитрильного каучука может быть использован для пассивной сорбции и анализа ароматических (составляющих аромат) летучих веществ в натуральных и синтетических пищевых продуктах. Полученные хроматографические профили в комбинации с результатами органолептических исследований позволят получить значимую информацию о качестве изделий. Однако, необходимо учитывать и оценивать влияние гниения на результаты анализа, а также возможные вносимые при пробоподготовке загрязнения.

Показано, что материал пригоден для идентификации ЛОС в фармакопейных растениях. Путем сорбции веществ на композит из газовой фазы удалось обнаружить те же маркеры ромашки аптечной, что и при их экстракции ацетонитрилом и гексаном. Однако, такой способ идентификации экологичнее и безопаснее по сравнению с использованием органических растворителей. В сочетании с пассивной сорбцией он информативнее о веществах, поступающих в организм человека, например, при фитотерапии (сорбция происходит при комнатной температуре, отсутствует стадия экстракции гексаном или ацетонитрилом).



## Заключение

В результате проведенных исследований поставленная цель работы достигнута. Основные результаты, полученные в работе, представлены ниже.

В работе предложен способ извлечения таких нефтяных маркеров, как *n*-алканы, циклоалканы, моноароматические углеводороды и ПАУ, из почвенного воздуха, основанный на использовании углеродных монолитов в качестве сорбентов. Такие материалы позволяют обнаруживать перечисленные ЛОС с высокой чувствительностью. Композиты из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука, а также монолиты из вспененного графита и резорцина рассматриваются как альтернативы импортному и дорогостоящему сорбенту Тенах-ТА. Материалы анализируют методом ТД/ГХ/МС, поскольку в таком случае отсутствует этап пробоподготовки между пробоотбором и анализом.

Определен перечень ЛОС для модельной смеси нефтяных маркеров. Для увеличения интенсивности их пиков оптимизированы: термодесорбционные условия – скорость потока продувочного газа и время продувки для ТД с холодной ловушкой, наполнение лайнера и максимальная температура десорбции для ТД с криофокусированием; газохроматографические условия – одновременно варьировалась величина потока, поступающего в хроматографическую колонку, и концентрации УВ в модельной смеси; условия пробоотбора – выбор материала для транспортировочного контейнера, длительность проведения пассивной сорбции, форма сорбентов.

В подобранных условиях оценена сходимость получаемых результатов, а также оценена полнота десорбции УВ с поверхностей сорбентов, влияние влажности воздуха на результаты сорбции и изучена возможность повторного применения материалов.

Проведенные в работе исследования по установлению качественного состава почвенного воздуха на нефтяных полигонах в Алтайском крае и Оренбургской области показали возможность использования композита из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука в качестве замены полимеру Тенах-ТА при оценке нефтегазоносности территории методом площадной геохимической съемки. Перспективным является применение этого сорбента не только в нефтепоисковой геохимии, но и при оценке качества продуктов питания. В работе показана возможность идентификации ЛОС из объектов пищевой промышленности – свежего банана, ароматизатора «Банан» и конфет со вкусом банана, а также фармакопейных растений (на примере ромашки аптечной).

## ВЫВОДЫ

1. Отечественные материалы на основе вспененного графита и композита карбида кремния с бутадиен-нитрильным каучуком предложены и изучены в качестве материалов для пассивной сорбции летучих углеводородов, соединений из лекарственных препаратов, пищевых объектов с последующей термодесорбцией и определением методом ГХ-МС.

2. Установлены условия первоначальной термической обработки для удаления примесных соединений с поверхностей материалов с помощью термогравиметрии – длительность (4 часа) и температура отжига (250°C для Tenax-TA и Tenax-GR, 300°C для композитов из карбида кремния (марок М4 и М40) и бутадиен-нитрильного каучука, 400°C для монолитов из резорцина и вспененного графита). Хроматограммы сорбентов после отжига не содержат высокоинтенсивных пиков, т.е. материалы пригодны для обнаружения УВ.

3. Выбраны оптимальные условия и проведен анализ модельной смеси, состоящей из *n*-алканов, циклоалканов и аренов с помощью 6 сорбентов методом ТД-ГХ-МС с холодной ловушкой. Указана причина исключения из списка используемых материалов для дальнейших исследований монолита из резорцина – на его хроматограмме присутствуют не все пики УВ из смеси и их интенсивность наименьшая по сравнению с другими сорбентами. Продемонстрированы незначимые различия между хроматограммами Tenax-TA и Tenax-GR. Оптимизирован состав лайнера (стекловата) при анализе с помощью ТД с криофокусированием.

4. Установлен оптимальный материал контейнера для хранения сорбентов при транспортировке. При использовании стеклянных сосудов не загрязняются поверхности сорбентов.

5. Изучена полнота десорбции УВ из модельной смеси с поверхностей трех сорбентов. Установлено количество последовательных анализов, необходимых для количественного извлечения всех алканов: 3 для Tenax-TA и композита из SiC, 8 для монолита из вспененного графита. Найдены проценты десорбции для каждого УВ за 1 анализ: 64–69% для вспененного графитового (жгута), 92–96% для SiC-композита и 87–100% для Tenax-TA.

6. Оценена сходимость высот пиков алканов, получаемых на ХГ трех сорбентов после нанесения на их поверхности 1 капли модельной смеси. Приведены значения относительных стандартных отклонений для каждого УВ. Для монолитов из карбида кремния, вспененного графита и порошка Tenax-TA  $s_R$  не превышает 5%. Приведены значения воспроизводимостей пиков каждого УВ на трех материалах после неоднократных процедур регенераций. Показано отсутствие изменений в количестве идентифицированных алканов для всех сорбентов.

7. Изучена кинетика сорбции *n*-алканов на примере *n*-декана для исследуемых материалов. Наибольшую скорость сорбции имеет Tenax-TA (1–2 дня), монолит из карбида

кремния не уступает полимеру (2 дня). Углеродный монолит обладает самой низкой скоростью насыщения – 3–4 дня. Показано увеличение длительности выхода изотермы сорбции на плато при переходе от декана к гексадекану: насыщение достигнуто за 3 дня в случае Терах-ТА. Для анализа почвенного воздуха решено проводить сорбцию заведомо дольше – в течение двух-четырех недель из-за разницы между лабораторными и полевыми условиями.

8. Проанализирована сырая нефть Уренгойского месторождения методом ТДГХ/МС с предварительной пассивной сорбцией УВ на поверхностях углеродных монолитов. В объекте идентифицированы следующие УВ: *n*-алканы C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub>, алкилциклогексаны (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> и C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), одноатомные спирты (C<sub>10</sub>–C<sub>15</sub>) и арены (кумолы, тетраметилбензолы). Проведено сравнение полученных результатов с Терах-ТА. В случае полимера и монолита из вспененного графита наблюдаются более интенсивные пики, чем при использовании сорбента из SiC из-за того, что данная нефть относится к легким. Продемонстрировано отсутствие различий в качественном анализе при увеличении длительности пробоотбора – получено то же количество пиков на ХГ, но с большей интенсивностью.

9. Проведен анализ почвенного воздуха на двух нефтяных полигонах – Оренбургском и Барнаульском. На первом объекте использовали сорбенты на основе вспененного графита и Терах-ТА. Показано, что углеродный сорбент поглощает большее количество легко- и среднелетучих соединений, чем Терах-ТА, однако для идентификации тяжелых нефтяных маркеров он непригоден из-за их необратимой сорбции с поверхности материала. Для анализа почвенного воздуха на полигоне в Барнаульской области применен монолит из SiC. Помимо *n*-алканов на ХГ обнаружены пики ПАУ, карбоновых кислот, эфиров и других соединений.

10. Установлен наилучший из перечисленных сорбентов в качестве альтернативы Терах-ТА для анализа почвенного воздуха методом площадной геохимической съемки. Композит из карбида кремния марки М4 и БНК подходит для замены дорогостоящего импортного полимера при решении задач нефтепоисковой геохимии.

11. Проведено сравнение хроматографических профилей объектов пищевой промышленности. На хроматограммах обнаружены пики, соответствующие соединениям, которые формируют аромат натурального банана и ароматизатора.

12. Изучен состав ЛОС из ромашки аптечной с помощью SiC(М4)-БНК-композита. Обнаружены вещества, характерные для эфирного масла этого сырья – β-фарнезен, производные азулена и пирана/фурана, а также специфичный маркер ромашки аптечной – бисаболон оксид.

## Благодарности

Автор выражает глубокую признательность и благодарность:

к.х.н. **Ананьеву Василию Юрьевичу** (главврач ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора) за предоставленную возможность работы на GCMS-QP2010 Ultra;

д.х.н. **Авдееву Виктору Васильевичу** (кафедра химической технологии и новых материалов, Химический факультет МГУ) за предоставленные образцы сорбентов на основе вспененного графита;

к.т.н. **Степашкину Андрею Александровичу** (Центр композиционных материалов, НИТУ «МИСиС») за предоставленные композиты из БНК и карбидов кремния;

д.х.н. **Марютиной Татьяне Анатольевне** (аналитический отдел, ГЕОХИ РАН) за помощь в проведении анализа почвенного воздуха с помощью углеродных монолитов на нефтяных базах;

к.х.н. **Куликову Леониду Андреевичу** (кафедра химии нефти и органического катализа, Химический факультет МГУ) за помощь в проведении анализа нефти методом двумерной газовой хроматографии, а также за научное консультирование;

д.х.н. **Нестеренко Павлу Николаевичу** (кафедра физической химии, Химический факультет МГУ) за помощь в проведении термогравиметрического анализа композитных материалов, а также за ценные советы;

к.х.н. **Петрук Елене Арсеньевне** (кафедра сертификации и аналитического контроля, НИТУ «МИСиС») за предоставленные образцы сырой нефти и почвы из Истринского леса.

Автор выражает также благодарность РФФИ за финансовую поддержку выполненных исследований в рамках гранта «Разработка новых сорбционных материалов на основе вспененного графита для сорбционного концентрирования и определения летучих органических веществ» (РФФИ 20-33-90073, номер ЦИТИС АААА-А20-120082090068-2).

Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование», приобретенного МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта «Наука» и в рамках Программы развития МГУ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 243 с.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. С.-Пб.: Анатолия, 2002. 755 с.
3. Keith L.H., Winegar E. Sampling and analysis airborne pollutants. Boca Raton: CRC Press, 1993. 384 pp.
4. Другов Ю.С., Беликов А.Б., Дьякова Г.А., Тульчинский В.М. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия, 1984. 384 с.
5. Motohashi N., Meyer R., Molnár J., Párkányi C., Fang X. Chromatographic determination of benz[c]acridines and related compounds in airborne carcinogens // J. Chromatogr. A. 1995. Vol. 710. № 1. P. 117–128.
6. Quevauviller P. Harrison R.M., Adams F., Ebdon L. An Overview of Methods for the Determination of Trimethyllead in Rainwater and Urban Dust Reference Materials // TrAC, TrendsAnal. Chem. 2000. Vol. 19. № 2–3. P. 195–199.
7. Муравьева С.И., Прохорова Е.К., Бабина М.Д., Колесник М.И., Буковский М.И. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Химия, 1991. 368 с.
8. Theisen M., Niessner R. Elemental analysis of airborne dust samples with TXRF: comparison of oxygen - plasma ashing on sapphire carriers and acid digestion for sample preparation // Fresenius' J. Anal. Chem. 1999. Vol. 365. № 4. P. 332–337.
9. Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1988. 320 с.
10. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 485 с.
11. Chen G., Fu W., Liu Z., Wei H., Zhang Z., Wang G., Zhang S., Wang Q., Li R., Ouyang X. Self-sealing polyurethane coatings containing high oil-absorption resin for storage facility and fuel pipelines // Prog. Org. Coat. 2022. Vol. 166. Article 106789.
12. Андреева О.Л. Изменение свойств связывающих центров сывороточного альбумина в оценке состояния организма при патологии. Дис. ... докт. биол. наук. Екатеринбург, 2003. 226 с.
13. Горбатенко Ю.А. Адсорбция примесей токсичного газа из загрязненного воздуха. Екатеринбург: ФГБОУ ВПО «УГЛТУ», 2014. 48 с.
14. Gradko Environmental. How do sorbent tubes work for VOC monitoring [Электронный ресурс]. URL: [http://www.gradko.com/assets/downloads/How%20do%20sorbent%20tubes%20work%20for%20VO C%20monitoring.pdf](http://www.gradko.com/assets/downloads/How%20do%20sorbent%20tubes%20work%20for%20VO%20C%20monitoring.pdf) (дата обращения 14.07.2022).

15. *Watson N., Davies S., Wevill D.* Air Monitoring: New Advances in Sampling and Detection // *Sci. World J.* 2011. Vol. 11. № 7. P. 2582–2598.
16. *Якунина И.В., Попов Н.С.* Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. 188 с.
17. *Анваер Б.И., Другов Ю.С.* Газовая хроматография неорганических веществ. М.: Химия, 1976. 240 с.
18. *Другов Ю.С., Конопелько Л.А.* Газохроматографический анализ газов. М.: МОИМПЕКС, 1995. 464 с.
19. *Другов Ю.С.* Успехи в газохроматографическом определении загрязнений воздуха // *Журн. аналит. химии.* 1994. Т. 49. № 12. С. 1252–1278.
20. *Dietz E.A., Hoffman V.J.* Methods for sampling and determining chlorotrifluoroethylene (CTFE) in air // *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1984. Vol. 45. № 6. P. 382–385.
21. *Tovalin-Ahumada H., Whitehead L.* Personal exposures to volatile organic compounds among outdoor and indoor workers in two Mexican cities // *Sci. Total Environ.* 2007. Vol. 376. № 1–3. P. 60–71.
22. *Beine H.J., Jaffe D.A., Blake D.R., Atlas E., Harris J.* Measurements of PAN, alkyl nitrates, ozone, and hydrocarbons during spring in interior Alaska // *J. Geophys. Res.* 1996. Vol. 101. № 7. P. 12613–12619.
23. *Harper M., O'Lear C., Fiore A.A.* Determination of gasoline oxygenates in air using a diffusive sampler // *Analyst.* 1996. Vol. 121. № 9. P. 1265–1268.
24. *Harper M.* Sorbent trapping of volatile organic compounds from air // *J. Chromatogr. A.* 2000. Vol. 885. № 1–2. P. 129–151.
25. *Camel V., Caude M.* Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air // *J. Chromatogr. A.* 1995. Vol. 710. P. 3–19.
26. *Martin-Fabritius M., Broillet A., König S., Weinmann W.* Analysis of volatiles in fire debris by combination of activated charcoal strips (ACS) and automated thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry (ATD/GC–MS) // *Forensic Sci. Int.* 2018. Vol. 289. P. 232–237.
27. *Poormohammadi A., Bahrami A., Farhadian M., Ghorbani Shahna F., Ghiasvand A.* Development of Carbotrap B-packed needle trap device for determination of volatile organic compounds in air // *J. Chromatogr. A.* 2017. Vol. 1527. P. 33–42.
28. *Rothweiler H., Wager P.A., Schlatter C.* Comparison of Tenax-TA and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air // *Atmos. Environ., Part B.* 1991. Vol. 25. № 2. P. 231–235.

29. *Brancaleoni E., Scovaventi M., Frattoni M., Mabilia R., Ciccioli P.* Novel family of multi-layer cartridges filled with a new carbon adsorbent for the quantitative determination of volatile organic compounds in the atmosphere // *J. Chromatogr. A.* 1999. Vol. 845. № 1–2. P. 317–328.
30. *Merck.* Thermal Desorption Tubes with Unique Barcodes [Электронный ресурс]. URL: [https://gcms.cz/labrulez-bucket-strapih3hsga3/thermal\\_desorption\\_tubes\\_brochure\\_mk\\_30d27e66f7/thermal-desorption-tubes-brochure-mk.pdf](https://gcms.cz/labrulez-bucket-strapih3hsga3/thermal_desorption_tubes_brochure_mk_30d27e66f7/thermal-desorption-tubes-brochure-mk.pdf) (дата обращения: 15.07.2022).
31. *Auguste D., Miller S.L.* Volatile Organic Compound Emissions From Heated Synthetic Hair: A Pilot Study // *Environ. Health Insights.* 2020. Vol. 14. P. 1–13.
32. *NIOSH.* Volatile Organic Compounds (Screening): Method 2549 // *NMAM.* 1996. № 1. P. 1–8.
33. *Wu C.-H., Lin M.-N., Feng C.-T., Yang K.-L., Lo Y.-S., Lo J.-G.* Measurement of toxic volatile organic compounds in indoor air of semiconductor foundries using multisorbent adsorption/thermal desorption coupled with gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2003. Vol. 996. № 1–2. P. 225–231.
34. *Hollender J., Sandner F., Möller M., Dott W.* Sensitive indoor air monitoring of monoterpenes using different adsorbents and thermal desorption gas chromatography with mass-selective detection // *J. Chromatogr. A.* 2002. Vol. 962. № 1–2. P. 175–181.
35. *Гашимова Э.М., Темердашев А.З., Порханов В.А., Поляков И.С., Перунов Д.В., Азарян А.А., Дмитриева Е.В.* Оценка возможности газохроматографического определения летучих органических соединений в выдыхаемом воздухе для неинвазивной диагностики рака легких // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 5. С. 365–372.
36. *Kim M., Jung H., Park E., Jurng J.* Performance of an air purifier using a MnOx/TiO2 catalyst-coated filter for the decomposition of aldehydes, VOCs and ozone: An experimental study in an actual smoking room // *Build. Environ.* 2020. Vol. 186. Article 107247.
37. *Ott W.R., Steinemann A.C., Wallace L.A.* Exposure Analysis. 1st Edition. Boca Raton: CRC Press, 2006. 534 pp.
38. *McDermott H.J.* Air monitoring for toxic exposures. 2nd Edition. New-York: John Wiley & Sons, 1991. 687 pp.
39. *Brown V.M., Crump D.R., Plant N.T., Pengelly I.* Evaluation of the stability of a mixture of volatile organic compounds on sorbents for the determination of emissions from indoor materials and products using thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2014. Vol. 1350. P. 1–9.

40. *Cao X., Hewitt N.* Evaluation of Tenax-GR adsorbent for the passive sampling of volatile organic compounds at low concentrations // *Atmos. Environ.* 1993. Vol. 27. № 12. P. 1865–1872.
41. *Noguchi M., Yamasaki A.* Volatile and semivolatile organic compound emissions from polymers used in commercial products during thermal degradation // *Heliyon.* 2020. Vol. 6. № 3. Article e03314. P. 1–10.
42. *Wei M.-C., Chang W.-T., Jen J.-F.* Monitoring of PAHs in air by collection on XAD-2 adsorbent then microwave-assisted thermal desorption coupled with headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection // *Anal Bioanal Chem.* 2007. Vol. 387. P. 999–1005.
43. *Marcillo A., Weiß B.M., Widdig A., Birkemeyer C.* Challenges of fast sampling of volatiles for thermal desorption gas chromatography - mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2020. Vol. 1617. Article 460822.
44. *Жебендяев А.И.* Токсикологическая химия. Часть 2. Витебск: ВГМУ, 2015. 415 с.
45. *Srivastava A., S. Devotta S.* Indoor Air Quality of Public Places in Mumbai, India in Terms of Volatile Organic Compounds // *Environ. Monit. Assess.* 2007. Vol. 133. № 1–3. P. 127–138.
46. МУК 4.1.1044а-01. Газохроматографическое определение акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина, пропиламина, триэтиламина и этиламина в воздухе [Электронный ресурс]. URL: <https://meganorm.ru/Index2/1/4294814/4294814987.htm> (дата обращения 03.10.2022).
47. *Васильева И.А.* Алгоритмы повышения точности определения индексов удерживания в газовой хроматографии с программированием температуры. Дис. ... канд. хим. наук. С.-Пб.: ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФУМБА России, 2003. 174 с.
48. *Другов Ю.С., Сотников Е.Е., Беззубов А.А.* Определение низших меркаптанов в атмосферном воздухе // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 6. С. 647–653.
49. *Саундерс Дж.Х., Фриш К.К.* Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 470 с.
50. *Fromme H., Diemer J., Dietrich S., Cyrys J., Heinrich J., Lang W., Kiranoglu M., Twardella D.* Chemical and morphological properties of particulate matter (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>) in school classrooms and outdoor air // *Atmos Environ.* 2008. Vol. 42. P. 6597–6605.
51. *Branco P.T.B.S., Alvim-Ferraz M.C.M., Martins F.G., Sousa S.I.V.* Indoor air quality in urban nurseries at Porto city: particulate matter assessment // *Atmos Environ.* 2014. Vol. 84. P. 133–143.
52. *Pegas P.N., Alves C.A., Evtugina M.G., Nunes T., Cerqueira M., Franchi M., Pio C.A., Almeida S.M., Cabo Verde S., Freitas M.C.* Seasonal evaluation of outdoor/indoor air quality in primary schools in Lisbon // *J. Environ. Monit.* 2011. Vol. 13. № 3. P. 657–667.



53. *Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 2. С. 180–197.
54. *Zaranski M.T., Patton G.W., McConnell L.L., Bidleman T.F., Mulik J.D.* Collection of nonpolar organic compounds from ambient air using polyurethane foam-granular adsorbent sandwich cartridges // *Anal. Chem.* 1991. Vol. 63. № 13. P. 1228–1232.
55. *Musty P.R., Nickless G.* The extraction and recovery of chlorinated insecticides and polychlorinated biphenyls from water using porous polyurethane foams // *J. Chromatogr.* 1974. Vol. 100. № 1. P. 83–93.
56. *Сакодынский К.И., Панина Л.И.* Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. 167 с.
57. *Исидоров В.А., Зенкевич И.Г.* Хроматомасс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. Л.: Химия, 1982. 136 с.
58. *Topuz F., Abdulhamid M.A., Hardian R., Holtzl T., Szekely G.* Nanofibrous membranes comprising intrinsically microporous polyimides with embedded metal–organic frameworks for capturing volatile organic compounds // *J. Hazard. Mater.* 2022. Vol. 424. Part A. Article 127347.
59. *Omara M., Holsen T.M., Xia X., Pagano J.J., Crimmins B.S., Hopke P.K.* Comparison of PoraPak Rxn RP and XAD-2 adsorbents for monitoring dissolved hydrophobic organic contaminants // *Environ Monit Assess.* 2014. Vol. 186. P. 7565–7577.
60. *Cuellar J., Galán M.A.* Adsorption study of alcohols on PoraPak Q by chromatography. Part 1: Equilibria // *J. Separ. Proc. Technol.* 1983. Vol. 4. № 3. P. 23–27.
61. *Hollis O.L.* Separation of gaseous mixtures using porous polyaromatic polymer beads // *Anal. Chem.* 1966. Vol. 38. P. 309–316.
62. *Карпов А.К., Раабен В.Н.* Природные газы месторождений Советского Союза. М.: Недра, 1978. 319 с.
63. *Mäeorg U., Paama L., Kokk H.* Gas chromatographic determination of organobromine micropollutants in air and water // *J. Chromatogr. A.* 1994. Vol. 659. № 1. P. 213–216.
64. *Березкин В.Г., Другов Ю.С., Муравьева Г.В.* Применение пластинок для тонкослойной хроматографии с целью концентрирования тяжелых примесей в воздухе // *Завод. лаб.* 1981. Т. 47. №8. С. 18–19.
65. *Hostetler R.E.* A study of the Diffusion into and Adsorption of Polyethylenimine onto Silica Gel. Diss. ... dr. phil. sci. Appleton: Lawrence University, 1973. 185 pp.
66. *Yamamoto N., Nishiura H., Honjo T., Ishikawa Y., Suzuki K.* Continuous Determination of Atmospheric Ammonia by an Automated Gas Chromatographic System // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66. № 5. P. 756–760.

67. Guillemin C.L., LePage M., deVries A.J. Silica Microbeads "Spherosil" in Gas Chromatography // *J. Chromatogr. Sci.* 1971. Vol. 9 № 8. P. 470–486.
68. Black M.S., Herbst R.P., Hitchcock D.R. Solid adsorbent preconcentration and gas chromatographic analysis of sulfur gases // *Anal. Chem.* 1978. Vol. 50. № 7. P. 848–851.
69. Lu S., Han R., Wang H., Song C., Ji N., Lu X., Ma D., Liu Q. Three birds with one stone: Designing a novel binder-free monolithic zeolite pellet for wet VOC gas adsorption // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 448. Article 137629.
70. Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии. М.: Химия, 1980. 256 с.
71. Балыбердина И.Т. Физические методы переработки и использования газа. М.: Недра, 1988. 248 с.
72. Langvardt P.W., Melcher R.G. Determination of ethanol- and isopropanolamines in air at parts-per-billion levels // *Anal. Chem.* 1980. Vol. 52. № 4. P. 669–671.
73. Nischang I. Porous polymer monoliths: morphology, porous properties, polymer nanoscale gel structure and their impact on chromatographic performance // *J. Chromatogr. A.* 2013. Vol. 1287. P. 39–58.
74. Авдеев В.В., Савченко Д.В., Афанасов И.М., Свиридов А.А., Сорокина Н.Е., Матвеев А.Т., Селезнев А.Н., Годунов И.А., Ионов С.Г. Способ получения электронагревательного элемента и электронагревательный элемент. Патент РФ № 2387106. Заявка 2009106484/09 от 26.02.2009, опубл. 20.04.2010.
75. Regufe M.J., Ferreira A.F.P., Loureiro J.M., Rodrigues A., Ribeiro A.M. Electrical conductive 3D-printed monolith adsorbent for CO<sub>2</sub> capture // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. Vol. 278. P. 403–413.
76. Cabrera K. Applications of silica-based monolithic HPLC columns // *J. Sep. Sci.* 2004. V. 27. P. 843–852.
77. Svec F. Porous polymer monoliths: Amazingly wide variety of techniques enabling their preparation // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 902–924.
78. Huang X.H., Song J.J., Li H., Gong M.T., Zhang Y. Selective removal of nicotine from the main stream smoke by using a surface-imprinted polymer monolith as adsorbent // *J. Hazard. Mater.* 2018. Vol. 365. P. 53–63.
79. Сотникова Ю.С. Приготовление и исследование хроматографических свойств монолитных колонок для ВЭЖХ с новыми неподвижными фазами на основе гетероциклических азотсодержащих соединений. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2020. 156 с.

80. *Sato A., Terashima H., Takei Y.* Monolith adsorbent and method and apparatus for adsorbing samples with the same. Patent № US-8795410-B2. Appl. № 12/665612 of 18.07.2007, pub. date 03.02.2011.
81. *Al-Rifai A., Aqel A., Wahibi L.A., ALOthman Z.A., Badjah-Hadj-Ahmed A.* Carbon nanotube-based benzyl polymethacrylate composite monolith as a solid phase extraction adsorbent and a stationary phase material for simultaneous extraction and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon in water // *J. Chromatogr. A.* 2018. Vol. 1535. P. 17–26.
82. *Бачурин Б.А.* Геохимические аспекты характера нефтезагрязнения на Усть-Полазненском участке // *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского.* 2020. № 23. С. 310–317.
83. *Alimi H., Ertel T., Schug B.* Fingerprinting of Hydrocarbon Fuel Contaminants: Literature Review // *Environ. Forensics.* 2003. № 4. P. 25–38.
84. *Wang Z., Stout S.A.* Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification. Cambridge: Academic Press, 2006. 620 pp.
85. *Шановалова Е.Н., Пирогов А.В.* Хроматографические методы анализа. М.: изд. МГУ, 2007. 204 с.
86. *ФизЛабПрибор.* Капиллярные колонки TRB (Испания) [Электронный ресурс]. URL: [https://www.fizlabpribor.ru/TRB/GC\\_Columns1.htm](https://www.fizlabpribor.ru/TRB/GC_Columns1.htm) (дата обращения 24.07.2022).
87. *Нестеров А.Е.* Обращенная газовая хроматография. Киев: Наукова думка, 1988. 184 с.
88. *Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н., Пуляев Н.Н.* Применение газовой хроматографии для исследования углеводородного состава и идентификации нефтепродуктов // *Международный технико-экономический журнал.* 2015. № 6. С. 100–109.
89. *Березкин В.Г.* Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Наука, 1972. 287 с.
90. *Глдилович В.Д., Подольская Е.П.* Возможности применения метода ГХ-МС (Обзор) // *Научное приборостроение.* 2010. Т. 20. № 4. С. 36–49.
91. *Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В., Спиркин В.Г., Чертков Я.Б., Фахрутдинов Р.З., Сафиева Р.З., Тахистов В.В.* Химия нефти. С.-Пб.: Химия, 1984. 360 с.
92. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. Москва: Техносфера, 2013. 632 с.
93. *Gallego E., Folch J., Teixidor P., Roca F.J., Perales J.F.* Outdoor air monitoring: Performance evaluation of a gas sensor to assess episodic nuisance/odorous events using active multi-sorbent bed tube sampling coupled to TD-GC/MS analysis // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 694. Article 133752.

94. *Vicent-Claramunt A., Naujalis E.* Cheap and easy human breath collection system for trace volatile organic compounds screening using thermal desorption – gas chromatography mass spectrometry // *MethodsX*. 2021. Vol. 8. Article 101386.
95. *Kaikiti C., Stylianou M., Agapiou A.* TD-GC/MS analysis of indoor air pollutants (VOCs, PM) in hair salons // *Chemosphere*. 2022. Vol. 294. Article 133691.
96. *Zhao R., Zuo X., Xu S., Luo M., Zhu G., Li J.* Study on the Enrichment Method by One-step Thermal Desorption and Sample Direct Injection Technique for Analysis of Volatile Organic Compounds in Room Air // *Anal. Test. Technol. Instrum.* 2005. Vol. 4. P. 255–260.
97. *Liu T., Yuan X., Zhang G., Hu J., An J., Chen T., Wang G.* Stir bar sorptive extraction and automatic two-stage thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for trace analysis of the byproducts from diphenyl carbonate synthesis // *Microchem. J.* 2020. Vol. 153. Article 104341.
98. *Хроматэк.* Двухстадийная термодесорбция. [Электронный ресурс]. URL: <https://chromatec.ru/upload/iblock/e70/e70f3654c25e6e9335147155f991bd8d.pdf> (дата обращения 22.09.2022).
99. *Gerstel.* Thermal Desorption Unit TDU 2. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.srainstruments.com/wp-content/uploads/2018/04/TDU2Flyeren.pdf>. (дата обращения 23.09.2022).
100. *Snow M., Varisco S., Kwoka T., Marotta L., Thomas R.* Extending the Hydrocarbon Range for the Analysis of Soil Gas Samples Using Automated Thermal Desorption Coupled with Gas Chromatography–Mass Spectrometry // *LCGC North America*. 2016. Vol. 34. № 3. P. 214–220.
101. *Юшкетова Н.А., Поддубный В.А.* Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Ч. 2. Практические аспекты (обзор) // *Экологические системы и приборы*. 2007. № 3. С. 15–23.
102. *Sechman H., Guzy P., Kaszuba P., Wojas A., Machowski G., Twaróg A., Maślanka A.* Direct and indirect surface geochemical methods in petroleum exploration: a case study from eastern part of the Polish Outer Carpathians // *Int. J. Earth Sci.* 2020. Vol. 109. № 5. P. 1853–1867.
103. *Laubmeyer G.* A new geophysical prospecting method, especially for deposits of hydrocarbons // *Petroleum*. 1933. Vol. 29. № 19. P. 1–4.
104. *Хисамов Р.С., Войтович С.Е., Чернышова М.Г., Герман В.И., Екименко В.А.* Способ поиска залежи углеводородов на основе принципа пассивной адсорбции. Патент РФ № 2478994. Заявка 2012146386/28 от 31.10.2012, опубл. 04.10.2013.
105. *ИА Neftegaz.RU.* На молекулярном уровне. Газпром нефть успешно испытала технологию площадной геохимической съемки [Электронный ресурс]. URL: <https://neftegaz.ru/news/Geological-exploration/196080-na-molekulyarnom-urovne-gazprom-neft-uspeshno-ispytala-tekhnologiyu-ploshchadnoy-geokhimicheskoy-sem/> (дата обращения 26.07.2022).

106. *Mitina E.* Passive Sampling Technologies: Current State and Future Challenges [Электронный ресурс]. URL: <https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/97096/Mitina%20Elena.pdf?isAllowed=y&sequence=1> (дата обращения 02.09.2022).
107. *Аналит.* Пробоотборники сорбционные РС-5А для отбора проб почвенных газов [Электронный ресурс]. URL: <https://analit-spb.ru/files/Articles/sorbery-v3-web.pdf> (дата обращения 02.09.2022).
108. *Плотникова И.Н.* Фракционный состав нефти и методы его изучения: учебно-методическое пособие по изучению фракционного состава нефтей для студентов специалистов, обучающихся по специальности 020305-Геология и геохимия горючих ископаемых, и студентов бакалавров, обучающихся по специальности 020700-Геология, профиль: геология и геохимия нефти и газа. Казань: Казанский университет, 2012. 30 с
109. *Васильев А.В., Быков Д.Е., Пименов А.А.* Экологический мониторинг загрязнения почвы нефтесодержащими отходами // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2015 г. № 4. С. 269–272.
110. *He D., Hou D., Chen T.* Geochemical characteristics and analysis of crude-oil source in the deep-water area of the Baiyun Sag South China Sea // Russian Geology and Geophysics. 2018. Vol. 59. P. 499–511.
111. *Ruan T., Fei Q.* Chapter 6 Gas geochemistry surveys for petroleum // Handb. Explor. Geochem. 2000. Vol. 7. P. 213–231.
112. *McAlary T., Groenevelt H., Nicholson P., Seethapathy S., Sacco P., Crump D., Tудay M., Hayes H., Schumacher B., Johnson P., G'orecki T., Rivera-Duarte I.* Quantitative passive soil vapor sampling for VOCs- part 3: field experiments // Environ. Sci.: Processes Impacts. 2014. Vol. 16. P. 501–510.
113. *Воётович С.Е., Чернышова М.Г.* Развитие геофизических и геохимических методов исследования для геологоразведочных работ поиска и разведки месторождений нефти и газа // Георесурсы. Научно-технический журнал. 2013. Т. 51. № 1. С. 17–22.
114. *Liang C.* Synthesis and applications of monolithic HPLC columns. Diss. ... dr. phil. sci. Knoxville: The University of Tennessee, 2005. 244 pp.
115. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. 2017. Т. 1. № 1. С. 57–67.
116. *Петров Ал.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
117. *Петров Ал.А.* Химия алканов. М.: 1974. 243 с.
118. *Вассоевич Н.Б., Гусева А.Н., Лейфман И.Е.* Биогеохимия нефти // Геохимия. 1976. №7. С. 1075–1083.

119. *Матвеева И.А., Гордадзе Г.Н.* Прегнаны и хейлантаны как показатели геологического возраста нефти (на примере нефтей Тимано-Печорской провинции) // *Геохимия*. 2001. №4. С. 455–460.
120. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
121. *Левкина В.В.* Микроэмульсии в комплексном подходе к обнаружению и определению полициклических ароматических углеводородов. Дис. ... канд. хим. наук. Москва: Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, 2021. 148 с.
122. *Ремес И., Бойко В.* Добыча нефти. Крепкие трудовые традиции // *Газ Уренгоя*. 2021. № 39 (2779). С. 1–8.
123. *ФГБУ «ВСЕГЕИ».* Справка о состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы Оренбургской области 15.03.2021 г [Электронный ресурс]. URL: <https://www.rosnedra.gov.ru/data/Fast/Files/202104/b1ed3ce2b7dff8142daf36cec9dd3b76.pdf> (дата обращения 15.07.2022).
124. *Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Агапкина Г.И., Тихонова М.О., Парамонова Т.А., Липатов Д.Н.* Сложные эфиры фталевой кислоты в почвах Москвы // *Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение*. 2019. № 2. С. 44–48.
125. *Ткачѳв А.В.* Исследование летучих веществ растений. Новосибирск: Издательско-полиграфическое предприятие «Офсет», 2008. 969 с.
126. *Nogueira J.M.F., Fernandes P.J.P., Nascimento A.M.D.* Composition of volatiles of banana cultivars from Madeira Island // *Phytochem Anal.* 2003. Vol. 14. №. 2. P. 87–90.
127. *Vermeir S.* Instrumental based flavour characterisation of banana fruit // *LWT – Food Sci. Technol.* 2009. Vol. 42. №. 10. P. 1647–1653.
128. *Smith K., Thompson G.F., Koster H.D.* Sweat in schizophrenic patients: Identification of the odorous substance // *Science*. 1969. Vol. 166. №. 3903. P. 398–399.
129. *Badovskaya L.A., Povarova L.V.* Reactions of oxidation of furan // *Chemistry of heterocyclic compounds*. 2009. V. 507. № 4. P. 1283–1296.
130. *Министерство Здравоохранения Российской Федерации.* Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание. М., 2018.
131. *United States Pharmacopoeia. National Formulary.* USP 44 NF 39. 2021.