

УДК 54.04

ПРИНЦИПЫ ВВОДА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКУЮ КОЛОНКУ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСОРБЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЛЕТУЧЕСТИ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ

© 2025 г. М. Н. Балдин^a, В. М. Грузнов^{a, b, *}, В. В. Федотов^a

^aИнститут нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения РАН
просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный технический университет
просп. Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия
*E-mail: GruznovVM@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию 13.08.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 19.09.2024 г.

Представлен обзор методов термической десорбции с концентраторами в портативных экспресс-газовых хроматографах серии ЭХО для ввода проб органических веществ в газохроматографическую колонку в зависимости от диапазона летучести веществ в пробах. Рассмотрены методы ввода проб без ручных операций в приборах ЭХО. Описаны принципы ввода пробы с неполной газодинамической изоляцией камеры ввода и колонки при вводе проб паров взрывчатых веществ и аренов с различной летучестью веществ в пробе и с полной изоляцией камеры ввода и колонки при вводе проб предельных углеводородов C1–C5 с резко отличающейся летучестью.

Ключевые слова: газовая хроматография, термическая десорбция, летучесть компонентов смеси, газодинамическая изоляция камеры ввода.

DOI: 10.31857/S0044450225010025, EDN: aadrqo

Адсорбционное концентрирование широко используется при определении следовых количеств органических веществ. В зависимости от аналитических задач определение адсорбированных веществ может осуществляться с использованием термической десорбции (ТД) веществ с концентратором и без ТД. В спектроскопических методах анализа (рентгенофлуоресцентных, нейтронно-активационных) ТД может не использоваться [1]. В спектрометрических пробоотборных газоаналитических методах (газовой хроматографии, масс-спектрометрии) ТД широко применяется при подготовке пробы следовых количеств органических веществ [2, 3].

В серии портативных высокочувствительных и быстродействующих газовых хроматографов (ГХ) ЭХО [4–7] для определения следовых количеств широкого перечня органических веществ используется концентрирование для повышения пороговой чувствительности регистрации веществ с различным диапазоном летучести в анализируемых пробах. Ввод пробы веществ

осуществляется методами термической десорбции с концентраторами в режимах, обеспечивающих короткие времена ввода для эффективного разделения веществ пробы. Параметры и режимы ТД определяли на основе теоретических результатов работы [3].

Сорбенты концентраторов выбирают исходя из условия высокой степени концентрирования определяемых веществ с учетом их летучести. В портативных газовых хроматографах серии ЭХО используют три типа концентраторов: плоские мелкие стальные сетки для регистрации паров взрывчатых веществ (**ВВ**) и хлорорганических пестицидов, металлические трубы длиной 30 мм, внутренним диаметром 5.9 мм с пленкой сорбента SE-30 на внутренней поверхности для ароматических углеводородов C₆–C₈ и те же трубы, заполненные угольным волокном АНМ, для алканов C₁–C₅. Концентраторы характеризуются необходимой сорбционной емкостью и возможностью эффективного ввода пробы методом ТД за короткое время.

Стальные сетки рассчитаны на пары ВВ, трубы с сорбентом SE-30 – на вещества с незначительно различающейся летучестью, трубы с угольным волокном – для смесей веществ с резко отличающейся летучестью. Первые концентраторы применяют для обнаружения следовых количеств паров ВВ при антитеррористическом контроле [4, 5], вторые – для геохимического поиска залежей углеводородов по регистрации на поверхности Земли мигрирующих из залежей ароматических углеводородов [6, 7] методом пассивного концентрирования закладкой концентраторов на глубину до 1 м; третьи – для актуального геохимического поиска залежей углеводородов по регистрации на поверхности Земли алканов C1–C5, мигрирующих также из залежей [8, 9].

Ввод пробы методом ТД осуществляется или с неполной изоляцией камеры ввода и колонки при нагреве концентратора, или с полной изоляцией.

Цель обзора – систематизировать методы ввода проб в газохроматографическую колонку путем термической десорбции с концентраторами в зависимости от летучести веществ в пробах без использования ручных операций в портативных приборах, что необходимо для сокращения продолжительности анализа в полевых условиях: от обнаружения ВВ до поиска залежей углеводородов. Летучесть анализов характеризовали концентрацией насыщенных паров, температурой кипения и энергией десорбции.

Представлены методы ТД с частичной газодинамической изоляцией камеры ввода (**КВ**) от колонки во время нагрева концентратора – для ВВ и для аренов C6–C8 с высокой и незначительно различающейся летучестью, а также с полной изоляцией КВ от колонки для алканов C1–C5 с резко отличающейся летучестью.

В табл. 1 приведены методы ТД-ввода проб и характеристики рассматриваемых веществ, по которым определяют летучесть, – концентрация насыщенного пара и температура кипения.

Ввод веществ с высокой и незначительно различающейся летучестью (взрывчатые вещества и арены). При вводе используют частичную газодинамическую изоляцию КВ и колонки.

Ввод паров ВВ в экспрессном ГХ ЭХО-М – приборе с поликапиллярной колонкой (**ПКК**) с временем разделения ВВ до 20 с и детектором электронного захвата [4]. Для концентрирования паров ВВ используют концентраторы в виде мелких сеток из проволоки диаметром d_1 0.05 мм из нержавеющей стали со стороной b квадратной ячейки на просвет 0.08 (рис. 1). Сетка диаметром 7.5 мм закреплена в обечайке. Для таких концентраторов, предложенных в конце 1980-х гг. [5, 15], характерна высокая эффективность улавливания паров ВВ в течение короткого времени – 5–10 с [16].

Схема ТД-ввода показана на рис. 2. КВ 2 и ПКК соединены тонким капилляром 4 диаметром 0.25 мм. При термодесорбции концентратор 1 нагревают до 450–550 К в течение 2–3 с. Быстрый ввод пробы в течение 0.5–1 с в ПКК

Таблица 1. Методы ввода проб способом термической десорбции и характеристики летучести веществ

Метод ТД ввода	Наименование вещества	($c_{\text{нас.}, \text{пара}}, \text{ppt}$ [10]) $T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ [12]	Энергия десорбции, кДж/моль	Литература
Газодинамическая изоляция КВ и колонки	2,4,6-ТНТ	(9400)	92	[11]
	Нитроглицерин	(580 000)	86.7	
	<i>n</i> -Ксиол	138.4	35.9	
	<i>m</i> -Ксиол	139.1	36.3	
	<i>o</i> -Ксиол	114.4	36.7	
	Толуол	110.8	33.5	
	Бензол	80.1	30.8	
Полная изоляция КВ и колонки	Пентан	36.1	33.5*	[13, 14]
	Бутан	−0.5	27.5*	
	Изобутан	−11.7		
	Пропилен	−47.8		
	Этан	−88.6	17.3*	
	Метан	−161.5	12*	

*Десорбция с графитированной сажи.

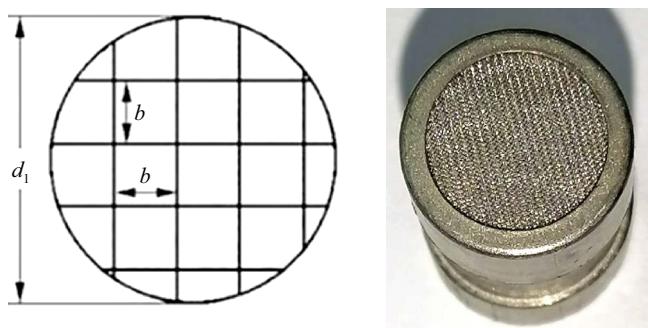


Рис. 1. Схема концентратора из металлической сетки (слева) и его внешний вид (справа, увеличено).

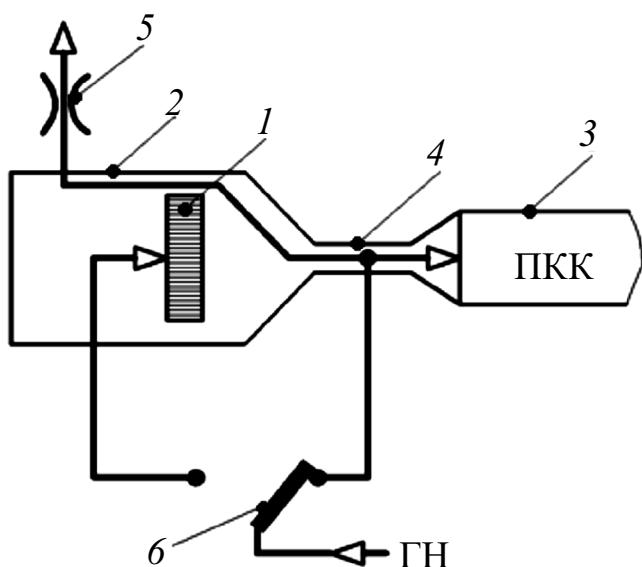


Рис. 2. Схема ввода веществ с частичной газодинамической изоляцией камеры ввода от колонки. 1 – концентратор; 2 – термостатируемая камера ввода; 3 – поликапиллярная колонка в термостате; 4 – тонкий капилляр, соединяющий камеру ввода и поликапиллярную колонку; 5 – дроссель, газовый поток через него защищает от попадания мешающих веществ в зону ввода; 6 – электромагнитный газовый переключатель для ввода пробы при переключении линии газа-носителя (ГН).

осуществляется потоком газа-носителя 40 мл/мин при переключении газового переключателя 6. Во время нагрева концентратора объем КВ с концентратором частично газодинамически изолируется от ПКК. Для этого во время нагрева концентратора в КВ подается через тонкий капилляр 4 небольшой обратный поток 0.3–0.4 см³/мин по магистрали клапан 6 – тонкий капилляр 4 – зазор между концентратором и термостатом КВ 2 – дроссель сброса потока 5. Обратный поток препятствует выходу веществ из КВ. Экспериментально установлено,

что незначительное количество десорбируемых веществ (не более 10 %) может вынести из КВ обратным потоком через дроссель 5.

Удовлетворительную эффективность ввода ВВ нитроглицерина (НГ) и тринитротолуола (ТНТ) за короткое время иллюстрирует рис. 3 в виде относительной величины сигнала на выходе хроматографа ЭХО-М в зависимости от времени ввода [16]. Как видно, из-за более высокой летучести НГ вводится полностью за более короткое время – 0.4 с, а ТНТ – практически полностью за 1 с. Кроме того, несмотря на большое различие летучести веществ, измеренной по концентрации насыщенных паров, скорости их термической десорбции с плоского сетчатого концентратора не сильно различаются и в результате реализуется их ввод в ПКК за короткое время не более 1 с.

Удовлетворительное качество быстрого ввода демонстрирует хроматограмма смеси веществ на рис. 4 с достаточно симметричными пиками НГ и ТНТ.

Техническое решение рассмотренного ввода с ТД реализовано в приборе ЭХО-М (ИИГГ СО РАН) и представлено в публикациях [17, 18]. Более поздний аналог – переносной газовый хроматограф ГХС-02П с аналогичным [19] ТД-вводом проб с сетчатого концентратора (ООО “СИБЕЛ”, Россия).

Ввод аренов С6–С8 (бензол, толуол, ксилолы) методом ТД при проведении геохимической съемки реализован в поликапиллярном ГХ ЭХО-ФИД-ПК с фотоионизационным детектором и устройством десорбционного ввода проб с пассивных концентраторов [7, 20]. В качестве разделительной колонки используют ПКК с 1000 капиллярами диаметром 40 мкм с неподвижной жидкостью SE-30. Время разделения аренов – до 100 с. Газ-носитель – атмосферный воздух, очищаемый встроенным фильтром.

Концентраторы в виде трубок с пленкой сорбента SE-30 [7, 20] на внутренней поверхности для пассивного пробоотбора закладывают в грунт на 1–2 суток. Измеренные средние коэффициенты концентрирования (обогащения) аренов при комнатной температуре составляют: бензол – 18.9, толуол – 72.4, м-ксиол – 174.9, о-ксиол – 190.5 (коэффициент обогащения определяли отношением величины сигнала ГХ, полученного с насыщенного концентратора, к величине сигнала от градуировочного потока, в котором выдерживался концентратор при проведении градуировки концентратора). Ввод проб с концентраторами в ПКК осуществляют методом ТД.

Отметим, что ТД в известных устройствах ввода проб осуществляют в замкнутых объемах, а для ввода десорбированной пробы в газохроматографическую колонку (ГХК) используют

кран-дозатор [21, 22]. В других вариантах патрон-концентратор, помещенный в печь, соединен с краном-переключателем потока и снабжен полой иглой, вводимой через силиконовую мембрану в испаритель хроматографа [23–25]; ввод пробы в ГХК осуществляется после начала нагрева концентратора или ввода иглы в испаритель хроматографа.

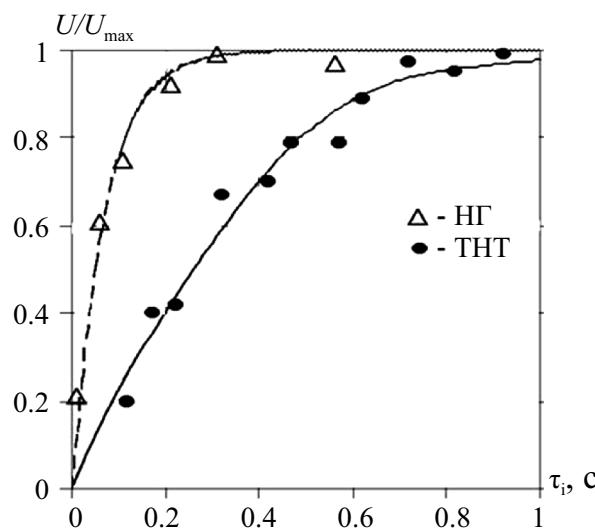


Рис. 3. Влияние времени ввода на полноту ввода пробы нитроглицерина и тринитротолуола [13]. Точки – экспериментальные данные, температура десорбции 180 °C.

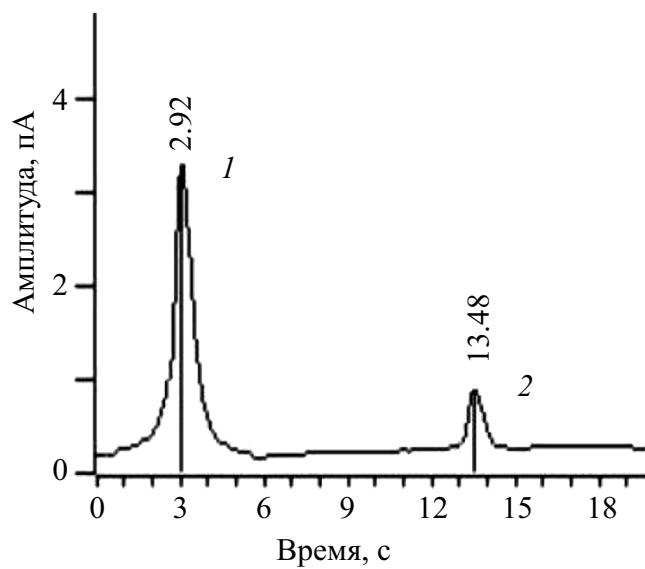


Рис. 4. Хроматограмма технического нитроглицерина с примесью тринитротолуола. Поликапиллярная колонка фирмы ООО “Мультихром” (Россия) (длина 220 мм, 1100 капилляров внутренним диаметром 40 мкм, НЖФ SE-30), объемная скорость газа-носителя аргона – 40 см³/мин, время ввода пробы – 0.5 с.

Описанные выше методы ввода пробы, как правило, требуют энергоемкого (более 100 Вт только для устройства ввода, для сравнения потребление ГХ ЭХО – 40 Вт) и громоздкого оборудования, что неприемлемо для автономного портативного прибора, поэтому авторами настоящего обзора предложено оригинальное устройство ввода пробы в ПКК без ручных операций с использованием эффекта газодинамической изоляции камеры ввода пробы и колонки во время нагрева концентратора [6]. Принципиальная схема такого ввода показана на рис. 5. Для ввода пробы трубчатый концентратор 1 помещают в терmostатируемую камеру ввода 3, нагретую до необходимой температуры, и выдерживают заданное время при закрытом пневмоэлектро-клапане (ПЭК) 5 и открытом ПЭК 4. По окончании нагрева закрывается клапан 4, и одновременно открывается клапан 5. Десорбированная пробы в течение заданного времени вводится в ПКК 6 через тонкий капилляр 7 потоком 40 см³/мин. По окончании ввода пробы клапан 5 закрывается, а клапан 4 открывается, и газ-носитель (воздух) поступает в ПКК 6 и транспортирует пробу через ПКК потоком 40 см³/мин.

Особенность схемы ввода пробы в том, что во время нагрева концентратора и анализа пробы объем КВ с концентратором газодинамически изолируется от ПКК. Для этого во время нагрева концентратора и анализа пробы в КВ подается через тонкий капилляр 7 небольшой обратный поток 0.3 см³/мин по магистрали клапан 4 – тонкий капилляр 7 – зазор 2 между концентратором и термостатом – дроссель сброса потока 8. Обратный поток препятствует выходу веществ из КВ при закрытом клапане 5. Величина обратного потока подбирается экспериментально. Соотношение запирающего и прямого потоков ориентировочно составляет 1:100.

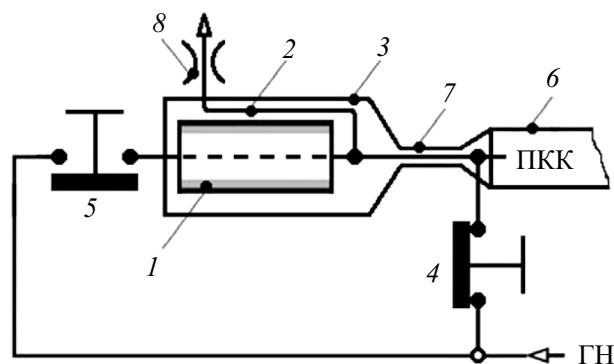


Рис. 5. Схема ввода пробы с концентратором методом термической десорбции с газодинамической изоляцией камеры ввода пробы во время нагрева концентратора. Обозначения приведены в тексте при пояснении работы схемы.

Незначительное количество десорбируемых веществ может покинуть объем КВ в основном за счет диффузии в канал дросселя δ и вынести обратным потоком от ПКК. Практика ввода показала, что потери составляют не более 10 %. Малые потери аренов при таком вводе обусловлены сравнительно незначительным различием летучести аренов C₆–C₈ (бензол, толуол, ксилоны) – температуры кипения этих углеводородов лежат в интервале 80–144 °C [12]. Такая система ввода с газодинамической изоляцией КВ и ПКК на время продолжительного нагрева КВ в течение 30–40 с при 200 °C и анализа пробы в течение до 150 с реализована на практике [7].

Эффективность ввода с ТД-методом газодинамической изоляции КВ иллюстрируют рис. 6 и 7. В качестве источника аренов использовали систему Микрогаз [26], обеспечивающую концентрации в ppb: 68.6 бензола, 80.8 толуола, 25.5 *m*-ксиола, 39.2 *o*-ксиола. На рис. 6 приведена исходная хроматограмма аренов, на рис. 7 – хроматограмма с вводом пробы с концентратора методом газодинамической изоляции. Время нагрева концентратора – 33 с, время ввода пробы – 2.4 с. С учетом коэффициентов обогащения аренов концентратором соотношения пиков веществ, зарегистрированных с концентратора, отличаются не более

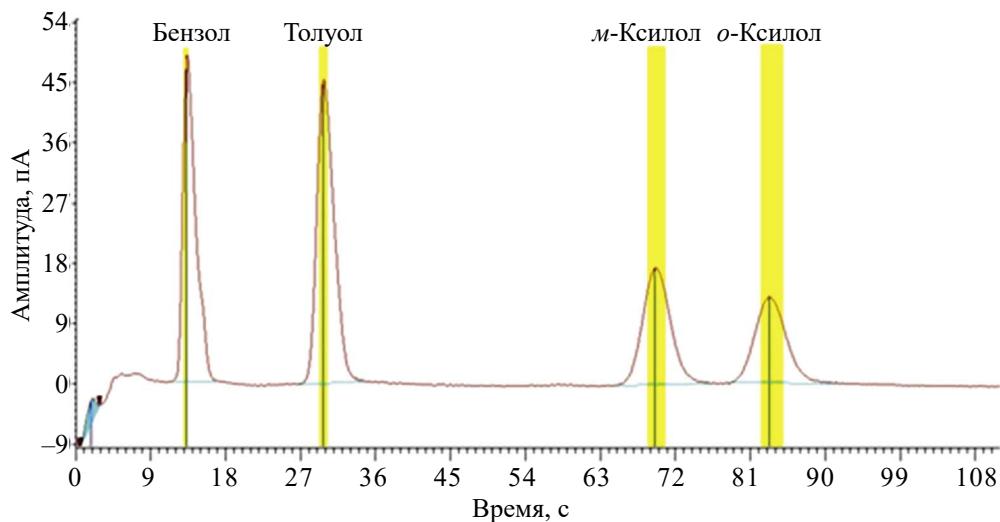


Рис. 6. Хроматограмма пробы с Микрогаза. Тип устройства ввода (инжектора) – петлевой дозатор. Температура инжектора – 200 °C, колонки – 40 °C, детектора – 120 °C.

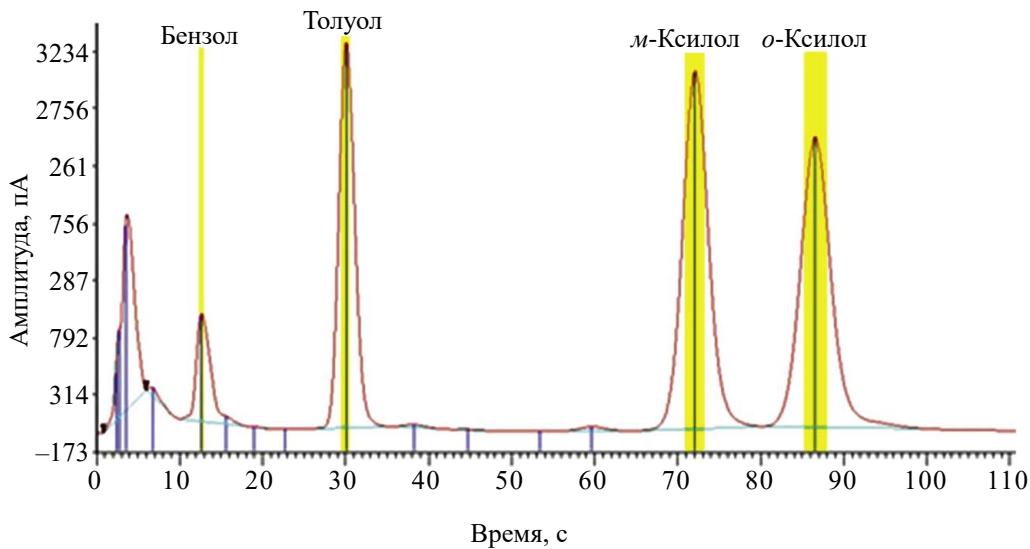


Рис. 7. Хроматограмма пробы с концентратора. Температура инжектора 200 °C, колонки – 40 °C, детектора – 120 °C. Время нагрева концентратора – 33 с, время ввода пробы – 2.4 с.

чем на 10 % для пиков, зарегистрированных прямым вводом веществ из Микрогаза, что свидетельствует о приемлемой эффективности метода ТД с газодинамической изоляцией КВ и ПКК во время нагрева концентратора и ввода пробы в колонку.

ГХ ЭХО-ФИД-ПК с описанным выше принципом ТД-ввода проб аренов с трубчатого концентратора [20] используется в полевых работах по геохимическому поиску залежей углеводородов [27]. Аналогичный принцип ТД-ввода проб углеводородов с трубчатого концентратора без ручных операций реализован в аналоге ГХ ГХС-02ПН (ООО “СИБЕЛ”, Россия) [28].

Ввод пробы с полной изоляцией камеры ввода и колонки во время нагрева концентратора. Ввод реализован в портативном ГХ ЭХО-ПИД с капиллярной колонкой, пламенно-ионизационным детектором и газом-носителем гелием. В схеме ввода используется термическая десорбция с объемного сорбента (концентратора) веществ с резко различающейся летучестью, например алканов С1–С5, которые регистрируются в геохимической съемке при поиске залежей углеводородов [8, 9].

Алканы С1–С5 сильно различаются по летучести, температуры их кипения лежат в интервале от –161 до +36 °С, поэтому при нагревании концентратора скорости их испарения сильно различаются, что приводит к существенному увеличению времени испарения и неприемлемой длительности ввода пробы, если ее прямо вводить в колонку в процессе десорбции. В этом случае термическую десорбцию осуществляют в замкнутых объемах, а для ввода десорбированной пробы в колонку используют кран-дозатор [21, 22] с ручным переключением, что увеличивает громоздкость портативного прибора и существенно уменьшает его быстродействие, что неприемлемо в полевых условиях. Для уменьшения длительности ввода с концентратора пробы алканов используют двухстадийную термодесорбцию (криофокусировку) [29] с достаточно сложной технической реализацией охлаждения сорбента. Криофокусировка успешно используется для ТД-ввода в капиллярную колонку взрывчатых веществ, сильно отличающихся по летучести (концентрации насыщенного пара) [30], и других органических веществ [31]. Технологии с криофокусировкой эффективно обеспечивают существенное сокращение длительности ввода пробы в разделительную колонку веществ, значительно отличающихся по летучести. Однако такие технологии трудно реализовать в портативных приборах.

Для портативного прибора в работе [32] предложена оригинальная схема ввода пробы,

в которой десорбция с сорбента происходит в полностью герметичном объеме КВ. Герметизация КВ во время десорбции осуществляется электромагнитными клапанами переключения потоков газа-носителя. Программное управление переключением электромагнитных клапанов обеспечивает ввод проб без ручных операций. Принципиальная схема такого способа ввода пробы приведена на рис. 8. Для ввода пробы концентратор 1 с пробой устанавливают на рабочий шток (на рис. 8 не показан) устройства ввода пробы. Шток вместе с концентратором 1 вводится в горячую КВ проб 2, герметизируется с помощью уплотнительных элементов (на рис. 8 не показаны). После установки концентратора в КВ 2 давление в КВ увеличивается, и по сигналу датчика давления (ДД) 3 запускается цикл ТД ввода пробы с концентратором в ГХК. В начале цикла ввода пробы происходит нагрев концентратора 1 и десорбция анализируемой пробы в КВ. Во время нагрева концентратора клапан 4 открыт, а клапаны 5–7 закрыты, тем самым КВ 2 пробы с концентратором 1 загерметизирована, что обеспечивает сохранность и представительность пробы. Одновременно газ-носитель через клапан 4 поступает в анализатор, проходит через ГХК и детектор, обеспечивая их нормальное функционирование во время нагрева пробы, при этом через загерметизированную клапанами КВ пробы поток газа-носителя отсутствует. По истечении времени десорбции (время задается блоком управления всеми клапанами, на рис. 8 не показан) закрывается клапан 4, а клапаны 6 и 7 открываются, и десорбированная пробы в виде короткой во времени

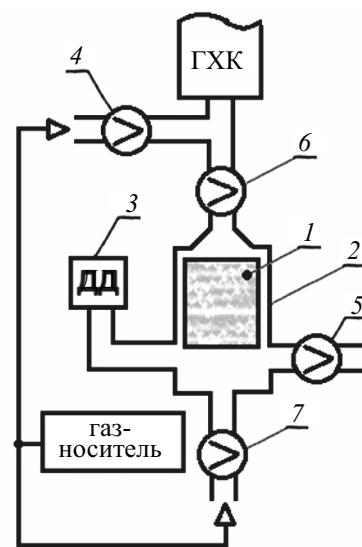


Рис. 8. Функциональная схема устройства ввода пробы с объемного концентратора. Обозначения приведены в тексте при пояснении работы схемы.

“пробки” из КВ через клапан 6 потоком газа-носителя переносится в ГХК анализатора. После окончания ввода клапан 7 закрывается, клапаны 4 и 5 открываются, и газ носитель проходит через клапан 4 и разделяется на два потока. Один больший поток газа-носителя поступает в ГХК и детектор, обеспечивая разделение веществ пробы на ГХК и детектирование, а другой меньший поток (за счет наличия ограничителя потока в канале клапана 5, на рис. 8 не показан) проходит через клапан 6, КВ с концентратором, клапан 5 с ограничителем потока и сбрасывается в атмосферу, производя таким образом очистку КВ и концентратора. После окончания анализа рабочий шток с концентратором извлекают из КВ пробы для проведения следующего анализа.

Пример анализа смеси легких углеводородов с концентрациями по 0.125 ppm (поверочная газовая смесь ТУ 6-16-2956-92) приведен на рис. 9. Отбор пробы на концентратор осуществляли помещением концентратора в виалу объемом 40 мл с поверочной газовой смесью на 12 ч при комнатной температуре. Параметры анализа: температура десорбции – 270 °C, время десорбции – 1 мин, длительность ввода – 4 с, расход газа-носителя гелия через хроматографическую колонку – 12 мл/мин, температура колонки – 80 °C.

Хроматограмма на рис. 9 с разделением веществ с сильно различающейся летучестью от метана до бутана демонстрирует удовлетворительное качество термодесорбционного ввода без ручных операций с полной герметизацией КВ и программным управлением вводом [32].

Учет летучести веществ в выборе схемы ввода пробы в колонку с помощью термической десорбции. Рассмотрим роль летучести на примере десорбции молекул ВВ с плоского сетчатого концентратора. При ТД-вводе реализуются последовательно два процесса: десорбция веществ при заданной температуре концентратора и перенос (дозирование) пробы газом-носителем в колонку. Летучесть веществ играет роль в обоих процессах. Рассмотрим процесс десорбции с материала плоского сетчатого сорбента.

Для случая мономолекулярной ТД с материалом плоского сорбента воспользуемся выражением скорости десорбции молекул ВВ при постоянной температуре T (К) [33]:

$$dN/dt = \gamma N \exp(-E/(RT)), \quad (1)$$

где N – число молекул на единице поверхности сорбента, γ – предэкспоненциальный множитель, E – энергия десорбции, $R = 8.314$ Дж/(моль·К) – газовая постоянная. Тогда время испарения N молекул с единицы поверхности сорбента можно оценить по формуле: $\tau_0 \exp(E_a/(RT))$, где τ_0 – период колебания молекул на поверхности сорбента [16]. Если предположить, что при десорбции НГ и ТНТ величины τ_0 для этих веществ одинаковы, то получим для отношения θ времен испарения молекул этих веществ с единицы поверхности концентратора:

$$\theta = \exp((E_{\text{ТНТ}} - E_{\text{НГ}})/(RT)),$$

где $E_{\text{ТНТ}}$ и $E_{\text{НГ}}$ – энергии десорбции молекул ТНТ и НГ соответственно.

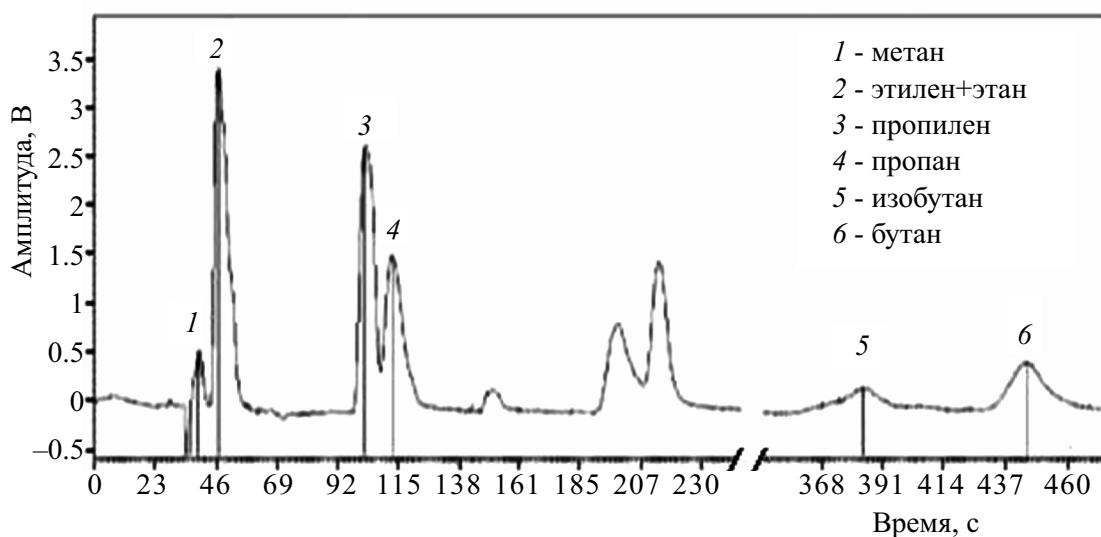


Рис. 9. Хроматограмма тестовой смеси с концентрацией углеводородов по 0.125 ppm, отобранный концентратором из виалы объемом 40 мл. Колонка Restek MXT-Q-PLOT (30 м × 0.53 мм × 20 мкм), температура колонки – 80 °C, расход через газохроматографическую колонку – 12 мл/мин, детектор пламенно-ионизационный.

Для E_{THt} и E_{Hg} из табл. 1 и для $T = 453$ К получим $\theta = 3.8$. Малая величина θ означает, что, несмотря на значительное различие веществ по концентрации насыщенного пара, времена их испарения с материала рассматриваемого плоского концентратора различаются незначительно. Одновременно отметим, что экспериментальные данные рис. 3, иллюстрирующего скорость испарения, подтверждают, что скорости различаются не более чем в четыре раза, что подтверждает справедливость расчетной оценки. Это в свою очередь говорит о справедливости нашего предположения о малом различии периодов колебания молекул НГ и ТНТ на поверхности сорбента при рассматриваемой температуре.

Для оценки отношения аналогичных времен испарения веществ с единицы площади материалов сорбентов в смесях аренов и рассматриваемых алканов воспользуемся приближенной оценкой θ для веществ с крайними значениями энергии десорбции: для аренов α -ксилол–бензол ($T = 473$ К), для алканов пентан–метан ($T = 543$ К). Получим для аренов $\theta_{\text{ap}} = 4.6$, для которых применена газодинамическая изоляция КВ и колонки, так же как и для ВВ; а для алканов $\theta_{\text{ал}} = 117$, где применена полная изоляция КВ и колонки при ТД-вводе. Таким образом, величина θ достаточно чувствительна по отношению к типам описанных ТД-вводов. Следовательно, можно ввести критерий (своего рода инвариант) θ как отношение времен испарения веществ с единицы поверхности материала концентратора, по величине которого можно определять целесообразность применения ТД-ввода проб с концентратором с частичной или с полной изоляцией камеры ввода и колонки. Например, при $\theta \leq 10$ следует считать целесообразным применение наиболее простой в техническом решении схемы ТД-ввода с частичной гидродинамической изоляцией камеры ввода, что важно для портативных приборов, газодинамической изоляции КВ и колонки.

* * *

Рассмотрены методы термической десорбции в портативных газовых хроматографах серии ЭХО для ввода проб органических веществ с концентраторами в газохроматографическую колонку без ручных операций в зависимости от диапазона летучести веществ в пробах. Показана возможность применения частичной газодинамической изоляции камеры ввода и колонки во время нагрева концентратора на примере ввода паров взрывчатых веществ и аренов. Изоляция осуществляется встречным относительно направления в колонку потоком газа-носителя.

При резко различающейся летучести веществ, например для ввода алканов С1–С5, используется полная изоляция камеры ввода и колонки во время нагрева концентратора с применением системы программно управляемых электромагнитных переключателей потоков газа-носителя, т.е. без ручных операций, как в случае традиционных кранов-дозаторов. Для оценки возможности применения наиболее простой в техническом решении газодинамической изоляции камеры ввода и колонки в качестве критерия предложено отношение времен испарения веществ в пробе с единицы поверхности материала сорбента. При величине отношения времен испарения не более 10 приемлема газодинамическая изоляция.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской Федерации, проект FWZZ-2022-0027 (Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук) “Новые технологии внелабораторного химического анализа и контроля, прецизионных измерений физических полей природных и техногенных объектов”, руководитель к.т.н. А.Л. Макась.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. М.: ЛЕНАНД, 2016. 480 с.
- Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 429 с.
- Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: ГНТИ нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. 442 с.
- Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Балдин М.Н., Шишмарев А.Т. Портативные экспрессные газоаналитические приборы для определения следовых количеств веществ // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 4. С. 100.
- Балдин М.Н., Грузнов В.М. Портативный газовый хроматограф с воздухом в качестве газа-носителя для определения следов взрывчатых веществ // Журн. анализ. химии. 2013. Т. 68. № 11. С. 1117. (Balдин М.Н., Gruznov V.M. A portable gas chromatograph with air carrier gas for the determination of explosive traces // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 11. P. 1002.)

6. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Малышева А.О. Ввод пробы ароматических соединений с концентрированием в поликапиллярную колонку методом термической десорбции // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 3. С. 370. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.003>
7. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Науменко И.И., Карташов Е.В., Прямов М.В. Портативная газовая хроматография с пассивными концентраторами для экспрессной геохимической съемки по ароматическим углеводородам / Химический анализ в геологии и геохимии / Под ред. Аношина Г.Н. Новосибирск: Академическое изд-во “Гео”, 2016. С. 555.
8. Кобылинский Д.А. Критерии определения нефтегазоносности территории на основе данных наземной геохимической съемки, выполненной по грунту и искусственноному сорбенту // Вестник Евразийской науки. 2020. № 6; <https://esj.today/PDF/51NZVN620.pdf> (дата обращения 03.09.2024 г.)
9. Теоретические основы геохимических методов поисков месторождений нефти и газа. <http://www.npcgeo.ru/files/page/page1-file-teoreticheskiesnovy.pdf> (дата обращения 04.10.2023 г.).
10. Jackson R., Bromberg E.A. Development of a portable explosive detection system / Proc. of the 1st Int. Symp. on Explosive Detection Technology. November 13–15, 1991. Atlantic City, N. J. (Цитируется по: Оперативное детектирование взрывчатых веществ и скоростные полевые количественные измерения. Сб. переводов под ред. Грузнова В.М. Новосибирск, 1998. С. 96.)
11. Ostmark H., Wallin S., Ang H.G. Vapor pressure of explosives: A critical review // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2012. V. 37. P. 12.
12. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 392.
13. Авгурь Н.Н., Киселев А.В., Прошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
14. Киселев А.В., Прошкус Д.П., Яшин А.И. Молекуллярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
15. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Экспрессное улавливание паров веществ из воздуха // Теплофизика и аэромеханика. 2000. Т. 7. № 4. С. 617.
16. Грузнов В.М., Филоненко В.Г. Скоростное концентрирование и вихревой отбор проб воздуха при обнаружении следовых количеств органических веществ. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2011. 174 с.
17. Балдин М.Н., Грузнов В.М., Ефименко А.П., Коденев Г.Г., Науменко И.И., Соколов М.А., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Портативные газовые хроматографы “ЭХО” для систем мониторинга / Тез. докл. научно-практической конференции “О создании единой региональной системы мониторинга окружающей среды и здоровья населения Сибири”. Новосибирск. 17–19 сентября 1996. С. 60.
18. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Отбор и ввод проб при скоростном газохроматографическом обнаружении паров органических веществ // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 11. С. 1134. (Gruznov V.M., Filonenko V.G., Shishmarev A.T. Sampling and sample injection in the high-speed gas-chromatographic detection of organic vapors // J. Anal. Chem. 1999. V. 54. № 11. P. 1001.)
19. Хроматограф газовый переносной ГХС-02П. http://sibel.info/production/RUS/GHS-02/GCS-02F_tehnicheskoe_opisanie.pdf (дата обращения 10.09.2024 г.).
20. Балдин М.Н., Грузнов В.М., Карташов Е.В., Конторович А.Э., Сидельников В.Н. Устройство про-боотбора паров углеводородов. Патент на полезную модель № 81344 RU. Опубл. 10.03.2009, приоритет полезной модели 06.10.2008.
21. Термодесорбер ТДС-1. https://chromatec.ru/products/termodesorbers/#tds_1st (дата обращения 03.04.2019 г.).
22. Термодесорбер ТДС-1 (двухстадийный). https://chromatec.ru/products/termodesorbers/#termodesorber_tds_1_dvukhstadiynyy (дата обращения 03.04.2019 г.).
23. Новак Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 179 с.
24. Хабаров В.Б. Новое устройство для ввода проб микропримесей органических веществ, сконцентрированных на полифенилхиноксалине, в стеклянную капиллярную колонку методом термической десорбции без криофокусирования пробы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 5. С. 650.
25. Хабаров В.Б. Новое устройство для ввода проб органических веществ в методе газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 6. С. 947.
26. Установки динамические “Микрогаз-ФМ” – рабочие эталоны 1-го разряда. Руководство по эксплуатации СКБ Д. 229655.016 РЭ.
27. Кременецкий А.А., Пилицын А.Г., Игноватов А.П., Грузнов В.М. Геохимические методы прогноза и поисков нефтегазовых месторождений // Разведка и охрана недр. 2010. № 5. С. 63.
28. Хроматограф газовый переносной ГХС-02ПН. http://sibel.info/production/RUS/GHS-02/GCS-02FN_tehnicheskoe_opisanie.pdf (дата обращения 10.09.2024 г.).
29. ХРОМАТЭ К. Автоматизация методов экологического контроля. Решения для хроматографии. <https://chromatec.ru/upload/iblock/faf/fafe6dd673cfa653f6ffdc4f0e262887.pdf> (дата обращения 03.09.2024 г.).

30. Roundbehler D.P., MacDonald S.J., Leib D.P., Fine D.H. Analysis of explosives using high speed gas chromatography with chemiluminescent detection / Proc. of the 1st Int. Symp. on Explosive Detection Technology. November 13–15, 1991. Atlantic City, N. J. (Цитируется по: Оперативное детектирование взрывчатых веществ и скоростные полевые количественные измерения. Сб. переводов под ред. В. М. Грузнова. Новосибирск, 1998. С. 88.)
31. Borgerding A.J., Wilkerson C.W. Criogenically cooled microloop system for sampling and injection in fast GC // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 701.
32. Федотов В.В., Балдин М.Н., Грузнов В.М. Газохроматографическое устройство ввода проб. Патент на полезную модель № 217236 RU. Приоритет от 22.09.2022 г. Дата государственной регистрации 23.03.2023 г. Опубликовано: 23.03.2023. Б. и. № 9.
33. Peebles H.C., Trush K.A., White J.M., Rogers J.W. Jr., Conrad F.J. Adsorption of 2,4,6-trinitrotoluene on carbon covered Pt(III): A temperature programmed desorption study // Appl. Surf. Sci. 1983. V. 17. P. 141.

PRINCIPLES OF INTRODUCING ORGANIC SUBSTANCES INTO A GAS CHROMATOGRAPHIC COLUMN BY THERMAL DESORPTION METHOD DEPENDING ON THE VOLATILITY OF THE MIXTURE COMPONENTS

M. N. Baldin^a, V. M. Gruznov^{a, b, *}, V. V. Fedotov^a

^aTrofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (IPGG SB RAS)

Novosibirsk, Russia

^bNovosibirsk State Technical University

Novosibirsk, Russia

Abstract. A review of thermal desorption methods from concentrators in portable express gas chromatographs of the ECHO series for introducing samples of organic substances into a gas chromatographic column depending on the volatility range of substances in samples is presented. Methods for introducing samples without manual operations in ECHO devices are considered. The principles of introducing a sample with incomplete gas-dynamic isolation of the injection chamber and column when introducing samples of explosive vapors and arenes with different volatility of substances in the sample are described, as well as complete insulation of the injection chamber and column when introducing samples of C1–C5 saturated hydrocarbons with sharply different volatility.

Keywords: gas chromatography, thermal desorption, volatility of mixture components, gas-dynamic isolation of the injection chamber.