

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

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

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва — 2023 г

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова).

Научный руководитель *Пирогов Андрей Владимирович*
Доктор химических наук, профессор

**Официальные
оппоненты** *Курганов Александр Александрович*
Доктор химических наук, доцент
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук, и.о. главного научного
сотрудника

Родинков Олег Васильевич
Доктор химических наук, профессор
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, профессор

Калмыков Антон Георгиевич
Кандидат химических наук
МГУ имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет,
старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится «15» марта 2023 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.5 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3, МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:
<https://istina.msu.ru/dissertations/521085004/>

Автореферат разослан «23» января 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



И.А. Ананьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 C₅–C₈ (изопрен, толуол, ксилолы), ТА, 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, содержащимися 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 Tenax-TA, 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 (БНК) 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 Тенах-ТА;
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.

Продемонстрирована сходимость получаемых результатов на сорбентах из вспененного графита, композита из SiC (марки М4) и БНК, полимере Тенах-ТА. Значения s_R для высот пиков *n*-алканов C₈–C₂₀ 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(М4)-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 C₉–C₁₄, алкилциклогексаны (C₅H₇-C₆H₁₁ и C₇H₁₅-C₆H₁₁), одноатомные спирты (C₁₀–C₁₅), кумолы и тетраметилбензолы. Показано, что на хроматограммах Тенах-ТА и монолита из вспененного графита пики выше, чем при использовании SiC(М4)-БНК-композита.

С помощью сорбента на основе вспененного графита, SiC(M4)-БНК-композита и Tenax-TA 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 Tenax-TA в таких параметрах как: максимальная рабочая температура, монолитная структура. Показано отсутствие значимых различий между Tenax-TA 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 Tenax-TA 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 Tenax, 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 подходят 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 поверке.

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 имени 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель исследования и поставлены задачи для достижения цели, показана научная новизна работы и ее практическая значимость.

Обзор литературы

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором систематизированы данные о проведении площадной геохимической съемки. Представлены основные сорбционные материалы для улавливания ЛОС из воздуха, а также различные методы их пробоподготовки и дальнейшего анализа.

В разделе «Адсорбционное улавливание загрязнений воздуха» представлены варианты проведения пробоотбора воздуха, их сочетание с различными аналитическими методами анализа, приведены характеристики материалов, пригодных для адсорбции ЛОС из воздуха, а также перечислены достоинства и недостатки каждого из них.

В разделе «Газохроматографический анализ газов» приведен перечень колонок и детекторов для разделения и определения нефтяных маркеров. Основное внимание уделено капиллярным колонкам с неполярными неподвижными фазами и масс-спектрометрическому детектированию. Также дана классификация колонок по типу нанесения неподвижной фазы на ее стенки. Для пламенно-ионизационного, фотоионизационного детекторов и катарометра приведены достоинства и недостатки при анализе проб, содержащих углеводороды.

Раздел «Метод термодесорбции» включает описание одностадийного и двухстадийного вариантов метода, их преимущества и недостатки. Приведены примеры их использования. Для двухстадийной термодесорбции дана классификация по способу фокусирования компонентов.

В разделе «Площадная геохимическая съемка» описана история метода, приведены примеры его применения в разных странах за последние 90 лет, описаны устройства доступных для покупки пробоотборников. На основании обзора литературы сделаны выводы, которые подтверждают актуальность выбранной темы исследования.

Экспериментальная часть

Вторая глава включает описание используемых в работе химических реактивов, материалов и оборудования; условий и техники проведения экспериментов. Отдельно выделены объекты анализа — сорбционные материалы на основе вспененного графита, резорцина, композиты из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука, а также Tenax-TA и GR, используемых для сравнения полученных результатов (табл. 1).

Таблица 1. Изучаемые в работе сорбенты

Сорбент	Структура	Первоначальная цель разработки	Правообладатель
Tenax-TA	Поли (2,6-дифенил-п-фениленоксид)	Сорбент для хроматографических колонок	Buchem B.V.
Tenax-GR	Tenax-TA с добавлением графитированной сажи (30%)	Поглощение легколетучих примесей из воздуха	Buchem B.V.
Монолит из резорцина	Графитизированная фенольная смола	Сорбент для хроматографических колонок	Chengdu Liang

Продолжение таблицы 1.

Сорбент	Структура	Первоначальная цель разработки	Правообладатель
Монолит из вспененного графита	Композиционный слоистый углеродный материал на армирующем основании	Элемент высокотемпературных печей	ИНУМиТ
SiC(M4)-БНК-композит	Монолит из SiC (марки М4, порошок с размером частиц 5 мкм) и бутадиен-нитрильного каучука (марки БНКС-18) в соотношении 3:1	Замена традиционных металлических и керамических материалов	Центр композиционных материалов (НИТУ «МИСиС»)
SiC(M40)-БНК-композит	Монолит из SiC (марки М40, порошок с размером частиц 40 мкм) и бутадиен-нитрильного каучука (марки БНКС-18) в соотношении 3:1	Замена традиционных металлических и керамических материалов	Центр композиционных материалов (НИТУ «МИСиС»)

Для анализа сорбционных материалов использовали три хроматографические системы:

1. GCMS-QP2010 Ultra, снабженную 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. 8890 GC System (Agilent, США), снабженную квадрупольным масс-селективным детектором 5977B (Agilent, США) 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. Pegasus GC-HRT 4D (Leco, США). Прибор включает в себя газовый хроматограф Agilent 7890A с разделителем потоков, двухстадийный криомодулятор детекторы ПИД и МС с времяпролетным масс-анализатором (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).

Результаты и их обсуждение

Результаты и их обсуждение представлены в главах 3 и 4. **Третья глава** посвящена оптимизации условий анализа и факторам, обеспечивающим высокую эффективность извлечения алканов и аренов из модельных растворов с поверхностями сорбционных материалов. Варьировались: 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 оптимизировались величина потока, поступающего в хроматографическую колонку, и концентрации УВ в модельных смесях; условия пробоподготовки – выбор материала для транспортировочного контейнера и длительность проведения пассивной сорбции.

Диапазон УВ для модельной смеси подбирали с помощью двумерной ГХ. Монолит из вспененного графита выдерживали в течение получаса над нефтью Оренбургского месторождения. На полученной хроматограмме (рис. 1) можно выделить области, которые соответствуют различным классам органических соединений. Таким образом, состав

модельной смеси нефтяных маркеров следующий: *n*-алканы C₈–C₂₀, циклоалканы (циклогексан, циклопентан, метилциклогексан, метилциклопентан), алкилбензолы (2–3 соединения из диапазона C₃H₇-Ph до C₉H₁₅-Ph) и приоритетные ПАУ (АООС США). Кроме того, для приоритетных ПАУ оптимальным растворителем является ацетонитрил, а остальные соединения хорошо растворяются в гексане. То есть оптимальным решением является разделение модельной смеси на две: ПАУ в ацетонитриле (*c* = 10 мкг/мл) и остальные УВ в гексане.

Первая модельная смесь состояла из 11 соединений: *n*-бутилбензол, *n*-гексилбензол, циклогексан, циклопентан, метилциклогексан, метилциклопентан *n*-декан, *n*-додекан, *n*-гептадекан, *n*-октадекан, *n*-эйкозан (*c* = 100 мкг/мл в гексане). При ее анализе с помощью SiC-БНК-композитов, Tenax-TA и Tenax-GR хроматограммы содержат по 7 пиков, а с помощью сорбентов из вспененного графита и резорцина – только 4. Циклоалканы на хроматограммах не зарегистрированы. 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 Tenax-TA и Tenax-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 только один из них. Так как Tenax-TA чаще применяют при площадной геохимической съемке, чем Tenax-GR, для дальнейшего сравнения результатов анализа, полученных с помощью углеродных монолитов, выбран Tenax-TA.

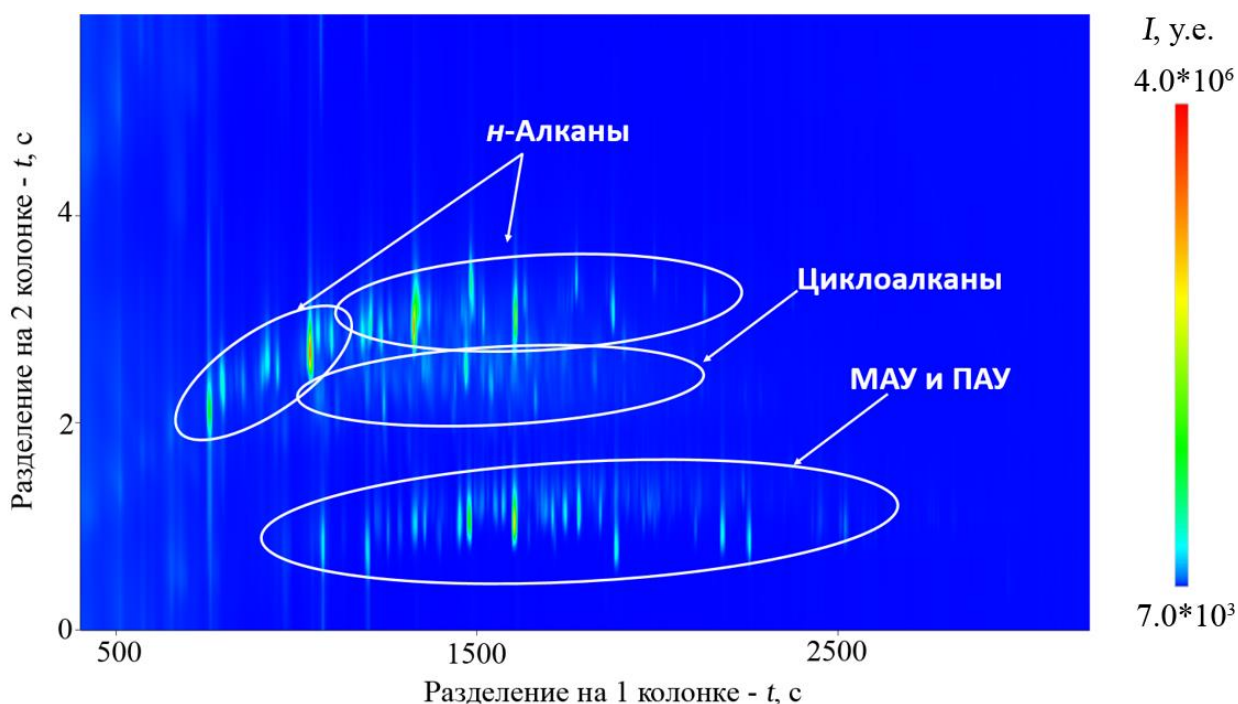


Рис. 1. Двумерная хроматограмма газовой смеси, образовавшейся за 30 мин над сырой нефтью в закрытой стеклянной емкости, поглощенной сорбентом на основе вспененного графита. Условия термодесорбции: время нагрева образца – 5 мин, температура нагрева образца 320°C, температура ловушки во время сорбции соединений -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.

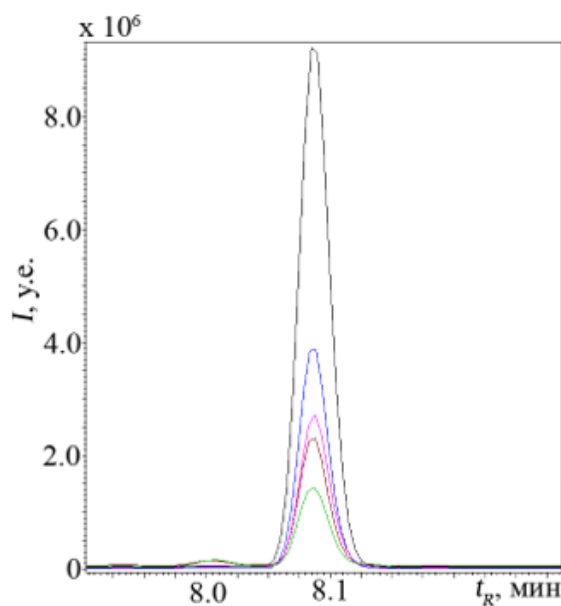


Рис. 2. Хроматограммы декана, растворенного в гексане (100 ppm, 80 ppm, 50 ppm, 20 ppm, 10 ppm), полученные при разных значениях величины потока (1:100, 1:80, 1:50, 1:20, 1:10) в инжекторе. Условия ТД: скорость потока продувочного газа – 150 мл/мин, время десорбции соединений с сорбента – 30 мин.

Для увеличения степени извлечения соединений с сорбентов проводили оптимизацию времени продувки и скорости продувочного газа с помощью монолита из вспененного графита. Путем одновременного варьирования концентрации модельного раствора и деления потока (split) в инжекторе повышали чувствительность определения.

Оптимизацию величины деления потока проводили следующим образом: первую модельную смесь разбавляли гексаном для получения 5 смесей, содержащих УВ в концентрации от 10 до 100 мкг/мл. Каждый из растворов наносили по 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 деления потока. 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 (рис. 2). Для дальнейших экспериментов выбрана величина потока 1:100 и $c = 100$ мкг/мл для всех исследуемых сорбентов.

В ходе следующего эксперимента варьировали скорость продувочного газа в пределах 60–150 мл/мин на приставке ТД-20. Из полученных хроматограмм можно сделать следующий вывод: чем больше скорость газа-носителя, тем больше площадь (или высота) пика углеводорода. Для дальнейших исследований оптимальным является значение 150 мл/мин, так как для углеродного сорбента в этом случае достигается наибольшая чувствительность определения УВ.

В работе варьировали время продувки сорбента потоком He в пределах 2–60 мин. Площади пиков (S) *n*-алканов и аренов на полученных хроматограммах сначала увеличиваются, однако после $t = 30$ мин начинают уменьшаться. Для дальнейших экспериментов оптимальным является значение $t = 30$ мин. 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} .

Результаты анализа модельной смеси, состоящей из всех *n*-алканов в диапазоне C_8 – C_{20} , в оптимизированных для одномерного варианта ГХ и термодесорбера ТД-20 условиях представлены в табл. 2. На хроматограммах Tenax-ТА и SiC (M4)-БНК-композита наблюдаются пики 12 из 13 соединений. Существенным отличием между

хроматограммами является интенсивность пиков 1–4: в случае Tenax-TA их высоты в 1.5–10 раз больше. Интенсивности остальных пиков отличаются незначительно. Для сорбента на основе вспененного графита высоты пиков УВ уменьшаются при увеличении их массы. После 15 минуты на хроматограмме пики отсутствуют, так как C_{17} – C_{20} необратимо поглощаются монолитом. Данный сорбент пригоден для определения только легколетучих УВ и в такой конфигурации не может являться альтернативой Tenax-TA при определении высококипящих соединений. Его структуру необходимо менять для решения такой задачи. На хроматограмме модельной смеси с использованием SiC (M40)-БНК-композиата отсутствуют пики *n*-алканов C_9 – C_{12} , а высоты остальных пиков возрастают при увеличении массы веществ. Причем пики C_{15} – C_{20} в 1.2–1.5 раз выше, чем в случае полимера Tenax-TA.

Модельную смесь *n*-алканов анализировали и на другом типе двухстадийного ТД, где вместо улавливания УВ в холодной ловушке используется криофокусирование веществ в кварцевом капилляре (лайнере). Оптимизация условий в данном случае заключалась в выборе максимальной температуры нагрева сорбента и в подборе сорбента, которым наполнен охлаждаемый этиловым спиртом капилляр. Самую низкую рабочую температуру из 4-х 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. В стандартный набор лайнеров, который предоставляет компания Gerstel при установке оборудования, входят кварцевые трубки, наполненные Tenax-TA, Carbotrap В и стекловатой. На рис. 3 представлены хроматограммы смеси *n*-алканов, 10 мкл которой были нанесены на сорбционный патрон с Tenax-TA, используя три разных лайнера. При использовании лайнера со стекловатой возможно высокочувствительное определение наибольшего числа УВ из модельной смеси (11 из 13) без раздвоения пиков УВ.

Таблица 2. Значения t_R и высот пиков (I , у.е.) для *n*-алканов модельной смеси, полученные на TD-20

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

Поскольку при использовании термодесорбера с криофокусированием качественный анализ модельной смеси *n*-алканов оказался правильнее и информативнее, принято решение продолжить сравнение материалов с помощью ТД фирмы Gerstel.

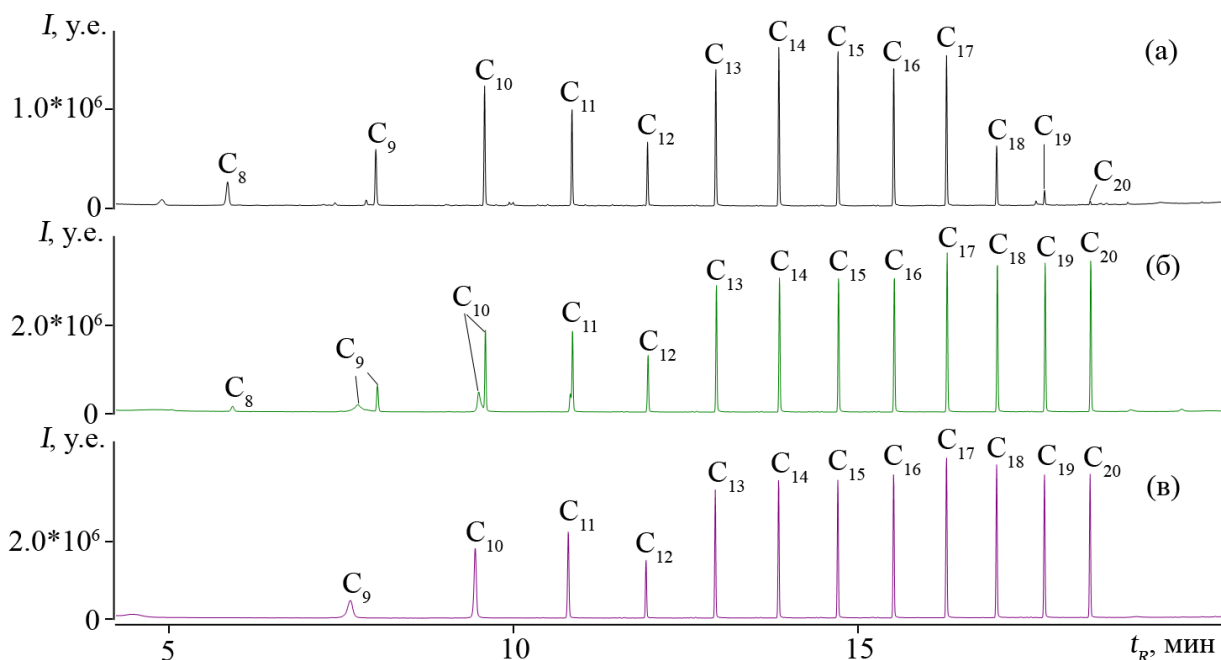


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси *n*-алканов ($c = 100$ мкг/мл, растворитель - гексан) с сорбента Тенах-ТА (нанесено 10 мкл смеси). ТД-условия: сорбент в лайнере: а – Carbotarg B, б – Тенах-ТА, в – стекловата, время нагрева образца – 1.76 мин, максимальная температура нагрева образца 250°C, температура 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.

Следующим этапом в разработке способа определения нефтяных маркеров в почвенном воздухе являлась оптимизация материала тары, в которой происходит транспортировка сорбента с изучаемой территории в аналитическую лабораторию. Сравнивали хроматограммы, полученные до и после хранения холостых образцов сорбентов в таре из полистирола и стекла при комнатной температуре. В случае хранения сорбентов в пластиковой пробирке на хроматограммах всех исследуемых материалов появились высокоинтенсивные пики. Самые высокие из них относятся к тетрагидрофуранам, алкилфталатам и фенолам. Стеклоянная тара более хрупкая, чем пробирка из полистирола, что усложняет процесс транспортировки материалов. Однако в результате хранения в ней поверхность сорбентов не загрязняется примесями. Хроматограммы ЛОС на сорбентах Тенах-ТА, монолита из вспененного графита и SiC(M4)-БНК-композита до и после хранения в течение 5 месяцев в стекле не имеют значимых отличий, в отличие от SiC(M4)-монолита. 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, композит из SiC (M4) и БНК не подлежит длительному хранению. В результате на текущем этапе в качестве альтернативы Тенах-ТА рассматриваются два материала – сорбент из вспененного графита и композит из БНК и карбида кремния марки М4.

При изучении кинетики сорбции сорбенты подвешивали в стеклянной пробирке над смесью *n*-декана и силикагеля. Концентрация алкана увеличена со 100 мкг/мл до 20 мкл/г для ускорения эксперимента. Величина деления потока при этом не изменена. При установлении зависимостей высоты пика углеводорода от времени его пассивной адсорбции анализировали по 8 сорбентов каждого типа, находившихся различное количество часов в закрытой системе. На каждой хроматограмме определяли высоту пика *n*-декана. В табл. 3 приведены усредненные значения высот пиков, полученные при

проведении трех параллельных опытов. Представленные значения использовали для построения кинетических кривых сорбции. Полученные кривые наилучшим образом описываются следующими уравнениями: $y = 2.0 \cdot 10^6 \cdot \ln(x) + 2.0 \cdot 10^6$ ($R^2 = 0.9055$) для сорбента из вспененного графита, $y = 1.0 \cdot 10^6 \cdot \ln(x) + 1.0 \cdot 10^6$ ($R^2 = 0.8621$) для SiC(M4)-БНК-композиата, $y = 4.0 \cdot 10^6 \cdot \ln(x) + 2.0 \cdot 10^6$ ($R^2 = 0.8883$) для Tenax-TA. Показано, что насыщение поверхности монолита из вспененного графита достигается за 3–4 дня, сорбента на основе карбида кремния – за 2 дня, а Tenax-TA – 1–2 дня.

Таблица 3. Значения высот пиков *n*-декана, полученных при разных временах пассивной сорбции на сорбентах из SiC, вспененного графита и полимера Tenax-TA

Tenax-TA		SiC(M4)-БНК-композиат		Сорбент из вспененного графита	
<i>t</i> , ч	<i>h</i> (*10 ⁶), у.е.	<i>t</i> , ч	<i>h</i> (*10 ⁶), у.е.	<i>t</i> , ч	<i>h</i> (*10 ⁶), 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

Необходимо учитывать, что данные получены для сорбции *n*-декана при комнатной температуре, его гомологи с большей массой по-видимому будут сорбироваться медленнее. На рис. 4 изображен график зависимости интенсивности пика *n*-гексадекана на хроматограммах от времени его пассивной сорбции на поверхности сорбента Tenax-TA. Насыщение достигается через 3 дня, что примерно в полтора раза медленнее (при увеличении молярной массы на 84 г/моль), чем у *n*-декана. Планки погрешностей на графике соответствуют доверительному интервалу.

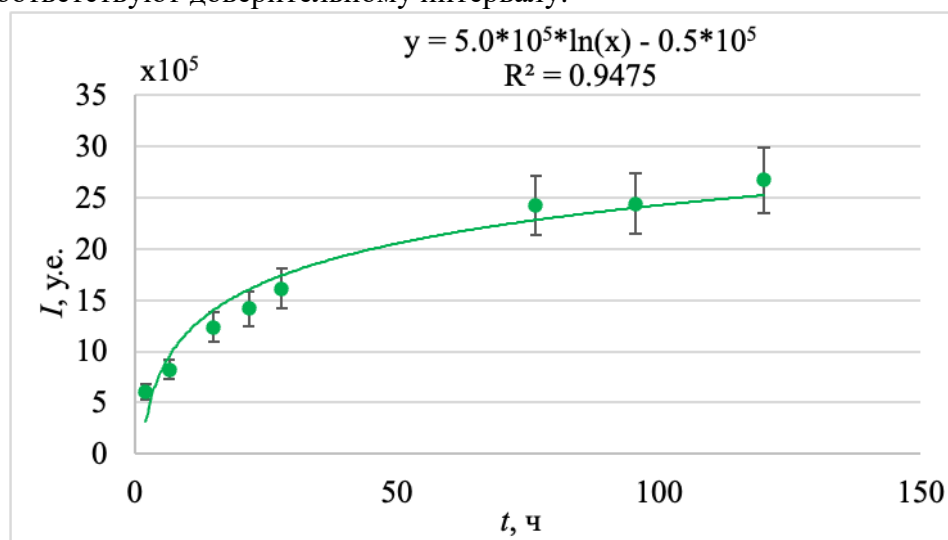


Рис. 4. График зависимости высот пиков *n*-гексадекана на хроматограммах от времени сорбции. Сорбент Tenax-TA.

В связи с этим для анализа почвенного воздуха решено проводить сорбцию заведомо большее время: в течение двух-четырех недель, поскольку полевые условия отличаются от лабораторных по температуре окружающей среды, влажности, составу газовой смеси (почвенный воздух содержит не только *n*-алканы, но и другие нефтяные маркеры при наличии залежей УВ на глубине).

В состав второй модельной смеси входят ПАУ из списка приоритетных, составленный АООС США. Для достижения наилучшего разрешения всех 16 пиков использовался следующий температурный профиль термостата колонки: 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. Кроме того, 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 менялись. Для получения хроматограмм 10 мкл смеси ПАУ непосредственно наносили на каждый сорбент. Из 16 ПАУ удалось идентифицировать только 6 при использовании Tenax-TA, 4 – в случае SiC(M4)-БНК-композиата и 1 – при использовании сорбента из вспененного графита. То есть остальные ПАУ не десорбируются с поверхностей материалов в условиях эксперимента. Наибольшая высота пиков достигается при использовании Tenax-TA. Поскольку концентрация ПАУ в почвенном воздухе существенно ниже по сравнению с алканами, дальнейшие исследования проводили с модельной смесью *n*-алканов C₈–C₂₀.

В третьей главе также приведены данные о сходимости получаемых результатов, оценена полнота десорбции УВ с поверхностей сорбентов, изучена возможность повторного применения материалов.

Для оценки повторяемости результатов использовали модельную смесь *n*-алканов в качестве объекта анализа и по три образца каждого сорбента – Tenax-TA, жгута из вспененного графита и SiC (M4)-БНК-композиата (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 выбранных условиях. Все эксперименты проводили одним оператором, в одинаковых условиях (оборудовании, лаборатории). Полученные значения высот хроматографических пиков и времен удерживания воспроизводятся в пределах хроматографической погрешности (относительное стандартное отклонение не превышает 5%) при использовании любого из трех сорбентов. Поскольку в эксперименте модельную смесь наносили прямо на сорбенты, полученные значения s_R относятся к процессу десорбции УВ.

Оценку полноты десорбции соединений с сорбентов 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. Для вычисления процента десорбции УВ за первый и последующие анализы делали следующее:

1. На всех хроматограммах определяли площади всех пиков;
2. Для каждого вещества суммировали значения площадей на последовательных хроматограммах. Полученное число принимали за 100%;
3. Для всех соединений делили площадь пика на соответствующую сумму.

Показано, что Tenax-TA демонстрирует полную десорбцию УВ в диапазоне C₉–C₁₂ после первого анализа. Алканы C₁₃ и C₁₄ десорбируются количественно за 2 анализа, а C₁₅–C₂₀ – за 3 анализа. Однако, в случае C₁₅–C₁₈ степень извлечения за 1 анализ составляет 97.5–99.5%, а у C₁₉ и C₂₀ этот показатель ниже – 94 и 87%. У сорбента из SiC полное извлечение всех соединений достигается за 3 последовательных анализа, причем за первый десорбируется 94–96% от массы каждого УВ. Углеродный сорбент полностью десорбирует со своей поверхности все соединения модельной смеси за 8 анализов, причем за 1 анализ извлекается только 64–69% от массы каждого алкана.

Оценку «многоразовости» сорбентов проводили следующим образом:

1. На поверхность сорбента наносили 1 каплю модельной смеси *n*-алканов и анализировали в оптимизированных условиях методом ТД/ГХ/МС;
2. Фиксировали значения площадей пиков УВ;
3. Сорбент отжигали в муфельной печи в течение 4 часов при 250, 300 и 400°C (исходя из максимальных допустимых температур для каждого). Получали

хроматограмму холостого образца после отжига (при наличии на ней пиков УВ отжиг повторяли);

4. Повторяли пункты 1–3 еще 9 раз.

При повторном применении монолита из SiC площади пиков декана, ундекана, додекана и тридекана являются воспроизводимыми с относительным стандартным отклонением не более 5%. Пики C₉H₂₀, C₁₄H₃₀, C₁₅H₃₂, и C₁₆H₃₄ воспроизводятся 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 C₁₉ и C₂₀). В случае монолита из вспененного графита воспроизводимость пиков после многократных процедур регенерации ниже, чем при использовании SiC-композита: для C₉ и C₁₀ относительное стандартное отклонение не превышает 10%, для C₁₁ и C₁₂ – 15%, для C₁₃ и C₁₄ – 20%, для C₁₅ и C₁₆ – 30%. УВ C₁₇–C₂₀ по-прежнему не десорбируются с поверхности сорбента. В случае Терах-ТА все пики всех алканов из модельной смеси воспроизводятся с *s_R* < 5%. Таким образом, наилучшую воспроизводимость результатов при повторном применении демонстрирует Терах-ТА. На 2 месте – SiC-композит, а на 3-м – жгут из вспененного графита.

В оптимизированных условиях проведены анализы почвенного воздуха. Исследование проводили на двух территориях – нефтяном полигоне «Ягодное» с помощью Терах-ТА и монолита из вспененного графита (рис. 5) в Оренбургской области и бывшей нефтяной базе в Барнауле с помощью SiC-композита (рис. 6).

На рис. 5а в области 5 мин < *t_R* < 15 мин (которая соответствует диапазону УВ от C₈ до C₁₆) регистрируется в разы больше хроматографических пиков гораздо большей интенсивности, чем на хроматограмме Терах-ТА. То есть в этой области работают оба сорбента, но информативность хроматограммы на рис. 5а несравненно выше за счет поглощения большего числа алканов и моноароматических УВ. 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 мин резко снижается. Такое явление наблюдается у большинства сорбентов на основе углерода.

На рис. 5б с увеличением времени удерживания повышается интенсивность пиков, а также их количество. Наибольшую высоту имеют пики *n*-алканов и алкилбензолов. С помощью сорбента Терах-ТА возможно качественное определение ЛОС от C₇ до C₃₀ включительно при данных условиях анализа. Определение УВ с большей массой может вызвать разложение сорбента, поскольку требуется увеличение температуры во время ТД. Скорее всего, качественное определение ЛОС возможно в более узком диапазоне (до C₂₀) из-за уменьшения степени десорбции веществ за один анализ при увеличении массы УВ.

К моменту исследований на Оренбургском полигоне монолитный сорбент на основе SiC не был доступен и сравнения с ним сделать не удалось. Его испытания проводили на другом полигоне. Монолитный материал из SiC подвешивали в земляном углублении на территории бывшей нефтяной базы в Барнауле. Данный полигон в течение более 10 лет не эксплуатировался, то есть новых свежих поступлений нефтепродуктов в почву не ожидалось, а имеющиеся могли сильно выветриваться, окисляться и разрушаться. 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 (C₁₅H₃₂–C₃₀H₆₂), алкатетраены, сложные и простые эфиры, карбоновые кислоты и их амиды, нитрилы, моно- и полиароматические УВ, спирты (одноатомные и многоатомные).

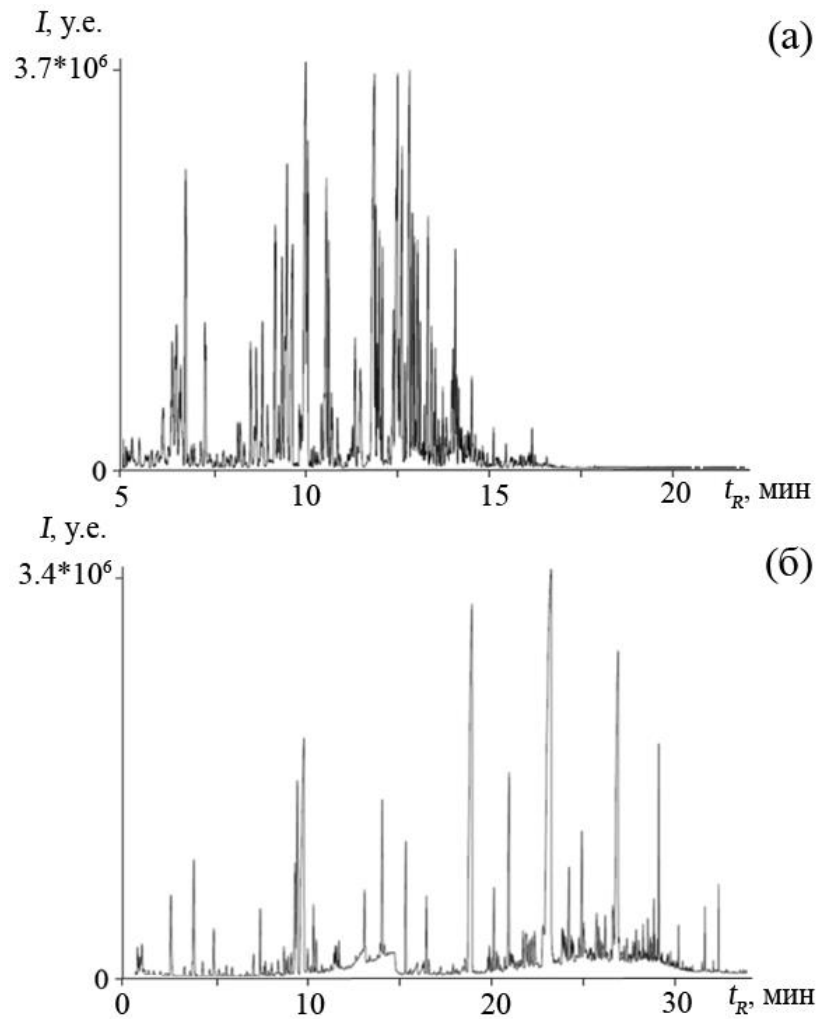


Рис. 5. Хроматограммы сорбентов, выдержанных на глубине гумусового слоя около 2 м в течение 1 месяца на полигоне «Ягодное»: а – сорбент на основе вспененного графита, б – Терах-ГА.

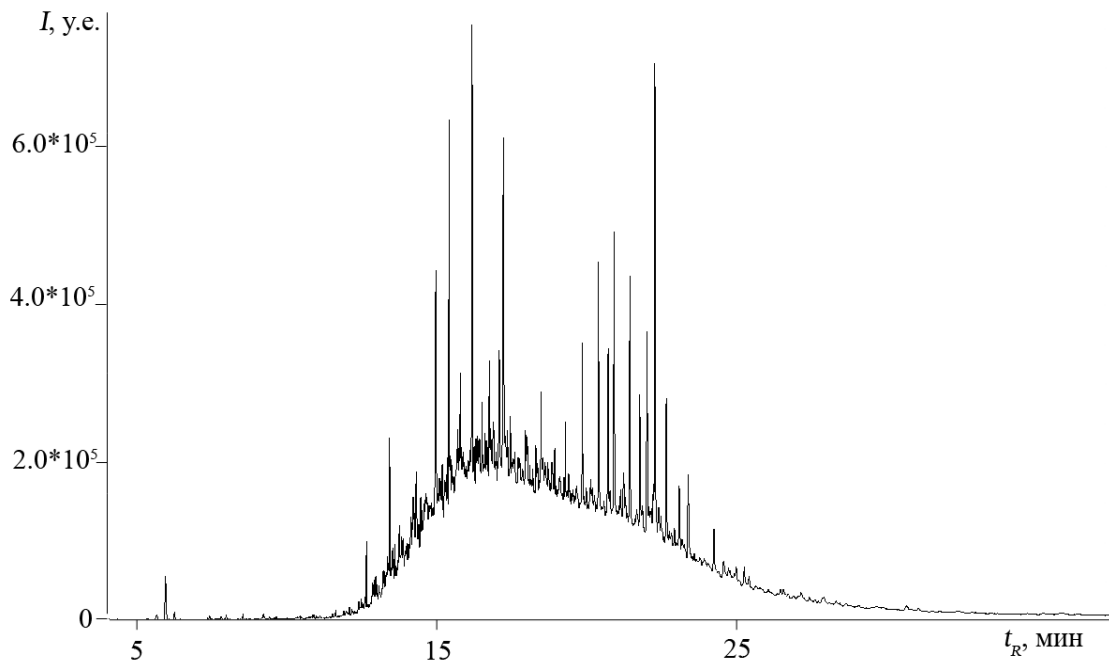


Рис. 6. Хроматограмма сорбента на основе SiC, полученная после его выдержки в течение 12 дней в почвенном углублении ($d = 0.5$ м) на Барнаульском нефтяном полигоне.

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 метаболлизировались 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 малыми парциальными давлениями насыщенных паров тяжелых углеводородов при низкой температуре.

Итоговые результаты всех проведенных экспериментов с сорбентом Тенах-ТА и монолитами из вспененного графита и карбида кремния представлены в табл. 4. Наилучшей альтернативой Тенах-ТА из перечисленных сорбентов для анализа почвенного воздуха с помощью пассивного пробоотбора является SiC(M4)-БНК-композит. Предварительные эксперименты показали, что композиционный материал SiC-БНК по хроматографическим и эксплуатационным свойствам превосходит отдельные материалы, его составляющие: карбид кремния и бутадиен-нитрильный каучук. 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 Тенах-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.

Таблица 4. Сравнение сорбционных материалов по различным параметрам

Сорбент / Параметр	Монолит из вспененного графита	SiC(M4)-БНК-композит	Тенах-ТА
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_8-C_{16}	C_7-C_{30}	C_7-C_{30}
Сходимость пиков алканов из модельной смеси, %	1.9–5	1.3–5	0.7–5
Полнота десорбции алканов C_9-C_{20} 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 s_R для площадей пиков n -алканов C_9-C_{20} при повторном применении сорбента, %	9.2-28.4	4.5-19.2	4.4-5.0

Продолжение таблицы 4.

Сорбент / Параметр	Монолит из вспененного графита	SiC(M4)-БНК-композит	Тенах-ТА
Площадь поверхности, м ² /г	130	2	35
Максимальная ёмкость (по <i>n</i> -додекану), нг/м ²	61	15	9

В четвертой главе оценивается возможность использования монолита из карбида кремния для идентификации ЛОС в объектах пищевой и фармацевтической промышленности. Сравниваются хроматографические профили банановых конфет, свежего банана и ароматизатора «Банан». ЛОС, формирующие запахи перечисленных объектов, поглощали с помощью SiC-БНК-композита и идентифицировали методом ТД/ГХ/МС. Также показана возможность идентификации специфических маркеров ромашки аптечной в лекарственных сборах.

Идентификацию ЛОС из газовой фазы, которая образовывается над объектами пищевой промышленности в закрытых стеклянных сосудах, осуществляли путем пассивной сорбции веществ на поверхности SiC(M4)-БНК-композитов в течение 48 часов. Анализ материалов после пробоподготовки выполняли 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. Результаты хроматографических анализов свежего банана, ароматизатора «Банан» и банановых конфет представлены на рис. 7–9 и в табл. 5–7 соответственно.

Аромат банана прежде всего ассоциируется с наличием 3-метилбутилового, бутилового, 2-пентилового, гексилового и 2-гептилового эфиров уксусной и масляной кислот, причем преобладающим является 3-метилбутиловый (изоамиловый) эфир. Считается, что содержание карбоновых кислот, таких как фталевая, вносит куда меньший вклад в ароматический профиль банана. Таким образом, каждое из идентифицированных соединений (табл. 5) является характерным для исследуемого продукта, но не основным в формировании запаха.

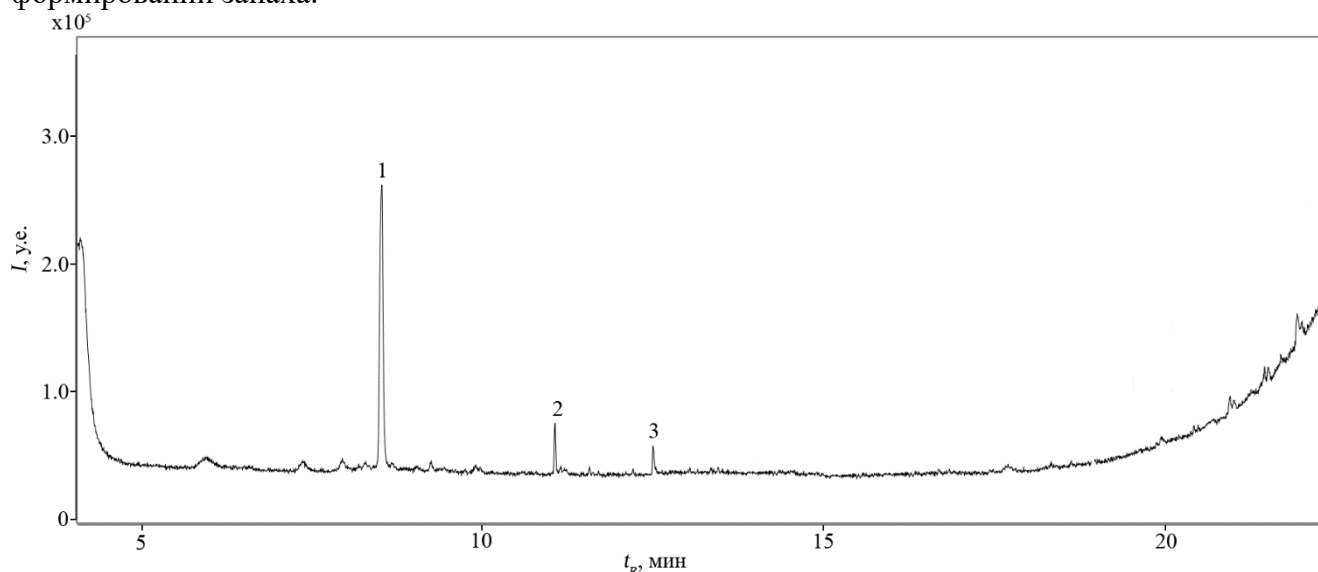


Рис. 7. Хроматограмма веществ банана натурального, термодесорбированных с сорбента на основе карбида кремния после пассивной сорбции.

Таблица 5. Качественный анализ ЛОС банана натурального, сорбированных и десорбированных в условиях эксперимента

№ пика	Название соединения	«Вероятность идентификации» по базе NIST, %
1	Гексиловый эфир уксусной кислоты	74
2	Гексиловый эфир масляной кислоты	61
3	Фталевая кислота	51

По сравнению со свежим бананом хроматограмма ароматизатора «Банан» содержит больше пиков, интенсивность которых также выше. Соединения 1–4 и 7 (табл. 6) вносят существенный вклад в аромат свежего банана. То есть большинство веществ (5 из 8) из полученного профиля ароматизатора являются характерными для натурального фрукта.

Пропионаты (пик № 6) часто добавляют в различную выпечку и ароматизаторы для предотвращения появления плесени. Камфорсультам (пик № 5) – производное камфора-10-сульфоокислоты. Применяется в органическом синтезе как хиральный вспомогательный реагент в ряде реакций. Является синтетическим веществом. Диазабициклогептен (пик № 8) – ЛОС, загрязняющее воздух городских поселений. На полученной хроматограмме он имеет наименьшую интенсивность, и, вероятнее всего, попал на сорбент не из ароматизатора, поэтому данное соединение можно не учитывать в полученном профиле.

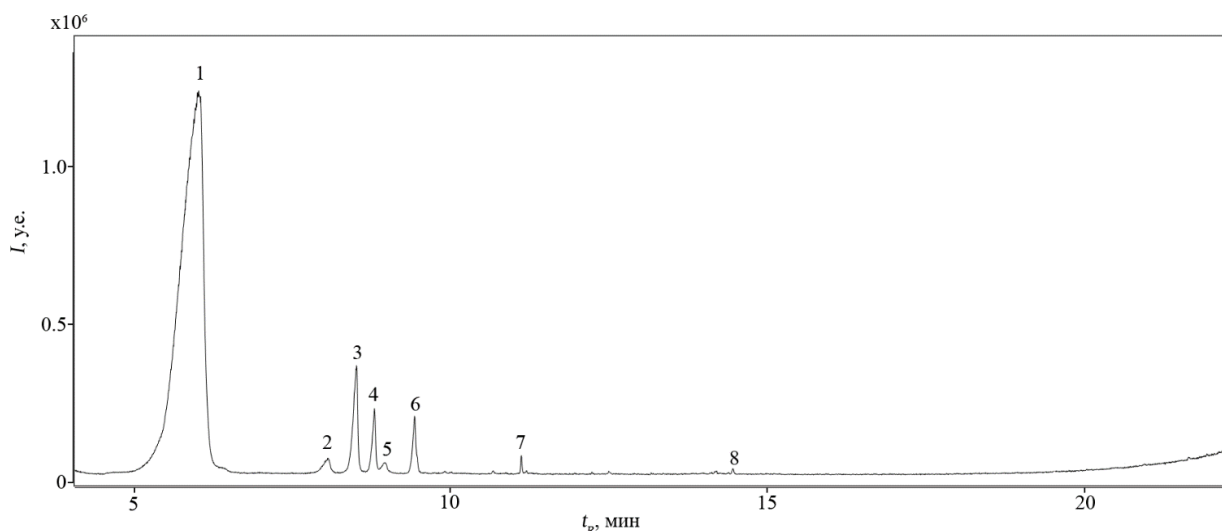


Рис. 8. Хроматограмма веществ ароматизатора «Банан».

Таблица 6. Качественный анализ хроматограммы ароматизатора «Банан»

№ пика	t_R , мин	Название соединения	«Вероятность идентификации» по базе NIST, %
1	6.03	3-Бутилметиловый эфир уксусной кислоты	79
2	8.08	3-Бутилметиловый эфир масляной кислоты	66
3	8.52	Бутиловый эфир масляной кислоты	74
4	8.79	Гексиловый эфир уксусной кислоты	73
5	8.97	Камфорсультам	64
6	9.44	Этил-2-изоцианатопропионат	77
7	11.13	Гексиловый эфир масляной кислоты	65
8	14.46	5-Этинил-4,7,7-триметил-2,3-дизабицикло[2.2.1]гепт-2-ен	58

Идентифицированные на хроматограмме банановых конфет соединения можно разделить на 4 основные группы (табл. 7):

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 является объект анализа (6, 10, 11, 15, 16 и 21).

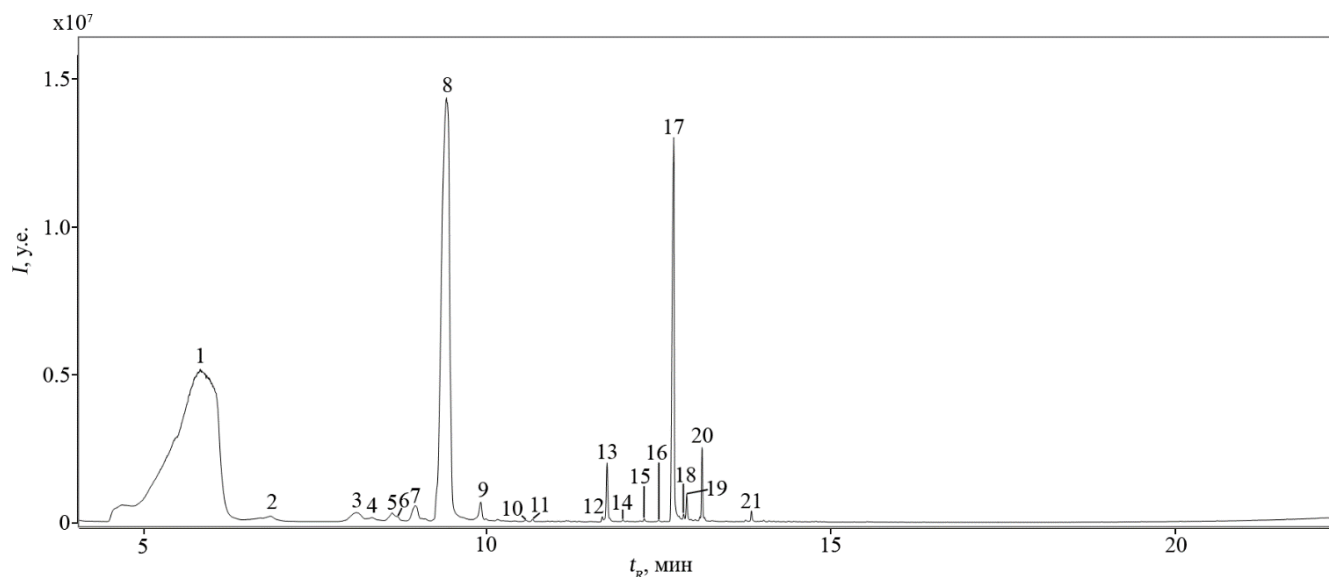


Рис. 9. Хроматограмма веществ конфет «Love is».

Таблица 7. 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	85
2	6.86	2,5-Диметилпиразин	73
3	8.11	Дипропиленгликоль диацетат	50
4	8.33	β -Пинен	15
5	8.64	2,3-Триметилпиразин	40
6	8.70	4-Гексен-1-ол ацетат	18
7	8.97	<i>транс</i> -3-Карен-2-ол	8
8	9.42	3-Метилбутиловый эфир масляной кислоты	65
9	9.92	4-Этенил-1,2-диметилбензол	38
10	10.57	<i>Z</i> -3-Метил-2-гексеновая кислота	11
11	10.67	Декаметилциклопентасилоксан	82
12	11.68	Метилловый эфир 3-гидроксипальмитиновой кислоты	18
13	11.75	Карвон	46
14	11.98	Цитраль	51
15	12.30	2-Метил-5(1-метилэтил)фенол	19
16	12.50	2,6,10-Триметилтетрадекан	30
17	12.72	1,3-Диацетин	52
18	12.87	Эвгенол	17
19	12.91	γ -Ноналактон	78
20	13.13	Этиловый эфир каприновой кислоты	86
21	13.85	5-Гексилдигидро-2(3H)-фуранон	73

Таким образом показано, что отечественный монолитный композитный материал на основе SiC(M4) и БНК 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.

Идентификацию ЛОС из ромашки аптечной проводили тремя способами. В первом варианте вещества поглощали из газовой фазы на SiC(M4)-БНК-композит, 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. 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.

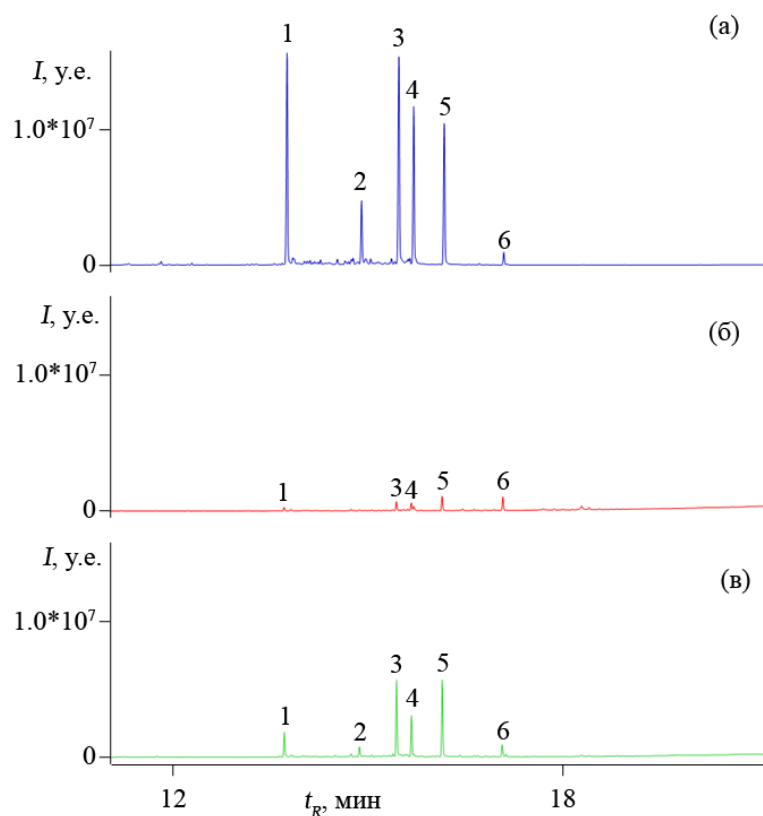


Рис. 10. Хроматограммы ЛОС из ромашки аптечной, полученные с помощью: а – SiC(M4)-БНК-композита путем пассивной сорбции, б и в – гексана и ацетонитрила соответственно путем экстракции. Структуры соединений для пронумерованных пиков представлены в табл. 29. ТД-условия: сорбент в лайнере – стекловата, 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. 10) 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. 10б в 5–10 раз ниже, чем на рис.

10в (табл. 8). Это связано с полярностью обнаруженных веществ и растворителей. При пассивной сорбции удалось достичь еще больших высот пиков, чем при экстракции ацетонитрилом (рис. 10а). 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.

Таблица 8. Времена удерживания, 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)- β -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	(-)- α -Бисаболол оксид Б	15.44	$1.51 \cdot 10^7$	$6.54 \cdot 10^5$	$5.48 \cdot 10^6$
4	α -Бисаболон оксид А	15.67	$1.15 \cdot 10^7$	$5.21 \cdot 10^5$	$2.90 \cdot 10^6$
5	(-)- α -Бисаболол 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	$9.43 \cdot 10^5$	$9.90 \cdot 10^5$	$8.58 \cdot 10^5$

Обнаруженные оксиды бисаболола, дициклоэфир, спатуленол и фарнезен являются постоянными компонентами сырья из ромашки. Остальные ЛОС могут варьироваться в зависимости от сорта растения. Бисаболон оксид является специфичным маркером ромашки аптечной. Его обнаружение в лекарственных сборах, содержащих несколько растений одновременно в своем составе, подтверждает наличие ромашки аптечной.

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 Тепах-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 Тепах-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 композиты из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука предложены и изучены в качестве материалов для пассивной сорбции летучих углеводородов, соединений из лекарственных препаратов и 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 Терах-ТА и Терах-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 являются пригодными для качественного определения 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 Терах-ТА и Терах-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 поверхностями трех сорбентов. Установлено количество последовательных анализов, необходимых для количественного извлечения всех алканов: 3 для Терах-ТА 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 Терах-ТА.

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 Терах-ТА 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 Терах-ТА (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 ТД/ГХ/МС с предварительной пассивной сорбцией УВ на поверхностях углеродных монолитов. В объекте идентифицированы следующие УВ: *n*-алканы C₉–C₁₄, алкилциклогексаны (C₅H₇-C₆H₁₁ и C₇H₁₅-C₆H₁₁), одноатомные спирты (C₁₀–C₁₅) и арены (кумолы, тетраметилбензолы). Проведено сравнение полученных результатов с Тенах-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 Тенах-ТА. Показано, что углеродный сорбент поглощает большее количество легко- и среднелетучих соединений, чем Тенах-ТА, однако для идентификации тяжелых нефтяных маркеров он является непригодным 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 Тенах-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.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2. – «Аналитическая химия»:

1. **Маркова Е.С.**, Фурман А.Н., Шехтман С.П., Пирогов А.В., Попик М.В., Шпигун О.А., Степашкин А.А. Пассивная сорбция ароматических 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% (перевод: **Markova E.S.**, Furman A.N., Shekhtman S.P., Pirogov A.V., Popik M.V., Shpigun O.A., Stepashkinb A.A. Passive Adsorption of Aromatic Substances on Silicon Carbide and Nitrile Rubber Composites and a Comparison of the Chromatographic Profiles of Banana Candy, Fresh Banana, and “Banana” Flavor // Journal of Analytical Chemistry. 2023. V. 78. № 1. P. 47–52. IF (Web of Science) for 2019 year: 0.940. 70%);

2. 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% (перевод: Pirogov A.V., **Markova E.S.**, Anan'ev V.Y. Passive adsorbers based on carbon materials and their comparison for estimating the oil and gas potentials of rocks // Journal of Analytical Chemistry. 2021. V. 76. № 10. P. 1119–1130. IF (Web of Science) for 2019 year: 0.940. 50%);

3. **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%;

4. **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% (перевод: **Markova E.S.**, Pirogov A.V., Sadovnikova A.A., Popik M.V., Shpigun O.A. Adsorption of oil substances by carbon monolith and their subsequent determination by GC/GC/MS // Moscow University Chemistry Bulletin. 2022. V. 77. № 2. P. 90–93. IF (Web of Science for 2021 year: 0.544. 50%).

Иные публикации:

5. **Маркова Е.С.**, Васильев А.А., Фурман А.Н., Пирогов А.В., Шпигун О.А., Попик М.В. Пассивная сорбция альфа-бисаболола из эфирного масла виолы с помощью полимера Терах-та и его количественное определение методом ТД/ГХ/МС // IV Съезд аналитиков России, Москва, Россия, 26–30 сентября 2022, С. 435.

6. **Маркова Е.С.**, Фурман А.Н., Пирогов А.В., Шпигун О.А., Попик М.В., Степашкин А.А. Сорбция нефтяных углеводородов на монолите из карбида кремния и их последующее определение методом ГХ/МС с термодесорбцией // IV Съезд аналитиков России, Москва, Россия, 26–30 сентября 2022, С. 400.

7. **Маркова Е.С.**, Садовникова А.А., Фурман А.Н. Сорбция углеводородов нефти на монолите из карбида кремния и последующее их определение методом ТДС/ГХ/МС // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022», Москва, Россия, 11–22 апреля 2022, С. 72.

8. **Маркова Е.С.**, Пирогов А.В., Садовникова А.А., Лагутин А.А., Попик М.В., and Шпигун, О. А. Изучение сорбции летучих органических соединений на новом углеродном сорбенте на основе графена методом ТДС/ГХ/МС // Всероссийский симпозиум «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях», Москва, Россия, 27 октября – 3 ноября 2021, С. 88.

9. **Маркова Е.С.**, Садовникова А.А., Пирогов А.В., Попик М.В., Шпигун О.А. Разработка новых сорбционных материалов на основе графена для сорбционного концентрирования и последующего хроматографического определения летучих органических веществ // IV Всероссийская конференция с международным участием «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», Краснодар, Россия, 27 сентября – 3 октября 2020, С. 159.

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 Арефьевне** (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.