

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Самарский национальный исследовательский
университет имени академика С.П. Королева»
(Самарский университет)

Естественнонаучный институт
Химический факультет
Кафедра физической химии и хроматографии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

ПОЛУЧЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ЛЕТУЧИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫМ
МЕТОДОМ

по направлению 04.04.01 Химия
(уровень магистратуры)

Студент _____  _____ А.С. Карсункина

Руководитель ВКР,
к.х.н., доцент _____  _____ Е.А. Новикова

Оценка _____

Самара 2020

Содержание

Введение.....	4
1 Анализ литературных источников	6
1.1 Понятие о стандартных газовых смесях и областях их применения	6
1.2 Способы получения СГС.....	10
2.2.1 Гравиметрический метод	14
2.2.2 Волюмометрический метод.....	15
2.2.3 Манометрический метод.....	15
2.2.4 Метод разбавления	18
2.2.5 Метод инъекций.....	19
2.2.6 Метод диффузии	20
2.2.7 Метод испарения	22
2.2.8 Газодинамический дроссельный метод.....	23
2.2.9 Электрохимический метод	24
2.2.10 Техника переноса небольшого количества газа	25
2.2.11 Термодесорбция.....	26
2.2.12 Термогравиметрический способ	26
2.2.13 Парофазные источники газовых смесей.....	27
2.2.14 Хроматомембранная газовая экстракция	28
2.2.15 Полибарботажный способ	30
2.2.16 Хромато-десорбционный метод.....	33
2 Экспериментальная часть.....	37
2.1 Изготовление хромато-десорбционных систем.....	37
2.2 Условия хроматографического анализа	38
2.3 Определение характеристик хромато-десорбционной системы.....	39

2.3.1	Определение константы равновесия.....	39
2.3.2	Определение сорбционной емкости	40
2.4	Исследование процесса получения стандартных газовых смесей хромато-десорбционным способом.....	41
2.4.1	Реализация хромато-десорбционного способа получения стандартных газовых смесей	41
2.4.2	Определение характеристик получаемой газовой смеси	42
3	Обсуждение результатов	43
3.1	Теоретическое исследование хромато-десорбционных систем.....	43
3.2	Экспериментальное исследование хромато-десорбционных систем.	48
	Заключение	53
	Список использованных источников	55

ВВЕДЕНИЕ

Анализ газовых смесей различного происхождения играет важную роль в таких областях, как мониторинг окружающей среды, промышленная безопасность, здравоохранение, контроль технологических процессов и т.п.

Летучие органические соединения считаются одними из основных загрязнителей воздуха как внутри, так и снаружи помещений. Разработка методов отбора проб и определения летучих органических соединений в воздухе требует использования надежных и доступных газовых стандартов, особенно тех, которые надлежащим образом моделируют окружающую среду, представляющую особый интерес.

В аналитической практике существует множество способов получения газовых смесей, содержащих летучие органические соединения, соответствующих существующим стандартам для метрологического обеспечения газового анализа, которые являются альтернативой использованию сертифицированных сжатых газов.

Актуальной проблемой современной аналитической химии является разработка и совершенствование методов и устройств для приготовления стандартных образцов газовых смесей, которые широко используются для калибровки аналитических приборов и контроля точности результатов химического анализа.

Целью работы является изучение возможности получения стандартных газовых смесей с постоянной концентрацией летучего органического соединения хромато-десорбционным способом.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) провести анализ научной и научно-технической литературы для выбора возможных путей оптимизации процесса получения стандартных газовых смесей;

2) теоретически исследовать влияние конфигурации хромато-десорбционной и условий получения газовых потоков на характеристики хромато-десорбционного процесса;

3) экспериментально исследовать влияние конфигурации хромато-десорбционной и условий получения газовых потоков на характеристики хромато-десорбционного процесса.

1 Анализ литературных источников

1.1 Понятие о стандартных газовых смесях и областях их применения

Необходимость обеспечить надлежащее качество жизни для живых организмов означает, что возрастает значение качества аналитических результатов. Достоверность информации, предоставленной измерениями физико-химических свойств анализируемых материалов важна не только для промышленности: сохранение окружающей среды, надлежащее управление ее ресурсами и оценка опасности окружающей среды также зависят от качества аналитических измерений [1]. Основными инструментами, необходимыми для выполнения задач в этой области, являются [2]

- контрольно-измерительные приборы и устройства в соответствии с анализом правильно подготовленных образцов;
- соответствующие аналитические процедуры для определения широкого спектра веществ в разных образцах окружающей среды;
- справочные материалы с различными метрологическими характеристиками, необходимыми для обеспечения надлежащего функционирования системы обеспечения качества и контроля качества.

Эти инструменты используются для исследования репрезентативных образцов для получения достоверных данных, являющихся основой надежной аналитической информации. Но чтобы убедиться в надежности полученной информации, необходима калибровка средств измерений и валидация аналитических процедур. В связи с этими процессами это важно иметь подходящие материалы с определенными характеристиками. Таким образом, анализ таких материалов является неотъемлемой процедурой во всех известных системах обеспечения качества и контроля результатов аналитических измерений.

Исследователи направляют много усилий на снижение предела обнаружения и достижения воспроизводимых результатов при проведении анализов.

По мере совершенствования измерительной техники пользователи требуют более низких уровней обнаружения в химической и нефтехимической промышленности, регулирование и конкурентные требования заставляют

все более часто использовать онлайн-анализ для контроля процесса качества продукции. По мере ужесточения спецификаций происходит снижение уровня концентраций. Современная гарантия качества и системы контроля качества обеспечивают определенный продукт или процесс, соответствующий определенному стандарту или уровню качества [3].

Как правило, стандартные материалы классифицируются по следующим характеристикам [2]:

- свойства (химический состав, биологические и клинические свойства, инженерные свойства);
- химическая природа (одна основная составляющая, матричные типы);
- прослеживаемость (0 начальный класс, I класс, II класс и т. д.);
- неопределенность в определении концентрации аналита;
- область применения.

Производство стандартных образцов очень дорогой и трудоемкий процесс, состоящий из следующих этапов:

- 1) выбор материала (базовый этап в области производства стандартных образцов - характеристика материала должна быть аналогична характеристике реальных образцов, получение соответствующего количества материала);
- 2) подготовка материала (гомогенизация материала представляет собой измельчение, просеивание, распределение по размерам);
- 3) изучение однородности (сопоставление полученных результатов для случайных выборок);
- 4) изучение стабильности (влияние содержания влаги, света и температуры на стабильность материала, определение кратковременной и долговременной стабильности материала);

- 5) межлабораторное сравнение (статистический анализ полученных результатов);
- б) расчет эталонной ценности и оценки неопределенности (подготовка отчета о сертификации).

С точки зрения технологии изготовления жидких и твердых эталонных материалов, приготовление стандартных газовых смесей намного сложнее. Степень этой сложности изменяется обратно пропорционально изменению концентрации аналита: чем ниже концентрация аналита в стандартной газовой смеси, тем сложнее получить такую смесь.

Стандартные газовые смеси содержат определенные количества аналита и разбавляющего газа, характеризуются стабильной концентрацией компонентов, известными источниками погрешностей и широкой доступностью. Стандартные газовые смеси представляют собой определенный тип эталонного материала, который в зависимости от химического состава можно разделить на два вида: матричные (матрица оказывает влияние на определение) и нематричные (матрица не влияет на результаты исследования). В аналитической практике чаще всего применяют нематричные эталонные материалы [4]. Они представляют собой чистые химические вещества, калибровочные растворы и калибровочные газовые смеси. Стандартные газовые смеси обычно используются в повседневной лабораторной практике, потому что исследования проводятся на газообразных образцах, происходящих из разных источников (атмосферный воздух, воздух рабочей зоны и жилых помещений, отходящие газы технологических установок, выдыхаемые человеком газы, газообразные компоненты биогенных выбросов) [5, 6].

В лаборатории СГС используются для [7]:

- калибровки, поверки, градуировки аналитического оборудования;
- аттестации показателей точности методов измерений;
- определения параметров валидации;
- текущего контроля лабораторной деятельности;
- оценки компетентности персонала лаборатории;

— обеспечения и документирования метрологической согласованности.

Таблица 1 – Применение различных СГС определенного состава

Вид СГС	Состав	Применение
Бинарные	Азот с аргоном, кислородом, водородом и воздухом	Поверка и калибровка газовых хроматографов
Бинарные, содержащие агрессивные компоненты	Хлор, аммиак, сероводород, хлороводород в азоте (с добавлением воздуха)	
Имитаторы природного газа	От 6 до 18 веществ в метане	Калибровка и градуировка приборов, определяющих содержание природного газа
Автомобильные	Оксиды углерода, азот, кислород, пропан	Поверка газоанализаторов выхлопных газов автомобилей
Серосодержащие	Сероуглерод, сероводород, оксиды серы в азоте или гелии	Калибровка газовых хроматографов, предназначенных для определения меркаптанов и сероводорода в нефти

Газовые смеси применяют в различных сферах человеческой деятельности, однако проблема приготовления смесей точно заданного состава не является решенной и особенно актуальна для сложных многокомпонентных смесей, в которых часть компонентов находится на уровне микроконцентраций.

Второй актуальной проблемой является практическое отсутствие качественных средств для получения смесей различного состава (компонентного или концентрационного) с помощью одного устройства. Также трудности возникают при наличии побочных веществ с физико-химическими параметрами, сходными с аналитами [8].

1.2 Способы получения СГС

Ограничения традиционных методов, которые возникают при подготовке стандартных смесей, новые возможности аналитического оборудования и спрос на измерения газообразных аналитов в микроконцентрациях в различных газообразных пробах являются движущими силами для совершенствования традиционных методов и поиск новых, экономически выгодных приготвление стандартных газовых смесей. Проблема с производством стандартных смесей, содержащих газообразные компоненты, заключается в том, что он не так популярен, как производство стандартных образцов с твердыми или жидкими матрицами. Многие летучие органические соединения (ЛОС) характеризуются реактивной, лабильной или пахучей природой, поэтому приготвление стабильных газообразных смесей может вызвать затруднения [1, 8].

Помимо химического анализа, использовать СГС возможно и в других сферах – получение модельных атмосфер для испытаний и изучения реакций и процессов, оценки эффективность катализаторов, создающих искусственные атмосферы в культивировании клеток и тканей, а также для решения много других прикладных задач аналитической и физической химий [9].

При производстве газообразных материалов необходимо учитывать [5]:

- эффект памяти стенок сосуда - это связано с поверхностными процессами (адсорбция / десорбция), которые происходят на стенках сосудов, контейнеров и соединительных трубок, и в различных частях измерительного устройства;
- поддержание однородности смеси, и возможность стратификации (в случае различия компонентов в их плотности);

— шумы инструмента и появление побочных пиков, возникающих в результате работы детектора при хроматографическом анализе образцов окружающей среды;

— обеспечение одинаковых условий для доставки реальных и стандартных образцов к детектору;

— необходимость приготовления смесей с составом, близким к образцам окружающей среды;

— необходимость определения аналита в газовой смеси с точностью, превышающей точность определения того же аналита в реальном образце.

Газообразные компоненты, используемые при приготовлении калибровочной смеси, требуют анализа для определения чистоты и обеспечения того, чтобы любые присутствующие следовые примеси не оказывали неблагоприятного воздействия на целостность смеси. Загрязняющие вещества обычно физически или химически сходны с чистым газом, и их трудно отделить, они также имеют тенденцию к низким концентрациям по сравнению с чистым газом, поэтому для анализа требуются высокочувствительные детекторы. [10].

В качестве газа-разбавителя могут быть использованы этан, пропан, н-бутан, изобутан, н-пентан, изопентан и неопентан (чистота выше 99,0%), н-гексан (хроматографически чистый), метан, азот, диоксид углерода (чистота 99,999%,) и воздух [11].

Работа [12] посвящена усовершенствованию стадии пробоподготовки при создании СГС. Основными улучшениями являются использование одноклапанной петли для отбора проб, которая откачивается и взвешивается до и после добавления каждого компонента в цилиндр, и использование минимизированного мертвого объема, разработанного в Национальной физической лаборатории для уменьшения потерь углеводов при переносе жидкостей.

Методы, обычно применяемые при приготовлении стандартных газовых смесей, могут быть разделены на две основные группы – статические и

динамические. Основные способы, применяемые в практической деятельности, показаны в таблице 2 [13, 14].

Таблица 2 – Классификация способов получения СГС

Статические методы	При повышенном давлении	Гравиметрический
		Манометрический
		Волюмометрический
	При атмосферном давлении	
Динамические методы		Диффузионный
		Испарение
		Смешение газовых потоков
		Электрохимический и химический
		Термодесорбция
		Хроматомембранный
		Полибарботажный
	Хромато-десорбционный	

Статические методы.

Статические методы во многом повторяют схему подготовки стандартных жидких растворов и основаны на разбавлении определенного количества целевых компонентов, количество которых заранее известно, разбавляющим газом. Трудности при проведении эксперимента вызывает отсутствие определенного объема, который занимает газ. При производстве газовых смесей статическими методами возможно варьирование давления разбавляющего газа (повышенное или атмосферное) в жестких или гибких сосудах [15]. Статические системы для производства стандартных газовых смесей популярны при относительно небольших объемах требуемых смесей и широко используются при калибровке хроматографических и спектроскопических аналитических приборов. Статические системы предполагают введение известных масс или объемов компонентов в сосуды

фиксированных размеров. Можно использовать баллоны, колбы и тедларовые пакеты, но только баллоны способны хранить смеси под высоким давлением.

Статические методы являются дорогими, однако они страдают от ряда недостатков, таких как потенциальные потери из-за поглощения и конденсации на стенках контейнера, ограниченные объемы и восприимчивость к утечкам [16, 17]. Например, полярные или реактивные компоненты могут взаимодействовать или адсорбироваться на стенках контейнера. Высокий молекулярный вес или высокая температура кипения соединения могут способствовать конденсации, а также привести к потерям внутри используемого сосуда.

Статические смеси можно приготовить только в разовых концентрациях. Для многоточечной калибровки, при проведении анализа используют несколько сосудов, с определенной концентрацией в каждом из них. Но возможен и другой способ – точное разбавление исходной смеси, что увеличивает сложность при проведении стадии пробоподготовки. Следовательно, статические методы не подходят для подготовки эталонных стандартов химически активные газы, особенно в следовых количествах [3].

Для конкретных случаев отсутствует точность: полярные соединения, такие как формальдегид, и углеводороды за пределами C_{10} - C_{11} (сесквитерпены). Высокая стоимость цилиндров, низкая мобильность в полевых условиях, опасность, связанная с их использованием, и длительная нестабильность являются одними из недостатков этой технологии [18].

Виды статических техник: [10]

а) герметизированный (волюмометрический, гравиметрический, манометрический);

б) при атмосферном давлении (одна камера с фиксированным объемом, двойная камера фиксированного объема, камера переменного объема).

Наиболее широко применяемыми являются статические способы приготовления стандартных смесей, изготовленные в герметичных сосудах.

2.2.1 Гравиметрический метод

При приготовлении гравиметрической газовой смеси регистрируются массы перенесенных исходных газов (или жидкостей). На рисунке 1 показана схема устройства.

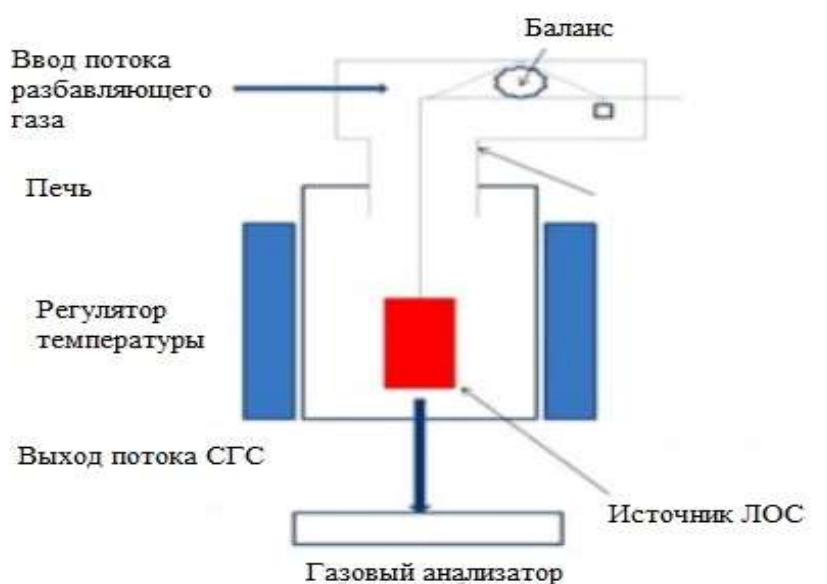


Рисунок 1 – Схема гравиметрического метода получения СГС [19]

Состав газовых смесей выражается в мольной доле, которая определяется на основе массы газа, помещенного в цилиндр высокого давления, молярной массы и чистоты исходных газов. Масса каждого газового компонента, помещенного в баллон, рассчитывается как разница между массой баллона до и после заполнения его газом. Точность приготовленной газовой смеси зависит от используемой техники взвешивания, техники наполнения газом и качества используемых баллонов, но не всегда можно учесть чистоту применяемых реагентов и адсорбцию на стенках сосуда. Также большую роль при приготовлении таких смесей играет точность взвешивания: необходимо корректировать расчеты в зависимости от температуры, давления и влажности. Достоинством гравиметрического метода является [20, 21] его небольшая изменчивость, прямое отношение к СИ через единицы массы и возможность приготовления газовых смесей в широком диапазоне составов. Гравиметрические методы используются для приготовления коммерческих первичных стандартных смесей и не подходят для общего лабораторного

использования. В основном данная методика используется для приготовления эталонных газовых смесей углеводородов [15].

2.2.2 Волюмометрический метод

При приготовлении волюмометрической (объемной) газовой смеси основным параметром является объем применяемых исходных газов (или жидкостей) [22]. Объемный метод обычно используется в связи с сосудом (камерой смешивания газа) и работает при более низких давлениях, но все же значительно выше давления окружающей среды. Давление наполнения ограничивается физическими свойствами газовой смеси, в частности, характеристиками конденсации. На каждой стадии процедуры приготовления смесь гомогенизируют, обычно с помощью подходящего перемешивающего устройства, и затем оставляют уравниваться до температуры окружающей среды. Концентрация компонента, подлежащего разбавлению в СГС, рассчитывается как отношение количества аналита (моль) к количеству разбавляющего газа.

2.2.3 Манометрический метод

Еще один метод приготовления стандартных смесей при высоких давлениях использует принцип парциальных давлений в статической системе. При манометрическом методе заполнения газовых баллонов парциальные давления компонентов суммируются в соответствии с законом Рауля. Эта процедура включает измерение повышения давления в цилиндре во время и после добавления каждого компонента смеси при определенной температуре. Давление газа в сосуде можно измерить обычными методами при условии идеального поведения газа [15]. Производственный допуск в основном зависит от точности манометров и измерения температуры. Преимущество этого метода – высокий уровень гибкости: все типы смесей могут быть получены, когда парциальное давление достигает измеряемой величины. Недостатком этого способа является систематически низкая точность процесса. Последующий анализ отдельных цилиндров, как правило, позволяет гораздо более точно определить фактическую стоимость компонента.

Представленные методы наименее широко используются на практике.

Гибридные методы. Некоторые методы приготовления калибровочных газовых смесей сочетают принципы гравиметрического и объемного приготовления газовых смесей. Примером такого метода является использование метода проницаемости для динамического приготовления калибровочных газовых смесей [23].

Хотя предыдущие методы могут быть использованы при приготовлении газовых смесей для коммерческого пользования, на рынке они менее пригодны для использования в лабораторных условиях.

Динамические методы.

Динамические методы представляют собой поток исходного разбавляющего газа, в который вводят целевые вещества в непрерывном режиме. Существуют неравновесные и равновесные методы. Неравновесные методы основаны на диффузии через мембрану или капилляр с неизменяемой скоростью требуемых веществ, находящихся в жидкой или газовой фазе, в поток разбавляющего газа. Отсутствие экспрессности при достижении постоянных условий для получения газовых смесей требуемого состава, а также возникающие трудности, связанные с получением смесей с заданными концентрациями являются существенными недостатками описанного метода.

Отличие равновесных методов заключается в том, что для получения газовых смесей определенной концентрации, используемые целевые компоненты должны находиться в контакте с раствором. Равновесные методы на практике используются редко ввиду малых объемов получающихся газовых смесей, что происходит из-за постоянного уменьшения концентрации целевых компонентов в растворе, а также низкие скорости разбавляющего газа, которые требуются для равновесного насыщения [22].

Увеличение объема получаемой стандартной газовой смеси можно достигнуть при использовании многоступенчатой газовой экстракции, в которой поток экстрагентного газа проходит через несколько барботеров, заполненных раствором для генерации, размещенных последовательно,

особенно достигнув градиента концентраций в первом барботере, по сравнению с остальными [24].

Обычно динамическая смесь изготавливается при низком давлении и затем сжимается в контейнере. Необходимо следить за тем, чтобы в случае сбоя системы управления потоком не было получено опасной смеси. Следует учитывать повышение температуры во время сжатия и совместимость смазочных материалов со сжимаемой смесью.

Этот метод больше подходит для полярных и реактивных частиц, которые в противном случае были бы потеряны для поверхностей при низких соотношениях смешивания [25, 26].

Системы непрерывной генерации и прохождения газа имеют преимущества перед системами статического типа [27]:

- минимизация эффектов адсорбции;
- непрерывное разбавление;
- легкость потока и смешивания аналита;
- объем фракции может варьироваться в режиме реального времени для обеспечения широкого динамического диапазона;
- практически неограниченная поставка стандарта для аналитических целей.

Последнее особенно важно в случаях, когда объем выборки может повлиять на извлечение [17, 28].

Главными недостатками динамических методов являются продолжительность выхода потока целевого компонента на постоянную концентрацию и сложность, связанная с генерированием требуемых концентраций.

В то же время точность обеспечения компонентного состава с использованием таких методов сегодня не превышает 0,5%. Эта точность недостаточна для многих практически важных случаев, поэтому задача ее повышения является актуальной [29].

Существует новая автоматическая система для приготовления газовых смесей. Система управляется специальным программным обеспечением, которое управляет открытием клапанов впуска газа для достижения желаемых парциальных давлений. Предлагаемая система была испытана путем приготовления бинарных смесей азота с метаном, этаном и пропаном [30].

Есть несколько способов введения целевого компонента в разбавитель. Для жидких веществ с низкой температурой кипения наиболее широко используемыми являются системы, основанные на диффузии и инъекции. Для газов наиболее применяемыми являются системы, основанные на проницаемости и разбавлении. Другие методы включают генерацию целевого компонента путем испарения или путем химической реакции. В каждом случае сгенерированный компонент смешивается с газом матрицы. Для некоторых компонентов используются электрохимические методы [17].

Одними из перспективных направлений в этой области стали хроматомембранный и хромато-десорбционный способы, а также термодесорбция с поверхности.

2.2.4 Метод разбавления

Прямое механическое разбавление: динамическое механическое разбавление связано с двумя вариациями: разбавление чистого вещества и разбавление смесей. В этих методах устойчивый поток паров аналита направляется в поток инертного газа. Приготовление механического разбавляющего калибранта позволяет избежать проблем стабильности при хранении, связанных со статическими смесями.

Подготовка многоточечных калибровочных стандартов требует только изменения расхода разбавляющего газа или потока аналита. Одним из ключевых преимуществ прямого разбавления – возможность работать в широком динамическом диапазоне и генерация более высоких концентраций, чем некоторые другие методы [31].

Экспоненциальное разбавление основано на использовании емкости, оснащенную устройством для перемешивания и откачивания воздуха, в

которую вводят целевой компонент, представляющий собой жидкую или газовую смесь, или чистый газ. Через определенное время при равномерном распределении введенного вещества по объему пропускается разбавляющий газ, причем с постоянным перемешиванием [32].

С учетом недостатков доступных систем разбавления были предложены технические усовершенствования, связанные с нестабильностью потока газа.

Разработки в области применения систем разбавления являются результатом создания специальных элементов, используемых для измерения массового расхода газов. Использование измерителей массового расхода или регуляторов массового расхода в системах разбавления позволяет генерировать стабильный поток газообразного стандарта в широком диапазоне концентраций (в пределах калибровочных пределов) [2]. Схема устройства, позволяющая получать такие смеси показана на рисунке 2.

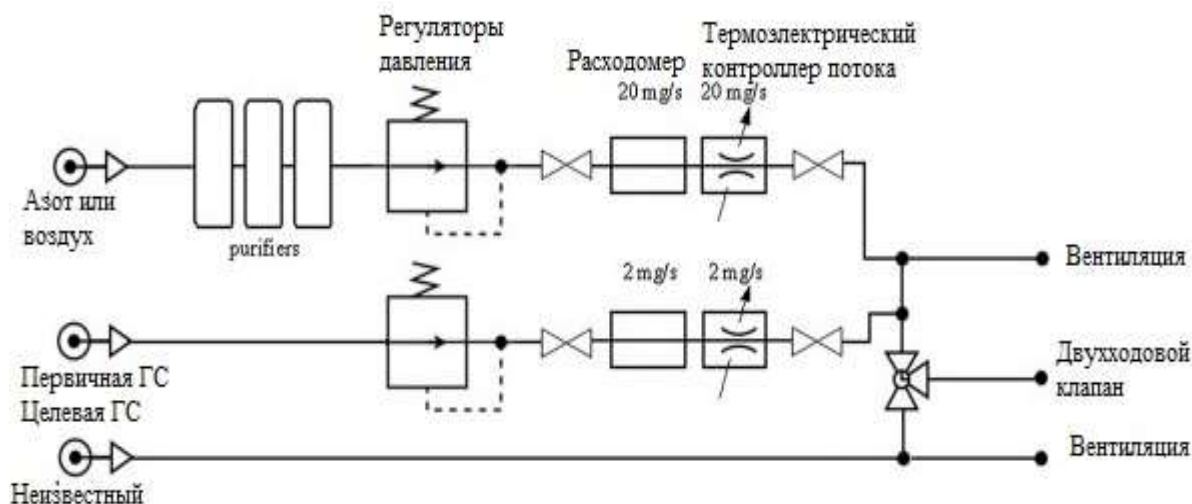
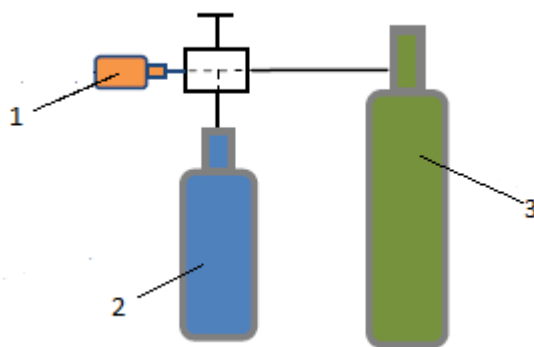


Рисунок 2 – Схема высокоразрешающей системы разбавления [2]

2.2.5 Метод инъекций

Метод инъекций представляет собой медленный ввод газа-аналита в поток с помощью шприца, насоса или подобного аппарата. При необходимости введения жидкой пробы требуется ее испарения. Схема устройства представлена на рисунке 3. Использование данного метода ограничивается высокой стоимостью моторных систем, применяемых для контроля скорости введения пробы.



1 – небольшой цилиндр

2 – целевой сосуд

3 – баллон с разбавляющим газом

Рисунок 3 – Схема инъекционного метода [33]

Диапазон концентраций, получаемых данным методом, варьируется от нескольких процентов до ppm. Но чем меньше требуемая концентрация, тем более точное инъекционное устройство требуется.

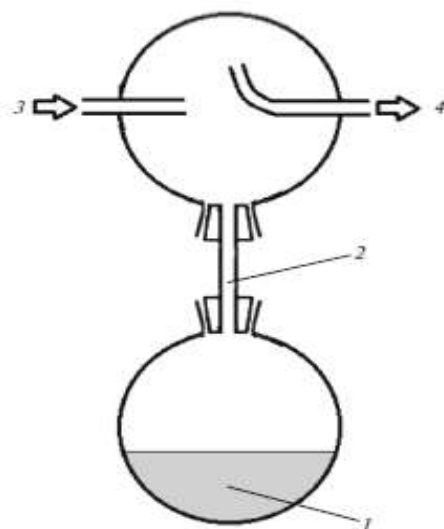
Когда образуется многокомпонентный испытательный газ, точность не такая точная, как для чистых компонентов. Для метода впрыска в качестве промежуточного сосуда для переноса чистого газа используется небольшой цилиндр [33].

Различные конфигурации были разработаны с течением времени. В начале разработки такой технологии жидкие ЛОС распылялись в поток теплого носителя. Позже был введен автоматизированный шприц для впрыска чистых жидкостей в поток разбавляющего газа, а также система нагрева, способная улучшить испарение впрыскиваемой жидкости. Однако, даже если это простой метод, этой системе не хватает возможности непрерывной работы и требуется нагнетательный коллектор для впрыска жидкости и отдельная камера смешения [25].

2.2.6 Метод диффузии

Поскольку приготовление стандартной газовой смеси из летучих жидкостей было проблемой, было решено использовать диффузионный метод

для ее решения [34]. Принцип диффузионного метода, схема которого показана на рисунке 4, основан на испарении газа из резервуара с жидкостью и его диффузии вдоль трубки со скоростью, определяемой температурой, давлением и геометрией трубки, а затем его переносе в поток носителя через верхнюю часть трубки для получения необходимой смеси. Данный способ позволяет получать смеси с концентрациями в диапазоне от ppm до высокого ppb. В последнее время возник огромный интерес к применению диффузионного метода при приготовлении газовых стандартов полу-ЛОС и неорганических соединений из-за роли этих химических веществ в атмосферных процессах [3].



1 – сосуд с целевым веществом в жидком состоянии

2 – капилляр

3 – ввод разбавляющего газа

4 – выход полученной СГС

Рисунок 4 – Схема реализации диффузионного метода генерирования СГС [10]

Теоретические и экспериментальные оценки коэффициента диффузии могут существенно различаться, поэтому может потребоваться независимая калибровка системы. Наиболее важной неопределенностью является скорость диффузии. Его изменение связано с самим соединением, конструкцией диффузионного устройства и переменными термодинамического состояния.

Работает для большинства жидкостей с достаточно высоким давлением пара. Сильно подвержены колебаниям температуры - изменение на 1°C может привести к изменению скорости диффузии на 5-10%, что является их существенным недостатком [35]. Также на скорость диффузии влияют общее давление газа, геометрия диффузионной трубки и расход разбавляющего газа. В качестве диффузионной трубки может быть использована проникающая трубка. Сущность метода состоит в том, что аналит удерживается внутри контейнера на одной стороне проницаемой мембраны, которая обычно представляет собой политетрафторэтилен или фторированный этилен-пропилен сополимер, хотя можно использовать и другие материалы. Стенка трубки служит в качестве проницаемой мембраны, отделяющей чистый аналит от потока газа матрицы. Любой аналит, проникая через стенку трубки создает небольшой, очень стабильный поток паров аналита. Смеси создаются путем погружения трубки в поток газа матрицы. Оба описанных метода требуют потока аналита из отдельного резервуара, контролируемого молекулярной динамикой.

2.2.7 Метод испарения

Газ-носитель пропускается через представляющую интерес жидкую форму газа, в результате чего часть жидкости испаряется и присоединяется к потоку газа, проходящему через него. Очень полезно для добавления одной (летучей) жидкости в газовый поток. Состав полученной смеси должен быть определен с использованием некоторой независимой аналитической методики. Отмеченное отклонение зависит от системы разбавления и изменения температуры. Давление паров соединения также является одним из значительных факторов. Ошибка может быть минимизирована для соединений с низким давлением пара. Хорошо известно, что интенсивность процессов переноса при испарении и конденсации сильно зависит от присутствия неконденсируемого газа в парогазовой смеси [36].

Это отличный метод для добавления одной летучей жидкости или твердого вещества в газовый поток, и он обычно используется, часто с

последующей стадией разбавления, для приготовления динамических стандартов паров ртути [37].

Главный недостаток заключается в том, что смесь отходящих газов должна анализироваться независимо, так как неопределенность оценки обычно высока (из-за большого количества параметров).

2.2.8 Газодинамический дроссельный метод

Газодинамический дроссельный метод приготовления сложных газовых смесей перспективен, так как многокомпонентные смеси указанных составов могут непрерывно готовиться на его основе на месте их потребления. Однако в основном это бинарные газовые смеси с макроконцентрацией компонентов. На синтез газовых смесей газодинамическим методом влияют различные факторы, в основном это изменения внешних давлений: давление источников чистых компонентов, барометрическое давление и давление на выходе устройства (вызванные нестабильностью расхода смеси). Эти изменения приводят к отклонению рабочих параметров дозирующего дросселя от номинальных, что приводит к изменению концентраций компонентов смеси. Влияние внешних давлений, обычно избыточного давления на входе дозирующих дросселей, является значительным, поэтому их изменения сдерживаются, хотя и не всегда в достаточной степени, различными способами стабилизации давления. Известны также другие способы снижения влияния внешних давлений, включая стабилизацию абсолютного давления на концах дозирующих капилляров, а также компенсацию колебаний внешнего давления.

В работах [38, 39] авторами представлена разработка принципов построения высокоточных газодинамических синтезаторов для приготовления газовых смесей различного состава с микроконцентрацией компонентов, представляющая собой синтезатор газа на основе дозирующих капилляров для смешивания потоков компонентов чистого газа. В качестве примера применения разработанных принципов в работе приведен синтезатор для проверки функционирования индикатора удушающего газа, обеспечивающий приготовление смесей с концентрацией 20 мг/кг СО в воздухе.

2.2.9 Электрохимический метод

Электрохимический (электролизный) метод получения СГС примечателен генерацией газовых смесей с хорошо воспроизводимыми концентрациями, поскольку воспроизводимость определяется точностью используемого оборудования и отклонениями электрохимического процесса от закона Фарадея, а не надежностью термодинамических параметров, на которые могут влиять кинетические факторы.

Работа [40] посвящена разработке нового электрохимического метода калибровки газоаналитического оборудования с использованием высокотемпературного твердотельного электролита. Методика основана на электрохимическом генерировании или потреблении определяемых компонентов (H_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O) с определенной степенью конверсии, контролируемой током, проходящим через электрохимический генератор (кислородный насос). Метод позволяет получать газовые смеси с необходимым количеством исходного вещества в широком диапазоне концентраций (0,05–100 об.%). Метрологические характеристики электрохимического оборудования, как правило, лучше, чем у регуляторов потока или устройств, основанных на процессах сорбции, диффузии или проникновения. Это позволяет ожидать более высокую точность электрохимического метода по сравнению с другими динамическими методами приготовления стандартных газовых смесей. Также появляется возможность упрощения и сокращения стоимости процедуры калибровки за счет одновременного выполнения нескольких процессов.

Проверка и калибровка газоаналитического оборудования возможна с применением электрохимического метода, описанного в работе [41]. Получение газовой смеси хлора из увлажненной соли хлора осуществляется за счет электролитического выделения целевого компонента в поток газа-носителя. Регулирование концентрации получаемой смеси происходит за счет варьирования тока электролиза и расхода газа, проходящего через систему. Недостатком предлагаемого авторами способа получения СГС хлора является малоустойчивость концентрации на выходе.

2.2.10 Техника переноса небольшого количества газа

Существует новый метод приготовления СГС с низкой концентрацией, основанный на технике переноса небольшого количества газа (ТПГ). Согласно данному методу, небольшое количество исходного газа сначала переносится в небольшой контейнер, а затем переносится в целевой цилиндр. Масса исходного газа, добавляемого в целевой цилиндр, определяется путем измерения потери массы небольшого контейнера до и после передачи в целевой цилиндр. Масса небольшого контейнера намного меньше, чем у целевого цилиндра, и его можно взвешивать с помощью высокочувствительного баланса с низкой вместимостью. Масса исходного газа, добавляемого в целевой цилиндр с помощью данной техники, может составлять одну или даже одну сотую от массы традиционной техники [42].

Ключевой вопрос в ТПГ – передача исходного газа без потерь. Возможная потеря массы определяется объемом трубы, соединяющей отдельные элементы системы. Сокращая длину этой трубы (уменьшая остаточный объем), мы можем облегчить проблему. Рисунок 5 показывает отличие представленного способа от традиционного.

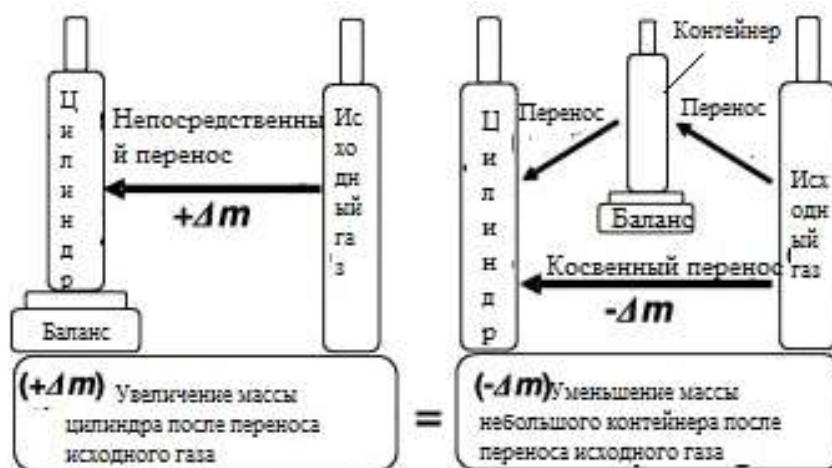


Рисунок 5 – Сравнение традиционной техники взвешивания и ТПГ для подготовки СГС [43]

Поскольку ТПГ дает возможность снизить затраты, время и материалы (газы), он был рекомендован для дальнейших исследований в качестве

альтернативы обычно используемым методам получения стандартных газовых смесей.

2.2.11 Термодесорбция

Процесс получения СГС методом термодесорбции осуществляется в несколько стадий. На начальном этапе проводится химическая модификация поверхности носителя (силикагель, стекловолокно, пористое стекло). Далее проводится термическая десорбция аналитов с поверхности носителя при выбранной оптимальной температуре и продолжительности процесса. На последнем этапе происходит анализ СГС, заключающийся в калибровке системы и определении компонентов, входящих в полученную смесь [5].

Данный метод имеет ряд преимуществ [44], среди которых возможность получения смесей с широким диапазоном концентраций требуемого компонента, варьирование типа носителя; массы / длины химически модифицированного носителя и условий, при которых происходит ТД.

При этом, использование дорогостоящего термодесорбционного оборудования, возможность разложения носителя и небольшое количество соединений, которые можно получать, накладывают ограничения на широкое применение данного метода.

2.2.12 Термогравиметрический способ

Динамические СГС производятся термогравиметрическим методом с применением источников микропотока. Перспективность данного способа заключается в производительности и длительной выдержке постоянства состава получаемой смеси, на которую влияют пары воды, содержащиеся в порах газопроницаемых стенок источников микропотока [45]. Широкий диапазон веществ, СГС которых возможно получать (органические, неорганические агрессивные вещества, возгоняемые твердые вещества), выделяют описанные способ из ряда других. Из преимуществ стоит выделить также прямой расчет концентрации компонентов, исходя из получаемых масс. Требования, предъявляемые к данному методу: очень маленькая погрешность калиброванных термостатов ($< 0,02$ °C), поддержание стабильной температуры

термостата, минимальный дрейф нуля весов, ограничивают его широкое применение в аналитической практике.

2.2.13 Парофазные источники газовых смесей

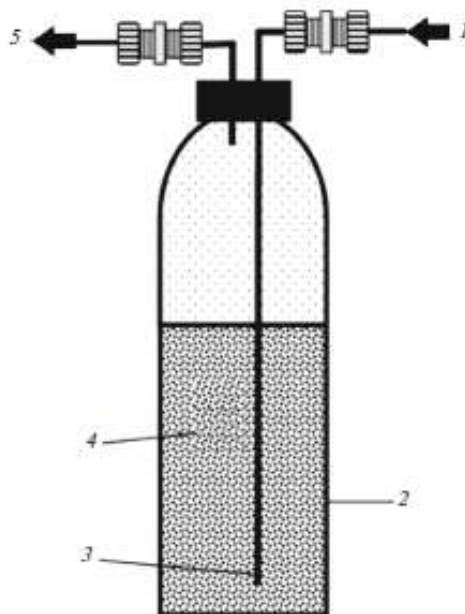
Одним из источников СГС являются парофазные источники газовых смесей (ПИГС) [46, 47].

За основу производства ПИГС взят буферный эффект, происходящий в гетерогенных системах, при котором в непрерывном режиме происходит извлечение летучих компонентов из инертной матрицы. Технически ПИГС представляют собой металлические сосуды, в которых жидкая или твердая фаза находится в равновесии с газовой.

Согласно рисунку 6 при прохождении газа-носителя через сосуд, заполненный сорбентом с целевым веществом, за счет десорбции на выходе образуется смесь из одного или нескольких целевых компонентов. Перспективность использования данных устройств в аналитической практике обусловлена технической простотой и их низкой стоимостью. Описанные сосуды необходимо использовать только при атмосферном давлении, причем одним из требований является поддержание его постоянства [48].

С помощью данных устройств у аналитиков появилась возможность приготовить парогазовые смеси в точно установленных концентрациях.

Приготовление парогазовых смесей с несколькими концентрациями исходных веществ требует более дорогих и технически сложных устройств для точного разбавления потоков газа или использовать несколько источников паровой фазы. Получить газовые потоки с несколькими концентрациями целевых компонентов возможно за счет применения отдельных сосудов с постоянными концентрациями целевого компонента в конденсированной фазе, что определенно расширяет возможности ПИГС, этому способствует повышение рабочего давления в сосуде.



1 – ввод газа-экстрагента

2 – металлический сосуд

3 – распределитель газового потока

4 – конденсированная фаза с целевым компонентом

5 – выход сгенерированных СГС

Рисунок 6 – Схема парофазного источника газовой смеси [46]

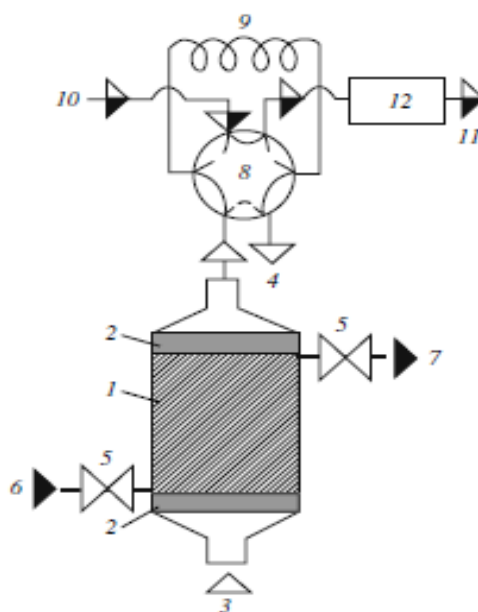
2.2.14 Хроматомембранная газовая экстракция

В последнее время перспективным способом получения СГС стала хроматомембранная газовая экстракция.

Хроматомембранная газовая экстракция в значительной степени устраняет ограничения равновесных методов генерации СГС. Это происходит за счет использования гидрофобной бипористой матрицы с двумя типами открытых пор разных размеров. При генерации СГС с помощью хроматомембранных потоков газ проходит через микропоры матрицы, которые контактируют с макропорами, заполненными раствором для генерации.

Увеличение площади поверхности границы раздела жидкость-газ и скорости фазового равновесия происходит при использовании пористой среды, чего нельзя добиться при традиционном барботировании. Это позволяет

использовать расход экстрагентного газа на порядок выше для генерации стандартных газовых смесей, при этом все остальные факторы одинаковы. Схема установки для получения СГС представленным методом показана на рисунке 7.



1 – композиционная матрица

2 – мембраны

3, 4 – вход и выход потока газа-экстрагента

5 – краны для подачи и перекрытия генерирующего раствора

6,7 – вход и выход генерирующего раствора

8 – кран-дозатор

9 – дозирующая петля

10,11 – вход и выход газа-носителя

12 – газовый хроматограф

Рисунок 7 – Схема хроматомембранного генерирования газовых смесей [49]

В непрерывном хроматомембранном процессе, когда потоки раствора генерации и газа-экстрагента одновременно проходят через бипористую матрицу, объем генерируемой стандартной газовой смеси практически не ограничен. К недостаткам данного метода стоит отнести сложность

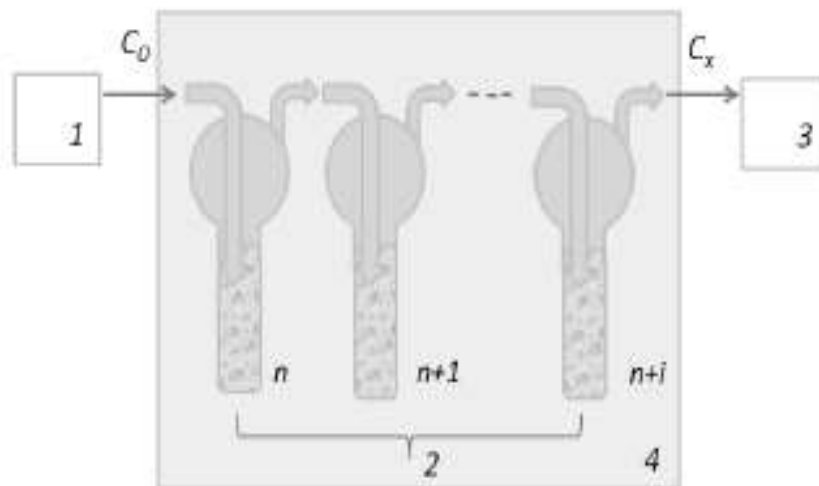
используемого оборудования и поддержание постоянства скоростей потока в требуемых пределах, чтобы обеспечить условия равновесного насыщения. Динамическая версия извлечения газа, при которой поток экстрагентного газа проходит через раствор неподвижной генерации, является более простой.

Динамический метод приготовления стандартных эталонных газоздушных смесей был применен в работе [50]. В качестве аналитов были использованы различные органические соединения, такие как алифатические и ароматические углеводороды и хлоргидрокарбонаты, которые исследовали с использованием полимерной проницаемой мембраны. Экспериментально установлено влияние химических компонентов, мембранных материалов и изменения температуры на скорость проникновения целевых соединений. Показана возможность применения методики для создания стандартных эталонных материалов для калибровки различных типов органических веществ (летучих органических соединений, полициклических ароматических углеводородов и т. д.) в атмосферном воздухе и воде.

2.2.15 Полибарботажный способ

Динамический вариант приготовления стандартной смеси основан на непрерывной экстракции газа, проводимой барботированием потока чистого газа через жидкость произвольного объема, содержащуюся в сосуде с объемом газа над ним [51].

Система, показанная на рисунке 8, представляет собой несколько последовательно соединенных поглотителей, заполненных раствором летучего соединения в нелетучем веществе одинаковых объемов. На входе в систему подается чистый газ, который при прохождении через поглотители образует газовую смесь определенной концентрации. Стоит учитывать необходимость постоянной температуры и скорости прохождения газовой фазы через систему.



1 – регулятор расхода газа

2 – система последовательно соединенных поглотителей Рыхтера, заполненных исходным раствором «малолетучий растворитель – аналит»

3 – расходомер

4 – термостат

C_0 – поток чистого инертного газа

C_x – поток газовой смеси «инертный газ-аналит»

Рисунок 8 – Принципиальная схема полибарботажного устройства [52]

Важнейшими параметрами при применении барботерной системы являются следующие [53]:

- температура испарения (чем ниже температура испарения, тем ниже концентрация аналита в потоке газа);
- скорость потока газа-носителя (чем выше скорость потока, тем выше концентрация аналита в потоке газа);
- давление паров конкретных соединений [для соединений с более высоким давлением паров (т.е. более летучих соединений) концентрация аналита увеличивается с увеличением скорости потока].

Определить концентрацию летучего вещества в газовой фазе на выходе из n -го сосуда C_G^n можно по формуле [54]:

$$C_G^n = \frac{C_L^o}{K_C} \exp(-X) \sum_{i=0}^{n-1} \frac{X^i}{i!}, \quad (1)$$

где C_L^o – заданная начальная концентрация летучего вещества в жидкой фазе;
 K_C – константа распределения вещества между газовой и жидкой фазами;
 X – коэффициент экстракции.

Коэффициент экстракции можно найти по формуле:

$$X = \frac{V_g}{K_C \times V_L}, \quad (2)$$

где V_g – объем газового потока, пропущенного через систему, *мл*;

V_L – объем жидкой фазы, одинаковый для всех сосудов, *мл*.

Экспериментально установлено, что при варьировании условий при проведении экстракции можно управлять временем выхода газовой смеси постоянной концентрации. Наиболее оптимальным является условие, при котором в первом поглотителе концентрация аналита должна быть больше на 25% по сравнению с остальными. Это обеспечивает увеличение времени постоянства состава получаемой смеси в 3 раза. Количество последовательно соединенных поглотителей также может влиять на продолжительность выхода постоянной СГС. Выявлено, что соединение трёх поглотителей дает увеличение выхода газовой смеси постоянной концентрации в 10 раз, тогда как соединение пяти поглотителей – только в 2.

Применение таких систем возможно не только для органических, но и для неорганических веществ (H_2S , SO_2). Существенными недостатками данного метода является применение большого количества растворителей и необходимость полной очистки растворителей от примесей [55, 56].

Важным преимуществом непрерывной экстракции газа является возможность получения парогазовых смесей при микроконцентрациях компонентов с использованием растворов, содержащих эти вещества в значительно более высоких концентрациях, приготовление которых довольно легко. Представленный способ получения СГС защищены патентами РФ [57-62].

2.2.16 Хромато-десорбционный метод

Хромато-десорбционный метод приготовления смесей основан на равновесном насыщении ЛОС потоком инертного газа, когда он проходит через хромато-десорбционную систему, представленную на рисунке 9, которая состоит из трубчатого проточного контейнера, прикрепленного к регулятору потока газа и установленного в термостате. Трубчатый проточный контейнер заполнен сорбентом с известным количеством ЛОС.



1 – регулятор расхода газа

2 – трубчатый проточный контейнер с сорбентом

3 – расходомер

4 – термостат

Рисунок 9– Схема хромато-десорбционной системы [63]

Калибровочная смесь производится в два этапа [64].

1. Первая стадия — приготовление сорбента, заполнение колонки, равновесное насыщение сорбента микропримесями ЛОС при температуре, превышающей рабочие температуры десорбции системы.

2. Вторая стадия исследуемого метода включает десорбцию ЛОС в виде инертного газа при температуре десорбции ниже температуры насыщения.

Таким образом, температура и константа распределения для веществ в системе сорбент-газ регулируются и обеспечивают получение газовой смеси с указанным содержанием ЛОС. Дополнительное разбавление газообразной смеси и изменения других параметров системы не требуются. Теория адсорбционной равновесной концентрации описывает особенности хромато-десорбционного метода [65].

Концентрация летучего органического соединения C_m (мг/л) находится по формуле:

$$C_m = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{x^i}{i!} \times \exp(-x) \times \left(\frac{C_s^0}{K_c}\right), \quad (3)$$

где K_c – константа распределения;

C_s^0 – средняя концентрация летучего компонента в сорбенте, мг/л;

x – константа, характеризующая систему при заданных условиях;

V_s – объем сорбента, заполняющего систему, см³;

τ – время пропускания газа через проточную систему, мин.

Для расчета константы для данной системы в определенных условиях необходимо воспользоваться формулой:

$$x = \frac{F \times \tau}{K_c \times V_s}, \quad (4)$$

Средняя концентрация летучего компонента в сорбенте C_s^0 (мг/л) будет находиться по формуле:

$$C_s^0 = \frac{m}{V_s}, \quad (5)$$

где m – адсорбированная масса летучего соединения (рассчитывается по кривым насыщения, как площадь фигуры, ограниченная осями x , y , выходной кривой и $y=C_0$).

Варьирование температуры насыщения с сохранением остальных параметров системы дает возможность корректировать концентрацию получаемых ЛОС в смеси без дополнительного разбавления. Это достигается увеличением рабочей температуры в зависимости от требуемого значения концентрации летучих веществ [66].

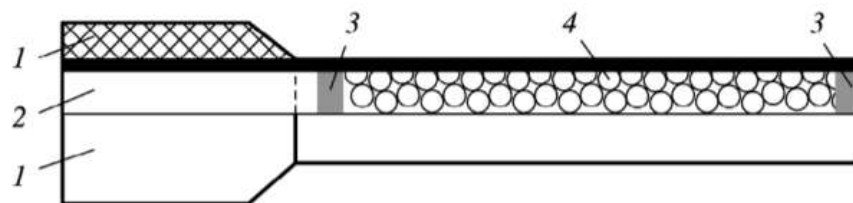
Такие системы могут быть миниатюрными, что делает их незаменимыми в условиях внелабораторного или полевого анализа. Это также сводит к минимуму использование органических растворителей [65].

С помощью ХДС можно получать газовые потоки с микроконцентрациями алифатических и ароматических углеводородов, галогенсодержащих органических соединений.

Создание СГС ароматических и предельных углеводородов, сложных эфиров и спиртов изучено в работе [67]. Авторы оценивают влияние процента пропитки сорбента неподвижной жидкой фазой (полярная – ПЭГ - 20М, неполярная – Сквалан) в ХДС. Установлено, что при большем проценте пропитки ПЭГ-20М наблюдается увеличение продолжительности постоянной концентрации этанола. Неполярные соединения исследованы на Сквалане. По результатам проведенных опытов выявлено отсутствие зависимости постоянства концентраций веществ от температуры насыщения.

Использование ХДС позволяет проводить лабораторные анализы и необходимые исследования в полевых условиях. Авторами [68, 69] показана возможность применения хромато-десорбционных микросистем инъекционного типа, показанных на рисунке 10, для анализа выдыхаемого воздуха на наличие различных биомаркеров, при этом в качестве контейнеров используется медицинская игла, заполненная сорбентом, что позволяет миниатюризировать используемый метод. Наилучшие показатели (коэффициент концентрирования и сорбционная емкость) были выявлены для микросистемы с Al_2O_3 в качестве сорбента, что говорит о целесообразности их применения для определения компонентов в выдыхаемом воздухе. Также использование полученных систем сокращает количественное потребление ресурсов и реактивов, что отвечает основным принципам «зеленой» химии.

Важным достоинством представленных систем является возможность получения многоточечной калибровки без дополнительного разбавления инертного газа путем изменения температуры.



1 – головка иглы

2 – внутренний канал иглы

3 – заглушка

4 – сорбент

Рисунок 10 – Схема хромато-десорбционной микросистемы

Использование микросистем дискретного типа позволяет получать газовые смеси алифатических и ароматических углеводородов, причем погрешность концентрации не превышает 7 % и их стабильность и динамическом режиме составляет от 10 до 60 часов.

2 Экспериментальная часть

2.1 Изготовление хромато-десорбционных систем

Для реализации хромато-десорбционного способа создания СГС были изготовлены системы (таблица 3), представляющие собой металлическую трубку различной длины, заполненную полимерным сорбентом Полисорб – 1, основные характеристики которого приведены в таблице 4. Для предотвращения высыпания сорбента с обоих концов системы помещена силанизированная вата. Перед дальнейшим использованием система подвергается кондиционированию в проточной системе при температуре 120°C в течение 5 часов для удаления летучих примесей.

Таблица 3 – Характеристики ХДС

Параметр	Номер ХДС	
	1	2
Длина системы, см	12	24
Диаметр поперечного сечения системы, мм	3	3
Масса сорбента, г	0,2117	0,4369
Объем системы, занятый сорбентом, см ³	0,8	1,6
Плотность набивки, г/см ³	0,271	

Таблица 4 – Характеристики сорбента Полисорб-1, использованного для создания ХДС

Характеристика	Значение
Химическая природа	сополимер стирола и дивинилбензола
Удельная поверхность	200-250 м ² /г
Размер пор	130 Å
Максимальная рабочая температура	250°C

Полисорб-1 – неселективный сорбционный материал, представляющий собой сополимер стирола и дивинилбензола, обладает высокой дисперсностью и высокой сорбционной емкостью. Сорбционное взаимодействие сорбатов осуществляется за счет неспецифических дисперсионных сил (физическая адсорбция) [70].

2.2 Условия хроматографического анализа

Количественный анализ газовых смесей в ходе работы проводится газохроматографическим методом.

Прибор – газовый хроматограф «Кристалл 2000» с пламенно-ионизационным детектором и колонка насадочная 1 м × 3 мм, заполненная сорбентом Хроматом с 10%-ой пропиткой диизононилфталата.

Режим хроматографического анализа:

температура колонки $T_{\text{кол}} = 80^{\circ}\text{C}$;

температура детектора $T_{\text{дет}} = 180^{\circ}\text{C}$;

температура испарителя $T_{\text{исп}} = 180^{\circ}\text{C}$;

расход газа носителя (азота) через колонку 20-45 мл/мин;

расход водорода – 20 мл/мин;

расход воздуха – 200 мл/мин;

объем газовой пробы – 0,5 мл.

Для проведения калибровки аналитического оборудования необходимо приготовить гексана в воздухе определенной концентрации. Получение стандартной газовой смеси летучего органического соединения известного количественного состава осуществляется гравиметрическим методом, который основан на использовании тедларового пакета с помещенным в него жидким гексаном известного объема (1 мкл).

Расчет концентрации гексана в тедларовом пакете $C_{\text{ст}}$ (мг/л) осуществляется по формуле:

$$C_{\text{ст}} = \frac{m}{V_{\text{гф}}}, \quad (6)$$

где m – масса введенного в контейнер летучего компонента, мг;

$V_{гф}$ – объём газовой фазы в контейнере, л.

Откуда масса введенного летучего вещества m (мг) находится по формуле:

$$m = \rho_{л} \times V, \quad (7)$$

где $\rho_{л}$ – плотность летучего компонента, г/см³ (для гексана $\rho_{л} = 0,65$ г/см³);

V – объём введенного в контейнер летучего компонента, мкл.

2.3 Определение характеристик хромато-десорбционной системы

2.3.1 Определение константы равновесия

При малых концентрациях аналита в газовой фазе происходит неполное заполнение поверхности сорбента, в таком случае для изотермы адсорбции справедливой является область Генри. Если же существует ограничение по количеству активных центров, на которые происходит адсорбция молекул, то есть происходит образование мономолекулярного слоя, то изотерма адсорбции соответствует области Лэнгмюра.

Для определения константы адсорбции и области, к которой она принадлежит, было необходимо провести хроматографический анализ исследуемого аналита (гексана) различного объема (0,1-4 мкл). В качестве насадочной колонки используется система, заполненная полисорбом-1, длиной 1 м. Диаметр системы и плотность набивки сорбентом соответствует системам, представленным в таблице 3.

Величина адсорбции a (г/см³) может быть найдена по формуле:

$$a = \frac{m \times Q_{адс}}{Q \times V_s}, \quad (8)$$

где m – масса анализируемого летучего соединения, г;

$Q_{адс}$ – площадь адсорбции, мВ·сек;

Q – площадь хроматографического пика, мВ·сек;

V_s – объём сорбента в колонке, см³.

Площадь адсорбции $Q_{адс}$ (мВ·сек) находится как:

$$Q_{адс} = t_R \times h + \frac{Q}{2}, \quad (9)$$

где t_R – время удерживания компонента в хроматографической колонке, *сек*;

h - высота хроматографического пика, *мВ*.

Концентрация гексана в газовой фазе C_G ($г/см^3$) может быть найдена по формуле:

$$C_G = \frac{m \times h}{F_c \times Q'} \quad (10)$$

Хроматографический анализ проводится при температурах колонки 80, 100 и 120°C. По полученным данным строится графическая зависимость a ($г/см^3$) от C_G ($г/см^3$), где на прямолинейном участке кривой при малых концентрациях аналита определяется константа Генри. Путем экстраполяции констант при исследуемых температурах была найдена константа Генри при температуре 25°C, что соответствует температуре, при которой проводится десорбция при получении СГС с использованием ХДС.

Дальнейший расчет концентрации летучего соединения в получаемой модельной смеси рассчитывается по формуле (3) в программе для вычисления математических выражений SMath Studio.

2.3.2 Определение сорбционной емкости

Для определения сорбционной ёмкости полученных ХДС необходимо провести концентрирование летучего соединения до полного насыщения сорбента.

Далее к тедларовому пакету присоединяется ХДС система, через которую проводят насыщение сорбента, путем прокачивания шприцом газовой фазы из пакета с известной концентрацией гексана. Насыщение сорбента проводят до выравнивания исходной концентрации летучего органического соединения и концентрации на выходе из системы. Количественная оценка гексана в отобранной газовой фазе проводится газохроматографически. Количество сорбируемого гексана оценивается по разнице масс в исходной и полученной газовой смеси.

Сорбционную емкость a_c ($мг/г$) рассчитывается по формуле:

$$a_c = \left[\sum_{i=1}^n (C_0 - C_{\Gamma\Phi_i}) \times V_{ал} \times 10^{-3} \right] / m_{сорб}, \quad (11)$$

где $V_{ал}$ – объем аликвоты отбираемой газовой фазы, мл;

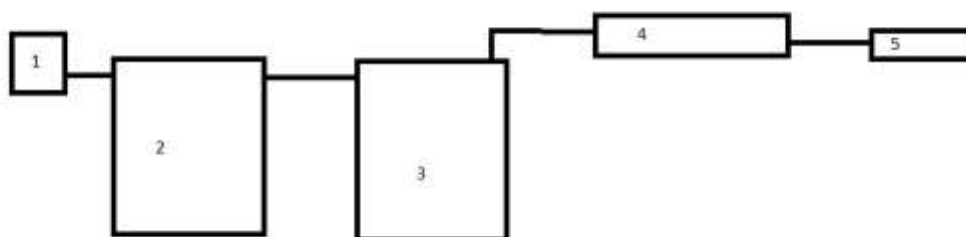
$m_{сорб}$ – масса сорбента, внесенная в ХДС, г;

n – количество аликвот.

2.4 Исследование процесса получения стандартных газовых смесей хромато-десорбционным способом

2.4.1 Реализация хромато-десорбционного способа получения стандартных газовых смесей

Для реализации хромато-десорбционного способа получения СГС и исследования ХДС была собрана система, представленная на рисунке 11.



1 – питание электроэнергии

2 – компрессор воздуха

3 – регулятор расхода газа

4 – ХДС

5 – трубка для отбора пробы

Рисунок 11 – Схема системы для исследования ХДС

Получаемый поток воздуха с определенной заданной скоростью направляется в ХДС. На выходе из ХДС устанавливается капилляр с силиконовой трубкой, из которой осуществляется отбор газовой пробы по 0,5 мл с интервалом времени в 5 минут.

В данной работе для увеличения экспрессности процесса получения СГС предложено исключить хромато-сорбционную стадию. Вместо нее в начальный участок системы с помощью автоматического дозатора вносится некоторый объем летучего компонента в жидком состоянии объемом 50 – 200 мкл. После этого ХДС подключается к компрессору воздуха.

2.4.2 Определение характеристик получаемой газовой смеси

Количественный анализ газовых смесей в ходе работы проводится газохроматографическим методом.

Концентрацию гексана C ($мг/л$) в полученной газовой смеси можно рассчитать по формуле:

$$C = \frac{C_{ст} \times Q}{Q_{ст}}, \quad (12)$$

где Q – площадь хроматографического пика при исследовании полученной газовой смеси гексана, $мВ \cdot сек$;

$Q_{ст}$ – площадь хроматографического пика при исследовании стандартной газовой смеси гексана в воздухе, $мВ \cdot сек$.

Время поддержания постоянной концентрации $\tau_{5\%}$ ($мин$) определяется как время, в течение которого СКО концентрации не превышает 5%.

Расчет объема получаемой газовой смеси с постоянной концентрацией аналита $V_{ГФ}$ проводится по формуле:

$$V_{ГФ} = \tau_{5\%} \times F \quad (13)$$

где $\tau_{5\%}$ – время поддержания постоянной концентрации, $мин$;

F – объемная скорость потока газа, пропускаемого через систему, $л/мин$.

Относительное среднее квадратичное отклонение среднего арифметического результата (ОСКО) S_R (%) можно найти по формуле:

$$S_R = \frac{100}{x_{ср}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{ср})^2}{n \times (n - 1)}}, \quad (14)$$

где x_i – единичное значение результата измерения;

$x_{ср}$ – среднее значение результата измерения;

n – количество измерений.

3 Обсуждение результатов

3.1 Теоретическое исследование хромато-десорбционных систем

Теоретическое исследование хромато-десорбционных систем проводится путем математического моделирования процесса получения газовых потоков с использованием математической модели, представленной в работах [64, 67, 68].

Концентрация летучего органического соединения C_m (мг/л) находится по формуле:

$$C_m = \frac{C_s^0}{K_c} \times \exp\left(-\frac{F \times \tau}{K_c \times V_s}\right) \times \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\left(\frac{F \times \tau}{K_c \times V_s}\right)^i}{i!}, \quad (15)$$

где K_c – константа распределения;

C_s^0 – средняя концентрация летучего компонента в сорбенте, мг/л;

F – объемная скорость потока газа, проходящего через систему, мл/мин;

V_s – объем сорбента, заполняющего систему, см³;

τ – время пропускания газа через проточную систему, мин;

N – количество эквивалентных теоретических тарелок.

Средняя концентрация летучего компонента в сорбенте C_s^0 (мг/л) будет находиться по формуле:

$$C_s^0 = \frac{m}{V_s}, \quad (16)$$

где m – адсорбированная масса летучего соединения (рассчитывается как сорбционная емкость, умноженная на массу сорбента в системе).

Параметры хромато-десорбционной системы и условий ее работы представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Исходные данные для проведения моделирования процесса получения газовой смеси с использованием хромато-десорбционных систем

Параметр	Величина параметра
Константа равновесия	1732
Средняя концентрация летучего компонента в сорбенте, мг/л	8468
Объемная скорость потока газа, проходящего через систему, мл/мин	100-400
Количество эквивалентных теоретических тарелок	10-50
Объем сорбента, мл	0,8

В качестве характеристик рассматривали квазипостоянную концентрацию летучего компонента C_G в получаемой газовой смеси и период поддержания квазипостоянной концентрации τ или объем получаемой газовой смеси $V_{ГФ}$.

Ранее было показано, что на характеристики получаемых газовых смесей при прочих равных условиях оказывают влияние природа неподвижной фазы и целевого компонента (количественно оценивается константой равновесия), а также температура насыщения или температура хромато-сорбционной стадии (данный параметр оказывает влияние на количество сорбированного компонента).

На рисунке 12 представлены результаты моделирования при варьировании параметров конфигурации системы и условий генерирования газовых потоков.

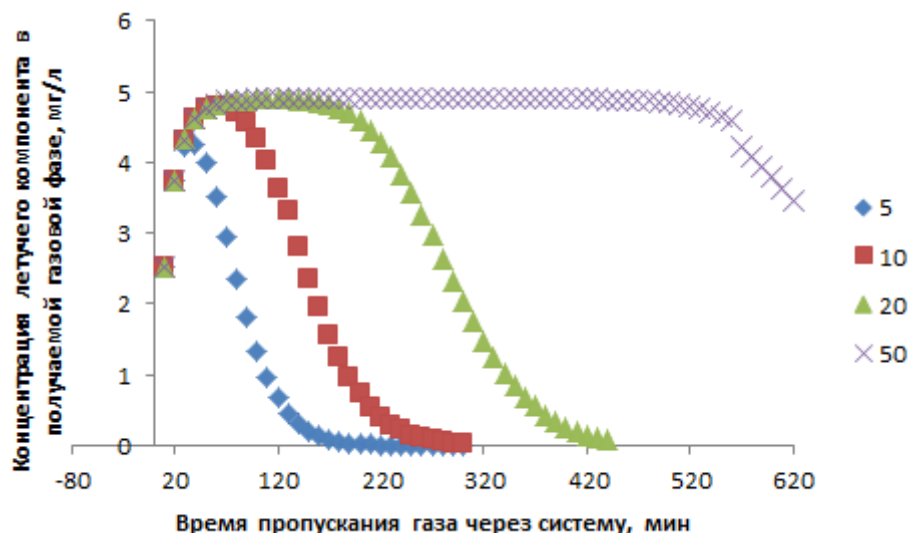


Рисунок 12 – Зависимости концентрации летучего компонента в получаемом газовом потоке от времени пропускания газа через систему при различных значениях числа теоретических тарелок

Результаты анализа полученных зависимостей представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты теоретического исследования хромато-десорбционных систем при варьировании числа теоретических тарелок

Количество теоретических тарелок N, шт.	Средняя концентрация, мг/л	ОСКО концентрации, %	Время выхода системы на рабочий режим, мин	Время поддержания квазипостоянной концентрации, мин
5	4,16	1,9	20	30
10	4,54	2,0	20	90
20	4,67	1,4	20	220
50	4,81	0,6	20	570

Таким образом, увеличение количества теоретических тарелок практически не влияет на концентрацию компонента в получаемой газовой фазе: при N = 10-50 средняя концентрация составила 4,67 при ОСКО 1,4%, что

позволяет сделать вывод о том, что в пределах выбранной погрешности различие концентраций не значимо.

Однако при увеличении количества теоретических тарелок наблюдается увеличение время поддержания квазипостоянной концентрации, причем данная зависимость линейна с коэффициентом корреляции 0,9996 (рисунок 13). Время выхода системы на рабочий режим не изменяется

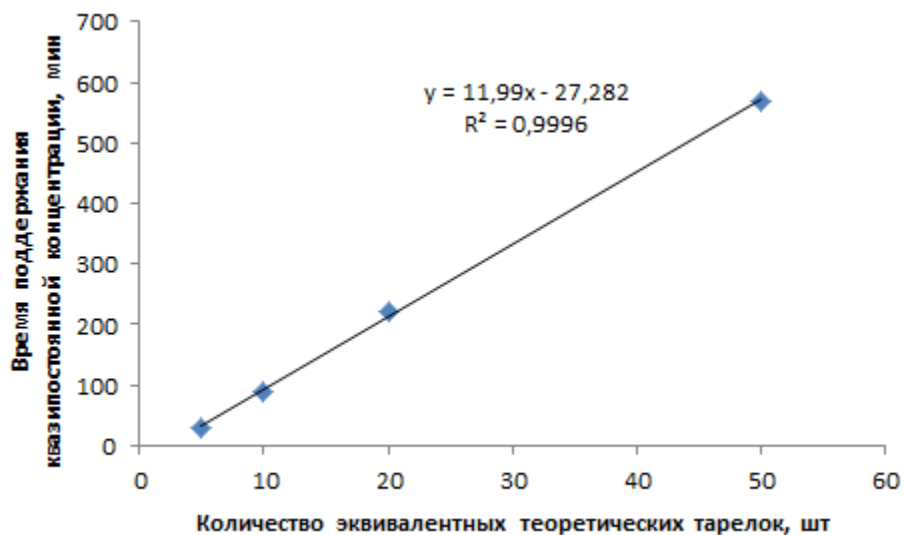


Рисунок 13 – Зависимость времени поддержания квазипостоянной концентрации летучего соединения от числа теоретических тарелок

При варьировании скорости газа, пропускаемого через систему, получены закономерности, представленные на рисунке 14. Анализ полученных закономерностей представлен в таблице 7.

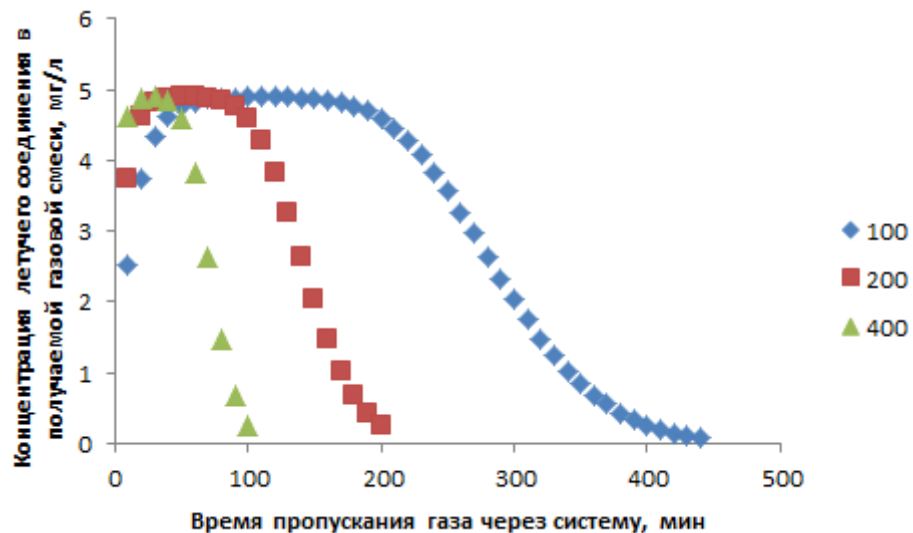


Рисунок 14 – Зависимости концентрации летучего компонента в получаемом газовом потоке от времени пропускания газа через систему при различной скорости пропускания газа

Таблица 7 – Результаты теоретического исследования хромато-десорбционных систем при варьировании скорости пропускания газа

Скорость пропускания газа, мл/мин	Средняя концентрация, мг/л	ОСКО концентрации, %	Время выхода системы на рабочий режим, мин	Время поддержания квазипостоянной концентрации, мин
100	4,67	1,4	20	220
200	4,75	1,3	10	100
400	4,76	1,4	0	50

Из приведенных выше данных видно, что изменение скорости не оказывает существенного влияния на концентрацию компонента в получаемой газовой смеси: средняя концентрация составила 4,73 мг/л при ОСКО 0,5 %, что позволяет сделать вывод о том, что в пределах выбранной погрешности различие концентраций не значимо.

Однако, при увеличении скорости газа уменьшаются время выхода системы на рабочий режим и время поддержания квазипостоянной концентрации, что связано с увеличением интенсивности массообменных процессов в системе.

3.2 Экспериментальное исследование хромато-десорбционных систем

При экспериментальном исследовании хромато-десорбционных систем варьировали следующие параметры:

- объемная скорость потока газа, проходящего через систему, *мл/мин*;
- длина хромато-десорбционной системы (количество эквивалентных теоретических тарелок);
- количество гексана, помещенного в систему.

Влияние скорости пропускания газа (воздуха) через систему № 1 на концентрацию анализатора в газовых смесях показано на рисунке 15 и в таблице 8.

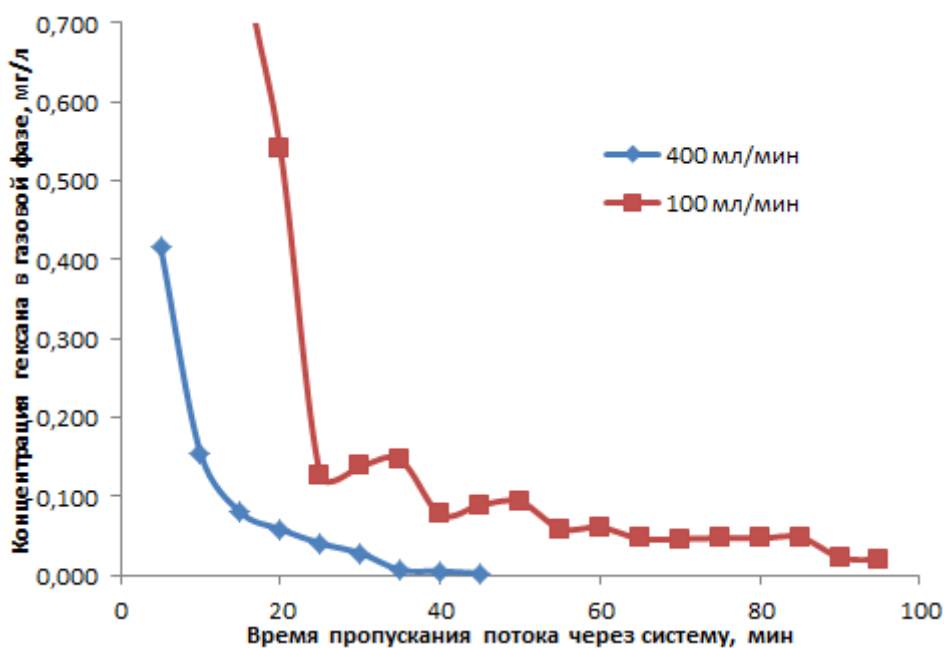


Рисунок 15 – Зависимость концентрации гексана в газовой фазе от времени пропускания потока воздуха через ХДС № 1

Таблица 8 – Результаты хромато-десорбционного анализа системы № 1 при различной скорости потока инертного газа (объем гексана 50 мкл)

Объемная скорость инертного газа, мл/мин	Средняя концентрация, мг/л	ОСКО, %	Время выхода системы на рабочий режим, мин	Время поддержания квазипостоянной концентрации, мин	Объем полученной газовой смеси постоянной концентрации, л
100	0,061	9,5	35	50	5,0
400	0,042	13,8	20	15	6,0

По экспериментальным данным установлено, что увеличение скорости газового потока с 100 до 400 мл/мин приводит к снижению концентрации гексана в газовой смеси, но при этом практически отсутствует постоянство концентрации. Это происходит за счет перераспределения аналита в системе, при этом большая часть вещества выходит в первые 5-10 минут.

В данной работе насыщение хромато-десорбционной системы проводили путем помещения в начало системы жидкого гексана объемом 50, 1000 и 200 мкл. Результаты исследования хромато-десорбционных систем, отличающихся длиной и, соответственно, количеством эквивалентных тарелок, представлены на рисунках 16, 17 и в таблицах 9, 10.

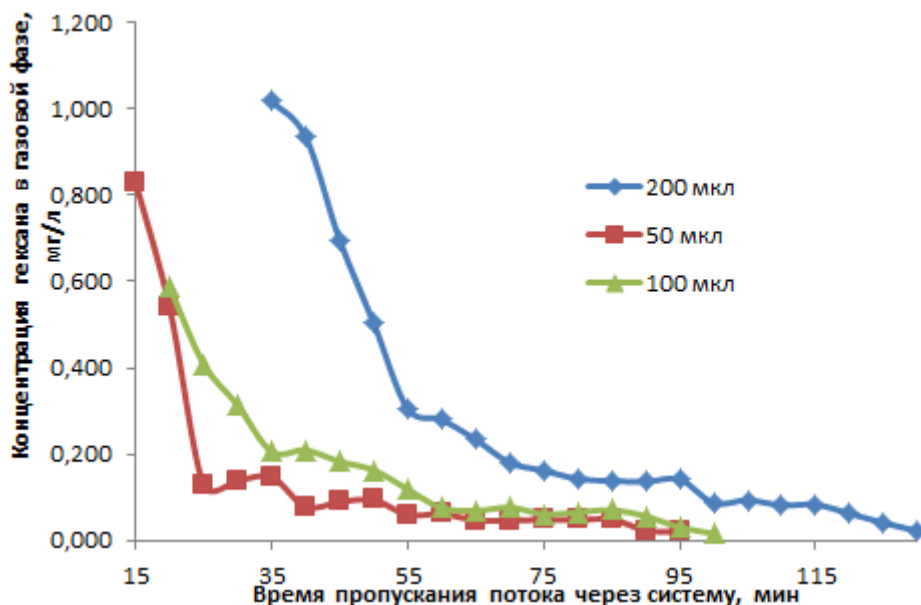


Рисунок 16 – Зависимость концентрации гексана в газовой фазе от времени пропускания воздуха через систему № 1

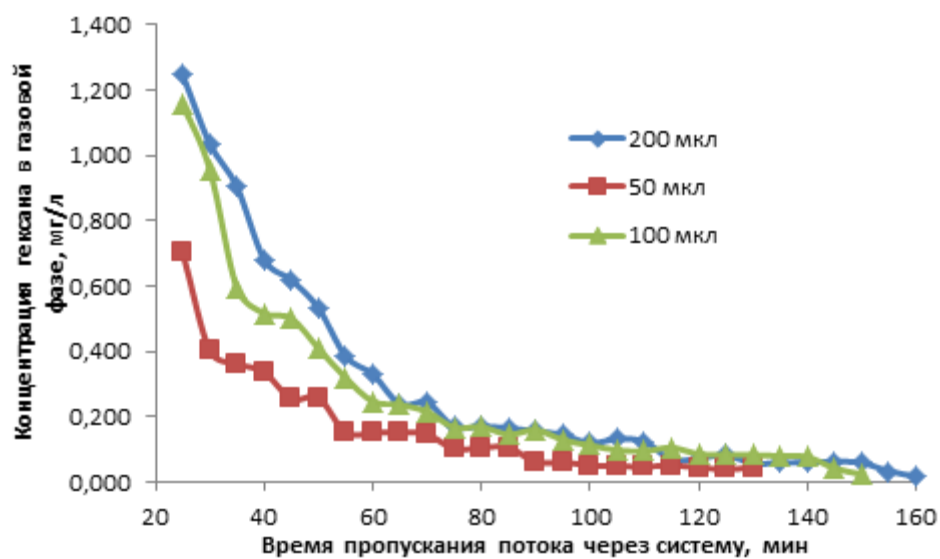


Рисунок 17 – Зависимость концентрации гексана в газовой фазе от времени пропускания воздуха через систему № 2

Таблица 9 – Результаты исследования хромато-десорбционной системы № 1 (l=12 см)

Количество гексана, мкл	Средняя постоянная концентрация, мг/л	СКО, %	Объем полученной газовой смеси постоянной концентрации, л
50	0,051	4,76	3,5
100	0,067	4,91	3,5
200	0,150	4,76	3,0
	0,081	3,73	2,5

Таблица 10 – Результаты исследования хромато-десорбционной системы № 2 (l=24 см)

Количество гексана, мкл	Средняя постоянная концентрация, мг/л	СКО, %	Объем полученной газовой смеси постоянной концентрации, л
50	0,051	4,85	4,5
100	0,155	4,77	2,5
	0,092	4,47	4,5
200	0,149	4,93	4,0
	0,067	4,62	4,0

Установлено, что в некоторых случаях наблюдается две области с квазипостоянной концентрацией гексана, причем средние концентрации различаются в 2 раза: первый период квазипостоянства концентрации у обеих систем характеризуется средней концентрацией 0,151 мг/л с ОСКО = 1,2%, второй период квазипостоянства концентрации у обеих систем

характеризуется средней концентрацией 0,068 мг/л с ОСКО = 9,7 %, Возможно, это связано с буферным эффектом, т.к. добавленное количество гексана в несколько раз превышало рассчитанное исходя из сорбционной емкости Полисорба-1 по отношению к гексану.

При изучении систем с различной длиной установлено, что при увеличении длины системы в 2 раза объем получаемой газовой смеси увеличивается в среднем в 1,4 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При проведении анализа литературных источников выявлено, что одним из современных способов получения стандартных газовых смесей является хромато-десорбционный.

При исследовании математической модели, описывающей процесс получения газовых смесей с использованием хромато-десорбционной системы установлено, что влияние на протекание процессов, происходящих в ХДС, и следовательно, на получаемую газовую смесь, оказывают несколько параметров: конфигурация системы (объем сорбента, число эквивалентных теоретических тарелок); природа неподвижной фазы (константа распределения); условия получения газовой смеси (исходная концентрация летучего соединения, скорость потока газа, пропускаемая через систему). Для оптимизации процесса получения СГС данным способом может быть предложено использование наноструктурированных сорбентов, а так же варьирование параметров процесса.

При теоретическом исследовании хромато-десорбционных систем установлено, что такие изменения параметров как увеличение количества теоретических тарелок и уменьшение скорости пропускания газа через хромато-десорбционную систему не оказывают существенного влияния на концентрацию летучего компонента в получаемом газовом потоке, но позволяют уменьшить время выхода системы на рабочий режим и увеличить время поддержания квазипостоянной концентрации летучего компонента в выходящем потоке.

Экспериментально изучены ХДС на основе полимерного сорбента Полисорб – 1, отличающиеся длиной, при варьировании скорости пропускания газа через хромато-десорбционную систему и количества гексана, используемого для насыщения системы.

Установлено, что уменьшение скорости потока газа, проходящего через ХДС, приводит к увеличению времени поддержания квазипостоянной концентрации аналита в газовой фазе, при этом среднее значение

концентрации меняется незначительно, что согласуется с результатами теоретического исследования.

Установлено, что увеличение числа теоретических тарелок за счет увеличения длины системы приводит к увеличению времени поддержания квазипостоянной концентрации аналита в газовой фазе, при этом среднее значение концентрации меняется незначительно, что согласуется с результатами теоретического исследования.

Увеличение количества гексана внесенного в систему не приводит к существенному изменению концентрации гексана в получаемой смеси и объёма получаемой газовой смеси, но при этом возникает два периода поддержания квазипостоянной концентрации летучего компонента в газовой фазе, средние концентрации которого различаются примерно в два раза.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Slominska, M. Standard gas mixture indispensable reference materials in the analysis of gaseous media [Текст] / M. Slominska, P. Konieczka, J. Namiesnik // Trends in Analytical Chemistry. — 2010. — V. 29. — P. 419-429.

2 Slominska, M. New technique of preparation of standard gaseous mixtures needed for validation of analytical procedures used in environmental studies [Текст] / M. Slominska, P. Konieczka, J. Namiesnik // Trends in Analytical Chemistry. — 2014. — V. 69. — P. 31-35.

3 McKinley, J. The Preparation of Calibration Standards for Volatile Organic Compounds — A Question of Traceability [Текст] / J. McKinley, R.E. Majors // Chromatography online. — 2000. — V. 18. — P. 1024-1033.

4 Другов, Ю.С. Газохроматографический анализ природного газа [Текст]: практ.руководство / Ю.С. Другов. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. — 174 с.

5 Slominska, M. New developments in preparation and use of standard gas mixture [Текст] / M. Slominska, P. Konieczka, J. Namiesnik // Trends in Analytical Chemistry. — 2014. — V. 62. — P. 135-143.

6 ГОСТ Р 8.776-2011 Стандартные образцы состава газовых смесей [Текст]. — Введ. 2013-03-01. М.: Стандартинформ, 2013. — 18 с.

7 Slominska, M. Standard gas mixtures – indispensable reference materials in the analysis of gaseous media [Текст] / M. Slominska, P. Konieczka, J. Namiesnik // Trends in Analytical Chemistry. — 2010. — V. 29. — P. 419-429.

8 Prokopowicz, M. A New Approach to Generation of Standard Gas Mixtures used in the Calibration of Gas Analysers [Текст] / M. Prokopowicz, P. Konieczka J. Namiesnik // Environmental Technology. — 1999. — V. 20. — P. 1065-1063.

9 Ділай, І.В. Синтез газових сумішей з мікроконцентраціями компонентів [Текст] / І.В. Ділай, З.М. Теплюх, О.І. Ціцюра // Вісник Хмельницького національного університету. — 2013. — Т.9, № 4. — 44-48.

10 Platonov, I.A. Methods and Devices for the Preparation of Standard Gas Mixtures [Текст] / I.A. Platonov, O.V. Rodinkov, A.R. Gorbacheva // Journal of Analytical Chemistry. — 2018. — V. 73. — P. 109-127.

11 Конопелько, Л.А. Газовые смеси как стандартные образцы [Текст] / Л.А. Конопелько, А.В. Колобова, Г.Р. Нежиховский // Стандартные образцы. — 2015. — Т. 6, № 2. — С. 56-61.

12 Zheng, F. Application of the loop method to the preparation of gas reference material [Текст] / F. Zheng, Z. Xin, D. Fanfeng // Natural Gas Industry. — 2019. — V. 6. — P. 116-121.

13 Grenfell, R.J. Standard mixtures of ambient volatile organic compounds in synthetic and whole air with stable reference values [Текст] / R.J. Grenfell, M.J. Milton, A.M. Harling // Journal of Geophysical research. — 2010. — V.115. — P. 46-59.

14 Платонов, И.А. Получение газовых смесей известного состава газодинамическим методом [Текст] / И.А. Платонов, И.Н. Колесниченко, Е.А. Новикова // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2017. — Т. 17, № 3. — С 378-387.

15 Barratt, R.S. The preparation of standard gas mixtures [Текст] / R.S. Barratt // The Analyst. — 1981. — V. 106. — P. 817-849.

16 Minarro, M.D Review of existing methods for generating dynamic reference standards of key airborne molecular contaminants [Текст] / M.D. Minarro, R.J. Brown, P.J. Brewer // Analytical Science Division. — 2013. — V. 56. — P. 4-29.

17 Gray, W.M. A static calibration method for the gas chromatographic determination of per cent concentrations of volatile anaesthetic agents [Текст] / W.M. Gray // British journal of Anaesthesia. — 1986. — V. 58. — P. 345-352.

18 Lecuna, M. Scale down of a dynamic generator of VOC reference gas mixtures [Текст] / M. Lecuna // Chemical Engineering. — 2017. —V. 9. — P. 122-136.

19 Milton, M.J. Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures [Текст] / M.J. Milton, G.M. Vargha, A.S. Brown // Metrologia. — 2011. — V. 48. — P. 1-9.

- 20 ISO – 6144. Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method. [Текст] – Введ. 2003-02. – М: ISO/TC 158, 2003. – 7 с.
- 21 Budiman, H. Preparation of calibration standard gas mixtures by primary gravimetric method: a case study on 960 $\mu\text{mol/mol}$ of carbon dioxide in a nitrogen matrix [Текст] / H. Budiman, M.R. Mulyana, O. Zuas // Engineering and Applied Science Research. — 2018. — V. 45. — P. 173-179.
- 22 ISO – 14167. Gas analysis – General quality aspects and metrological traceability of calibration gas mixtures. [Текст] – Введ. 2018-11. – М: ISO/TC 158, 2018. – 11 с.
- 23 Nelson, G. Gas mixtures: preparation and control [Текст] / G. Nelson. — BennettBooksLtd , 2017. — 560 p.
- 24 Rodinkov, O.V. Chromatomembrane Gas Extraction Generation of Standard Gas Mixtures using Composite Carbon–Fluoroplastic Matrices [Текст] / O.V. Rodinkov, I.N. Rachkovskii, L.N. Moskvina // Journal of Analytical Chemistry. — 2008. — V. 63, № 9. — P. 857-862.
- 25 Veres, P. Development and validation of a portable gas phase standard generation and calibration system for volatile organic compounds [Текст] / P. Veres, J.B. Gilman, J.M. Roberts // Atmos. Meas. Tech. — 2010. — V. 3. — P. 683-691.
- 26 Lee, S Preparation of calibration gas mixture using a dynamic volumetric method for environmental monitoring [Текст] / S. Lee, W. Lee, S. Oh // American Geophysical Union. — 2008. — V. 6. — P. 456-460.
- 27 Haerri, H.P. Dilution and permeation standards for the generation of NO, NO₂ and SO₂ calibration gas mixtures [Текст] / H.P. Haerri, T. Mace, J. Walden // Measurement Science and Technology. — 2017. — V. 28. — P. 46-52.
- 28 Koziel, J.A. System for the generation of standard gas mixtures of volatile and semi-volatile organic compounds for calibrations of solid-phase microextraction and other sampling devices [Текст] / J.A. Koziel, P.A. Martos, J. Pawliszyn // Journal of Chromatography. — 2004. — V. 39. — P. 3-9.
- 29 Plankovskyy, S.K. Dynamic method of gas mixtures creation for plasma technologies [Текст] / S.K. Plankovskyy, O.N. Shypul, O.S. Tryfonov // Problems of Atomic Science and Technology. — 2018. — V. 5. — P. 121-125.

30 Dantas, H.V. An automatic system for accurate preparation of gas mixture [Текст] / H.V. Dantas, M.F. Barbosa, N.T. Moreira // *Microchemical Journal*. — 2015. —V. 119. — P. 123-127.

31 Пат. 2644480 Российская Федерация, G01N1/22, G01N1/38. Способ организации средств для приготовления поверочных газовых смесей методом динамического разбавления газов и устройство для приготовления поверочных газовых смесей методом динамического разбавления газов [Текст] / Леонов А.С.; заявитель и патентообладатель ООО «Неосиб». — 2017108830; заявл. 16.03.2017; опубл. 12.02.2018, Бюл. № 5. — 15 с.

32 Platonov, I.A. Using chromatography – desorption method of manufacturing gas mixtures for analytical instruments calibration [Текст] / I.A. Platonov, I.N. Kolesnichenko, P.K. Lange // *Journal of Physics: Conference series*. — 2018. —V. 1015. — P. 256-261.

33 Bi, Zh. Preparation of gas standard mixture of R134a by an injection method [Текст] / Zh. Bi, Z. Shou, X. Wang // *Advanced Materials Research Vols*. — 2015. —V. 1092. — P. 784-788.

34 Luiz, R.M. Standard Gas Mixture Production Based on the Diffusion Method [Текст] / R.M. Luiz, A.A. Cardoso // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. — 1990. —V. 39. — P. 349-360.

35 Dilay, L Effect of external pressures in dynamic gas mixes [Текст] / L. Dilay, Z. Teplukh, M. Tykhan // *Eastern-European Journal of Enterprise Technology*. — 2017. — V. 88. — P. 58-65.

36 Kryukov, A.P. Evaporation in mixture of vapor and gas mixture [Текст] / A.P. Kryukov, V.Yu. Levashov, I.N. Shishkova // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. — 2009. — V. 52. — P.5585-5590.

37 Пат. 2635127 Российская Федерация, B01F3/02, G01F13/00. Устройство для получения многокомпонентных газовых смесей (варианты) [Текст] / Курочкин А.В.; заявитель и патентообладатель Курочкин Андрей Владиславович. — 2017109336; заявл. 20.03.17; опубл. 09.11.17, Бюл. № 31. — 8 с.

38 Пат. 2237421 Российская Федерация, А24F7/02, А24D3/00. Способ потребления газовых смесей и устройство для потребления газовых смесей [Текст] / Храмов В.В.; заявитель и патентообладатель Храмов Виктор Васильевич. — № 2003133422/12; заявл. 17.11.03; опубл. 10.10.04, Бюл. № 4. — 6 с.

39 Пат. 2290635 Российская Федерация, G01N30/06, B01F3/02. Способ получения поверочных газовых смесей для градуировки и поверки газоанализаторов и устройство для его осуществления [Текст] / Белошицкий А.П.; заявитель и патентообладатель ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». — 2005118242/28; заявл. 14.06.05; опубл. 27.12.06, Бюл. № 36. — 7 с.

40 Kolotygin, V.A. Electrochemical preparation of standard gas mixtures using solid-state electrolyte membrane [Текст] / V.A. Kolotygin, A.I. Ivanov, V.A. Noskova // Journal of Chromatography. — 2019. — V. 1590. — P. 121-129.

41 Пат. 2593294 Российская Федерация, B01F3/02. Устройство для приготовления газовой смеси [Текст] / Кайбышев В.М., Коновалов С.В.; заявитель и патентообладатель ООО «Плазма-Пактер». — 2015132012/05; заявл. 03.08.2015; опубл. 10.08.2016, Бюл. № 22. — 15 с.

42 Shuguo, H. A transfer technique of small amount of gas for the preparation of standard gas mixtures [Текст] / H. Shuguo, W. Hai // Measurement. — 2013. — V. 46. — P. 1084-1088.

43 Rojo, A. Preparation of hydrogen chloride in hydrogen standard gas mixtures for hydrogen purity requirements [Текст] / A. Rojo, E. Santamaria // Metrology. — 2019. — V. 4. — P. 27-31.

44 Szeri, L.S. Standard gas and vapour mixtures for chromatography [Текст] / L.S. Szeri // J. appl. Chem. Biotechnol. — 1974. — V. 24. — P. 131-141.

45 Гуревич, В.Г. Эталонный термогравиметрический комплекс для калибровки источников микропотока газа и динамического приготовления газовых смесей с отслеживаемыми параметрами [Текст] / В.Г. Гуревич, А.В. Павлов, В.М. Константинов // Научное приборостроение. — 2017. — Т. 27, № 3. — С. 18-27.

46 Vitenberg, A.G. Preparation of Stable Gas Mixtures with Microconcentrations of Volatile Substances in Vapor-Phase Sources at Elevated Pressures [Текст] / A.G. Vitenberg, Y.G. Dobryakov, E.M. Gromysh // Journal of Analytical Chemistry. — 2010. — V. 65, № 12. — P. 1284-1290.

47 Vitenberg, A.G. Use of vapor-phase sources of gas mixtures for calibration and verification of analytical equipment in measuring the content of volatile substance impurity content [Текст] / A.G. Vitenberg, Y.G. Dobryakov, A.S. Pichugina // Measurement Techniques. — 2009. — V. 52, № 12. — P. 1372-1379.

48 Витенберг, А.Г. Парофазный газохроматографический анализ: метрологические приложения [Текст] / А.Г. Витенберг, Л.А. Конопелько // Журнал Аналитической химии. — 2011. — Т. 66, № 5. — С. 452-472.

49 Родинков, О.В. Хроматомембранное генерирование стандартных газовых смесей летучих органических соединений на уровне ppm [Текст] / О.В. Родинков, А.Р. Горбачева // Аналитика и контроль. — 2018. — Т. 22, № 1. — С. 75-82.

50 Родинков, О.В. Хроматомембранное газоэкстракционное генерирование стандартных газовых смесей с применением композиционных угольно-фторопластовых матриц [Текст] / О.В. Родинков, И.Н. Рачковский, Л.Н. Москвин // Журнал Аналитической химии. — 2008. — Т. 63, № 9. — С. 941-947.

51 Платонов, И.А. Многоступенчатые барботажные способы и устройства для получения газовых смесей с постоянной концентрацией [Текст] / И.А. Платонов // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2006. — Т. 6, № 5. — С. 833-843.

52 Березкин, В.Г. Динамический способ получения парогазовых смесей с постоянными концентрациями летучих органических соединений с регенерируемым потоком жидкого раствора [Текст] / В.Г. Березкин, И.А. Платонов, Л.А. Онучак // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2006. — Т. 6, № 4. — С. 591-595.

53 Исмагилов, Д.Р. Получение газовых потоков с постоянной концентрацией органических и неорганических летучих соединений и их

использование в газохроматографическом анализе [Текст]: дис....канд. хим. наук: защищена 09.12.05: утв. 03.11.05 / Исмагилов Дмитрий Рамазанович. — Самара, 2005. — 150 с.

54 Лепский, М.В. Теоретическое и экспериментальное изучение поведения системы последовательно соединенных барботеров с целью получения газового потока, содержащего стационарные концентрации летучих веществ [Текст] / М.В. Лепский, И.А. Платонов, Л.А. Онучак // Химия и химическая технология. — 2004. — Т. 47, №9. — С. 138-143.

55 Платонов, И.А. Получение газовых потоков с постоянной микроконцентрацией углеводорода [Текст] / И.А. Платонов, Д.Р. Исмагилов, Л.А. Онучак // Журнал аналитической химии. — 2006. — Т. 61, № 1. — С. 59-64.

56 Платонов, И.А. Получение газовых потоков с постоянной микроконцентрацией сероводорода [Текст] / И.А. Платонов, С.Ю. Кудряшов, Л.А. Онучак // Журнал аналитической химии. — 2006. — Т. 61, № 1. — С. 59-64.

57 Пат. 2213958 Российская Федерация, МПКG01N30/00. Способ получения постоянных микроконцентраций летучих соединений в потоке газа [Текст] / Березкин В.Г., Платонов И.А., Онучак Л.А.; заявитель и патентообладатель Самарский гос. Университет. — № 2001131700/28; заявл. 23.11.01; опубл. 10.10.03, Бюл. № 28. — 10 с.

58 Пат. 2312335 Российская Федерация, МПКG01N30/06. Устройство получения постоянных концентраций веществ в газе [Текст] / Березкин В.Г., Арутюнов Ю.И., Платонов И.А.; заявитель и патентообладатель Самарский гос. Университет. — № 2004115995/28; заявл. 25.05.04; опубл. 10.12.07, Бюл. № 34. — 6 с.

59 Пат. 2279672 Российская Федерация, МПКG01N30/06. Способ получения постоянных концентраций веществ в потоке газа и устройство для его осуществления [Текст] / Березкин В.Г., Арутюнов Ю.И., Платонов И.А.; заявитель и патентообладатель Самарский гос. Университет. — № 2004118863/28; заявл. 22.06.04; опубл. 10.07.06, Бюл. № 19. — 9 с.

60 Пат. 2302629 Российская Федерация, МПКG01N30/06. Способ получения газового потока с постоянными концентрациями летучих веществ и

устройство для его осуществления [Текст] / Березкин В.Г., Арутюнов Ю.И., Платонов И.А.; заявитель и патентообладатель Самарский гос. Университет. – № 2005125115/28; заявл. 08.08.05; опубл. 10.07.07, Бюл. № 19. – 7 с.

61 Пат. 2324174 Российская Федерация, МПКG01N30/06. Способ получения потока газа с постоянными концентрациями летучих компонентов и устройство для его осуществления [Текст] / Березкин В.Г., Арутюнов Ю.И., Платонов И.А.; заявитель и патентообладатель Самарский гос. Университет. – № 2006128705/28; заявл. 07.08.06; опубл. 10.05.08, Бюл. № 13. – 7 с.

62 Пат. 2324473 Российская Федерация, МПКG01N30/06. Способ получения градуировочных смесей летучих компонентов и устройство для его осуществления [Текст] / Березкин В.Г., Арутюнов Ю.И., Платонов И.А.; заявитель и патентообладатель Самарский гос. Университет. – № 2006128706/28; заявл. 07.08.06; опубл. 10.05.08, Бюл. № 13. – 7 с.

63 Platonov, I.A. Chromatographic-desorption method for preparing calibration gas mixtures of volatile organic compounds [Текст] / I.A. Platonov, I.N. Kolesnichenko, P.K. Lange // Measurement Techniques. — 2017. —V. 59, № 12. — P. 1330-1333.

64 Березкин, В.Г. Хромато-десорбционный способ получения потока газа, содержащего микропримеси летучих соединений [Текст] / В.Г. Березкин, И.А. Платонов, И.Н. Смыгина // Химия и химическая технология. — 2007. — Т. 50, № 8. — С 22-24.

65 Новиков, В.Ф. Проблемы экологической безопасности воздушной среды промышленных предприятий [Текст] / В.Ф. Новиков, Е.С. Перикова, О.Р. Каратаев, Е.Г. Чикляев // Известия КазГАСУ. – 2009. - № 2. – С. 289-294.

66 Новикова, Е.А. Совершенствование эколого- и технологического контроля производств капролактама и нитробензола с использованием сверхшитых полистирольных сорбентов [Текст]: дис....канд. хим. наук: защищена 23.02.11; утв. 13.01.11 / Новикова Екатерина Анатольевна. — Санкт-Петербург, 2011. — 129 с.

67 Смыгина, И.Н. Определение летучих органических соединений в объектах окружающей среды с использованием хромато-десорбционных систем [Текст]: дис...канд. хим. наук: защищена 27.05.07: утв. 26.05.07 / Смыгина Ирина Николаевна. — Самара, 2007. — 172 с.

68 Платонов, И.А. Хромато-десорбционные микросистемы для количественного определения биомаркеров сердечно-сосудистых заболеваний в выдыхаемом воздухе [Текст] / И.А. Платонов, И.Н. Колесниченко, М.С. Лобанова // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. — 2017. — Т. 32, № 1. — С. 14-16.

69 Платонов, И.А. Аналитические микросистемы для концентрирования следовых количеств веществ из проб выдыхаемого воздуха [Текст] / И.А. Платонов, И.Н. Колесниченко, А.Э. Михеенкова // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. — 2017. — Т. 32, № 1. — С. 17-18.

70 Котельникова, Т.А. Сорбционные свойства макропористого полимерного сорбента, модифицированного наночастицами серебра, по данным нелинейной газовой хроматографии [Текст] / Т.А. Котельникова, Б.В. Кузнецов, А.А. Морева // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2011. — Т. 11. — С. 398-406.

71 СТО 02068410-004-2018. Общие требования к учебным текстовым документам [Текст]. – Введ. 2018-02-01. – Самара: Самарский университет. 2018. – 36 с.