

В. А. Какуля¹, М. Н. Балдин¹✉

Полевая градуировка комплекса «ЭХО» для задач геохимической съемки

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики имени А. А. Трофимука СО РАН,
г. Новосибирск, Российская Федерация
e-mail: BaldinMN@ipgg.sbras.ru

Аннотация. В настоящей работе представлена методика полевой градуировки хроматографического комплекса ЭХО для задач поверхностной геохимической съемки по газам почвенного покрова. Изложен порядок приготовления паровозного источника следовых концентраций толуола (C₇H₈). Подробно описан процесс градуировки, результат которой заключается в определении градуировочных откликов «У» (концентрация на единицу высоты или площади пика) аренов бензольного ряда. Данная работа является прямым руководством по проведению текущей поверки газового хроматографа ЭХО-В-ФИД в полевых условиях, где подробно и пошагово изложены все аналитические процедуры и манипуляции, которые должен проделать специалист перед началом измерений. Определена совокупная ошибка проведения градуировки, а также рассчитаны погрешности на каждом этапе аналитических процедур.

Ключевые слова: полевая градуировка, паровозный источник, следовые концентрации толуола, геохимическая съемка по аренам

V. A. Kakulya¹, M. N. Baldin¹✉

The Field Calibration of ECHO Complex for Geochemical Survey Tasks

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS,
Novosibirsk, Russian Federation
e-mail: BaldinMN@ipgg.sbras.ru

Abstract. The main idea of the article is the methodology of field calibration of the ECHO chromatographic complex for the tasks of surface geochemical survey on soil cover gases. The text gives valuable information on the procedure for preparation of a vapor-phase source of trace concentrations of toluene (C₇H₈). The calibration process is meticulously delineated, culminating in the determination of calibration responses «U» (concentration per unit of peak height or area) of benzene series arenes. This work is a direct guide to the contemporary verification of the gas chromatograph ECHO-V-PID in the field. It meticulously delineates the analytical procedures and manipulations that must be executed by the specialist prior to the initiation of measurements. The cumulative error of calibration is determined, as well as the errors that occur at each stage of the analytical procedures.

Keywords: field calibration, vapor-phase source, trace concentrations of toluene, geochemical survey on arenes

Введение

Полевая геохимическая съемка проводится, как на начальном этапе поисковых работ для оценки перспективности исследуемой площади на нефть и газ, так и на заключительном этапе поисково-разведочных работ для оконтуривания

залежи, уточнения мест закладки разведочных и эксплуатационных скважин. Представленная в настоящей статье методика градуировки разработана в рамках развития геохимической съемки по таким аренам бензольного ряда как: бензол (C_6H_6), толуол (C_7H_8), и ксилолы (C_8H_{10}). Источником аренов, в отсутствии техногенного фактора, является преимущественно газонефтяная залежь. Помимо этого, скорость биodeградации аренов ниже, чем у алканов [1], а значит отобранные пробы аренов имеют большую сохранность. Применение пассивного концентрирования и полевого портативного аналитического оборудования ЭХО-В-ФИД, в свою очередь, позволяет получать информацию о проявлениях геохимических полей еще на этапе полевых работ, что значительно сокращает время съемки.

Для обеспечения воспроизводимости и повышения информативности результатов съемки в полевых условиях необходимо ежедневно перед началом работы с ГХ проводить его градуировку, т.е. «соотносить» измеряемые значения к эталону с известной концентрацией. Градуировка позволяет сопоставлять результаты измерений, полученные в различное время.

Существуют различные типы градуировочных эталонов (стандартов) и методик: хромато-мембранное генерирование [2], микропотоки из полимерных ампул [3]; хромато-десорбционные методы получения смесей [4], а также парофазные источники газовых смесей [5]. Методы [2 - 4] громоздки для полевых работ, поэтому в настоящей работе представлена градуировка на базе парофазного анализа толуола с его известным количеством, внесенным в замкнутую систему вода-воздух.

Цель исследований: определение порядка аналитических процедур по приготовлению парофазного источника следовых концентраций толуола; создание методики полевой градуировки портативного газового хроматографа ЭХО-В-ФИД.

Экспериментальная часть

Аналиты и растворители. В качестве аналита использовался толуол (ГОСТ 5789-78). Толуол растворяли в 95%-ном этаноле (ГОСТ 32036-2013) в соотношении: 2 мкл толуола на 5 мл этанола. В качестве источников эталонных концентраций бензола, толуола и ксилолов на этапе работ в лаборатории использовались источники микропотоков производства ООО «Мониторинг» [6]. Растворитель – дистиллированная вода, в количестве 400 мл.

Приборы и аналитическое оборудование. Непосредственно сам объект градуировки – портативный поликапиллярный газовый хроматограф ЭХО-В-ФИД (далее ГХ) с воздухом в качестве газа-носителя (разработка ИНГГ СО РАН) [7, 8]; эталон 1 разряда, источник микропотоков «Микрогаз-ФМ40» (далее «ФМ40») производства ООО «СКБ-хроманалитик» [9]; электронный термометр ИТ17 компании ЗАО «ЭКСИС»; микрошприц «HAMILTON» - 1 мкл; пипетка «ЛЕНПИПЕТ» - 5 мл; стандартная стеклянная бутылка из-под физраствора объемом 500 мл; мензурка на 500 – 1000 мл (ГОСТ 7571798913); градуировочное устройство, состоящее из: стальной крышки, двух фторопластовых трубок,

уплотнительных фторкаучуковых колец, фторопластовой подкладки и отверстия для термощупа ИТ17; стеклянный флакон 7 мл производства «Supelco» (volume 7 mL, clear glass vial, O.D. × H 17 mm × 60 mm, tan PTFE/silicone septum).

Результаты и их обсуждение

1. Подготовительный этап в лаборатории перед полевыми работами

а) Приготовление спиртового раствора толуола:

- Внести 5 мл 95%-ного этанола (ГОСТ 32036-2013) пипеткой производства «ЛЕНПИПЕТ» в стеклянный флакон от «Supelco» объемом 7 мл с силиконовой прокладкой, покрытой тефлоном с внутренней стороны;

- Затем с помощью микрошприца «HAMILTON» в две итерации вносится 2 мкл толуола (ГОСТ 5789-78). Перед каждым вводом толуола в спирт, необходимо протирать шприц батистовой салфеткой так, чтобы не коснуться кончика иглы и не впитать тем самым отобранный толуол.

- В завершении, плотно закрыть флакон, тщательно перемешать смесь и оставить на 4-5 часов для установления равновесной концентрации.

- Рекомендуется приготовить 3 таких флакона со спиртовым раствором толуола (один – рабочий, другие два – запасные).

Оценка при 23°C показала, что при каждодневном использовании спиртового раствора толуола (раз в день), он теряет на 30-тый день около 30 мкл спирта (без учета конвекции и движения воздуха); т.о. можно считать, что спиртовой раствор обеспечивает стабильную концентрацию на уровне 10^{-10} г/см³ на 30-ый день с потерей 0,6-1% спирта (отбор раствора микрошприцом не учитывался, так как при нем отбирается равновесное количество спирта и толуола); потерями толуола можно пренебречь.

б) Подготовка стеклянных бутылок из-под физраствора.

Необходимо заранее в лаборатории нанести метки на стеклянных бутылках из-под физраствора на уровне 400 мл. Для этого, используя мензурку на 500 – 1000 мл (ГОСТ 7571798913), нужно отмерить по 400 мл воды и перелить в каждый сосуд, а затем нанести клейкую (инертную) ленту по нижнему уровню мениска. Рекомендуется приготовить 3 таких бутылки.

с) Определение времени установления равновесной концентрации толуола.

Время установления равновесия « $t_{равн} = 40$ мин» между концентрациями толуола в газовой и жидкой фазах раствора было ранее определено экспериментально, исходя из зависимости СКО площадей пиков толуола по трем измерениям от времени покоя « t » раствора [10].

д) Определение коэффициентов Генри.

Коэффициент Генри « $K_{тол}$ » для толуола – отношение концентраций толуола в газовой фазе к концентрации толуола в воде в замкнутой системе вода-воздух при текущей температуре. « $K_{тол}$ » в диапазоне температур (15 - 28 °C) получен на основе прямых измерений концентраций толуола в газовой фазе - в воздухе над водным раствором толуола с известной концентрацией толуола и температурой.

Измерения концентраций толуола в воздухе проведены относительно его эталонной концентрации из источника микропотоков «ФМ40» [10]:

$$K_{\text{тол}} = \frac{C_L}{C_G}, \quad (1)$$

где: C_G – концентрации толуола в газовой фазе раствора; C_L – концентрация толуола в жидкой фазе раствора.

Экспериментально установлено, что для приготовления раствора подходит дистиллированная, бутилированная негазированная вода или кипяченая чистая вода из-под крана, без видимого осадка.

е) Определение отношений чувствительностей (откликов) детектора по измерениям эталонных концентраций из системы «ФМ40».

Необходимо заранее в лаборатории, перед полевыми работами, определить с помощью измерения эталонных концентраций аренов из «ФМ40» отношения откликов бензола, м-ксилола и о-ксилола к отклику толуола:

$$\chi_{\text{Бенз; Ксилол}} = \frac{\chi_{\text{МГ(Бенз; Ксилол)}}}{\chi_{\text{МГ(Тол)}}}, \quad (2)$$

$$\chi_{\text{МГ(Бенз; Ксилол)}} = \frac{C_{\text{МГ(Бензол; Ксилол)}}}{H_{(\text{Бенз.; Ксилол})}}, \quad (3)$$

$$\chi_{\text{МГ(Тол)}} = \frac{C_{\text{МГ(Тол)}}}{H_{(\text{Тол})}}, \quad (4)$$

где: $\chi_{\text{Бенз; Ксилол}}$ – отношения откликов бензола, м-ксилола и о-ксилола $\chi_{\text{МГ(Бенз; Ксилол)}}$ к отклику толуола $\chi_{\text{МГ(Тол)}}$, полученные с помощью «ФМ40»; $C_{\text{МГ(Бензол; Ксилол)}}$, $C_{\text{МГ(Тол)}}$ – концентрации бензола, ксилолов и толуола, соответственно, из системы «ФМ40»; $H_{(\text{Бенз.; Ксилол})}$, $H_{(\text{Тол})}$ – значения высот пиков бензола, ксилолов и толуола, по результатам измерений эталонной газовой смеси из системы «ФМ40».

2. Полевой этап градуировки

Для проведения градуировки в полевых условиях потребуются: заранее приготовленный флакон со спиртовым раствором толуола и две стеклянных бутылки из-под физраствора с заранее нанесенными метками на уровне 400 мл; микрошприц «HAMILTON» - 1 мкл; 2 градуировочных устройства; измеритель температуры ИТ-17; пластиковая инертная пробка; батистовые салфетки.

2.1. Порядок приготовления парофазного источника толуола:

- В стеклянную бутылку из-под физраствора налить до заранее отмеченной метки 400 мл воды (см. пункт 1.b). При этом объем газовой фазы « $V_{газ}$ » с присоединенным градуировочным устройством составит около 80 мл. При таком соотношении $V_{жс} \gg V_{газ}$ достигается буферный эффект замкнутой гетерогенной системы близкий к единице ($B_{23^{\circ}C} \approx 0,96$), что обеспечивает стабильность концентрации в газовой фазе $\Delta C_{газ} \approx 0$ [11, 12].

- Оставить воду в бутылке на ночь, чтобы ее температура пришла в равновесие с комнатной.

- Внести микрошприцом «HAMILTON» в середину объема 400 мл заранее приготовленной воды 1 мкл *спиртового раствора толуола* ($\sim 3,47 \times 10^{-7}$ г толуола). Перед введением раствора в воду, необходимо также протереть шприц батиновой салфеткой, не касаясь при этом кончика иглы.

- После этого, герметично закрыв бутылку пластиковой инертной пробкой (с фторопластовым покрытием), интенсивно взбалтывать раствор в течение двух-трех минут.

- Затем – заменить пластиковую пробку устройством для градуировки и замкнуть систему вода-воздух (рис. 1).

- Оставить замкнутую систему вода-воздух в покое на 40 мин [10] для установления равновесной концентрации (отчет времени – с момента ввода *спиртового раствора толуола* в воду).

Примечание: уплотнительные кольца «Viton» градуировочного устройства изготовлены из фторкаучука, который не поглощает аренов;

2.2. Полевая градуировка портативного газового хроматографа ЭХО-В-ФИД

Портативный газовый хроматограф ЭХО-В-ФИД в режиме анализа с М-АПД инжектором [13], и подсоединенным к нему парофазным источником толуола, представлен на (рис. 1).

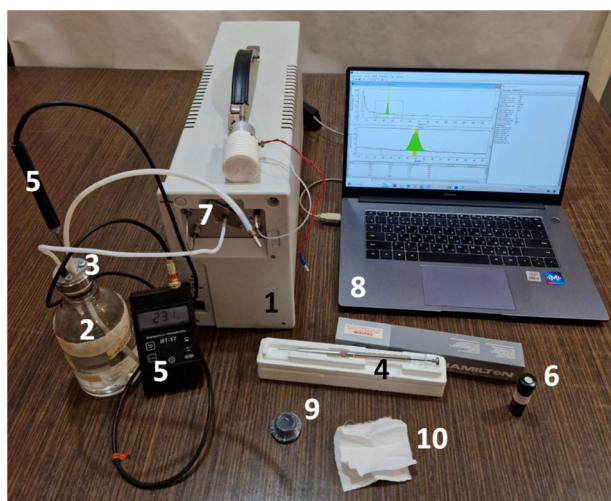


Рис. 1. ГХ ЭХО-В-ФИД с присоединенным парофазным источником толуола 1 – газовый хроматограф ЭХО; 2 – парофазный источник; 3 – градуировочное устройство; 4 – микрошприц “HAMILTON”; 5 – измеритель температуры

ИТ-17; 6 – спиртовой раствор толуола; 7 – М-АПД инжектор; 8 – ПК с ПО «СОРБАТ»; 9 – пластиковая инертная пробка; 10 – батистовые салфетки.

Условия измерений: тип детектора – ФИД; температура колонки – 40 °С; скорость газа-носителя ~ 40 см³/мин; температура инжектора – 120°С; температура детектора – 120 °С; тип инжектора – М-АПД; время анализа – 150 секунд; частота дискретизации – 50 Гц; время инъекции – 3,5 секунды.

Ниже приведен подробный порядок аналитических операций по проведению градуировки:

- Включить хроматограф ЭХО-В-ФИД.

- Через 20 мин после включения – внести 1 мкл спиртового раствора толуола в 400 мл воды согласно порядку приготовления парофазного источника толуола (см. пункт 2.1.).

- Через 40 минут, парофазный источник толуола подсоединяется к М-АПД инжектору (рис. 1). Система готова к измерению.

- В режиме анализа с М-АПД инжектором оператор в программе «СОРБАТ» ровно через 1 час после включения прибора нажимает на кнопку «Анализ» и проводит 3 измерения. СКО площадей пиков толуола по трем измерениям не должно превышать 3%, а значение площади пика толуола первого измерения должно быть всегда больше последующих. Если произошел сбой, и первое измерение раствора было проведено позже, чем через 1 час, то можно восстановить «часовую» амплитуду высоты пика толуола с помощью корректировочного уравнения согласно [14]:

$$k = A \times \ln(t) + B, \quad (5)$$

$$H_{Гр\text{ вост}} = H_{Гр\text{ факт}} / k, \quad (6)$$

где: k - корректировочный коэффициент компенсирующий падение амплитуд УВ в результате падения интенсивности светового потока лампы в ФИД к значениям полученным через 1 час после включения прибора (ВУФ-лампы); коэффициенты A и B находятся экспериментально для конкретной конфигурации ФИД-лампа-генератор-термостат в ГХ [14].

- После этого измерить газовую фазу во второй заранее приготовленной бутылке с водой с тем же объемом и при той же температуре с помощью второго градуировочного устройства. Обозначить хроматограмму, как «фоновую», и провести корректировку аналогично (5) и (6). Значение «фонового» пика толуола затем вычитается из градуировочных высот $H_{Гр}$.

- Рассчитать градуировочную концентрацию толуола (в газовой фазе), используя определенные ранее коэффициенты Генри для текущей температуры раствора [10]:

$$C_{Гр} = \frac{C_{ж}}{K_{t^{\circ}C}}, \quad (7)$$

$$C_{ж} = \frac{m_{тол}}{\left(V_{ж} + \frac{V_{газ}}{K_{t^{\circ}C}} \right)}, \quad (8)$$

где: $C_{Гр}$ [г/см³] – градуировочная концентрация толуола (в газовой фазе); $C_{ж}$ [г/см³] – концентрация толуола в жидкой фазе; $K_{t^{\circ}C}$ – коэффициент распределения толуола для текущей температуры [10]; $m_{тол} = 3,47 \times 10^{-7}$ [г] – масса толуола, внесенного в систему; $V_{ж} = 400$ [мл] – объем жидкой фазы раствора; $V_{газ} = 80$ [мл] – объем газовой фазы раствора.

• Определить значения откликов детектора (концентрация на единицу высоты пика) для всех аренов для конфигурации, где источником эталонной смеси является *парофазный раствор толуола*. Значения откликов детектора для бензола, м-ксилола и о-ксилола определяются относительно толуола с помощью отношения « $\chi_{Бенз; Ксилол}$ » (2):

$$\chi_{Гр тол} = \frac{C_{Гр}}{H_{Гр} - H_{фон}} \quad (9)$$

$$\chi_{Гр(Бенз; Ксилол)} = \chi_{Гр тол} \cdot \chi_{Бенз; Ксилол}, \quad (10)$$

где: $C_{Гр}$ [г/см³] – градуировочная концентрация толуола (в газовой фазе парофазного источника); $H_{Гр}$ [мкА] – значение градуировочной высоты пика толуола по результатам первого измерения парофазного раствора через 1 час после включения прибора; $H_{фон}$ [мкА] – высота фонового пика толуола над водой; $\chi_{Гр(Бенз; Ксилол)}$ [г/см³/мкА] – градуировочные отклики для бензола, м-ксилола и о-ксилола.

На этом этапе градуировка завершена. Далее рабочие, полевые концентрации определяются с помощью рассчитанных откликов $\chi_{Гр тол}$ и $\chi_{Гр(Бенз; Ксилол)}$.

Полевые хроматограммы сложны, не всегда удается корректно измерить площадь пика, поэтому расчет концентраций целесообразнее проводить по высотам пиков УВ.

Погрешности. Погрешности приготовления спиртового и водного растворов толуола относятся к инструментальным погрешностям.

а) Погрешность приготовления спиртового раствора толуола

Погрешность приготовления спиртового раствора толуола складывается из относительных погрешностей объема спирта $\sigma_{спирт} \approx \pm 2\%$ и объема толуола $\sigma_{толуол} \approx \pm 2\%$ (вносится два раза по 1-му мкл):

$$\sigma_{\text{спирт.раств.}} = \sqrt{(\sigma_{\text{спирт}}^2 + \sigma_{\text{толуол}}^2)} \approx 2,8\% \quad (11)$$

б) Погрешность при приготовлении парофазного источника толуола

Погрешность приготовления водного раствора толуола складывается из относительных погрешностей: объема воды $\sigma_V \approx \pm 1,25\%$; объема газовой фазы $\sigma_{Vg} \approx \pm 2,5\%$; погрешности спиртового раствора толуола $\sigma_{\text{спирт.раств.}} \approx 2,8\%$ и еще одной погрешности микрошприца «HAMILTON» $\sigma_{\text{шприц}} \approx \pm 1\%$, так как спиртовой раствор толуола вносится с его помощью в 400 мл воды. В итоге:

$$\sigma_{\text{парофаз}} = \sqrt{(\sigma_V^2 + \sigma_{Vg}^2 + \sigma_{\text{спирт.раств.}}^2 + \sigma_{\text{шприц}}^2)} \approx \pm 4; \quad (12)$$

с) Погрешность определения коэффициента Генри σ_K и измерения градуировочной концентрации толуола:

Погрешность определения коэффициента Генри и градуировочного отклика толуола (в режиме работы прибора с М-АПД инжектором) была уточнена от полученной ранее [10]. Она складывается из погрешностей: раствора $\sigma_{\text{раствор}} \approx \pm 4\%$; температуры $\sigma_T = \pm 1,3\%$; погрешности системы микропотоков «ФМ40» и ампул производства ООО «Мониторинг» (Санкт-Петербург) $\sigma_{\text{МГ+Амн}} \approx \pm 10\%$ [6, 9]; относительных погрешностей высот хроматографических пиков толуола по результатам трех измерений смеси из «ФМ40» $\sigma_{\text{АузМГ}} \approx \pm 1\%$ и из парофазного раствора $\sigma_{\text{АузБум}} \approx \pm 3\%$ (случайной погрешностью ε здесь можно пренебречь).

Просуммировав, получим:

$$\begin{aligned} \sigma_{(K, C_{\text{гр}})} &= \sqrt{(\sigma_{\text{парофаз}}^2 + \sigma_T^2 + \sigma_{\text{МГ}}^2 + \sigma_{\text{АузМГ}}^2 + \sigma_{\text{АузБум}}^2)} = \\ &= \sqrt{(4^2 + 1,3^2 + 10^2 + 1^2 + 3^2)} \approx \pm 11,3\% \end{aligned} \quad (13)$$

Погрешности определения градуировочных откликов бензола, м-ксилола и о-ксилола на 2% выше, т.к. были найдены относительно толуола (10).

Заключение. Определен порядок приготовления спиртового раствора толуола в лаборатории. Изложен порядок аналитических процедур для приготовления парофазного источника следовых концентраций толуола на уровне 10^{-10} [г/см³] для градуировки портативного газового хроматографа ЭХО-В-ФИД в полевых условиях для задач геохимической съемки по аренам бензольного ряда. Определен необходимый набор оборудования для проведения полевой градуировки. Представлено руководство и определен порядок аналитических процедур для проведения полевой градуировки ГХ ЭХО-ФИД. Совокупная погрешность градуировки составила $\pm 11,3\%$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Walker, J. D., L. Petrakis, and R. R. Colwell. 1976. Comparison of the biodegradability of crude and fuel oils. Can. J. Microbiol. 22:598-602.

2. Горбачева А.Р., Родинков О.В. Хромато-мембранное генерирование стандартных газовых смесей летучих органических соединений на уровне ppm // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 1. С. 75-82.
3. [Электронный ресурс]: <http://catalog.vniim.ru/files/raz06-06.pdf> / Каталог эталонных материалов ВНИИМ 06. Газы и газовые смеси (дата обращения 27.04.2023 г.)
4. Платонов [и др.] Получение газовых смесей известного состава динамическими методами ПИ.А. Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 3. С. 378-387.
5. Витенберг А. Г., Конопелько Л. А. Парофазный газохроматографический анализ: метрологические приложения // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 5. С. 452-472.
6. [Электронный ресурс]: Источники микропотоков газов и паров ИМ. <http://www.o-o-o-monitoring.ru/products/calibr/pmt/im/> (дата обращения 28.03.2025).
7. Руководство по эксплуатации ИЦ 421541.805.С600 РЭ Хроматограф газовый с фотоионизационным детектором «ЭХО-В-ФИД».
8. Грузнов В.М., Филоненко В. Г., Балдин М. Н., Шишмарёв А. Т. Портативные экспрессные газоаналитические приборы для определения следовых количеств веществ // Российский химический журнал. 2002. Т. 46. № 4. С. 100.
9. Установки динамические «Микрогаз-ФМ» - рабочие эталоны 1-го разряда. Руководство по эксплуатации СКБД. 229655.016 РЭ.
10. Какуля В. А., Балдин М. Н., Грузнов В. М. Исследование характеристик парофазного источника толуола для полевой градуировки портативного газового хроматографа // Трофимовские чтения – 2023. Т.76. с. 181-185.
11. Иоффе Б. В., Резник Т. Л. К теории парофазного газохроматографического анализа методом дискретной газовой экстракции // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 4, с 2191-2198.
12. Витенберг А.Г., Конопелько Л. А. Парофазный газохроматографический анализ: метрологические приложения // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 452. (Vitenberg A.G., Konopel'ko L.A. A Gas Chromatographic Headspace Analysis: Metrological Aspects // J. Analyt. Chem. 2011. V. 66. № 5. P. 438.).
13. Балдин М. Н., Грузнов В.М., Симаков В. А. Устройство ввода пробы в газовый хроматограф / Свидетельство о гос. регистрации, патент RU 2399044 С1 от 10.09.2010 Бюл. № 25.
14. Балдин М. Н., Грузнов В. М., Науменко И. И. / Полезная модель: Газовый хроматограф с фотоионизационным детектором с безэлектродной лампой с текущей корректировкой калибровки / Свидетельство о гос. регистрации, патент RU 204 530 U1 / дата подачи заявки: 09.03.2021, опубликовано: 28.05.2021 Бюл. № 16.

© В. А. Какуля, М. Н. Балдин, 2025