

В. А. Какуля¹✉, М. Н. Балдин¹, В. В. Федотов¹

Устранение явления «пробоя» при анализе сорберов для задач поисковой геохимии

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

Аннотация. В настоящей работе в рамках развития технологии поисковой геохимии с помощью газодинамической изоляции устранен «пробой» – преждевременное попадание части пробы из камеры ввода в газохроматографическую колонку хроматографа «ЭХО-В-ФИД». Установлен сбросовый поток, исключающий возникновение «пробоя». Количественно определены концентрации аналитов, проникающих в колонку при «пробое», в зависимости от величины сбросового потока.

Ключевые слова: газодинамическая изоляция, сбросовый поток, поисковая геохимия, искусственные сорберы, анализ БТК

V. A. Kakulya¹✉, M. N. Baldin¹, V. V. Fedotov¹

Eliminating the “breakthrough” phenomenon in the analysis of sorbents for exploration geochemistry

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

Abstract. In this study, the "breakthrough" – the premature entry of part of the sample from the sample introduction chamber into the gas chromatograph "ECHO-V-PID" gas chromatography column – was eliminated using gas-dynamic isolation technology. A discharge flow was established that prevents the occurrence of a "breakthrough". The concentrations of analytes that penetrate the column during a "breakthrough" were quantitatively determined as a function of the discharge flow rate.

Keywords: gas-dynamic isolation, discharge flow, exploration geochemistry, artificial sorbents, BTK analysis

Введение

В рамках развития полевой экспрессной геохимической съемки с применением портативного газохроматографического комплекса «ЭХО» и пассивного концентрирования на основе искусственных сорберов проводится совершенствование приборной аналитической базы. Комплекс «ЭХО» применяется для количественного и качественного анализа следовых концентраций углеводородов в экспресс-режиме и в полевых условиях для задач поисковой геохимии. Пробоотбор происходит с использованием искусственных сорберов (концентраторов), которые после насыщения в грунте анализируются на газовом хроматографе «ЭХО-В-ФИД» в режиме анализа с концентрационным инжектором.

В режиме анализа с концентрационным инжектором после помещения сорбера в камеру ввода наблюдалось негативное явление – преждевременное попадание части пробы, отобранной на сорбер, из камеры устройства ввода (УВ) в газохроматографическую колонку (ГХК), или «пробой» газа из УВ в ГХК. «Пробой» вызывает появление дополнительных «ложных» пиков на хроматограмме, что вносит неопределенность в интерпретацию результатов.

Устранение «пробоя» проводилось с помощью газодинамической изоляции согласно [1], т. е. посредством добавления малого сбросового потока газа-носителя от ГХК в УВ (рис. 1). Такой сбросовой поток препятствует возникновению «пробоя», с одной стороны, но уменьшает количество введенной пробы – с другой. В связи с этим возникла необходимость не только определить оптимальный сбросовой поток газодинамической изоляции, но и потери введенных аналитов.

Цель исследований: устранить преждевременное попадание аналитов из камеры ввода в газохроматографическую колонку.

Экспериментальная часть

Аналиты. В качестве источников эталонных концентраций бензола, толуола и ксилолов использовались ампулы-источники микропотоков производства ООО «Мониторинг» [2].

Приборы и аналитическое оборудование:

- портативный поликапиллярный газовый хроматограф ЭХО-В-ФИД (далее ГХ) с воздухом в качестве газа-носителя [3-5];
- эталон 1-го разряда «Микрогаз-ФМ40» (далее «ФМ40») производства ООО «СКБ-хроманалитик» с размещенными в нем ампулами-источниками БТК применялся для генерации эталонных концентраций аренов [6];
- искусственные сорберы на основе гидрофобного сорбента полидиметилсилоксана SE-30 [7];
- термостатированная камера для насыщения сорберов.

С постоянным потоком очищенного воздуха $N \approx 1000 \text{ см}^3/\text{мин}$ в термостатированную камеру с заранее размещенными сорберами подавались концентрации ($\times 10^{-12} \text{ г/см}^3/\text{мин}$): бензола $C_B = 84$; толуола $C_T = 99$; м-ксилола $C_{\text{М-кси}} = 31,3$; о-ксилола $C_{\text{О-кси}} = 48$ согласно схеме [7]. Совокупная погрешность прибора и ампул-источников производства ООО «Мониторинг» $\pm 11,0\%$ [2, 6].

Схема анализа искусственных сорберов (концентраторов) с газодинамической изоляцией представлена на рисунке 1. Согласно схеме, сорбер 1 помещают в камеру ввода 3, нагретую до 200°C , и выдерживают его (термодесорбируют) 30 секунд при закрытом клапане 5 и открытом клапане 4. После нагрева клапан 4 закрывается и открывагазается клапан 5. Проба в течение 3,5 секунд вводится в колонку (ГХК) 6 через тонкий капилляр 7 с потоком газа-носителя (ГН) около $40 \text{ см}^3/\text{мин}$. По окончании ввода пробы клапан 5 закрывается, а клапан 4 открывается, и ГН поступает в ГХК 6 и транспортирует пробу через колонку до детектора. Для устранения «пробоя» на этапе термодесорбции в камеру ввода через открытый клапан 4 и тонкий капилляр 7 поступает обратный сбросовой поток 2.

Одной из задач было экспериментально установить его величину. Величина обратного сбросового потока регулируется дросселем 8 [1].

Время нагрева в 30 секунд было ранее определено экспериментально [7]. Время инъекции было выбрано равным 3,5 секунд исходя из оптимального соотношения высот пиков и эффективности разделения.

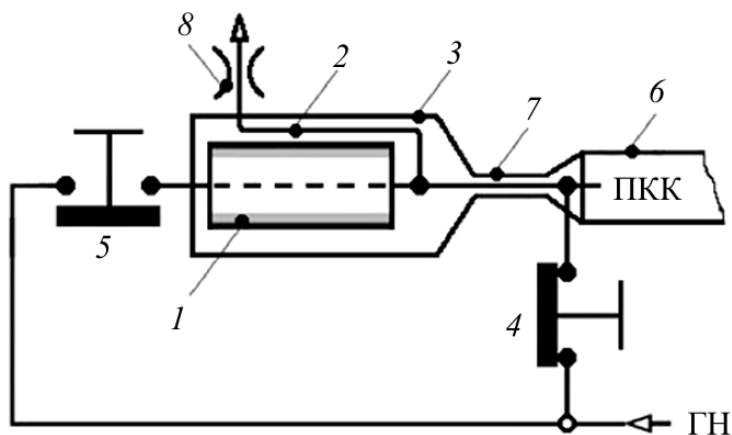


Рис. 1. Схема ввода углеводородов с сорбера с газодинамической изоляцией камеры ввода от колонки
(1 – сорбер; 2 – сбросовый поток; 3 – камера ввода термостатирована при 200 °С; 4, 5 – электромагнитные клапаны; 6 – поликапиллярная колонка (ГХК); 7 – тонкий капилляр, соединяющий камеру ввода и колонку; 8 – ограничитель потока или дроссель; ГН – газ-носитель) [1]

Результаты и их обсуждение

Определение и устранение «пробоя». В режиме анализа с концентрационным инжектором при нулевом времени нагрева и нулевом времени инъекции были проведены измерения насыщенных сорберов с постепенным увеличением сбросового потока каждый раз на 0,25 мл/мин. Время инъекции устанавливается равным нулю, т.е. инъекция отключается вовсе, для того чтобы зарегистрировать «пробой». В отсутствии инъекции проба не должна попадать в колонку (ГХК). Однако при установке инжектора с концентратором в камеру ввода из-за перепада давления, а также в результате расширения газа в процессе нагрева при термодесорбции, часть пробы проникает в ГХК, т.е. происходит «пробой». Для его устранения вводится запирающий сбросовый поток от ГХК в камеру ввода (рис. 1). С увеличением сбросового потока «пробой» должен снижаться вплоть до исчезновения.

Количественный анализ «пробоя» на примере бензола и о-ксилола показал, что максимальные концентрации бензола и о-ксилола, преждевременно проникающие в колонку в отсутствии сбросового потока, составляют: 95,6 и 23,8 ($\times 10^{-12}$ г/см³), соответственно (рис. 1). При сбросовом потоке 1,25 мл/мин «пробой» прекращается полностью, а концентрации аренов, проникающих в ГХК, становятся на уровне пороговых значений.

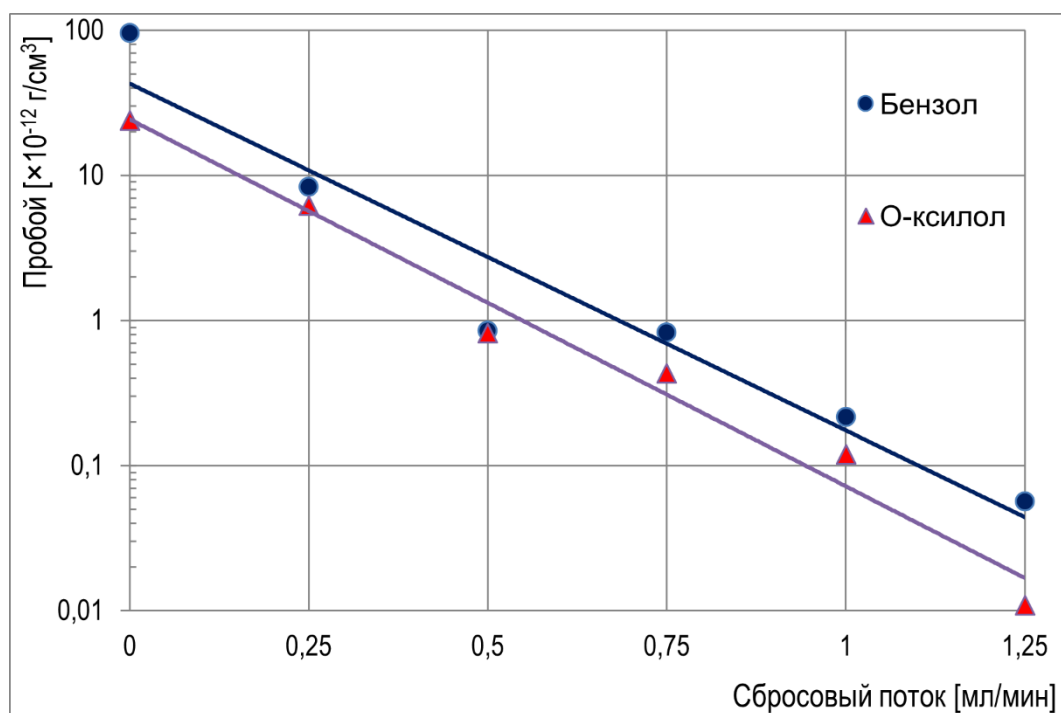


Рис. 2. Количественный анализ «пробоя»; концентрации аренов, преждевременно попадающих в колонку в зависимости от сбросового потока (концентрации определялись по площади пиков)

Процентное соотношение концентраций аренов, регистрируемых при «пробое», к количеству аренов, определенных при анализе со стандартными параметрами, представлено в таблице 1.

Таблица 1. Процентное соотношение бензола и о-ксилола, преждевременно проникающих в колонку при «пробое», от их измеренного количества при стандартных параметрах в режиме анализа с концентрационным инжектором

Сбросовый поток мл/мин	Бензол, %	О-ксилол, %
0	114.1	41.1
0.25	9.9	10.7
0.5	1.0	1.4
0.75	1.0	0.7
1	0.3	0.2
1.25	0.07	0.02

В отсутствии сбросового потока бензола попадает в колонку на 14,1 % больше, чем при стандартных параметрах анализа сорберов. При потоке в 1 мл/мин забрасывается примерно 0,2-0,3 % относительно концентраций аренов при стандартном анализе.

Благодарности

Авторы выражают большую благодарность за помощь и обсуждение работы В. М. Грузнову.

Работа выполнена в рамках ПФНИ РФ, проект FWZZ-2026-0053 (ИНГГ СО РАН).

Заключение

Наблюдался «пробой» – преждевременное проникание части отобранной газовой пробы из устройства ввода в хроматографическую колонку. На примере бензола и о-ксилола было определено, что в отсутствие газодинамической изоляции происходит их максимальное проникновение в ГХК, которое составило: 95,6 и 23,8 ($\times 10^{-12}$ г/см³), соответственно. Экспериментально установлен сбросовый поток равный 1,25 мл/мин, при котором «пробой» устраняется.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Балдин М.Н., Грузнов В.М., Федотов В.В. Принципы ввода органических веществ в газохроматографическую колонку методом термической десорбции в зависимости от летучести компонентов смеси // Журнал аналитической химии. – 2025. – Т. 80, № 1. – С. 22-31.
2. Источники микропотоков газов и паров ИМ [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.ooo-monitoring.ru>, свободный. – (дата обращения: 18.03.2026).
3. 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. 100-108.
4. Лукьянов Э.Е., Каюров К.Н., Эпов М.И., Балдин М.Н., Грузнов В.М. О создании экспресс-анализатора ароматических углеводородов для нефтяных технологий // Каротажник. – 2002. – № 95. – С. 13-24.
5. Балдин М.Н., Грузнов В.М., Науменко И.И. Портативные газовые хроматографы «Эхо» // Наука и технологии Сибири. – 2025. – Т.19, № 4. – С. 86-91.
6. Установки динамические «Микрогаз-ФМ» – рабочие эталоны 1-го разряда: руководство по эксплуатации СКБД. 229655.016 РЭ. – Кирово-Чепецк, 2016. – 51 с.
7. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Малышева А.О. Ввод пробы ароматических соединений с концентраторов в поликапиллярную колонку методом термической десорбции // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 3. – С. 370-376.

© В. А. Какуля, М. Н. Балдин, В. В. Федотов, 2026