

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)

На правах рукописи

Брыксин Александр Сергеевич

**СТАТИЧЕСКАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
КИСЛОТ ИЗ МОНОЛИТНЫХ ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ**

1.4.2. Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
Платонов Игорь Артемьевич,
доктор технических наук, профессор

Самара – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	12
1.1 Способы приготовления стандартных газовых смесей	12
1.2 Хромато-десорбционный способ получения стандартных газовых смесей ..	15
1.2.1 Хромато-десорбционные микросистемы инъекционного типа	17
1.2.2 Хромато-десорбционные микросистемы инъекционного типа с автоматическим отбором пробы.....	20
1.3 Исторический обзор исследования монолитных сред	21
1.3.1 Монолиты на основе гидрогелей.....	22
1.3.2 Монолиты на основе полиуретановых пен	22
1.3.3 Спрессованные полимерные гели	25
1.3.4 Монолитные диски	26
1.3.5 Монолитные колонки	27
1.3.6 Неорганические монолиты	29
1.4 Применение монолитных сред для контролируемой доставки лекарственных средств.....	30
1.4.1 Математические модели извлечения лекарственных средств	33
1.5 Индикаторные исследования	36
1.5.1 Общие сведения об индикаторных исследованиях	36
1.5.2 Радиоактивные индикаторы.....	39
1.5.3 Химические индикаторы.....	41
1.5.3.1 Газовые индикаторы	41
1.5.3.2 Жидкие индикаторы	42
1.5.3.3 Неорганические индикаторы	45
1.5.4 Методы индикаторных исследований	46
Глава 2. Методики изготовления монолитных хромато-десорбционных систем ..	52
2.1 Изготовление монолитных хромато-десорбционных систем методом прямого введения аналита в полимер	53

2.2 Изготовление монолитных хромато-десорбционных систем методом введения в полимер модифицированного адсорбента	54
Глава 3. Методики проведения экстракции аналитов из монолитных хромато-десорбционных систем	60
3.1 Методика проведения статической экстракции аналитов из монолитных хромато-десорбционных систем.....	61
3.1.1 Методика проведения статической экстракции аналитов из экспериментальных образцов монолитных хромато-десорбционных систем .	62
3.1.2 Методика проведения статической экстракции аналитов из монолитных хромато-десорбционных систем	63
3.1.3 Методика проведения статической экстракции аналитов из монолитных хромато-десорбционных систем с использованием нефти	63
3.2 Методики проведения динамической экстракции аналитов из монолитных хромато-десорбционных систем.....	64
3.2.1 Методика проведения динамической экстракции аналитов из монолитных хромато-десорбционных с использованием <i>n</i> -гептана.....	64
Глава 4. Пробоподготовка и анализ экстрактов.....	65
4.1 Пробоподготовка экстрактов органических растворителей.....	66
4.2 Пробоподготовка нефтяных экстрактов	67
4.2.1 Пробоподготовка нефтяных экстрактов при анализе предельных алифатических кислот	67
4.2.2 Пробоподготовка нефтяных экстрактов при анализе алкилзамещенных бензойных кислот.....	69
4.3 Анализ экстрактов методом газовой хроматографии	70
4.4 Анализ экстрактов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	71
4.5 Метрологическая обработка результатов измерений.....	72
Глава 5. Закономерности статической и динамической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем органическими растворителями.....	77

5.1 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем	77
5.1.1 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из экспериментальных образцов монолитных хромато-десорбционных систем, полученных методом прямого введения аналита в полимерную матрицу.....	77
5.1.2 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из экспериментальных образцов монолитных хромато-десорбционных систем, полученных путем введения в полимер предварительно модифицированного адсорбента	79
5.1.2.1 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из экспериментальных образцов монолитных хромато-десорбционных систем с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента	79
5.1.2.2 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из экспериментальных образцов монолитных хромато-десорбционных систем с углем БАУ в качестве адсорбента	83
5.1.3 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем	86
5.1.3.1 Закономерности статической экстракции предельных алифатических кислот из монолитных хромато-десорбционных систем...	86
5.1.3.2 Закономерности статической экстракции алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем	89
5.1.4 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем нефтью	93

5.2 Закономерности динамической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем	96
5.2.1 Закономерности динамической экстракции предельных алифатических кислот из монолитных хромато-десорбционных систем.....	96
5.2.2 Закономерности динамической экстракции алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем.....	98
5.3 Прогнозирование содержания аналитов в экстрактах, полученных при использовании МХДС	100
5.4 Оценка аналитических и метрологических характеристик получаемых жидких органических сред с известным содержанием органических кислот с использованием МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента.....	103
Заключение	105
Список литературы	107
Приложение	130

ВВЕДЕНИЕ

Развитие способов создания жидких органических сред с заданным содержанием аналита является одной из актуальных задач современной аналитической химии. Это связано с растущей необходимостью повышения точности измерений и обеспечения непрерывности аналитического контроля. В частности, мониторинг процессов разработки месторождений в нефтегазовой отрасли требует стабильного, воспроизводимого и продолжительного дозирования аналитов (индикаторов, трассеров) в пластовый флюид в агрессивных условиях (температура в диапазоне 100-250 °С, давление до 100 МПа). Известные традиционные подходы к статическому или динамическому получению сред известного состава ориентированы преимущественно на газовую фазу. Кроме того, данные подходы в экстремальных термобарических условиях зачастую оказываются технологически нереализуемыми, неэффективными и не позволяют дозировать аналит *in situ* без применения дополнительного оборудования. Для устранения данных недостатков перспективным является разработка и применение новых материалов и инструментальных решений.

Степень научной разработанности проблемы. В современной аналитической химии статические и динамические способы получения сред известного состава ориентированы преимущественно на газовые смеси. Перспективным подходом для получения жидких сред известного состава выступает использование монолитных материалов. Высокая вариативность морфологических, структурных и химических параметров формируемых монолитных материалов определила их широкое применение во многих областях науки и промышленности. Однако, несмотря на масштабное междисциплинарное применение монолитных материалов, в аналитической химии их применение для получения сред известного состава до настоящего времени не рассматривалось. Для обеспечения возможности получения жидких органических сред с известным содержанием аналита перспективным является разработка нового класса материалов – монолитных хромато-десорбционных систем (МХДС), способных сохранять структурную целостность, функционировать в стандартных и

агрессивных условиях и обеспечивать стабильное извлечение аналита для получения жидких сред с заданными концентрациями целевых компонентов.

Цель и задачи исследования. Целью работы является оценка возможности использования МХДС для создания жидких органических сред с известным содержанием аналитов для обеспечения аналитического контроля природных и техногенных объектов.

Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:

1. Разработать методики изготовления МХДС с использованием в качестве аналитов органических кислот (предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных), обеспечивающих возможность регулирования содержания аналита в МХДС, концентраций исследуемых веществ и периода поддержания известных концентраций в экстракте.

2. Разработать методики определения органических кислот в экстрактах, полученных с использованием разработанных МХДС.

3. Изучить закономерности процессов статической и динамической экстракции аналитов из МХДС с использованием органических модельных и сложных многокомпонентных экстрагентов, в том числе при повышенных значениях температуры и давления.

4. Провести оценку возможности прогнозирования содержания органических кислот в жидких органических средах, полученных при использовании МХДС.

5. Провести оценку аналитических и метрологических характеристик получаемых жидких органических сред с известным содержанием аналитов.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые предложен новый подход к созданию жидких органических сред с известным и прогнозируемым содержанием органических кислот за счет их статической и динамической экстракции из МХДС.

Теоретическая значимость работы состоит в том, что были установлены параметры извлечения аналитов из разработанных МХДС в экстрагент с использованием полуэмпирических математических моделей для

прогнозирования содержания аналитов в жидких органических средах, а также установлено влияние состава МХДС (метод введения аналита в полимер, соотношение «аналит:адсорбент», содержание аналита в полимере), температуры и режима экстракции на величину и период поддержания квазипостоянных концентраций аналитов в экстрактах.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны методики изготовления МХДС, обеспечивающие возможность регулирования величины и периода поддержания квазипостоянных концентраций аналитов в экстрактах.

2. Разработаны методики определения органических кислот в жидких органических средах, позволяющие использовать разработанные системы для аналитического контроля технологических процессов в природных и техногенных объектах.

3. Предложен способ получения жидких органических сред известного состава, основанный на продолжительном во времени, воспроизводимом и стабильном извлечении аналитов из МХДС в режиме статической и динамической экстракции в широком диапазоне термобарических условий.

Практическая значимость подтверждена внедрением разработанных МХДС в деятельность ООО «Планима Трассерс», ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ».

Методология и методы исследования. Изготовление МХДС осуществлялось методами прямого введения аналитов в полимер, а также методом их предварительного нанесения на адсорбент с последующим распределением в объеме полимера. Экстракция аналитов из экспериментальных образцов МХДС осуществлялась на изготовленной экстракционной установке, позволяющей проводить экстракцию аналитов в статическом и динамическом режимах при повышенных температурах (до 350 °С) и давлениях (до 25 МПа). Пробоподготовка полученных экстрактов осуществлялась с использованием методов жидкостно-жидкостной, твердофазной экстракции и дериватизации. Количественное определение аналитов осуществлялось методами газовой хроматографии и обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной

хроматографии. Для оценки возможности прогнозирования концентрации аналитов в экстрактах использовались полуэмпирические модели извлечения (нулевого порядка, первого порядка, Хигучи, Корсмейера-Пеппаса и Хиксона-Кроуэлла).

На защиту выносятся:

1. Разработанные методики изготовления МХДС, обеспечивающие регулирование величины и периода поддержания квазипостоянных концентраций аналита в экстракте за счет варьирования состава МХДС (метод введения аналита в полимер, соотношение «аналит:адсорбент», содержание аналита в полимере), температуры и режима экстракции.

2. Закономерности влияния состава МХДС, природы применяемого адсорбента, химической природы аналитов и температурного режима экстракции в диапазоне 25-150 °С на величину и период поддержания квазипостоянных концентраций аналитов в экстрактах.

3. Способ получения жидких органических сред с известным содержанием аналитов, позволяющий варьировать величину и период поддержания квазипостоянных концентраций аналитов в экстрактах путем термического и гидродинамического регулирования интенсивности их извлечения.

4. Обоснование целесообразности применения МХДС для аналитического контроля природных и техногенных объектов.

Апробация работы. Результаты диссертационных исследований апробированы на Девятом Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов», приуроченных к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета (Сочи, 2022), VIII Международной конференции «Современные проблемы физики» (Душанбе, 2022), XLVIII Самарской областной студенческой научной конференции (Самара, 2022), XXI Всероссийском молодежном Самарском конкурсе-конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы, посвященной 300-летию РАН (Москва, 2023), Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «XVII Королевские чтения», посвященной 35-летию со дня первого полета МТКС

«Энергия-Буран» (Самара, 2023), IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2023), Всероссийской конференции и школе-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2023), XLIX Самарской областной студенческой научной конференции (Самара, 2023), International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (Samara, 2024), XXII Всероссийском молодежном Самарском конкурсе-конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы (Самара, 2024), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сириус, 2024), XVI Всероссийской конференции с международным участием «Ионообменные материалы в сорбционных, хроматографических и мембранных процессах ИОНИТЫ-2025» (Воронеж, 2025), III Всероссийской конференции с международным участием и школе молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2025), XXIII Всероссийском молодежном Самарском конкурсе-конференции по оптике, лазерной физике и физике плазмы (Самара, 2025), LI Самарской областной студенческой научной конференции (Самара, 2025), Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии. Подготовка кадров» (Самара, 2026), LII Самарской областной студенческой научной конференции (Самара, 2026).

Публикация результатов. По материалам диссертации опубликованы 5 статей в издании, рекомендованном ВАК, 5 статей в изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, тезисы 24 докладов, получен 1 патент на полезную модель РФ.

Личный вклад. Все выносимые на защиту результаты получены в большей степени лично автором. Постановка задач, методы решения поставленных задач, обобщение результатов работы, анализ полученных в ходе эксперимента данных выполнены совместно с научным руководителем.

Автором самостоятельно получены МХДС различного состава, проведены исследования изготовленных МХДС в статическом и динамическом режимах

экстракции. Автор самостоятельно осуществлял сбор, систематизацию и обработку статистических и фактических данных, принимал участие в подготовке публикаций с результатами исследований, выступал с устными и стендовыми докладами на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, пяти глав, в которых изложены результаты проведенных исследований и их обсуждение, выводов, списка цитируемой литературы (208 наименований). Материалы диссертационной работы изложены на 135 страницах текста, включая 12 таблиц и 24 рисунка.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.т.н. Платонову И.А. за помощь, поддержку и полученные навыки, к.х.н. Новиковой Е.А., к.х.н. Колесниченко И.Н. и к.х.н. Павловой Л.В. за бесценный опыт, а также всему коллективу кафедры химии за переданные знания. Автор глубоко признателен всем соавторам общих научных публикаций.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Способы приготовления стандартных газовых смесей

В научно-технической литературе второй половины XX века стало появляться описание и практическое применение техники химического анализа, известного как «анализ равновесного пара» (АРП), благодаря которому перед исследователями открылась возможность устанавливать такие физико-химические характеристики веществ бинарной системы «жидкость-газ», как коэффициенты активности летучих органических соединений (ЛОС) в растворах, коэффициенты распределения и концентрации аналитов в смесях с неизвестными параметрами фазового равновесия [1, 2].

Развитие аналитического приборостроения и методик проведения АРП к концу 1970-х годов привели к тому, что термин АРП уже не охватывал всё многообразие возникающих подходов. Появление методик, различающихся по условиям проведения (равновесные и неравновесные, статические и динамические), требовало введения более обобщающего термина. Б.Г. Иоффе предложил использовать термин «парофазный анализ» (ПФА), определив его суть как «совокупность методов и технических приемов получения информации о природе, составе или состоянии жидких и твердых тел путём анализа контактирующей с ними газовой фазы» [2]. Развитие методов ПФА в значительной степени связано с работами отечественных исследователей (А.Г. Виттенберг, Л.Н. Москвин, О.В. Родинков, В.Г. Берёзкин, Б.В. Столяров) [1-12].

Важнейшим метрологическим применением ПФА стала возможность получения газообразных и жидких растворов с заданной концентрацией веществ, что было особенно актуально для точного измерения следовых количеств ЛОС [2, 13]. Благодаря наличию детально описанных теоретических моделей и закономерностей, учёные смогли применить накопленный опыт для модификации классических и создания новых, экономически и экологически более эффективных способов приготовления стандартных газовых смесей (СГС).

Классификация способов получения СГС основана на результатах работ научных коллективов со всего мира, занимавшихся разработкой данных способов и инструментальных решений по их реализации. В настоящее время общепринято разделение способов получения СГС на статические и динамические, классификация которых представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Способы приготовления СГС [13-18]

Условия реализации	Название	Принцип способа
Статические методы		
При повышенном давлении	Манометрический	Точное дозирование компонентов смеси при определенном давлении в баллон
	Гравиметрический	Последовательное введение в баллон взвешенных компонентов смеси
	Волюмометрический	Последовательное введение в баллон заданных объемов компонентов смеси
	Использование жестких камер	Введение заданных количеств компонентов смеси в предварительно вакуумированный сосуд постоянного объема
При атмосферном давлении	Использование гибких камер	Аналогично предыдущему, но в сосуд с переменным объемом
	Статическая газовая экстракция	Равновесное распределение компонентов между раствором и газовой фазой в сосуде
Динамические методы		
Неравновесные	Диффузионный	Диффузия паров жидкости через капилляр в поток газа-разбавителя
	Мембранный	Диффузия паров жидкости через мембрану в поток газа-разбавителя
	Инжекционный	Дозирование жидкости в поток газа-разбавителя
	Экспоненциальное разбавление	Введение вещества в сосуд со смесителем, через который непрерывно подается газ-разбавитель
Равновесные	Хромато-мембранный	Распределение целевых компонентов между жидкой и газовой фазами в не смачиваемой жидкостью бипористой среде
	Хромато-десорбционный	Распределение целевых компонентов между потоком газа и жидкостью, нанесенной на твердофазный носитель

Преимущества и недостатки статических и динамических способов получения СГС приведены в таблице 2 [13-18].

Таблица 2 – Преимущества и недостатки статических и динамических способов приготовления СГС [13-18]

	Статические способы	Динамические способы
Преимущества	Простота реализации; Низкая стоимость аппаратуры	Возможность получения большего объема газовой смеси в широком диапазоне концентраций аналита с требуемой точностью; Устранение процесса адсорбции, приводящего к потере аналитов; Однородность и стабильность приготовленной стандартной газовой смеси; Возможность приготовления и введения смеси в измерительную систему при различных условиях температуры, давления и расхода
Недостатки	Трудоемкая и неточная процедура; Потери аналитов вследствие адсорбции и конденсации на стенках камеры;	Необходимость наличия источников газообразного аналита
	Стратификация в процессе хранения; Непригоден для нестабильных и реакционноспособных соединений; Невозможно хранить в количестве, достаточного для повторного использования	Необходимость регулирования расхода потока разбавляющего газа

Простота аппаратного оформления и отсутствие необходимости привлечения высококвалифицированного персонала – ключевые достоинства статических способов приготовления СГС. Однако эти способы применимы в основном для получения высококонцентрированных растворов по причине адсорбции целевых компонентов на стенках сосуда. Дополнительным ограничивающим фактором применения статических методов приготовления СГС

выступают затруднения при реализации многоточечных градуировок, требующих многократного последовательного разбавления исходной смеси.

Динамические способы получения СГС, за счет возможности регулирования параметров установления динамического равновесия, позволяют минимизировать адсорбционные потери аналитов на внутренних стенках подводимых газовых линий. К недостаткам данных способов можно отнести высокую трудоемкость, сложность аппаратного оформления, и, что наиболее важно, метрологические трудности при оценке вкладов суммарной неопределенности процедуры приготовления смесей [15].

Одним из наиболее перспективных и активно развивающихся равновесных динамических способов приготовления СГС является хромато-десорбционный, принцип которого заключается в установлении фазового равновесия между известным количеством ЛОС, предварительно нанесенных на адсорбент, и потоком инертного газа, проходящего через трубчатую проточную систему.

1.2 Хромато-десорбционный способ получения стандартных газовых смесей

На рисунке 1 представлена принципиальная схема получения СГС хромато-десорбционным способом. Хромато-десорбционная система (ХДС) 2 соединена с регулятором расхода газа 1 и помещена в термостат 3. ХДС заполнена сорбентом, на который нанесено известное количество малолетучей жидкости. В качестве твердых носителей используются наноструктурированные материалы [18].

Процесс получения СГС хромато-десорбционным способом включает предварительную стадию насыщения сорбента целевыми веществами до равновесных значений или до «проскока» при температуре $T_{\text{нас}}$, превышающей рабочую температуру эксплуатации устройства (хромато-сорбционная стадия). При последующем снижении температуры до $T_{\text{дес}}$ (хромато-десорбционная стадия) обеспечивается десорбция аналитов в поток инертного газа, что приводит к установлению квазипостоянного режима с воспроизводимым уровнем концентрации на выходе из системы.

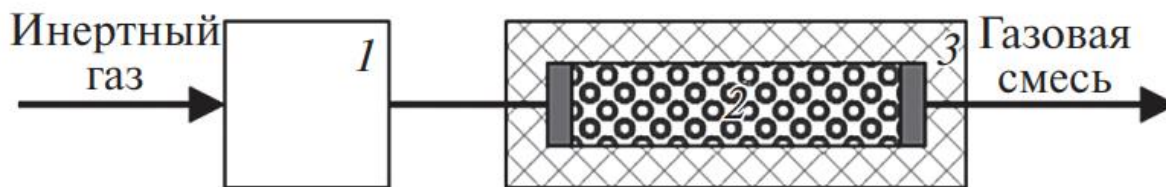


Рисунок 1 – Принципиальная схема получения СГС хромато-десорбционным способом: 1 – регулятор расхода газа; 2 – трубчатый проточный контейнер, заполненный сорбентом; 3 – термостат [18]

Путем регулирования температуры на этапе десорбции обеспечивается возможность регулировки значения константы распределения аналитов в системе «жидкость-газ» или «газ-адсорбент», что позволяет получать газовые потоки с точно заданной концентрацией аналита. Принципиальные закономерности хромато-десорбционного способа подробно описываются в рамках теории метода адсорбционного равновесного концентрирования [3, 19].

Хромато-десорбционный способ получения СГС отличается высокой надёжностью, универсальностью и простотой аппаратного оформления, что открывает перспективы для его применения как в лабораторных, так и в полевых условиях. Несомненные преимущества хромато-десорбционного способа – существенное сокращение расхода реактивов и отсутствие необходимости утилизации получаемых растворов [20].

Результаты исследований, представленные в ряде работ [20-23], экспериментально подтверждают возможность получения газовых смесей с точно заданными количествами микропримесей спиртов, углеводородов и сложных эфиров. Относительная погрешность получаемых концентраций аналита в приведенных работах не превышает 7 %.

Технологические и конструктивные модификации хромато-десорбционного способа отражены в ряде патентов [24-26], что свидетельствует о высоком прикладном потенциале данного способа. В настоящее время разработано значительное количество технических решений, реализующих хромато-десорбционный способ. Среди них можно выделить ХДС, выполненные на основе металлических или стеклянных сорбционных трубок [18, 20-23], а также хромато-

десорбционные микросистемы (ХДМС) инъекционного типа, позволяющие формировать небольшие объемы СГС. Последние могут функционировать как в дискретном статическом, так и в динамическом режимах, в зависимости от используемой схемы пробоотбора [27-34].

Универсальность и конструктивная гибкость указанных систем позволяют применять их для решения широкого спектра задач в аналитической химии. Структурная классификация ХДС приведена в таблице 3.

Таблица 3 – Структурная классификация ХДС [20-34]

Признак классификации	Особенности реализации		Литература
Способ реализации	Колоночный	Микрофлюидное исполнение	[34]
		Капиллярно-трубчатое исполнение	[20-23]
	Инъекционный		[30-34]
Способ насыщения	Сорбционный		[20-26]
	Капельный		[27-34]
Тип наполнителя	Газо-жидкостная		[20-26]
	Газо-адсорбционная		[30, 34]
Принцип действия	Непрерывный		[20-26]
	Дискретный		[24-34]

1.2.1 Хромато-десорбционные микросистемы инъекционного типа

ХДМС инъекционного типа представляют собой перспективный инструмент для реализации метода в ситуациях, исключающих возможность использования полноразмерных ХДС. Такие ситуации, как правило, связаны с отсутствием линии подготовки газа или невозможностью организации термостатирования.

Ключевым преимуществом ХДМС инъекционного типа является возможность получать многоточечные калибровочные зависимости без необходимости ступенчатого разбавления исходного потока или изменения температуры в процессе десорбционной стадии. Это достигается за счет варьирования условий предподготовки сорбционного слоя. Конструктивно система представляет собой медицинскую иглу, заполненную сорбентом с нанесенным заранее известным количеством ЛОС, как показано на рисунке 2 [31].

В качестве сорбентов используются материалы различной природы, включая оксид алюминия (Al_2O_3), полимерные и модифицированные носители, такие как MN-202, Chromaton N-AW-DMCS/15 % PMS-1000 и Chromaton N-AW-DMCS/25 % CoCl_2 . Насыщение сорбента осуществляется капельным методом путем внесения избыточного количества аналита, после чего проводится продувка полученной системы инертным газом с последующей индукцией равновесного состояния в течении нескольких дискретных циклов.

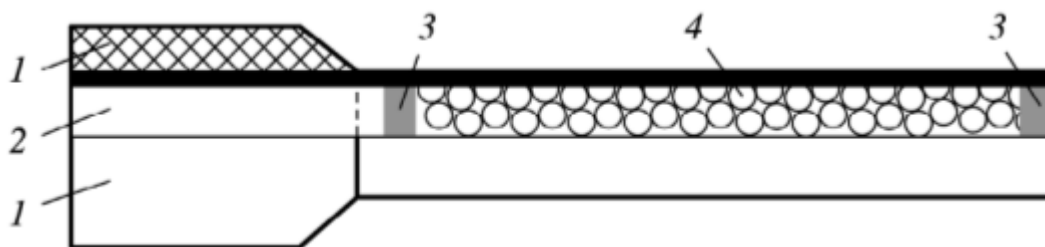


Рисунок 2 – Хромато-десорбционная микросистема: 1 – головка иглы; 2 – внутренний канал иглы; 3 – заглушка; 4 – сорбент [31]

В рамках применения инъекционных ХДМС реализуется режим пробоотбора в дискретном формате, при котором отбор проб равновесной газовой фазы осуществляется порционно. Особенность газовой экстракции при реализации данного способа заключается в том, что удаление даже небольшого объема газовой фазы из системы приводит к снижению общего запаса аналита. В результате этого концентрация вещества в газовой фазе становится меньше равновесного значения, что влечет за собой нарушение ранее установившегося фазового равновесия.

Поведение системы в таких условиях описывается аналогично механизмам, рассмотренным в работах [31, 35], и соответствует модели с выраженным (более 25%) концентрационным градиентом аналита, формирующимся в начальной зоне сорбционного слоя. В процессе дискретной продувки ХДМС инертным газом происходит многократное перераспределение целевого вещества в объеме сорбента, что приводит к формированию устойчивого градиента концентрации вблизи начальной секции системы.

Данное распределение создает буферную зону, которая обеспечивает стабилизацию состава газовой смеси на выходе из системы, способствуя

поддержанию квазистационарной концентрации аналита в течение эксплуатации микросистемы.

Изменение концентрации аналита на выходе из ХДМС при увеличении числа дискретных этапов отбора проявляется в виде полиномиальной зависимости, отражающей чередование равновесных и неравновесных состояний системы (рисунок 3). Линейные участки соответствуют стадиям динамического равновесия, а экспоненциальные – перераспределению аналита и формированию нового буферного уровня с пониженной концентрацией. Завершающий этап характеризуется истощением буферной ёмкости и непрерывным экспоненциальным снижением концентрации [36].

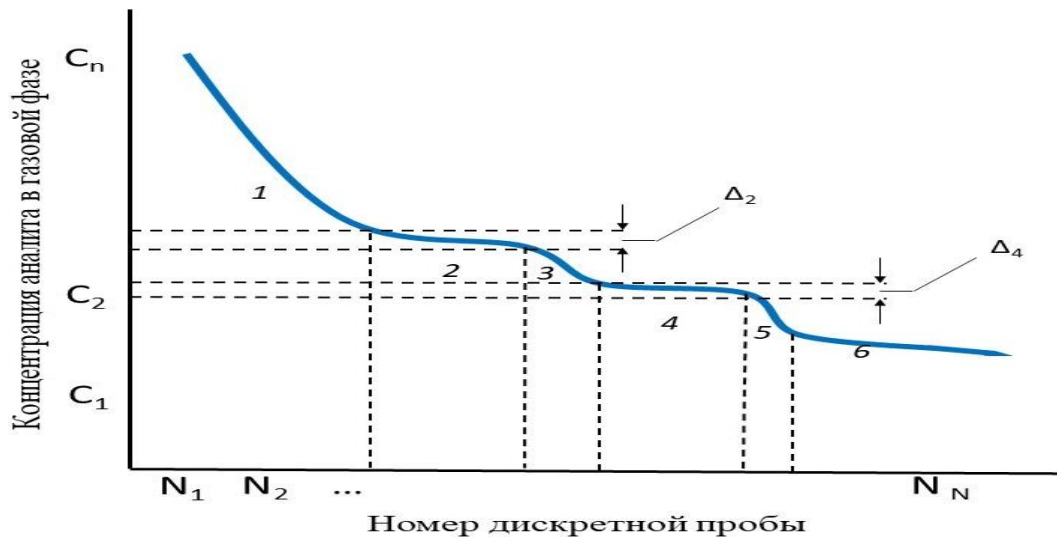


Рисунок 3 – Зависимость концентрации аналита на выходе из ХДС от количества дискретных этапов отбора пробы: 1, 3, 5 – экспоненциальные участки, соответствующие периоду установления равновесия в системе; 2, 4 – линейные участки, соответствующие периоду динамического равновесия; 6 – участок истощения буферной емкости [36]

При постоянных условиях десорбции и расхода газа-экстрагента ХДМС позволяет генерировать точное количество целевого вещества, обеспечивая возможность проведения многоточечных калибровок в одном цикле. Стабильность концентрации оценивается доверительным интервалом Δ , а ресурс системы определяется длительностью периода динамического равновесия и

максимальным числом последовательных проб с отклонением концентрации $\leq 10\%$.

1.2.2 Хромато-десорбционные микросистемы инъекционного типа с автоматическим отбором пробы

В ХДМС инъекционного типа с автоматическим отбором пробы процесс аспирирования замедляет перераспределение аналита в объёме сорбента, увеличивая время установления равновесия и замедляя движение буферной зоны вдоль трубчатой проточной системы. На графике зависимости концентрации от числа дискретных этапов пробоотбора (рисунок 4) это проявляется в более выраженных экспоненциальных участках [36].

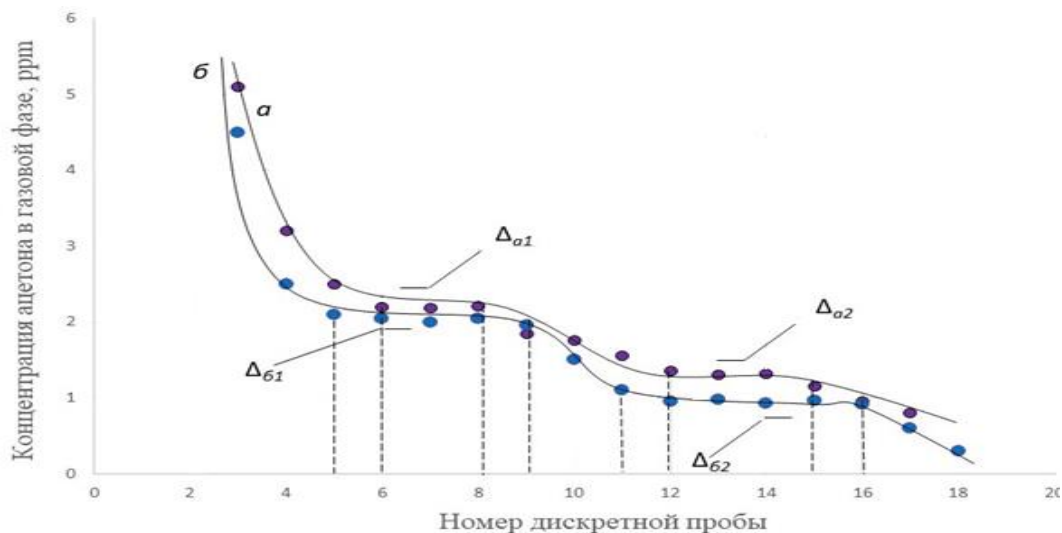


Рисунок 4 – Зависимость концентрации аналита на выходе из ХДС инъекционного типа (а) и ХДМС с автоматическим отбором пробы (б) от количества дискретных этапов отбора пробы: Δ_{a1} , Δ_{a2} – период динамического равновесия ХДМС инъекционного типа; $\Delta_{б1}$, $\Delta_{б2}$ – период динамического равновесия ХДМС с автоматическим отбором пробы [36]

Продление периода подготовки увеличивает интервалы квазипостоянства концентраций ($\Delta_{б1}$, $\Delta_{б2}$) на 2-3 дискретных шага по сравнению с системами без автоматического отбора (Δ_{a1} , Δ_{a2}), что связано с медленным истощением буферной зоны и преобладанием турбулентного течения газа в

пристеночном пространстве. Геометрические параметры ХДМС оказывают значительное влияние на процесс – оптимальной признана конфигурация трубчатых проточных контейнеров с разницей сечений не более 25%.

Исторически развитие способов получения газовых сред известного состава берет свое начало от методов ПФА. Их дальнейшее развитие привело к появлению многочисленных способов получения газовых сред известного состава, в том числе динамического хромато-десорбционного способа. Заложенные принципы непрерывного стабильного извлечения целевых компонентов из ХДС продемонстрировали высокую инструментальную надежность, однако их непосредственное применение для работы с жидкими средами технологически нереализуемо. При контакте жидкостями, особенно при повышенных температурах и давлениях, применение гранулированных или порошкообразных сорбентов оказывается невозможным по причине их структурной нестабильности. В подобных эксплуатационных условиях более предпочтительной оказывается использование других классов адсорбентов и реализация способа получения жидких органических сред с известным содержанием аналита с применением цельных, монолитных материалов.

1.3 Исторический обзор исследования монолитных сред

Интерес к материалам с непрерывной пористой структурой возник задолго до появления термина «монолит». Первое упоминание о материалах, по свойствам близким к современным монолитным средам, относится к 1952 году [37]. Изначально предполагалось, что исследуемая структура соответствует монолитной фазе. Однако через два года авторы работы признали, что их идея невыполнима для пористых материалов, доступных в то время, поскольку «высокие гидростатические давления, необходимые для создания приемлемой скорости потока через подобный блок, вызовут напряжения, которые разрушат пористую структуру» [38].

1.3.1 Монолиты на основе гидрогелей

Проблема, отмеченная учеными в работе [38], была подтверждена экспериментально несколько лет спустя [39]. Группа ученых впервые опубликовала подготовку непрерывной полимерной матрицы и её использование для хроматографического разделения в режиме гель-фильтрации. Основной целью разработки нового типа матриц являлось создание синтетической замены сшитым полисахаридным гелям. Полученная стационарная фаза демонстрировала низкую эффективность хроматографического разделения и отличалась слабой проницаемостью для элюента.

В последующей работе [40] исследователи пересмотрели свой подход и успешно применили гомогенные набухшие гидрогели и электроосмос для разделения энантиомеров.

1.3.2 Монолиты на основе полиуретановых пен

В начале 1970-х годов две группы ученых независимо друг от друга экспериментировали с полиуретановыми пенами, полученными *in situ*.

Первые опубликованные работы в области полиуретановых пен не содержали подробно описанные этапы изготовления монолитных образцов. Однако, стало ясно, что применение полиуретановых пен позволяло добиться удовлетворительного хроматографического разделения различных углеводородных смесей в газо-адсорбционной, газо-жидкостной и жидкостно-жидкостной хроматографии. Так, например, полиуретановые пены были успешно применены для разделения алифатических углеводородов C_6 - C_9 , линейных C_6 - C_{14} , ароматических C_6 - C_8 и хелатных комплексов металлов [41, 42].

В работе [43] авторы впервые подробно описали технологию получения полиуретановых монолитных сред. Приготовление колонки *in situ* заключалось в переносе полимеризационной смеси в колонку и последующей полимеризации при комнатной температуре при постоянном вращении, предотвращающим осаждение и образование каналов. После полимеризации растворитель и остатки

непрореагировавшего полимера удаляли из пор и проводили кондиционирование полученной колонки.

Полиуретановые монолиты активно применялись в жидкостной хроматографии (ЖХ) [44]. Согласно экспериментальным данным, создаваемые монолитные колонки выдерживали давление до 10 МПа и отличались хорошей проницаемостью для элюента. Кроме того, полиуретановые монолитные колонки демонстрировали достаточную устойчивость к применяемым в то время элюентам [44].

Полиуретановые монолитные колонки характеризовались высокой температурной устойчивостью, достигающей 200 °С, что, в то же время, накладывало определенные ограничения на их применение уже в газовой хроматографии (ГХ) [43]. Регулировка свойств неподвижной фазы осуществлялась двумя способами: введением пластифицирующего агента на этапе синтеза или последующей обработкой поверхности полимера модифицирующими жидкостями. Эти подходы позволяли существенно увеличить сорбционную ёмкость системы, повысить эффективность разделения и селективность колонки. Однако, несмотря на высокую степень адгезии полимера с внутренней поверхностью колонки, проблемы проникания элюента в межфазное пространство, нарушение целостности полимерной структуры и образование пустот, оставались нерешенными, что также ограничивало внедрение подобных монолитных фаз в аналитическую практику [45].

Научный коллектив в работе [42], исследовавший полиуретановые пены примерно в то же время, продемонстрировал 2 методики изготовления монолитных сред: производство пены *in situ* и заполнение колонок порошкообразной пеной. В дополнение к полиуретану, авторы использовали другие вспененные полимеры, такие как сополимеры стирола, каучук, полиэтилен, расширив тем самым список полимерных материалов, используемых для получения монолитных фаз.

Несмотря на имеющиеся преимущества, полиуретановые монолитные фазы не получили широкого распространения в научном сообществе из-за совокупности факторов, к которым можно отнести:

- сложность аппаратного оформления при создании подобных сред;
- диапазон термической стабильности, существенно ограничивающий применение полиуретановых монолитов в ГХ;
- фиксированную химию поверхности, менее подходящую для ЖХ и не поддерживающую более широкий спектр механизмов разделения;
- отсутствие исследований в области стабильности монолита при длительном воздействии элюентов;
- отсутствие данных, касающихся воспроизводимости свойств колонок при производстве.

Вскоре после этих исследований миру были представлены капиллярные колонки [46], особенностью которых стало нанесение слоя сорбента на стенки колонок при сохранении длинного пустого канала посередине капилляра. Подобная конфигурация колонки обеспечивала отличную проницаемость для газового потока и позволяла существенно увеличить число теоретических тарелок за счет удлинения капилляра. Кроме того, в то время принципиально новому типу колонок было сложно конкурировать с зарождающимися технологиями высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Конкуренция с такими новыми на тот момент видами разделительных сред, которые, как показали опыт и время, сегодня занимают лидирующие позиции в аналитической практике, привели к тому, что исследования монолитных наполнителей отошли на задний план.

Интерес к монолитным колонкам был возрожден спустя почти 20 лет, в конце 1980-х годов.

«Непрерывная полимерная подложка», «макропористые полимерные мембраны», «непрерывные полимерные стержни», «пористые кремниевые стержни», «непрерывная матрица для хроматографической колонки» – так описывали свои разработки в области монолитных материалов исследователи 80-

90-х годов. Становилась очевидной необходимость формулировки обобщающего термина.

Понятие «монолит» впервые было введено в научный оборот в 1993 году для обозначения цельного блока функционализированной целлюлозы, применявшегося при разделении белков методом ВЭЖХ. В дальнейшем широкое распространение получило прилагательное «монолитный», обозначающее макропористые жесткие полимеры, получаемые в результате полимеризации в замкнутом объеме [47].

Позже, в работе [48], было предложено следующее определение понятия монолит: «Монолит – неподвижная фаза, состоящая из единого блока пористого материала, такого как органический полимер, неорганическое вещество или их комбинация, изготавливаемого обычно с помощью реакций поликонденсации, полимеризации, реакций клик-химии и других процессов, которые проводятся в пространстве, ограниченном формовочной матрицей, колонкой, капилляром или поверхностью подложки».

1.3.3 Спрессованные полимерные гели

Научная группа в работе [49] в 1989 году разработала технологию изготовления прессованных наполнителей из полимеров акриловой кислоты и N,N'-метиленабисакриламида. Новая технология обеспечивала уникальные свойства, открывая возможность создания непрерывных гелей с макроканалами, пропускающими буферный раствор под давлением. Получаемый данным способом жесткий монолит был устойчив к высоким скоростям потока и позволял проводить *in situ* синтез в колонке для ионообменной хроматографии (ИХ). Независимость величины разрешения от скорости потока стала главным и принципиальным отличием монолитного геля от используемых в то время насадочных колонок [50].

Получившаяся структура не была монолитной в современном смысле, так как состояла из спрессованных неоднородных частиц геля и не обладала развитой

системой сквозных макропор, однако такая структура обладала значительно большей целостностью.

1.3.4 Монолитные диски

С начала 1980-х годов начинается этап активного развития жестких пористых полимерных монолитов, положивший начало современному этапу в истории монолитных материалов. Б.Г. Беленький и его научный коллектив в Институте высокомолекулярных соединений в Санкт-Петербурге тщательно изучили градиентные методы хроматографического разделения белков с использованием широкого спектра неподвижных фаз и геометрии колонок. Их теоретические соображения, опубликованные гораздо позже [51, 52], привели к выводу, что для разделения белков в режиме градиентного элюирования требуется лишь определенное, довольно небольшое по длине пространство, из чего можно заключить, что возможно создание коротких хроматографических систем при сохранении необходимой эффективности. Тем не менее, реализация этой концепции столкнулась с серьезным ограничением, обусловленным низкой эффективностью массопереноса, контролируемого медленной диффузией в порах относительно крупных частиц, преобладающих в монолите. Кроме того, было бы очень сложно упаковать частицы в однородно плотный короткий слой без образования дополнительных каналов.

В конце 1980-х годов ведущими исследовательскими коллективами были проведены масштабные эксперименты по разделению белковых соединений методом ВЭЖХ. В этих работах в качестве хроматографических колонок использовались дискообразные макропористые полимерные мембраны толщиной около 1 мм. Экспериментальные мембраны синтезировались методом радикальной полимеризации глицидилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата [53]. Проведенные исследования показали, что подобные колонки обладают разделительной способностью, сопоставимой с традиционными насадочными колонками. Предложенная технология получила название высокоэффективной мембранной хроматографии (ВЭМХ).

Теоретические основы процессов полимеризации и механизмов разделения в рамках ВЭМХ были изложены в 1991 году в работе [54], систематизирующей ключевые закономерности хроматографического разделения в колонках с монолитным наполнителем, которые легли в основу последующих прикладных и теоретических исследований.

1.3.5 Монолитные колонки

В 1992 году в результате полимеризации *in situ* глицидилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата был впервые получен монолитный пористый стержень, характеризующийся преобладанием макропор над микропорами. Такая пористая структура способствовала снижению гидродинамического сопротивления в условиях увеличенной скорости потока подвижной фазы. Одной из ключевых технологических трудностей при изготовлении монолитных колонок являлось образование пустот между полимером и стенками колонки вследствие усадки в процессе полимеризации смеси. Для устранения этого эффекта было предложено проводить полимеризацию в вертикально ориентированных формах. Такой подход обеспечивал равномерное поступление реакционной смеси, минимизируя риск формирования каналов за счет последовательного заполнения пространства колонки [55].

Эволюция подходов к синтезу органических и неорганических монолитных матриц и специфика их применения систематизированы в работе [56]. Ключевые физико-химические преимущества монолитов, такие как высокая пористость, проницаемость и способность сохранять эффективность разделения веществ при высоких скоростях потока, обеспечивают возможность экспрессного разделения широкого спектра аналитов – от сложных биологических макромолекул до полиароматических углеводов и неорганических ионов.

В исследовании [57] были разработаны монолитные капиллярные колонки на основе дивинилбензола. Исследователями был установлен оптимальный состав мономерной смеси и режимы изготовления экспериментальных образцов. Полученные монолитные колонки обеспечивали качественное разделение смеси

ароматических углеводов. Этой же группой исследователей был реализован синтез капиллярных монолитных колонок на основе этиленгликольметакрилата [58]. Установлено, что варьирование содержания мономера в исходной системе оказывает незначительное влияние на хроматографическую эффективность, но существенно отражается на сопротивлении колонки. Также было подтверждено, что температурный режим полимеризации остаётся ключевым фактором, влияющим на характеристики разделения веществ.

Для понимания процессов массопереноса в подобных системах в исследовании [59] методом обращенной ГХ были изучены характеристики монолитных разделительных сред на основе сополимеров дивинилбензол/стирол и этиленгликольдиметакрилат/метилметакрилат. Расчет коэффициентов растворимости, диффузии и параметров Флори-Хаггинса позволили установить, что, в отличие от ЖХ, наилучшая эффективность разделения в ГХ достигается для колонок со 100%-ной степенью сшивки.

В работе [60] спектр применяемых мономеров для получения монолитных разделительных сред был расширен: синтезированы капиллярные колонки на основе акрилатов пентаэритрита, предназначенные для высокоэффективной эксклюзионной хроматографии. Анализ влияния типа порогена и соотношения «пороген:мономер» показал, что природа порогена выступает определяющим фактором формирования разделительных свойств формирующейся монолитной структуры. Оптимизация этих параметров позволила создать сорбенты, разделяющие от 10 до 12 стандартов полистирола в одном цикле анализа.

Принципиально новым технологическим этапом, представленным в работе [61], стала разработка капиллярных колонок открытого сечения со стационарной фазой на основе сверхсшитого полистирола. Разработанная трехстадийная методика синтеза обеспечивала прочное сцепление пористого полимерного слоя со стенками, что решило проблему осыпания частиц сорбента. Благодаря развитой удельной поверхности такая колонка обеспечивает сильное удерживание аналитов, что эффективно при разделении различных летучих растворителей и легких газообразных соединений, включая этан, этилен и ацетилен.

1.3.6 Неорганические монолиты

С начала 1990-х годов в Японии группа исследователей разрабатывала технологию изготовления монолитных наполнителей из силикагеля посредством золь-гель процесса, в том числе с применением модифицирования. Во второй половине 90-х годов эта группа опубликовала ряд работ, которые свидетельствовали о большом успехе и высоком потенциале силикагельных монолитов для разделения небольших молекул и полипептидов в ВЭЖХ, микро-ВЭЖХ и капиллярной электрохроматографии [62-64].

Таким образом, результаты многочисленных исследований подтверждают высокий потенциал и существенные технологические преимущества монолитных полимерных наполнителей, что обусловило формирование и широкое внедрение концепции монолитных разделительных сред в практике аналитических исследований.

Несмотря на то, что исходной областью применения монолитных материалов являлись процессы разделения веществ, совокупность их эксплуатационных характеристик, включающая развитую пористую структуру и возможность направленной химической модификации поверхности, обусловила существенное расширение функционального назначения данных сред и сформировала предпосылки для их использования в системах контролируемого хранения и пролонгированного высвобождения активных компонентов. Высокая вариативность морфологических, структурных и химических параметров формируемых монолитных материалов определила их широкое применение не только в хроматографии в качестве разделительных сред для соединений различной природы [56-61, 65-76], но и в катализе [77-81], твердофазной экстракции [82-84], биоинженерии [85-87], биохимии [88, 89], сельском хозяйстве [90, 91], текстильной [92, 93], пищевой [94-96] и дорожностроительной промышленности [97]. Однако, несмотря на масштабное междисциплинарное применение монолитных материалов, в аналитической химии их применение для получения сред известного состава до настоящего времени не рассматривалось.

Основой для прогнозирования содержания целевого вещества является математическое описание извлечения веществ из полимера. Наиболее полно механизмы извлечения из монолитных матриц изучены в рамках биомедицинских исследований, направленных на разработку систем контролируемой доставки лекарственных средств (ЛС). Систематизация и анализ используемых в фармацевтике теоретических и экспериментальных подходов позволяют применять данные модели для решения задач аналитической химии, связанных с получением потоков жидких органических сред с заданной концентрацией аналита.

1.4 Применение монолитных сред для контролируемой доставки лекарственных средств

Методы направленной доставки ЛС позволяют локализовать терапевтический эффект в поражённых органах, повышая эффективность лечения и снижая негативное влияние побочных эффектов. Традиционные способы введения ЛС приводят к неэффективному распределению и необходимости увеличения дозы лекарственного препарата, что дополнительно усиливает побочные эффекты. Системы контролируемого высвобождения (СКВ) создаются для поддержания терапевтической концентрации, снижения дозировки и кратности введения, а также повышения переносимости терапии [98].

При выборе полимеров в качестве носителей ЛС опираются на их физические свойства, от которых зависит скорость извлечения ЛС. Гидрофобные полимеры, разрушающиеся до малых водорастворимых молекул, обеспечивают быстрый клиренс (показатель скорости очищения биологических жидкостей или тканей организма), тогда как гидрофильные компоненты формируют более крупные молекулы, замедляющие обменные процессы. Наиболее распространённые носители – полиэферы, включая полимолочную (PLA), полигликолевую (PGA) кислоты, сополимеры молочной и гликолевой кислот (PLGA), а также поли(ε-капролактоны) (PCL) и полимеры акриловой и метакриловой кислот (рисунок 5) [98-102].

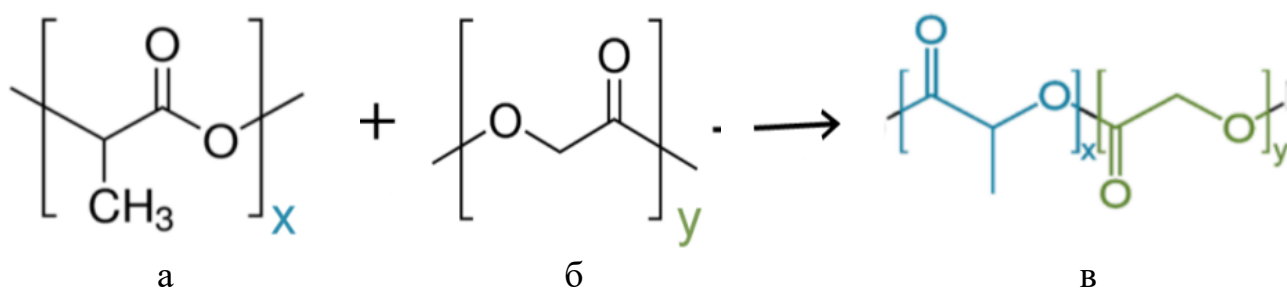


Рисунок 5 – Примеры биоразлагаемых полимеров для систем доставки ЛС: а – PLA; б – PGA; в – PLGA [98]

СКВ классифицируются на основе механизма извлечения ЛС на системы, контролируемые растворением, контролируемые диффузией, контролируемые проникновением воды (контролируемые осмотическим давлением и набуханием), и химически контролируемые системы [103]. Вместе с тем следует отметить условность данного деления, поскольку у многих систем наблюдается комбинированный характер извлечения ЛС. На рисунке 6 изображены способы извлечения ЛС из полимерных носителей [100].

Для систем с контролируемой диффузией характерны три главных механизма извлечения ЛС, лимитируемые биodeградацией или эрозией полимерной системы, происходящей с поверхности с извлечением ЛС, извлечением ЛС через каналы или поры внутри полимерных матриц, извлечением ЛС через полимерную проницаемую мембрану.

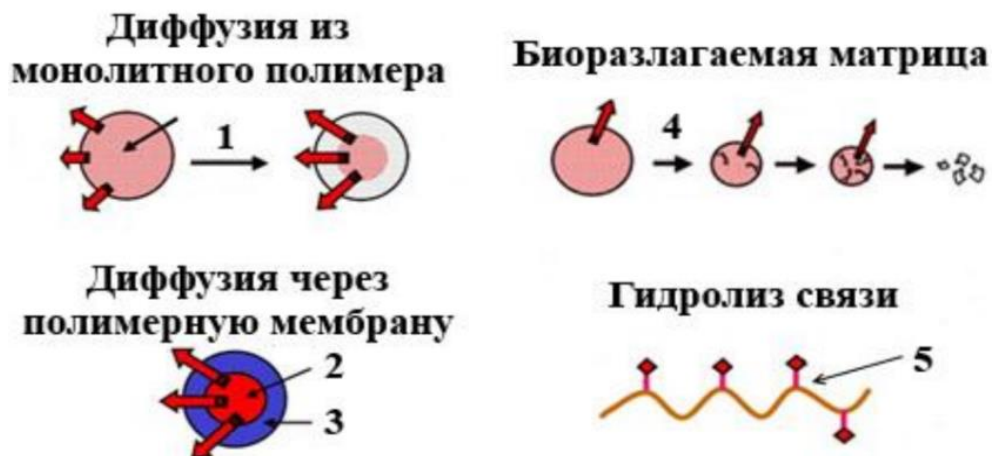


Рисунок 6 – Способы извлечения ЛС из полимерных носителей: 1 – ЛС равномерно высвобождается из матрицы; 2 – ЛС внутри контейнера; 3 – мембрана с фиксированными параметрами толщины и коэффициента диффузии; 4 – разрушение полимерной матрицы и извлечение ЛС из наноконтейнера; 5 – разрушение химической связи при изменении параметров окружающей среды (температура, pH) [98]

В СКВ ЛС либо покрыты, либо инкапсулированы в медленно растворяющиеся полимерные мембраны (резервуарные системы) или матрицы (монолитные системы) соответственно, схематическое изображение которых представлено на рисунке 7 [104].



Рисунок 7 – Схематическое изображение трех типов диффузных систем контролируемой доставки ЛС на полимерной основе [104]

Монолитные системы готовят различными способами: смешением ЛС с раствором полимера, механико-химической активацией или с использованием сверхкритических флюидов, обеспечивающих равномерное распределение ЛС и удаление растворителей [102]. Такие системы применяются в фармацевтике для таблетированных форм, покрытий и пленок, в том числе PLA-плёнок с антимикробным, противовоспалительным и противоопухолевым действием, а также для рассасывающихся швов [105-111].

Скорость извлечения ЛС зависит от химического состава полимера, условий полимеризации, пористости матрицы, физико-химических свойств ЛС, а также процессов диффузии, набухания и эрозии [112-15]. Для количественного описания и предсказания поведения СКВ используются математические модели кинетики извлечения ЛС.

1.4.1 Математические модели извлечения лекарственных средств

На сегодняшний день актуальной задачей остается разработка математических моделей, учитывающих состав полимерной матрицы и факторы, влияющие на извлечение целевого компонента. Такие модели позволяют прогнозировать поведение системы, оптимизировать состав монолитной основы и управлять профилем извлечения. Однако для построения моделей, наиболее полно отражающих реальные процессы, необходимо учитывать не только физико-химические свойства системы и извлекающегося анализа, но и параметры эксплуатационной среды.

В настоящее время разработан широкий спектр моделей, описывающих профиль извлечения целевых веществ из различных типов монолитных систем. Эти модели можно условно разделить на несколько групп: диффузионного типа, эрозии полимера и полуэмпирические. Подробная систематизация этих моделей представлена в работе [116].

Основу большинства теоретических описаний извлечения составляет диффузионный массоперенос. В ходе диффузии молекулы перемещаются из

области с высокой концентрацией в область с более низкой концентрацией, что описывается законами диффузии Фика.

Первый закон Фика описывает плотность диффузионного потока вещества в условиях стационарности. Поток направлен в сторону убывания концентрации и прямо пропорционален ее градиенту:

$$J = -Ddc/dx ; \quad (1)$$

где J – количество вещества, проходящего перпендикулярно через единицу площади поверхности за единицу времени, $см^{-2} \cdot с^{-1}$;

D – коэффициент диффузии, $см^2 \cdot с^{-1}$;

dc/dx – градиент концентраций.

Знак «минус» указывает на то, что диффузия происходит в направлении, обратном увеличению концентраций.

Второй закон диффузии Фика описывает изменение концентрации вещества во времени в зависимости от изменения градиента концентрации:

$$\frac{dc}{dt} = Dd^2c/dx^2 ; \quad (2)$$

При практическом применении данных законов необходимо учитывать ряд ограничений. Они предполагают стационарность среды и постоянство коэффициента диффузии, что не всегда соблюдается в реальных условиях, особенно при наличии процессов набухания, релаксации полимера или изменении граничных условий.

Краткая характеристика математических моделей извлечения ЛС представлена в таблице 4. Выбор конкретной модели определяется физико-химическими свойствами системы и условиями ее эксплуатации. Наиболее распространенным статистическим критерием сопоставления теоретических расчетов с экспериментальными данными является коэффициент аппроксимации (R^2).

Таблица 4 – Краткая характеристика некоторых математических моделей извлечения ЛС из СКВ [116]

Модель	Математическое уравнение	Краткая характеристика
Нулевого порядка	$Q_t = Q_0 + K_0 \cdot t$ t – время, мин; Q_t – количество ЛВ, растворенного за время t, %; Q_0 – исходное количество ЛВ, %; K_0 – константа извлечения нулевого порядка	диффузионный процесс
Первого порядка	$\lg Q_t = \lg Q_0 - \frac{K_1 \cdot t}{2,303}$ t – время, мин; Q_t – количество ЛВ, извлеченное за время t, %; Q_0 – исходное количество ЛВ, %; K_1 – константа извлечения первого порядка, мин⁻¹	диффузионный процесс по первому закону Фика
Hixson-Crowell	$Q_0^{\frac{1}{3}} - Q_t^{\frac{1}{3}} = K_{HC} \cdot t$ t – время, мин; K_{HC} – константа, мин⁻¹	высвобождение механизмом эрозии
Higuchi	$f_t = Q_t = A \cdot \sqrt{D \cdot (2C - C_s) \cdot C_s \cdot t}$ $f_t = Q_t = K_H \cdot \sqrt{t}$ t – время, с; Q_t – количество ЛВ, извлеченное за время t с единицы поверхности A, %; D – коэффициент диффузии молекул ЛС, см²·с⁻¹; C – исходная концентрация ЛС; C_s – растворимость ЛС в монолите; где K_H – константа растворения, с^{-0,5}	диффузионный процесс по первому закону Фика
Korsmeyer-Peppas	$\frac{Q_t}{Q_\infty} = a \cdot t^n$ t – время, мин; Q_t – количество ЛС, извлеченного за время t; Q_∞ – общее количество извлеченного ЛС; $\frac{Q_t}{Q_\infty}$ – доля растворившегося ЛС; n – величина, используемая для описания различий в извлечения ЛС из монолитов.	полуэмпирическая модель, основанная на механизме диффузии

Анализ значительного объема теоретических и практических исследований, посвященных моделированию процессов извлечения аналитов из монолитных систем, подтверждает, что такие преимущества монолитных материалов, как высокая вариативность морфологических, структурных и химических параметров, позволяют использовать их на практике во многих отраслях. Однако отсутствие данных об исследованиях монолитных материалов в условиях экстремальных давлений и температур доказывает необходимость изучения поведения данных

материалов в подобных агрессивных условиях, что позволит применять их в разных областях промышленности, в том числе в нефтегазовой при проведении индикаторных (трассерных) исследований.

Разработка монолитных индикаторных (трассерных) систем для нефтегазовой отрасли требует проверки известных моделей извлечения аналитов. Прежде чем перейти к изготовлению таких систем, необходимо рассмотреть существующие подходы к индикаторным (трассерным) исследованиям и специфические требования, предъявляемые к монолитным матрицам и кандидатам на роль индикаторных веществ.

1.5 Индикаторные исследования

1.5.1 Общие сведения об индикаторных исследованиях

Для изучения состояния нефтяных скважин и продуктивных пластов применяются различные методы и технические средства, позволяющие получать информацию о притоке нефти, воды и газа, пластовом давлении и других параметрах, критичных для оценки эффективности работы скважины. Состояние скважины может изменяться в процессе эксплуатации из-за обводнённости, снижения давления, изменения газового фактора и прочих параметров, что делает необходимым непрерывное обновление данных для корректного принятия решений при проведении геолого-технических мероприятий. Основные подходы включают гидродинамические, промыслово-геофизические и лабораторные методы [117].

Среди лабораторных методов особый интерес представляют индикаторные (трассерные) исследования. Изначально индикаторные исследования использовались для контроля распределения нагнетаемой воды с добавлением искусственных индикаторов [118]. Современные задачи индикаторных исследований значительно расширены и включают диагностику состояния эксплуатационных колонн, оценку герметичности, эффективность мероприятий по воздействию на пласт, контроль заводнения, определение остаточной

нефтенасыщенности и зон дренирования скважины, а также анализ направления и скорости фильтрации пластового флюида. Метод также позволяет выявлять зоны гидродинамической разобщенности между скважинами, межпластовые перетоки и оптимизировать проектирование разработки месторождения [119].

Сущность метода остаётся прежней: в нагнетаемую жидкость или конструкцию скважины вводится заранее известное количество анализата (индикаторного вещества, трассера), а его появление в потоке пластового флюида фиксируется для оценки характеристик пласта и эффективности работы скважины. Индикаторные исследования обеспечивают возможность получения количественно достоверных данных, необходимых для комплексного управления процессами добычи и повышения нефтеотдачи месторождений.

В научной литературе предложены различные классификации анализатов для индикаторных исследований. В работе [120] исследователи выделяют два основных типа анализатов (индикаторов, трассеров): естественные и искусственные. Другие авторы предлагают более детализированные подходы к классификации. Например, исследователи в [121] разделяют анализаты на четыре группы: радиоизотопы, флуоресцентные красители, водорастворимые спирты и водорастворимые соли. В свою очередь, в исследовании [122] выделяют последовательное развитие применения индикаторных веществ: химические анализаты (1950-е годы), радиоактивные изотопы (1970-е годы), стабильные изотопы (1980-е годы), микроэлементные анализаты (с 1990-х годов). Несмотря на наличие множества методов и подходов к классификации индикаторных веществ, первичным отличием индикаторов является их естественное или искусственное присутствие в пласте.

К естественным анализатам относят соединения, изначально присутствующие в скважине, например, пластовую воду, которая может использоваться в качестве индикатора при наличии существенных различий в составе пластовой и нагнетаемой воды. Основным преимуществом естественных анализатов является более низкая стоимость исследований по сравнению с искусственными, которые необходимо приобретать и закачивать в пласт [123]. Использование анализатов

естественного происхождения исключает необходимость ввода в пласт посторонних веществ и считается экологически безопасным. Такие анализы применяются для получения данных о динамике добычи, установления происхождения пластовой воды, а также для оценки вклада закачиваемой воды в продукцию добывающей скважины [124-126].

К искусственным анализам относят соединения, специально вводимые в пласт, среди которых выделяют радиоактивные и химические анализы [127]. Искусственные анализы используются для получения информации о межскважинных перетоках, направлении, скорости и траектории движения флюида, остаточной нефтенасыщенности (residual oil saturation, SOR) [128, 129].

Кроме того, анализы классифицируют по их функциональному назначению. В этом случае различают активные анализы, которые вступают в химическое взаимодействие с целевой средой (как правило, водной фазой), и пассивные, не участвующие в химических превращениях.

Для успешного применения в условиях месторождения анализы (индикаторные вещества, трассеры) должны соответствовать ряду ключевых требований. Прежде всего, они должны характеризоваться высокой термической, химической и биологической стабильностью как при хранении, так и в пластовых условиях. Для обеспечения корректности интерпретации получаемых данных важно, чтобы их адсорбция на поверхности породы была минимальной. Одним из важных требований к кандидатам на роль анализов в индикаторных исследованиях является возможность безопасного, простого и экспрессного количественного определения при низких концентрациях в анализируемой пробе. Используемые вещества не должны оказывать негативного влияния на свойства пластовых флюидов и отличаться высокой токсичностью. Также они должны отсутствовать в пласте до начала исследования, быть коммерчески доступными и способными обеспечивать совместимость с фазой-носителем при сохранении достаточной растворимости.

В условиях крупных месторождений, характеризующихся наличием нескольких нагнетательных и добывающих скважин, возникает необходимость в

достаточно широком наборе аналитов. Это обуславливает постоянный поиск новых индикаторных веществ, способных обеспечить эффективное проведение исследований. Таким образом, процесс подбора аналитов (индикаторных веществ, трассеров) является достаточно трудоемким [130].

В качестве естественных аналитов исследователями предлагалось рассмотреть различные ионы: Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , HCO_3^- . В результате проведенных исследований было установлено, что часть из предлагаемых аналитов подвержена химическим превращениям, например, ионному обмену с породой или взаимодействию с минерализованной пластовой водой [127].

Особый интерес для индикаторных исследований представляли стабильные изотопы ^{18}O , ^2H и ^{13}C , имеющие опыт применения для идентификации источника вод и оценки эффективности заводнения [131]. Тем не менее, использование изотопов в качестве аналитов имеет ряд ограничений, вызванных особенностями взаимодействия с породой.

1.5.2 Радиоактивные индикаторы

На начальном этапе развития индикаторных исследований наибольшее распространение получила вода, меченная атомом трития ^3H (tritiated water, НТО). НТО в литературе, посвященной этим исследованиям, рассматривается как «идеальный индикатор» [132]. Помимо нефтегазовой отрасли, НТО хорошо зарекомендовала себя в гидрологии [133] и геотермальных исследованиях [134].

Ключевыми преимуществами НТО являются низкая реакционная способность по отношению к пластовым флюидам и горным породам, простота использования и относительно невысокая стоимость. Лабораторные и полевые исследования показали высокую эффективность применения НТО в качестве индикаторного вещества [135, 136].

Кроме НТО, исследователями были предложены другие радиоактивные аналиты, например, изотопы ^{131}I , ^{125}I , ^{82}Br , ^{198}Au , ^{51}Cr , ^{60}Co , ^{57}Co , ^{36}Cl , ^{85}Kr , ^{14}C , ^{192}Ir , ^{46}Sc , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{192}U , ^{154}Eu и др. Приведенные соединения успешно

использовались при проведении индикаторных исследований на как на территории Российской Федерации, так и на месторождениях США, Великобритании, Франции, Канады и других стран [120, 130, 137-140].

Отдельно среди радиоактивных трассеров следует выделить бензойные кислоты, легкие спирты, кетоны и альдегиды, меченные ^3H и ^{14}C [141, 142]. Эти соединения характеризуются умеренной стоимостью и низким уровнем радиационной опасности. Исследования показали, что меченые спирты и кислоты демонстрируют аналогичное НТО поведение. Особенное внимание уделяется метанолу, меченному атомом трития, который показал высокую стабильность в пласте, высокую химическую и биологическую стабильность, а также минимальные адсорбционные потери на породе. В то же время, этанол, меченный атомом трития, подвержен биодеструкции [143].

В качестве пассивных водных катионных и анионных аналитов исследователи рассматривали $^{36}\text{Cl}^-$, $^{125}\text{I}^-$, $^{129}\text{I}^-$, $^{131}\text{I}^-$, $^{35}\text{SCN}^-$, $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, $^{14}\text{SCN}^-$, $^{22}\text{Na}^+$, $^{135}\text{Cs}^+$, $^{63}\text{Ni}^{2+}$, и др. [127]. Исследуемые ионы характеризуются низкой реакционной способностью с пластовыми флюидами и горной породой, а также термической и химической стабильностью в пластовых условиях. Однако использование отдельных ионов сопряжено с высокой стоимостью проводимых исследований.

Радиоактивные аналиты на протяжении длительного времени использовались для решения различных исследовательских задач и находили широкое применение при изучении процессов бурения, закачки и добычи, а также в исследованиях, связанных с разработкой месторождений [144]. Ключевыми преимуществами радиоактивных трассеров являлись химическая эквивалентность нерадиоактивным молекулам и низкий предел обнаружения, что позволяло использовать минимальные количества индикаторного вещества при проведении исследований.

Однако в настоящее время достоинство низкого предела обнаружения нивелировалось развитием аналитического оборудования и применением новых классов аналитов [132, 137, 145]. Кроме того, применение данных аналитов

ограничено глубиной проникновения сигнала, составляющей лишь несколько метров, поскольку испускаемое излучение эффективно поглощается металлом обсадных колонн, цементными кольцами, горными породами и пластовыми флюидами [146]. Это существенно затрудняет интерпретацию получаемых данных и ограничивает возможность использования радиоактивных аналитов для диагностических исследований горизонтальных скважин.

Дополнительными факторами, снижающими практическую ценность радиоактивных аналитов, являются ограниченное количество изотопов, обладающих уникальными идентификационными свойствами, а также зависимость интерпретации от периода полураспада и характеристик радиоактивного распада [147].

1.5.3 Химические индикаторы

Эффективность применения химических аналитов (трассеров) обусловлена быстротой проведения индикаторных исследований и экономичностью. Химические аналиты успешно применяются для исследования путей фильтрации флюидов, мониторинга в сложных геологических условиях [148]. В зависимости от агрегатного состояния и области применения химические аналиты разделяются на газовые, жидкие и неорганические индикаторы.

1.5.3.1 Газовые индикаторы

В качестве газовых индикаторов в разное время использовались инертные газы: He, ^{85}Kr и ^{133}Xe , а также метан, этан, пропан, бутан, меченные атомом трития [120]. На сегодняшний день одним из самых применяемых газовых изотопных индикаторов является ^{222}Rn [149], с применением которого исследователям удалось определить интервалы нарушения эксплуатационных колонн и цементного камня в заколонном пространстве, профиля приемистости скважин и остаточной нефтенасыщенности, а также оценить фильтрационно-емкостные свойства пласта. Помимо ^{222}Rn , исследователями сообщается об

успешном использовании в качестве газовых индикаторов SF_6 , перфтордиметилциклобутана, перфторметилциклопентана, перфторметилциклогексана, 1,3-перфтордиметилциклогексана благодаря химической инертности, высокой термической и химической стабильности, а также высокой чувствительности детектирования [150].

1.5.3.2 Жидкие индикаторы

Флуоресцентные красители обладают рядом преимуществ, отличающиеся простотой применения и низкой стоимостью проведения индикаторных исследований. В нефтепромысловых условиях были протестированы такие молекулы, как флуоресцеин [151-153], эозин, родамин [128, 154-156]. Флуоресцеин отличается высокой термической устойчивостью и слабой степенью адсорбции на горных породах. Однако указанные соединения подвержены биологическому разложению в пластовых условиях и, в случае эозина и родамина, адсорбции на породе и перераспределением в пластовом флюиде.

Помимо флуоресцентных красителей, исследовалась возможность использования других флуоресцентных веществ, таких как нафталинсульфоновая кислота, нафталин-дисульфоновая кислота и нафталин-трисульфоновая кислота [157]. Первоначально полициклические ароматические сульфоновые кислоты тестировались для геотермальных систем, при этом наибольшую эффективность показали нафталинсульфо-кислоты, обладающие высокой термической стабильностью (до 300 °C) и низким пределом обнаружения [158]. Гидрокси- и аминзамещенные полициклические сульфоновые кислоты также отличаются хорошей термоустойчивостью (до 250 °C) [159] и устойчивостью к адсорбции на породе.

Таким образом, на ранних этапах индикаторных (трассерных) исследований в нефтяной отрасли для отслеживания течения флюидов часто использовались флуоресцентные вещества. Однако их взаимодействие с породой пласта приводило к значительным потерям анализа, что ограничивало их практическое применение. Данное обстоятельство стимулировало поиск более стабильных и

надежных химических веществ. В качестве таких веществ начали использоваться спирты и кетоны, обладающие высокой растворимостью в воде и относительной химической устойчивостью и инертностью.

В практике нефтепромысловых исследований жидкие анализы вводятся в пласт через затрубное пространство или непосредственно в ствол скважины.

Спирты и кетоны являются легкодоступными химическими соединениями и на протяжении более 50 лет привлекают внимание нефтяной отрасли как эффективные жидкие индикаторы. В качестве водных индикаторов применимы в основном короткоцепочечные кетоны и спирты, содержащие в своей структуре не более трех атомов углерода [127].

Несмотря на высокую термостабильность химических анализов (индикаторов, трассеров), они не лишены ряда недостатков и ограничений. К примеру, метанол токсичен и может подвергаться бактериальной деградации при низких температурах, что накладывает существенные ограничения на применимость спиртов в качестве анализов [160]. При проведении опытно-промышленных работ было установлено, что пропанол существенно адсорбируется на породе [136], а изопропанол менее подвержен биodeградации по сравнению с метанолом и этанолом [120].

Вплоть до 1980-х годов лишь ограниченное количество химических соединений подтвердило свою эффективность в качестве анализов или хотя бы демонстрировало достаточную надежность. Хорошо зарекомендовали себя ортофосфат-ионы (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), различные водорастворимые соли иодидов (NaI , KI), а также водорастворимые соли тиоцианатов и салицилатов [127].

Широкого применения указанные соединения не получили ввиду ряда ограничений. Основными недостатками указанных соединений являются сорбция на поверхности породы и химическая неустойчивость в условиях пласта. С экономической точки зрения недостатком жидких химических анализов была необходимость применения больших объемов вводимого вещества. Для сравнения, введение спиртов в качестве индикаторов требовало нескольких тысяч

литров вещества, в то время как радиоактивные изотопные индикаторы (НТО), могли добавляться в пласт в объеме нескольких миллилитров [161].

Ситуация начала меняться с 1990-х годов, когда применение новых индикаторных веществ и развитие аналитического оборудования и методик определения жидких индикаторных веществ позволили исследователям существенно снизить стоимость проведения исследований, предел обнаружения индикаторов, а также повысить достоверность получаемых данных [162, 163].

В 1990-х годах для применения в гидротермальных, геотермальных и нефтяных областях были разработаны новые типы аналитов, включая натриевую соль бензойной кислоты [164] и фторированные замещённые бензойные кислоты (fluorinated benzoic acids, FBA) [117, 165], отличающиеся отсутствием адсорбции на породах коллектора из-за электростатического отталкивания [158]. Отличительной особенностью замещенных карбоновых и бензойных кислот является высокая растворимость в щелочной среде естественных и подземных вод. Первоначальные лабораторные испытания показали их устойчивость при 150 °C в течение 172 часов в атмосферах азота и кислорода [166].

Из класса ароматических кислот нефтяная промышленность предпочла использовать фторированные органические соединения благодаря их высокой термической, химической и биологической стабильности, детектируемости и доступности.

Экспериментальные исследования показали, что термическая стабильность FBA остаётся высокой до 120 °C (2-фторбензойная кислота, 2,6-дифторбензойная кислота, 2,3,4-трифторбензойная кислота, 2,4,5-трифторбензойная кислота, 3,4,5-трифторбензойная кислота). Для 3-фторбензойной кислоты стабильность наблюдается до 150 °C, а для некоторых других FBA (например, 4-фторбензойная кислота) – до 175 °C. FBA также присутствуют в пластовых флюидах в очень малых концентрациях и обладают низкой токсичностью. Все эти достоинства объясняют широкое использование FBA в нефтяной промышленности с 2000-х годов [167].

1.5.3.3 Неорганические индикаторы

Неорганические элементы представляют собой группу аналитов (индикаторных веществ, трассеров), привлекающих внимание исследователей благодаря низкой стоимости проведения исследований за счет доступности неорганических элементов в виде водорастворимых солей натрия или аммония и простоте аппаратного оборудования при проведении анализа [136]. Ионы хлора, брома и йода широко применялись как в нефтяной промышленности, так и в геотермальных исследованиях [127], демонстрируя низкую адсорбцию на породе и ограниченную термическую, химическую и биологическую активность [168]. Тем не менее в пористых средах наблюдалась некоторая задержка их миграции вследствие процессов анионного обмена [135].

Помимо галогенидов, в качестве аналитов были протестированы и другие неорганические соединения, к которым относятся соли нитратов NaNO_3 , LiNO_3 , NH_4NO_3 и KNO_3 [132], тиоцианаты NaSCN , NH_4SCN , KSCN [169], а также комплексные анионы, такие как $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ и др [142].

Ионы SCN^- и NO_3^- получили широкое применение в нефтяной промышленности для мониторинга распределения потоков [170]. Однако SCN^- , обладающий крайне низкой адсорбцией в песчаниковых коллекторах, обладает слабой устойчивостью при температурах выше 100°C [142]. Аналогично, нитраты подвержены химическому и микробному разложению как в аэробных, так и в анаэробных условиях в пластовых водах [135, 152, 160]. Другие соединения, например $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, оказались нестабильными в условиях пласта, разлагаясь после трёх месяцев при 150°C в результате биологических реакций [142], тогда как борат-ионы часто не обнаруживались в добываемых водах по причине адсорбции [120].

Таким образом, разнообразие аналитов (индикаторных веществ, трассеров) и их специфические свойства позволяют адаптировать индикаторные исследования под конкретные цели и условия эксплуатации скважин. На практике это проявляется в разработке и применении методик, ориентированных на

количественную оценку фильтрации пластовых флюидов, определения межскважинных перетоков и характеристик продуктивного пласта.

Среди наиболее востребованных на сегодняшний день подходов выделяют метод межскважинных исследований распределяющимися трассерами (Partitioning Interwell Tracer Test, PITT), метод контрольных скважин (Interwell Tracer Test, IWTT), метод стационарного источника индикатора (Single Well Chemical Tracer Test, SWCTT).

1.5.4 Методы индикаторных исследований

Методы PITT и IWTT ориентированы на оценку межскважинного пространства. Технология PITT базируется на принципах распределительной хроматографии и применяется для расчета коэффициента остаточной нефтенасыщенности на обводненных участках [169, 171-173, 175, 176]. Данный подход подразумевает частичный гидролиз ананта (индикатора) в пласте [119], однако его существенным ограничением является необходимость закачки больших объемов индикатора (до 1000 кг), что может оказывать влияние на естественную нефтенасыщенность призабойной зоны [173]. В свою очередь, метод IWTT позволяет отслеживать фильтрационные потоки в масштабах значительных объемов коллектора, что делает его эффективным инструментом для контроля процессов заводнения, оценки геолого-технических мероприятий и выявления зон гидродинамической разобщенности [137].

В отличие от них, метод SWCTT локализован и направлен исключительно на исследование призабойной зоны конкретной скважины. Традиционно он используется для количественной оценки величины остаточной нефтенасыщенности [176, 177], а также для оценки эффективности гидравлического разрыва пласта (ГРП) или многостадийного гидравлического разрыва пласта (МГРП) путем закачки индикаторов совместно с жидкостью разрыва в трещины [178-181].

На рисунке 8 в качестве примера изображена схема горизонтальной скважины для добычи сланцевого природного газа с проведенным МГРП [36].

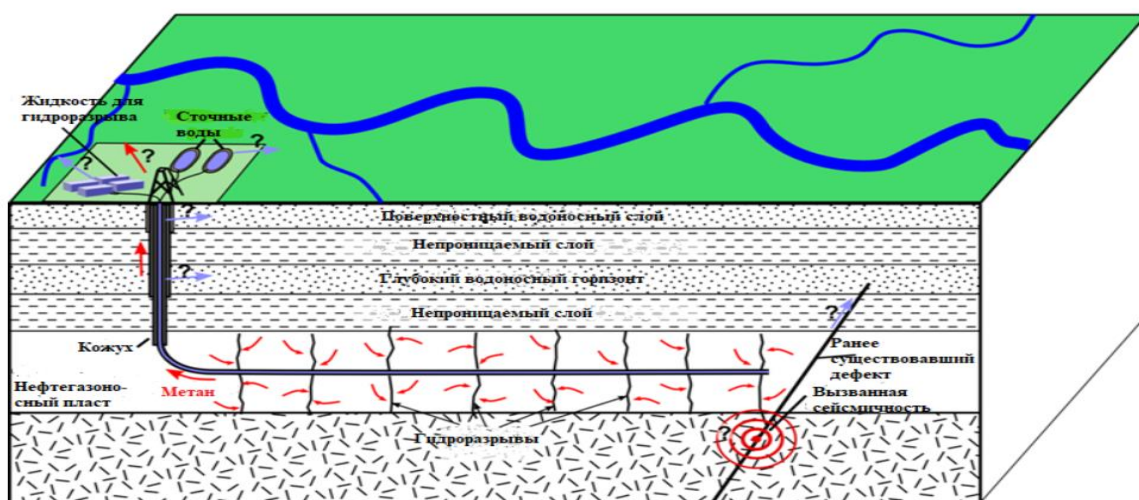


Рисунок 8 – Схематическое изображение МГРП для месторождения «сланцевого газа» [36]

Однако наибольший практический и научный интерес метод стационарного источника индикатора представляет при количественной оценке продуктивности и обводненности пласта по изолированным интервалам горизонтального ствола скважины. В этом случае технология реализуется за счет использования полимерных матриц с анализатами (индикаторами, трассерами), которые помещаются в специальные патрубки-носители с перфорированными кожухами и стационарно устанавливаются в каждом исследуемом интервале. При контакте с пластовым флюидом индикаторы селективно высвобождаются в воду или нефть. Регистрация концентрации этих веществ на устье скважины дает возможность оценить работу всего горизонтального ствола, выявить низкопроизводительные интервалы и определить порты поступления пластовой воды, что облегчает планирование геолого-технических мероприятий [182-184].

Технология обеспечивает длительный мониторинг (5-10 лет) благодаря запасу индикаторов и разнообразию синтезированных полимеров, предназначенных для маркировки воды и нефти.

Современные исследования индикаторных веществ, направленных на длительный мониторинг, сосредоточены на изучении профиля их извлечения из полимера и создании математических моделей, адекватно описывающих этот процесс в реальных условиях эксплуатации. Исследователи в работе [185]

показали, что извлечение индикаторов протекает двухстадийно: на первой стадии происходит быстрое растворение анализта с поверхности матрицы, а на второй – медленная диффузия через поры полимера. Авторы работы [186] продемонстрировали, что химическая фиксация анализта в полимерной матрице существенно снижает эффект первоначального выброса анализта и позволяет реализовать смешанный механизм извлечения, включающий диффузию и деградацию матрицы. Группа исследователей в работе [187] предложила одномерную конвективно-диффузионную модель, учитывающую не только диффузию, но и скорость фильтрационного потока, что позволило воспроизвести нелинейный характер извлечения анализта и подвижный фронт растворения.

В совокупности эти работы демонстрируют эволюцию подходов – от классических моделей к специализированным конвективно-диффузионным, что обеспечивает более точное прогнозирование поведения извлечения анализтов (индикаторных веществ, трассеров), повышение достоверности интерпретации данных мониторинга при контроле обводнённости и распределения пластовых флюидов, а также подтверждает аналогичность закономерностей извлечения индикаторных веществ из полимерных систем при индикаторных (трассерных) исследованиях закономерностям высвобождения ЛС из СКВ [188, 189].

С точки зрения аналитической химии, технология длительного индикаторного (трассерного) мониторинга работы нефтегазовых месторождений с использованием индикаторов основана на принципах проточно-инжекционного анализа (ПИА), где непрерывный многофазный поток пластового флюида выполняет роль подвижной фазы, а полимерная матрица является источником анализта (индикатора, трассера). Наличие в разрабатываемом нефтегазовом месторождении полимерных матриц, содержащих различные анализты, сможет обеспечивать непрерывное и контролируемое дозирование индикатора, выступающего в роли внутреннего стандарта, непосредственно в контактирующую с полимером среду без применения дополнительного оборудования.

На практике, большинство существующих подходов и математических моделей ориентировано на стандартные условия среды и не в полной мере учитывает специфику реальных пластовых систем. Также применение полимерных индикаторных систем осложняется тем, что разработка многих современных месторождений ведется в агрессивных условиях высоких температур и давлений. Пластовое давление в подобных месторождениях может превышать 100 МПа, а температура может варьироваться в диапазоне от 100 до 250 °C [190, 191].

При таких термобарических параметрах фазовое состояние флюидов претерпевает существенные изменения. Пластовая вода переходит в субкритическое состояние, оставаясь жидкой при температурах значительно выше нормальной точки кипения за счет избыточного давления. Субкритическая вода приобретает свойства высокореакционноспособного растворителя: у неё снижается полярность и вязкость, резко возрастает коэффициент диффузии [192, 193]. Более того, в субкритическом или окологкритическом состоянии находятся и многокомпонентные углеводородные смеси нефти. Снижение диэлектрической проницаемости воды приводит к резкому увеличению взаимной растворимости водной фазы и неполярных органических соединений [194].

Для полимерных матриц и внедренных в них аналитов нахождение в подобных условиях означает многократное ускорение термической и химической деградации. Традиционные индикаторные вещества (например, сложные эфиры) и полимерные носители, демонстрирующие стабильный профиль извлечения при нормальных условиях, в таких агрессивных средах могут подвергаться неконтролируемому разложению и эрозии [193, 195].

Всё вышеизложенное диктует необходимость разработки и подбора аналитов и полимерных носителей, способных сохранять стабильность извлечения в агрессивных термобарических условиях, а также применении математических моделей, позволяющих определять потенциальный период эксплуатации таких систем.

Несмотря на значительный объём экспериментов в лабораторных и полевых условиях, в российской литературе отсутствует устоявшаяся методика подбора аналитов (индикаторных веществ, трассеров) и полимерных матриц, подходящая для решения задач по оценке эффективности ГРП, МГРП и нефтеотдачи.

В результате проведенного анализа литературных данных установлено, что в настоящее время существует множество способов получения СГС, включая как статические, так и динамические подходы, каждый из которых обладает определенными преимуществами и ограничениями. Среди динамических способов получения СГС особое место занимает хромато-десорбционный способ, отличающийся универсальностью, экономичностью, экологичностью и точностью получения газовых смесей с известным содержанием целевого вещества.

Тем не менее, несмотря на достигнутые успехи в области получения СГС, проблема создания стандартных жидких сред с известным содержанием аналита остаётся малоизученной. Одним из перспективных путей решения данной проблемы может стать использование монолитных материалов. Поскольку в области аналитической химии применение монолитных материалов для получения сред (как газовых, так и жидких) известного состава до настоящего времени не рассматривалось, основой для разработки таких систем служит опыт смежных отраслей. Исследования в области разработки и применения монолитных систем продемонстрировали их высокую эффективность в различных областях науки и техники, включая хроматографию, биомедицину и др. Особенности строения монолитных сред – возможность задания и регулирования химических и механических свойств – открывают широкие перспективы для получения жидких органических сред с известным содержанием аналита.

Рассмотренные математические модели извлечения веществ из монолитных систем позволяют описывать различные механизмы массопереноса и взаимодействия вещества с полимерной матрицей, что выступает необходимым инструментом для прогнозирования концентраций аналитов в жидких органических средах.

В отечественной нефтегазовой промышленности существует острая потребность в разработке новых материалов и подходов, способных обеспечить стабильный поток индикаторов в агрессивных условиях разработки и эксплуатации нефтегазовых месторождений. Применение монолитных систем в качестве носителей индикаторных веществ для мониторинга процессов разработки месторождений является перспективным направлением, однако поведение таких систем в реальных пластовых условиях остается недостаточно исследованным в современной отечественной научно-технической литературе.

Таким образом, выявленная научная проблема обуславливает необходимость проведения экспериментальных исследований, направленных на создание монолитных материалов, способных выступать в качестве внутреннего стандарта как в нормальных, так и в экстремальных условиях. В этом контексте перспективным решением является разработка нового класса материалов – монолитных хромато-десорбционных систем (МХДС), содержащих в своей структуре известное количество аналита. Разработка таких систем открывает перспективы их применения не только для получения жидких органических сред с известным содержанием аналита, но и для аналитического контроля природных и техногенных объектов.

Глава 2. Методики изготовления монолитных хромато-десорбционных систем

При разработке технологии изготовления МХДС ключевой задачей являлось обеспечение гомогенности экспериментальных образцов МХДС. От этого параметра напрямую зависят извлечение аналита, аналитические и метрологические характеристики получаемых жидких органических сред с известным содержанием аналита. Критериями выбора метода выступали технологическая простота, универсальность, воспроизводимость экспериментальных образцов МХДС и сохранение стабильности свойств системы при эксплуатации в широком диапазоне температур.

В качестве монолитной матрицы был выбран эпоксидный компаунд «Этал-Карбон Т», что обусловлено его реологическими характеристиками. Наличие в составе циклоалифатических диоксидов обеспечивает низкую вязкость полимера, а модификация полиизоцианатами снижает межфазное натяжение, что положительно сказывается на литевых свойствах. Относясь к классу полярных гидрофобных полимеров, отверждаемых по механизму поликонденсации, эпоксидные смолы образуют пространственную структуру с высокой степенью сшивки.

Для исследования закономерностей извлечения была сформирована выборка аналитов, охватывающая два класса органических кислот, различающихся структурными и физико-химическими параметрами, что обеспечивает целесообразность их использования в подобных монолитных системах:

- предельные алифатические кислоты: додекановая, тетрадекановая, пентадекановая, гексадекановая, октадекановая;
- алкилзамещенные бензойные кислоты: 4-метил-, 4-пропил-, 4-изопропил-, 4-бутил-, 4-пентилбензойная.

В рамках настоящего исследования внедрение аналита в объем экспериментальных образцов осуществлялось двумя методами: методом введения чистого вещества в полимер и методом его предварительного нанесения на

адсорбент перед добавлением к полимеру. Анализ современной научно-технической литературы и патентных баз данных показал, что существующие подходы к получению СКВ ограничиваются методами прямого растворения, эмульгирования или капсулирования чистого вещества. Сведения о применении методик, предполагающих предварительное нанесение аналита на адсорбент перед его введением в монолитную матрицу, в доступных открытых источниках отсутствуют.

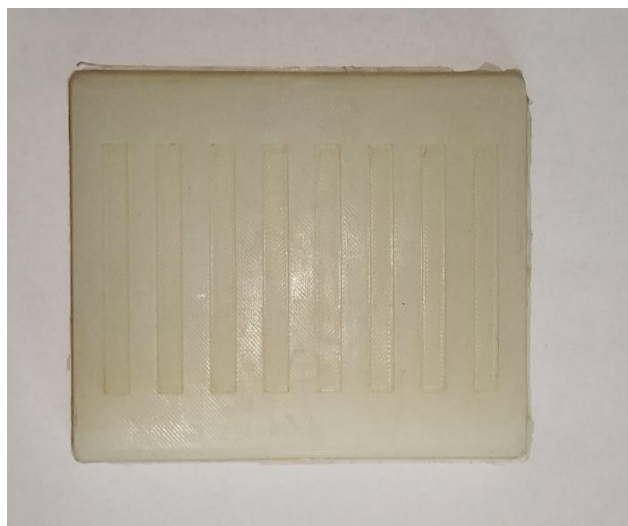
2.1 Изготовление монолитных хромато-десорбционных систем методом прямого введения аналита в полимер

Ввиду отсутствия в литературных источниках справочных данных о коэффициентах распределения и растворимости исследуемых веществ в полимерных матрицах, был проведен эксперимент по определению предельной растворимости аналитов. К навеске эпоксидной смолы при постоянном перемешивании порционно добавляли аналит в жидком состоянии до появления избытка жидкого аналита на поверхности смолы. Экспериментально установлено, что предельная растворимость аналитов при прямом введении аналита в полимер составляет ≈ 6 % масс.

Процедура изготовления МХДС включала введение расчетного количества расплавленного аналита в емкость с подогретой эпоксидной смолой при постоянном перемешивании. Гомогенизацию смеси проводили с помощью верхнеприводной мешалки. Далее в гомогенизированную смесь вводили отвердитель и перемешивали полученную смесь с помощью верхнеприводной мешалки для исключения чрезмерного разогрева и локального избытка отвердителя. Для удаления пузырьков воздуха, образовавшихся в процессе механического перемешивания, приготовленную композицию подвергали вакуумированию. Процесс продолжали до полного прекращения выхода пузырьков и достижения визуальной гомогенности композиции. Дегазированную смесь заливали в силиконовые формы, конфигурация которых обеспечивала получение образцов в виде стержней размером $40 \times 7 \times 3,5$ мм (рисунок 9).



а



б

Рисунок 9 – Экспериментальные образцы МХДС (а) и полимеризационная форма из силикона (б)

Применяемая технология литья позволяет изготавливать МХДС практически любой геометрической конфигурации. Выбор данной конфигурации МХДС обусловлен потенциальной областью применения и геометрическими ограничениями экспериментальной аппаратуры. Отверждение МХДС проходило при температуре 25 ± 1 °C в течение 24 часов.

2.2 Изготовление монолитных хромато-десорбционных систем методом введения в полимер модифицированного адсорбента

Технологический процесс получения МХДС с использованием адсорбента включал три последовательные стадии: нанесение аналита на поверхность адсорбента, добавление полученной смеси к полимеру с последующей полимеризацией.

На первом этапе готовили насыщенный раствор аналита в хлороформе, который затем соединяли с предварительно смоченным тем же растворителем адсорбентом. Для обеспечения равномерного смачивания поверхности частиц адсорбента нанесение аналита проводили при механическом перемешивании до получения визуальной однородности, после чего растворитель выпаривали с помощью ротационного испарителя. Остаточные следовые количества

хлороформа удаляли последующей сушкой полученной смеси в сушильном шкафу. Высушенную смесь подвергали дополнительному диспергированию и фракционированию. На следующем этапе полученную смесь добавляли в полимер при медленном механическом перемешивании. Для отверждения экспериментальных образцов порционно при механическом перемешивании добавляли отвердитель, проводили перемешивание готовой смеси с последующей дегазацией, после чего заливали дегазированную смесь в полимеризационную форму.

Выбор адсорбента основывался на механизмах межфазного взаимодействия и природы носителей, что влияет на совместимость аналита и носителя, а также на равномерность распределения аналита в объеме МХДС. В данной работе были использованы адсорбенты, различающиеся по химической природе – нанодисперсный гидрофобный аэросил R202 и уголь БАУ.

Применение аэросила обусловлено гидрофобной модификацией его поверхности полидиметилсилоксаном. Аэросил без модификации поверхности характеризуется образованием водородных связей и агрегации частиц в неполярных средах. Поверхностная модификация аэросила приводит к снижению поверхностной энергии, повышению совместимости адсорбента с гидрофобной эпоксидной матрицей, а также предотвращению фазового расслоения. Удерживание предельных алифатических кислот на аэросиле реализуется преимущественно за счет неспецифических дисперсионных взаимодействий. В случае алкилзамещенных бензойных кислот удерживание аналитов обеспечивается гидрофобным сродством их алкильных заместителей [196-198].

Использование углеродного адсорбента обосновано его высокой сорбционной емкостью по отношению к исследуемым классам органических кислот. Углеродная поверхность обладает выраженным сродством к алкилзамещенным бензойным кислотам, удерживание которых протекает по механизму специфических π - π -электронных взаимодействий. Вместе с тем, углеродный адсорбент эффективно сорбирует и предельные алифатические кислоты за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий [199, 200].

Отказ от использования адсорбентов, используемых в качестве носителей в газовой хроматографии, обусловлен их структурной нестабильностью в предполагаемых условиях эксплуатации разрабатываемых МХДС.

Дополнительным фактором, обуславливающим целесообразность использования выбранных адсорбентов, выступает обширная практика их применения для модификации эпоксидных смол. К несомненным преимуществам гидрофобного аэросила и углеродного адсорбента относятся способность к равномерному диспергированию в вязких полимерных средах, а также высокая устойчивость к седиментации. Введение данных наполнителей оказывает положительное влияние на физико-механические характеристики изготавливаемых МХДС. Дополнительно выступая в роли армирующих компонентов, применяемые адсорбенты способствуют повышению когезионной прочности, модуля упругости и трещиностойкости МХДС, что важно при эксплуатации систем в агрессивных условиях.

На начальном этапе экспериментальных исследований в качестве исходной была выбран состав МХДС с массовой долей аналита ≈ 6 % масс. Указанное значение соответствует пределу растворимости органических кислот при реализации метода прямого введения аналита в полимер и было принято в качестве референтного уровня. Для первичной апробации методики изготовления экспериментальных образцов МХДС с адсорбентом первоначально было выбрано массовое соотношение между аналитом и сорбентом 1:1.

При изготовлении экспериментальных образцов МХДС с использованием предварительно модифицированных адсорбентов было установлено, что при данной загрузке в системе отсутствуют признаки фазовой сегрегации и агрегации дисперсной фазы. Изготовленные образцы характеризовались визуальной однородностью.

Данное обстоятельство послужило основанием для дополнения методик изготовления экспериментальных образцов МХДС в двух взаимосвязанных направлениях.

Во-первых, исследуемый диапазон содержания аналита в МХДС был увеличен за пределы, достижимые при использовании метода прямого введения аналита в полимер, и дополнительно включил в себя составы МХДС, в которых массовая доля аналита составляла 15, 20 и 25 %.

Однако увеличение содержания аналита в МХДС сопряжено с ограничениями реологического характера. Введение в полимер большого количества адсорбент приводит к возрастанию динамической вязкости и потере текучести эпоксидной смолы. Поскольку сохранение пригодности получаемой смеси к литью возможно лишь до определенной степени наполнения полимера адсорбентом, повышение содержания аналита в образце требовало оптимизации его доли в системе «аналит:адсорбент».

Вторым направлением дополнения методик изготовления МХДС стало варьирование состава самого наполнителя (аналита, нанесенного на адсорбент). С целью установления пределов наполнения матрицы твердой фазой, а также для оценки влияния степени насыщения адсорбента на свойства получаемых МХДС, перечень исследуемых составов был дополнен смесями с массовым соотношением между аналитом и адсорбентом 1:3 и 3:1.

Отказ от дальнейшего увеличения массовой доли аналита в системе «аналит:адсорбент» продиктован не только структурными, но и технологическими ограничениями. Как описывалось ранее, нанесение аналита на адсорбент включает этап добавления аналита к адсорбенту с последующим выпариванием растворителя. По мере удаления растворителя в смеси, где массовое соотношение между аналитом и адсорбентом составляло 4:1, избыток аналита выкристаллизовывается и склеивает частицы адсорбента в крупные, визуально неоднородные конгломераты. Отсутствие гомогенности и потеря сыпучести после удаления растворителя делают физически невозможным его последующее диспергирование в полимерной матрице. Таким образом, дальнейшее увеличение доли аналита в системе «аналит:адсорбент» технологически нецелесообразно.

В ходе изготовления пробной партии экспериментальных образцов МХДС был выявлен технологический предел, обусловленный реологическими характеристиками получаемой композиции. Установлено, что при увеличении содержания адсорбента в полимере свыше ≈ 7 % масс. образуются внутренние дефекты, а экспериментальные образцы МХДС отличаются хрупкостью. В связи с этим был введён ограничительный критерий, согласно которому содержание адсорбента в полимерной матрице не должно превышать ≈ 7 % масс.

Для обеспечения целостности экспериментального массива и возможности сравнительного анализа эффективности различных методик изготовления МХДС, образцы с массовой долей аналита 6 % были сохранены в исследовании независимо от величины введённого адсорбента. Установлено, что при использовании смеси «аналит:адсорбент» 1:3 достичь необходимого содержания аналита в МХДС (15, 20, 25 %) оказалось невозможным по причине избыточного содержания адсорбента в полимере (более 18 %).

Использование смеси «аналит:адсорбент» 1:1 обеспечивало получение образцов удовлетворительного качества лишь при массовом содержании аналита в МХДС, равным 6 %.

Наиболее технологически устойчивой оказалась серия с массовым соотношением между аналитом и адсорбентом 3:1 (75 % аналита в наполнителе), в которой высокое содержание аналита в получаемом наполнителе позволяло повысить массовую долю аналита в МХДС до 20 % при сохранении содержания адсорбента в допустимом диапазоне (не более 7 % масс).

В таблице 5 приведены данные об исследуемых МХДС, полученных методом предварительного нанесения аналита на адсорбент перед его добавлением к полимеру.

Экспериментальные образцы МХДС, показавшие наилучшие результаты в ходе первичной оценки, послужат основой для следующего этапа исследований. Задачей данного этапа является поиск оптимального состава МХДС и оценка влияния состава МХДС, природы применяемого адсорбента, химической природы

аналитов, температуры и режима экстракции на параметры извлечения исследуемых аналитов.

Таблица 5 – Параметры экспериментально изученных МХДС

Условное обозначение	Массовое соотношение «аналит:адсорбент»	Содержание аналита в полимере, %
1:3 (6)	25:75	6
1:1 (6)	50:50	6
3:1 (6)	75:25	6
3:1 (15)	75:25	15
3:1 (20)	75:25	20

Глава 3. Методики проведения экстракции аналитов из монолитных хромато-десорбционных систем

Для оценки возможности применения изготовленных МХДС для получения жидких органических сред с известной концентрацией аналита была спроектирована и изготовлена экстракционная установка (рисунок 10), позволяющая проводить лабораторные исследования в статическом и динамическом режимах экстракции.

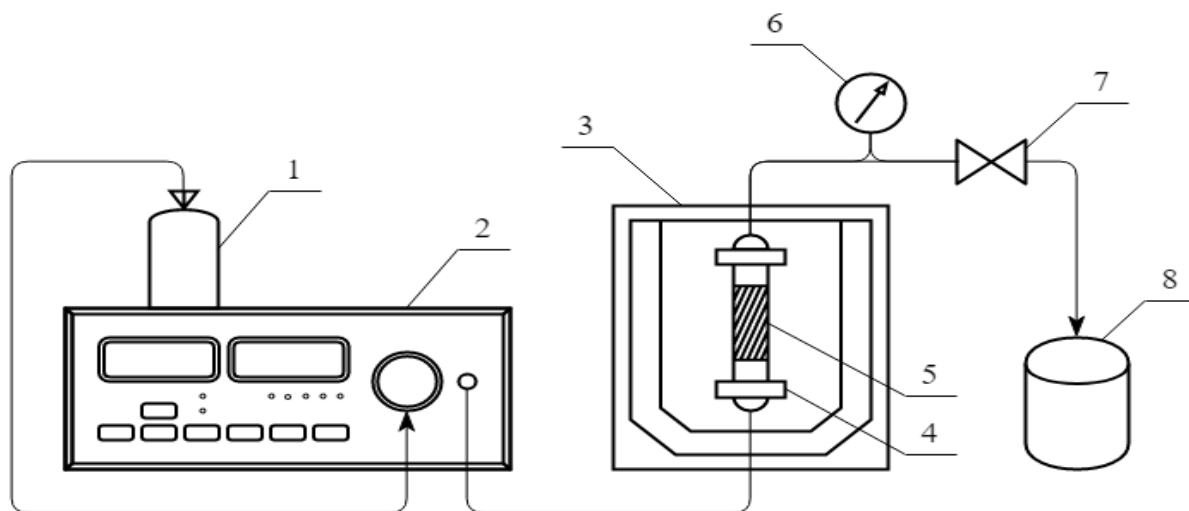


Рисунок 10 – Схема установки для экстракции: 1 – сосуд с экстрагентом; 2 – насос высокого давления; 3 – термостат; 4 – экстрактор; 5 – образец; 6 – манометр; 7 – кран тонкой регулировки; 8 – сосуд для приёма экстракта

Принцип работы данной установки заключается в подаче экстрагента из сосуда 1 с помощью насоса высокого давления 2 в цилиндрический экстрактор из нержавеющей стали 4 с образцом 5, находящимся внутри термостата 3. Экстрагируемые вещества увлекаются из экстрактора потоком подвижной фазы и попадают в сосуд для приема экстракта 8. Процесс подачи экстрагента и отбора проб контролируется манометром 6 и регулируется краном 7. Изготовленная установка позволяет проводить экстракцию в широком диапазоне температур (до 350 °С), давлений (до 25 МПа), и скоростей потока (1-10 см³/мин) и позволяет использовать в качестве экстрагента водную, органическую или водно-органическую фазы, что обеспечивает моделирование экстремальных

термобарических нагрузок, характерных для реальных природных и техногенных объектов.

Для проведения статической экстракции необходимо поместить исследуемый образец в экстрактор, заполненный известным объемом экстрагента, на фиксированное количество времени при известных параметрах температуры и давления, по истечении которого осуществляется обновление экстрагента и продолжается выдерживание экспериментального образца в течение аналогичного промежутка времени при аналогичных условиях.

Процесс динамической экстракции сводится к непрерывному пропусканию через экстрактор с исследуемым образцом потока экстрагента с известной скоростью при отслеживании температурных и барометрических условий.

3.1 Методика проведения статической экстракции аналитов из монолитных хромато-десорбционных систем

На начальном этапе экспериментальных исследований в качестве базового подхода к изучению извлечения аналитов был выбран режим статической экстракции. Выбор данного режима для первичной оценки образцов, полученных различными методами, обусловлен необходимостью оценки влияния состава МХДС, природы применяемого адсорбента, химической природы аналитов, температуры и режима экстракции на параметры извлечения исследуемых аналитов в условиях, исключающих влияние гидродинамических факторов.

Таким образом, результаты исследования МХДС различного состава в режиме статической экстракции позволяют установить оптимальную состав МХДС. Отобранные образцы подлежат дальнейшему углубленному изучению как в статических, так и в динамическом режимах в более агрессивных условиях экстракционной среды.

Массовая доля аналита рассчитана исходя из навесок исходных компонентов. Средняя масса экспериментальных образцов составляла 0,80 г, ОСКО массы образцов в изготовленной партии не превышает 5 %.

Статистическая обработка данных базировалась на результатах трех параллельных измерений для каждой экспериментальной точки, выполненных на трех близких по массе прототипах МХДС одной партии.

3.1.1 Методика проведения статической экстракции аналитов из экспериментальных образцов монолитных хромато-десорбционных систем

Для установления возможности получения жидких органических сред с известным содержанием аналита с использованием МХДС и оценки интенсивности извлечения аналитов в экстрагент была реализована методика статической экстракции, включающей 10 последовательных циклов погружения экспериментальных образцов в экстрагент, продолжительностью 24 часа каждый. После нахождения исследуемых образцов в экстракторе в течение 24 часов проводили замену экстрагента, объемом 100 см³, на порцию чистого растворителя.

Для изучения влияния химической природы аналита на процессы извлечения в каждой исследуемой группе органических кислот была выделена пара представителей, различающихся по молекулярной массе, длине углеводородной цепи углеводородного радикала.

В группе предельных алифатических кислот объектами исследования стали додекановая и октадекановая кислоты. При подборе аналитов из класса алкилзамещенных бензойных кислот были выбраны 4-метилбензойная и 4-пентилбензойная кислоты.

Сформированный набор аналитов позволяет установить влияние таких физико-химических свойств, как гидрофобность, полярность, молекулярная масса и размер молекулы, на параметры их извлечения.

Процесс извлечения указанных аналитов из МХДС различного состава в статическом режиме проводился при температурах 25 и 50 °С и постоянном избыточном давлении 10-11 МПа. В качестве экстрагента использовался *n*-гептан. Выбор *n*-гептана в качестве модельного экстрагента обусловлен его физико-химическим подобием легкой углеводородной фракции реальных пластовых

флюидов, что позволяет сформировать базу для последующего количественного сопоставления и оценки матричного эффекта сложных многокомпонентных природных объектов.

В предварительных экспериментальных исследованиях рассматривалось извлечение аналитов из образцов, полученных как методом прямого введения аналита в полимер, так и методом предварительного нанесения аналита на адсорбент перед добавлением к эпоксидной смоле. Массовая доля аналита в МХДС, полученных методом прямого введения аналита в полимер, составляла 6 %. В экспериментальных образцах МХДС, в которых аналит предварительно нанесен на адсорбент, исследовались системы состава 1:3 (6), 1:1 (6), 1:3 (6), 1:3 (15), 1:3 (20).

3.1.2 Методика проведения статической экстракции аналитов из монолитных хромато-десорбционных систем

Проведение статической экстракции аналитов из МХДС оптимального состава осуществлялось при температурах 25, 50, 75, 100, 125 и 150 °С – по программе, аналогичной испытаниям экспериментальных образцов МХДС – 10 последовательных циклов замены экстрагента (100 см³) по 24 часа каждый.

3.1.3 Методика проведения статической экстракции аналитов из монолитных хромато-десорбционных систем с использованием нефти

Для оценки возможности применения МХДС оптимального состава в приближенных к реальным условиям эксплуатации, была проведена статическая экстракция при температурах 25, 50 и 75 °С, где в качестве экстрагента использовалась сложная многокомпонентная матрица – нефть.

Методика проведения статической экстракции нефтью была аналогична методике, применявшейся при использовании в качестве экстрагента *n*-гептана. Экспериментальные образцы МХДС помещались в экстрактор, заполненный нефтью, объем которой составлял 100 см³. По истечении 24 часов контакта МХДС

с нефтью экстрагент обновлялся. Исследования проводились при 25, 50 и 75 °С и постоянном избыточном давлении 10-11 МПа.

3.2 Методики проведения динамической экстракции аналитов из монолитных хромато-десорбционных систем

3.2.1 Методика проведения динамической экстракции аналитов из монолитных хромато-десорбционных с использованием *n*-гептана

Динамическая экстракция аналитов из МХДС оптимального состава проводилась при температурах 25, 50 и 75 °С и постоянном избыточном давлении 10-11 МПа с использованием в качестве экстрагента *n*-гептана, протекающего через экстрактор с МХДС со скоростью 3 см³/мин. Скорость потока экстрагента была выбрана с учетом необходимости достижения баланса между продолжительностью эксперимента и временем установления равновесия в системе.

В ходе эксперимента суммарный объем пропущенного экстрагента составлял 2100 см³ для каждого температурного режима. Отбор аликвот осуществляли после прохождения через экстрактор с МХДС 100 см³ подвижной фазы. Время экстракции составляло 11 часов 40 минут.

Глава 4. Пробоподготовка и анализ экстрактов

Достоверное количественное определение аналитов, особенно при анализе сложных по составу углеводородных объектов, требует многостадийной пробоподготовки, обеспечивающей не только наиболее полное извлечение исследуемых соединений, но и их концентрирование, очистку от матричных компонентов, а также, при необходимости, химическую модификацию для последующего хроматографического анализа.

Для контроля полноты извлечения аналитов в исходный экстракт органического растворителя или нефтяной эмульсии до начала пробоподготовки вносили навески ундекановой кислоты и бензойной кислоты при определении в экстрактах предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот соответственно. Указанные соединения выполняли функцию внутреннего стандарта для учета потерь аналитов в процессе пробоподготовки.

Прямое хроматографическое определение аналитов в составе многокомпонентной нефти не представляется возможным из-за сложной природы матрицы. Высокая вязкость, а также присутствие значительных количеств тяжелых углеводородов, смол и асфальтенов обуславливают выраженные матричные эффекты и могут привести к выходу из строя аналитического оборудования. В связи с этим для количественного анализа потребовалась разработка методик пробоподготовки, адаптированных под физико-химические свойства используемых аналитов [201-204].

Для определения в нефти предельных алифатических кислот реализована многостадийная пробоподготовка, включающая водно-этанольную щелочную экстракцию, очистку пробы петролейным эфиром, вакуумную отгонку этанола, фильтрацию экстракта, изменение водородного показателя пробы, жидкостно-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ) аналитов хлороформом, вакуумную отгонку хлороформа, дериватизацию сухого остатка и очистку пробы методом твердофазной экстракции (ТФЭ).

Для определения в нефти алкилзамещенных бензойных кислот реализована многостадийная пробоподготовка, включающая водно-этанольную щелочную экстракцию, фильтрацию водно-этанольного экстракта, изменение водородного показателя пробы, ЖЖЭ анализов хлороформом и упаривание экстрагента.

При пробоподготовке экстрактов, содержащих алкилзамещенные бензойные кислоты, были уменьшены концентрация щелочи и объемная доля этилового спирта в экстрагирующей смеси. Данное обстоятельство позволило исключить дополнительную очистку экстрактов методом ТФЭ.

Важной особенностью применяемой методики определения алкилзамещенных бензойных кислот является отказ от стадий отгонки этанола и хлороформа при нагревании: из-за склонности данных соединений к возгонке совместно с парами экстрагента вакуумная отгонка приводила бы к значительным потерям анализов. Для их предотвращения удаление растворителя осуществляли путем упаривания при комнатной температуре.

4.1 Пробоподготовка экстрактов органических растворителей

При определении алкилзамещенных бензойных кислот полученный в результате статических или динамических исследований экстракт упаривали при комнатной температуре. Для определения предельных алифатических кислот полученный экстракт переносили в выпарную колбу и подвергали упариванию с использованием роторного испарителя при температуре водяной бани 70 °С и контролируемом остаточном давлении 10-20 кПа.

Количественный перенос остатка в виалу осуществляли трехкратным промыванием колбы 3 см³ *n*-гептана (при определении в экстрактах предельных алифатических кислот) или этиловым спиртом (при определении в экстрактах алкилзамещенных бензойных кислот). Растворитель из полученного экстракта удаляли посредством упаривания в сушильном шкафу при температуре 50 °С (при определении в экстрактах предельных алифатических кислот) и при комнатной температуре (при определении в экстрактах алкилзамещенных бензойных кислот).

Для анализа предельных алифатических кислот проводили процедуру дериватизации, которая заключалась в добавлении к сухому остатку 2 см³ абсолютированного метанола в присутствии 100 мм³ серной кислоты в качестве катализатора. Реакционную смесь термостатировали при 80 °С в течение 60 минут.

По завершении реакции дериватизации виалу со смесью охлаждали до комнатной температуры и проводили ЖЖЭ метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), заключающуюся в переносе реакционной смеси в делительную воронку с последующим добавлением 3 см³ *n*-гексана и 2 см³ дистиллированной воды. После интенсивного перемешивания систему выдерживали 20 минут до полного фазового разделения. Водный слой сливали во вторую делительную воронку, а органическую фракцию переносили в чистую виалу. Извлечение МЭЖК *n*-гексаном из водной фазы повторяли дважды по аналогичной схеме. Растворитель из полученного экстракта удаляли упариванием в сушильном шкафу при температуре 40 °С. Непосредственно перед вводом пробы в хроматограф сухой остаток, содержащий МЭЖК, растворяли в 1 см³ *n*-гептана.

Для анализа алкилзамещенных бензойных кислот в полученных экстрактах сухой остаток непосредственно перед вводом пробы в хроматограф растворяли в 1 см³ этанола.

4.2 Пробоподготовка нефтяных экстрактов

4.2.1 Пробоподготовка нефтяных экстрактов при анализе предельных алифатических кислот

Полученную в ходе эксперимента нефть переносили в делительную воронку. Для проведения экстракции к нефтяной эмульсии добавляли 150 см³ водно-этанольного раствора гидроксида натрия ($C = 0,1 \text{ г/см}^3$, объемное соотношение между водой и спиртом $\approx 30:70$). Систему перемешивали с использованием верхнеприводной лабораторной мешалки с частотой вращения 450 об/мин в течение 10 мин, после чего выдерживали 30 мин до полного

фазового разделения. Нижний (водно-этанольный) слой сливали в лабораторный стакан, а оставшуюся нефтяную фазу подвергали двукратной экстракции свежими порциями водно-спиртового раствора щелочи по аналогичной схеме.

Для извлечения следовых количеств нефти объединенные водно-спиртовые щелочные экстракты переносили в делительную воронку, добавляли 100 см³ петролейного эфира и перемешивали смесь с помощью верхнеприводной лабораторной мешалки при частоте вращения 450 об/мин в течение 10 минут и дожидались расслоения фаз в течение 30 минут. После расслоения двух несмешивающихся фаз водно-спиртовой раствор сливался и повторно обрабатывался петролейным эфиром.

Очищенный экстракт количественно переносили в выпарную колбу для отгонки этанола под вакуумом на ротационном испарителе при температуре 50 °С и контролируемом остаточном давлении 10-20 кПа.

Щелочной водный раствор, полученный в результате отгонки этанола, пропускали через фильтр «Синяя лента». После фильтрации щелочного раствора трижды омывали стенки выпарной колбы 10 см³ дистиллированной воды и пропускали через используемый ранее фильтр, после чего промывали фильтр тремя порциями чистой дистиллированной воды объемом 10 см³.

Полученный фильтрат подкисляли концентрированной азотной кислотой до достижения значения $pH = 2$.

Подкисленный водный раствор переносили в делительную воронку и экстрагировали аналиты путем добавления 20 см³ хлороформа с последующим интенсивным перемешиванием с использованием верхнеприводной лабораторной мешалки при частоте вращения 450 об/мин в течение 10 мин, затем смесь оставляли на 30 минут до полного фазового разделения. Органический (хлороформный) слой сливали в выпарную колбу, а оставшуюся водную фазу подвергали двукратной экстракции свежими порциями хлороформа по аналогичной схеме, после чего отгоняли хлороформ под вакуумом на ротационном испарителе при температуре 40 °С и контролируемом остаточном давлении 10-20 кПа.

Количественный перенос образовавшегося остатка в виалу осуществляли трехкратным промыванием выпарной колбы 3 см³ хлороформа. Растворитель из полученного экстракта удаляли посредством упаривания в сушильном шкафу при температуре 50 °С до постоянной массы.

Дальнейшая пробоподготовка включала стадии дериватизации, ЖЖЭ и получения сухого остатка после дериватизации в соответствии с методикой пробоподготовки экстрактов органических растворителей.

После получения сухого остатка проводилась дополнительная очистка полученного экстракта от мешающих компонентов матрицы методом ТФЭ на концентрирующих патронах «Диапак С». Подготовку патрона проводили пропусканием 5 см³ *n*-гептана со скоростью 3-5 капель в секунду с последующим высушиванием током воздуха в течение 1 минуты, промывной элюат отбрасывали. Затем через патрон пропускали анализируемую пробу, предварительно растворенную в 5 см³ *n*-гептана, и повторно высушивали сорбент током воздуха в течение 1 минуты. Десорбцию аналитов осуществляли 5 см³ бинарной смеси хлороформ:*n*-гексан (1:1 по объему) со скоростью элюирования 3-5 капель в секунду. Растворитель из полученного экстракта удаляли посредством упаривания в сушильном шкафу при температуре 50 °С до постоянной массы.

Непосредственно перед вводом пробы в хроматограф сухой остаток растворяли в 1 см³ *n*-гептана.

4.2.2 Пробоподготовка нефтяных экстрактов при анализе алкилзамещенных бензойных кислот

Экстракцию алкилзамещенных бензойных кислот из полученной нефтяной эмульсии проводили в делительной воронке с использованием 170 см³ водно-этанольного раствора гидроксида натрия ($C = 2 \text{ мг/см}^3$, объемное соотношение между водой и спиртом $\approx 94:6$). Систему перемешивали с использованием верхнеприводной лабораторной мешалки при частоте вращения 450 об/мин в течение 10 мин, после чего выдерживали 30 мин до полного

фазового разделения. Нижний (водно-этанольный) слой сливали в лабораторный стакан, а оставшуюся нефтяную фазу подвергали двукратной экстракции свежими порциями водно-спиртового раствора щелочи по аналогичной схеме.

Полученный щелочной водно-этанольный экстракт очищали с помощью фильтра «Синяя лента». После фильтрации щелочного раствора трижды омывали стенки лабораторного стакана 10 см³ дистиллированной воды и пропускали через используемый ранее фильтр, после чего промывали фильтр тремя порциями чистой дистиллированной воды объемом 10 см³.

Полученный фильтрат подкисляли концентрированной азотной кислотой до достижения значения $pH = 2$.

Подкисленный водный раствор переносили в делительную воронку и экстрагировали аналиты путем добавления 20 см³ хлороформа с последующим интенсивным перемешиванием с использованием верхнеприводной лабораторной мешалки при частоте вращения 450 об/мин в течение 10 мин, затем смесь оставляли на 30 минут до полного фазового разделения. Органический (хлороформный) слой сливали, а оставшуюся водную фазу подвергали двукратной экстракции свежими порциями хлороформа по аналогичной методике для обеспечения полноты извлечения аналитов, после чего упаривали хлороформ при комнатной температуре до постоянной массы.

Количественный перенос образовавшегося остатка в вials осуществляли трехкратным промыванием колбы 3 см³ этанола. Растворитель из полученного экстракта удаляли посредством упаривания при комнатной температуре.

Непосредственно перед вводом пробы в хроматограф сухой остаток растворяли в 1 см³ этанола.

4.3 Анализ экстрактов методом газовой хроматографии

Количественный анализ предельных алифатических кислот проводили методом газовой хроматографии с использованием аппаратно-программного комплекса на базе хроматографа Кристалл 5000.2, оснащенного пламенно-ионизационным детектором. Анализ осуществляли на кварцевой капиллярной

колонке HP-FFAP (50 м × 0,32 мм × 0,5 мкм). В качестве газа-носителя использовали азот, скорость потока 1 см³/мин. Аликвоту анализируемой пробы объемом 1 мм³ вводили микрошприцем в испаритель при 220 °С. Температура детектора составляла 250 °С.

Анализ экстрактов осуществляли в режиме программирования температуры, параметры которого представлены в таблице 6. Количественное определение содержания аналитов в полученных экстрактах осуществляли методом абсолютной градуировки.

Таблица 6 – Параметры ГХ анализа

Этап	Температура, °С	Длительность, мин	Скорость подъема температуры, °С/мин
Начальная изотерма	180	0	6
Конечная изотерма	240	40	-

4.4 Анализ экстрактов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Количественный анализ алкилзамещенных бензойных кислот проводили методом ВЭЖХ с использованием хроматографа Azura, оснащенного диодно-матричным детектором. Хроматографическое разделение осуществляли на обращенно-фазовой колонке Eurospher II C18H (250 × 4,7 мм × 5 мкм). Температура термостата колонки 30 °С.

В качестве подвижной фазы использовали бинарную систему элюентов. Фаза А представляла собой раствор 20 мМ ацетата аммония с добавлением 5 % (об.) ацетонитрила и 0,02 % (об.) уксусной кислоты в деионизированной воде. Фаза Б состояла из 90 % (об.) ацетонитрила в деионизированной воде. Разделение проводили в режиме градиентного элюирования со скоростью потока 1 см³/мин по программе, представленной в таблице 7. Объем вводимой пробы 20 мм³. Детектирование аналитов осуществляли при длине волны 254 нм.

Таблица 7 – Параметры ВЭЖХ анализа

Время анализа, мин	Подвижная фаза А, %	Подвижная фаза Б, %
0	95	5
8	87	13
32	40	60
34	95	5

4.5 Метрологическая обработка результатов измерений

Математическую обработку результатов измерения проводили в соответствии с общепринятыми правилами [205-207].

Концентрация аналита в экстракте $C_{i,j}$, мг/м³, по результатам хроматографических измерений рассчитывается по следующей формуле:

$$C_{i,j} = K \cdot \bar{Q}_{i,j} + b, \quad (3)$$

где K – градуировочный коэффициент, расчёт которого производится автоматизировано с помощью программного обеспечения, поставляемого вместе с хроматографом;

$\bar{Q}_{i,j}$ – среднее арифметическое значение площадей хроматографических пиков аналита в экстракте.

Среднее арифметическое значение площадей хроматографических пиков в экстракте $\bar{Q}_{i,j}$ рассчитывали по формуле:

$$\bar{Q}_{i,j} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Q_{i,j} \quad (4)$$

Затем рассчитывали средние значения концентрации аналита в экстракте $\bar{C}_{i,j}$, мг/м³, на основании $n = 5$ результатов измерений при проведении параллельного исследования $j = 3$ экспериментальных образцов:

$$\bar{C}_{i,j} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{i,j} \quad (5)$$

Выборочные дисперсии результатов параллельных определений S_j , мг/м³, определяли по формуле:

$$S_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{i,j} - \bar{C}_{i,j})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Относительную выборочную дисперсию результатов параллельных исследований S_{rj} , %, определяли по формуле:

$$S_{rj} = \frac{S_j}{\bar{C}_{i,j}} \quad (7)$$

На основе полученных значений выборочных дисперсии результатов параллельных исследований S_j проверяли гипотезу о незначимости отличий дисперсий по критерию Кохрана G :

$$\frac{(S_j)_{\max}^2}{\sum_{j=1}^3 S_j^2} \leq G_{\text{табл}} \quad (8)$$

При выполнении условия равномерности переходили к проверке однородности средних значений с использованием однофакторного дисперсионного анализа. Для этого рассчитывали общую сумму квадратов отклонений $\Sigma_{\text{общ}}$ по формуле:

$$\Sigma_{\text{общ}} = \sum_{j=1}^3 \sum_{n=1}^5 (C_{i,j} - \bar{C})^2 \quad (9)$$

где $\bar{C}$ – общее среднее значение концентрации для трех сравниваемых серий, мг/м³.

Общее среднее значение концентрации $\bar{C}$, мг/м³, определяли по формуле:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{j=1}^3 \bar{C}_{i,j}}{3} \quad (10)$$

Факторную сумму квадратов отклонений $\Sigma_{\text{фак}}$, отражающую рассеяние средних значений отдельных серий относительно общего среднего, вычисляли по формуле:

$$\Sigma_{\text{фак}} = n \sum_{j=1}^3 (\bar{C}_{i,j} - \bar{C})^2 \quad (11)$$

Остаточную сумму квадратов отклонений $\Sigma_{\text{ост}}$, отражающую случайное рассеяние результатов внутри самих серий, определяли по формуле:

$$\Sigma_{\text{ост}} = \Sigma_{\text{общ}} - \Sigma_{\text{фак}} \quad (12)$$

Факторную дисперсию $S_{\text{фак}}^2$, рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{фак}}^2 = \frac{\Sigma_{\text{фак}}}{j-1} \quad (13)$$

Остаточную дисперсию $S_{\text{ост}}^2$ определяли по формуле:

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\Sigma_{\text{ост}}}{j(n-1)} \quad (14)$$

Значимость расхождения средних значений оценивали по критерию Фишера:

$$\frac{S_{\text{фак}}^2}{S_{\text{ост}}^2} \leq F_{\text{табл}} \quad (15)$$

При выполнении условия (8) и (15) средневзвешенную дисперсию $\bar{\bar{S}}$, мг/м^3 , рассчитывали по формуле:

$$\bar{\bar{S}} = \sqrt{\frac{\Sigma_{j=1}^3 S_j^2}{j}} \quad (16)$$

Средневзвешенное среднее $\bar{\bar{C}}$, мг/м^3 , рассчитывали по формуле:

$$\bar{\bar{C}} = \frac{\Sigma_{j=1}^3 \bar{C}_{i,j} \cdot n / S_j^2}{\Sigma_{j=1}^3 n / S_j^2} \quad (17)$$

Относительную средневзвешенную дисперсию $\bar{\bar{S}}_r$, %, определяли по формуле:

$$\bar{\bar{S}}_r = \frac{\bar{\bar{S}}}{\bar{\bar{C}}} \quad (18)$$

Доверительные границы случайной погрешности средневзвешенного среднего $\varepsilon_{\bar{\bar{C}}}$, мг/м^3 , определяли по формуле:

$$\varepsilon_{\bar{\bar{C}}} = t(P, f) \sqrt{\frac{\Sigma_{j=1}^3 f_j \cdot S_j^2}{\Sigma_{j=1}^{12} f_j \cdot \Sigma_{i=1}^{15} n_i}} \quad (19)$$

Относительные доверительные границы случайной погрешности средневзвешенного среднего $\varepsilon_{r\bar{\bar{C}}}$, %, определяли по формуле:

$$\varepsilon_{r\bar{\bar{C}}} = \frac{\varepsilon_{\bar{\bar{C}}}}{\bar{\bar{C}}} \quad (20)$$

Относительные доверительные границы случайной погрешности при исследовании одного экспериментального образца $\varepsilon_{r\bar{C}_{i,j}}$, %, определяли по формуле:

$$\varepsilon_{r\bar{C}_{i,j}} = t(P, f) \cdot S_{r\bar{j}} \quad (21)$$

Относительную неисключенную систематическую погрешность θ_r , %, определяли по формуле:

$$\theta_r = K \sqrt{\sum_{i=1}^n \theta_i^2} \quad (22)$$

где K – коэффициент, зависящий от принятой доверительной вероятности. При $P = 0,95$ $K = 1,1$.

Относительная неисключенная систематическая погрешность результата измерения складывается из неисключенных систематических погрешностей метода, средств измерений и других источников систематической погрешности, в качестве которых при проведении химического анализа выступают систематические погрешности отбора пробы, приготовления градуировочных растворов и построения градуировочной зависимости.

При оценке относительной неисключенной систематической погрешности использовали следующую формулу:

$$\theta_r = K \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{\text{мш}}}{V_{\text{мш}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{м.к}}}{V_{\text{м.к}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{м.ц}}}{V_{\text{м.ц}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{п}}}{V_{\text{п}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \mu}{\mu}\right)^2 + \Delta_{\text{хр}} + \Delta_{\text{вес}}} \quad (23)$$

где $\Delta V_{\text{мш}}$, $\Delta V_{\text{м.к}}$, $\Delta V_{\text{м.ц}}$, $\Delta V_{\text{п}}$, $\Delta V_{\text{м.с}}$ – пределы возможного отклонения вместимости микрошприца, мерной колбы, мерного цилиндра, пипетки соответственно;

$V_{\text{мш}}$, $V_{\text{м.к}}$, $V_{\text{м.ц}}$, $V_{\text{п}}$ – номинальные вместимости микрошприца, мерной колбы, мерного цилиндра, пипетки соответственно;

$\Delta \mu$ – погрешность, обусловленная чистотой реактива ($\Delta \mu = 1 - \mu$);

μ – доля основного компонента в реактиве;

$\Delta_{\text{хр}}$ – погрешность измерения хроматографического оборудования. При анализе экстрактов методом газовой хроматографии погрешность измерения $\Delta_{\text{хр}}$ принимали равным 1%. При анализе экстрактов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии погрешность измерения $\Delta_{\text{хр}}$ принимали равным 2%.

$\Delta_{\text{вес}}$ – погрешность измерения весов.

Относительную суммарную погрешность измерения концентраций средневзвешенного среднего δ_1 , %, определяли по формуле:

$$\delta_1 = \sqrt{\varepsilon_r \bar{C}^2 + \theta_r^2} \quad (24)$$

Относительную суммарную погрешность измерения концентраций при исследовании одного экспериментального образца δ_2 , %, определяли по формуле:

$$\delta_2 = \sqrt{\varepsilon_r \bar{C}_{i,j}^2 + \theta_r^2} \quad (25)$$

Абсолютное значение общей погрешности Δ_1 , мг/м³, для средневзвешенного среднего определяли по формуле:

$$\Delta_1 = \bar{C} \cdot \delta_1 \quad (26)$$

Абсолютное значение общей погрешности Δ_2 , мг/м³, при исследовании одного экспериментального образца определяли по формуле:

$$\Delta_2 = \bar{C}_{i,j} \cdot \delta_2 \quad (27)$$

Окончательный результат количественного химического анализа C , мг/м³, представляли в следующем виде:

$$C = \bar{C} \pm \Delta_1 (\bar{C}_{i,j} \pm \Delta_2) \quad (28)$$

Глава 5. Закономерности статической и динамической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем органическими растворителями

5.1 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем

5.1.1 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из экспериментальных образцов монолитных хромато-десорбционных систем, полученных методом прямого введения аналита в полимерную матрицу

Для упрощения описания полученных экспериментальных данных в работе использованы условные обозначения аналитов, приведенные в таблице 8.

Таблица 8 – Условные обозначения исследуемых в работе аналитов

Аналит	Условное обозначение
Додекановая кислота	C12
Тетрадекановая кислота	C14
Пентадекановая кислота	C15
Гексадекановая кислота	C16
Октадекановая кислота	C18
4-метилбензойная кислота	C1-БК
4-пропилбензойная кислота	C3-БК
4-изопропилбензойная кислота	изо-C3-БК
4-бутилбензойная кислота	C4-БК
4-пентилбензойная кислота	C5-БК

На рисунке 11 представлены примеры зависимостей концентрации додекановой кислоты в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналита из МХДС, полученных методом прямого введения аналита в полимер (массовая доля аналита в полимере 6 %) при температурах 25 и 50 °С. Для остальных исследуемых кислот зависимости экстракции имеют аналогичный характер.

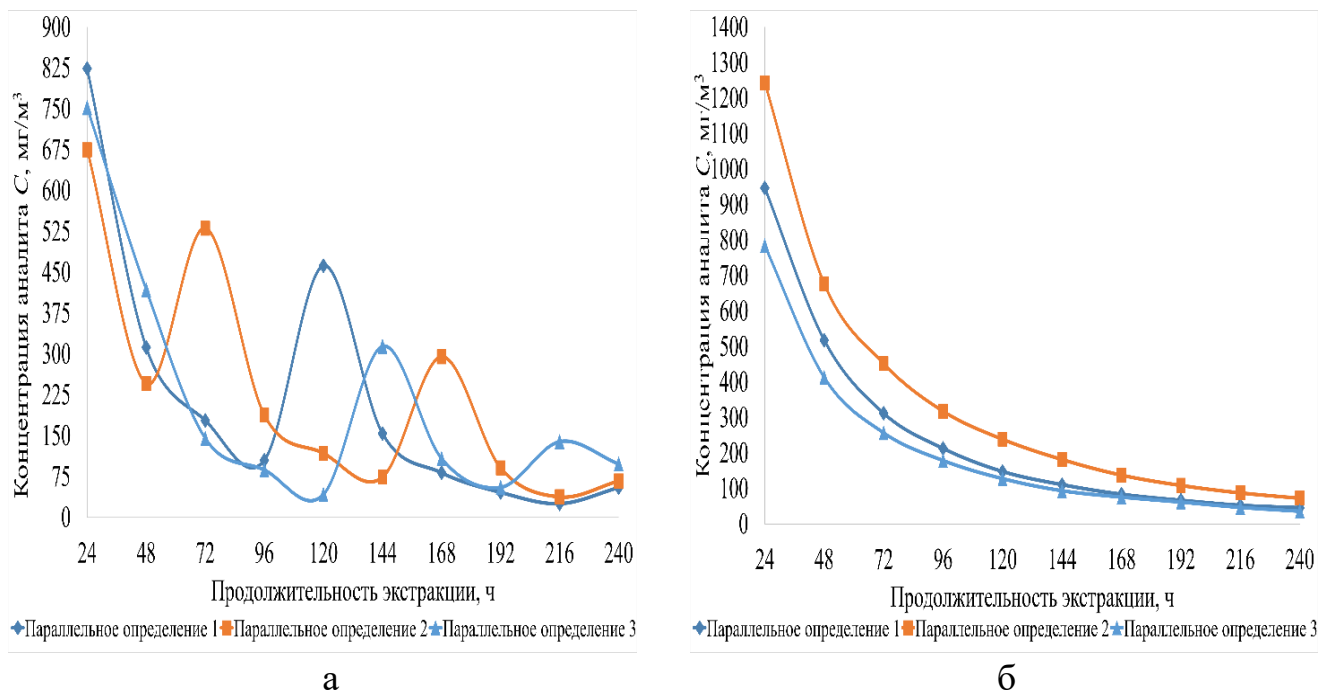


Рисунок 11 – Зависимость концентрации додекановой кислоты в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналита из МХДС, полученных методом прямого введения аналита в полимер (массовая доля аналита в полимере 6 %) при температурах 25 и 50 °С

Установлено, что метод прямого аналита в МХДС приводит к нестабильному извлечению в режиме статической экстракции. Повышение температуры экстракции приводит к изменению вида зависимостей извлечения исследуемых аналитов от продолжительности экстракции. В отличие от зависимостей, полученных при 25 °С, зависимости при 50 °С демонстрируют отсутствие вторичных концентрационных всплесков. Процесс статической экстракции характеризуется интенсивным извлечением аналита в начальный период с последующим монотонным снижением концентрации аналитов в экстрактах.

На основании полученных данных можно заключить, что МХДС, полученные методом прямого введения аналита в полимер, не обеспечивают стабильное извлечение вещества. Это выявляет проблему создания сред с известным содержанием аналита и делает невозможным использование систем данного состава для аналитического контроля природных и техногенных объектов.

Для решения этой проблемы необходима разработка методик изготовления МХДС, обеспечивающих более равномерное распределение аналита в объеме полимера за счет его предварительного нанесения на адсорбент.

5.1.2 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из экспериментальных образцов монолитных хромато-десорбционных систем, полученных путем введения в полимер предварительно модифицированного адсорбента

5.1.2.1 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из экспериментальных образцов монолитных хромато-десорбционных систем с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента

На рисунке 12 представлены примеры зависимостей концентрации додекановой кислоты в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналита из МХДС состава 1:3 (6) и 3:1 (15) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при 25 и 50 °С.

Как видно из представленных данных, увеличение массовой доли аналита в смеси «аналит:адсорбент», как и увеличение содержания аналита в полимере, приводят к возрастанию абсолютных значений квазипостоянных концентраций в экстрактах. В свою очередь, повышение доли адсорбента в смеси «аналит:адсорбент» характеризуется более сильным удерживанием целевого вещества в системе, что выражается в снижении концентраций аналитов и периода их поддержания в экстрактах.

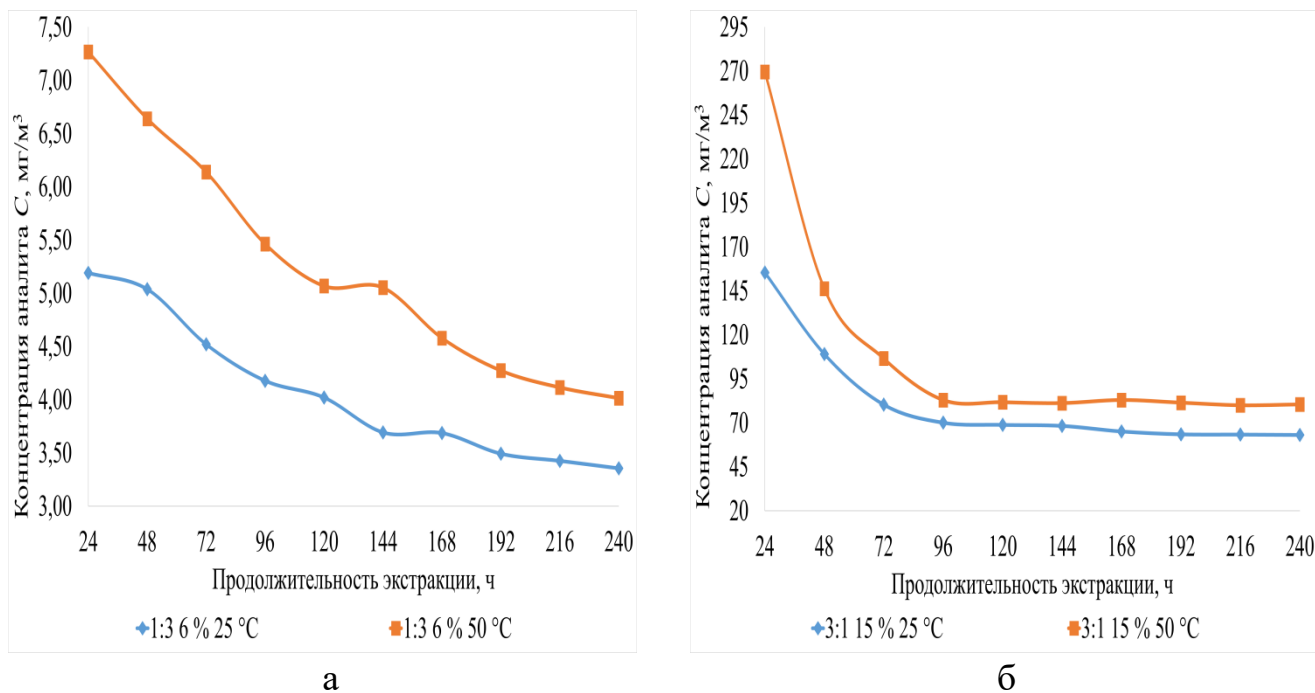


Рисунок 12 – Зависимость концентрации додекановой кислоты в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналита из МХДС состава 1:3 (6) (а) и 3:1 (15) (б) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25 и 50 °С

Установлено, что абсолютные значения квазипостоянных концентраций алкилзамещенных бензойных кислот в экстрактах на 2-3 порядка ниже по сравнению с предельными алифатическими. Наблюдаемое снижение интенсивности извлечения может быть обусловлено более сильным удерживанием алкилзамещенных бензойных кислот гидрофобным аэросилом и влиянием стерических ограничений.

На рисунке 13 представлены примеры зависимостей концентрации додекановой и 4-пентилбензойной кислот в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналитов из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25 и 50 °С.

Квазипостоянное извлечение додекановой кислоты из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента наступает после 48 часов контакта систем с *n*-гептаном при двух исследуемых температурных режимах. Необходимая продолжительность экстракции для установления квазипостоянного извлечения 4-пентилбензойной кислоты из МХДС аналогичного состава

находится в диапазоне 144-168 часов. Для остальных исследуемых кислот зависимости имеют аналогичный характер.

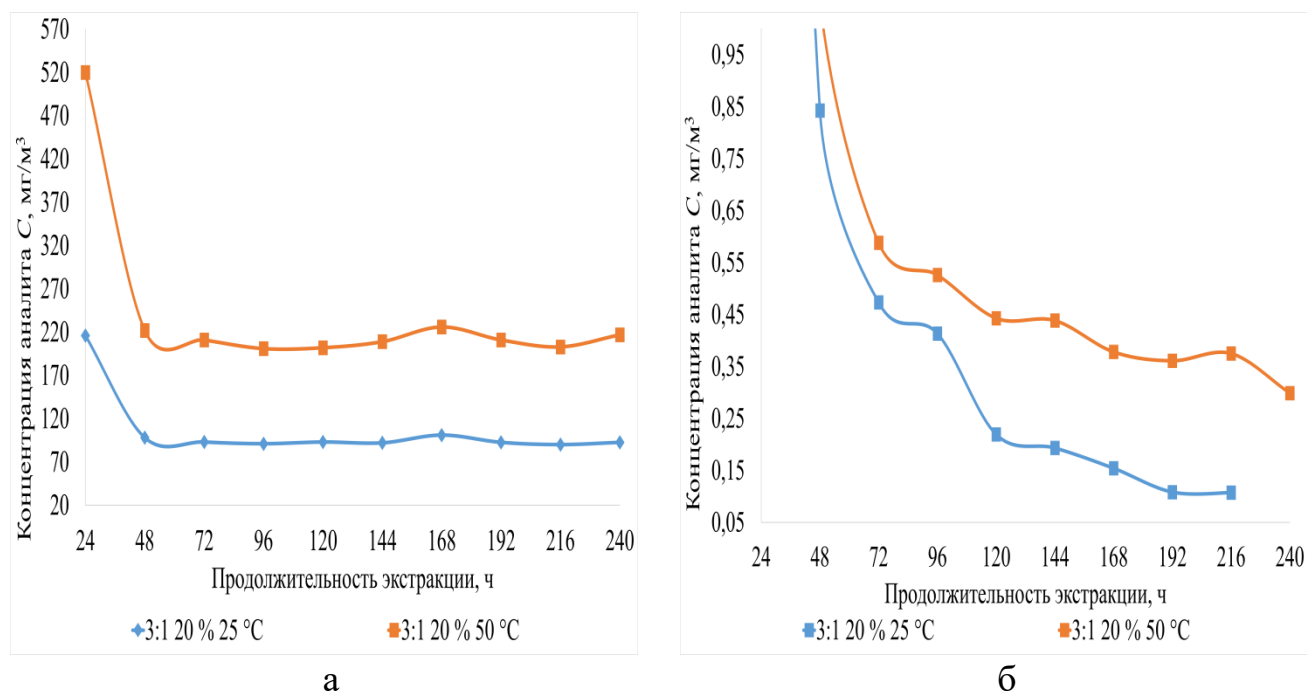


Рисунок 13 – Зависимость концентрации додекановой (а) и 4-пентилбензойной кислот (б) в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналитов из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25 и 50 °С

Повышение температуры экстракции с 25 до 50 °С приводит к увеличению растворимости аналитов, что обеспечивает рост абсолютных значений квазипостоянных концентраций, получаемых с использованием МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента, в 2-4 раза.

Период поддержания квазипостоянных концентраций аналитов в экстрактах с использованием МХДС различного состава с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента зависит от состава МХДС. Установлено, что повышение массовой доли аналита в смеси «аналит:адсорбент» и в полимере приводит к обеспечению воспроизводимого и стабильного во времени извлечения. Это позволяет увеличить период поддержания квазипостоянства состава экстрагента: для предельных алифатических кислот период поддержания постоянства состава *n*-гептана возрастает с 72 до 216 часов, а для алкилзамещенных бензойных кислот – с 72 до 96 часов.

Извлечение аналитов из МХДС с гидрофобным аэросилом в качестве аналита носит двухстадийный характер. Начальный этап экстракции характеризуется интенсивным растворением слабозакрепленного, приповерхностного аналита. По мере проникновения экстрагента в структуру полимера извлечение начинает происходить не только за счет растворения, но и за счет диффузии аналита из МХДС. Увеличение продолжительности экстракции приводит к установлению скорости извлечения аналитов из МХДС в экстракционную среду на некотором постоянном уровне, лимитируемом растворимостью аналитов в экстрагенте, коэффициентом диффузии и константой распределения аналита в системах «экстрагент-адсорбент», «экстрагент-полимер». Разница в длине углеводородных цепей, углеводородных радикалов и химической природе исследуемых соединений определяет характер влияния описанных выше лимитирующих факторов, что в свою очередь объясняет разницу в содержании исследуемых органических кислот в экстрактах.

Выявленные зависимости служат экспериментальным подтверждением того, что путем изменения состава МХДС и температурного режима экстракции обеспечивается возможность регулирования концентраций исследуемых веществ и периода их поддержания в экстрактах.

Из исследованного ряда экспериментальных образцов МХДС с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента оптимальной признана система состава 3:1 (20), обеспечивающая максимальный период квазипостоянства состава экстрагента и возможность достоверного количественного определения аналитов в экстрактах при температурах 25 и 50 °С (рисунок 14).

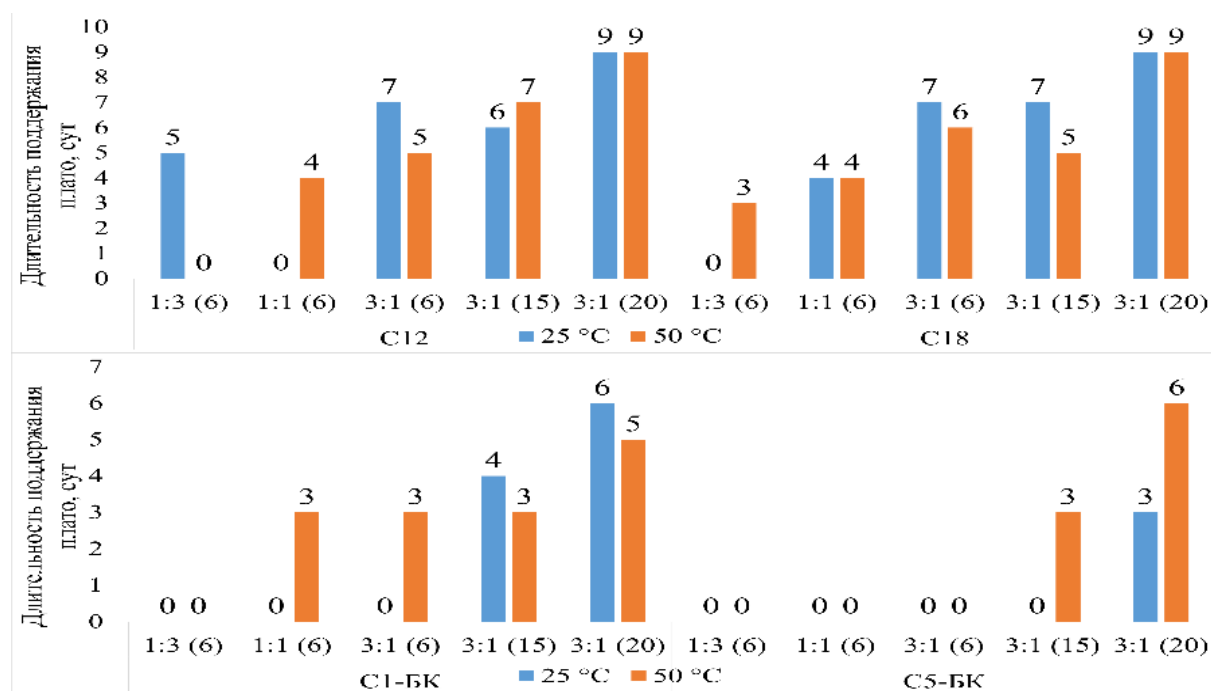


Рисунок 14 – Сравнительная оценка периода поддержания квазипостоянных концентраций аналитов в *n*-гептане в зависимости от состава МХДС с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента

5.1.2.2 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из экспериментальных образцов монолитных хромато-десорбционных систем с углем БАУ в качестве адсорбента

Углеродный сорбент БАУ обладает более высокой адсорбционной активностью к исследуемым аналитам по сравнению с гидрофобным аэросилом.

Исследование извлечения аналитов из МХДС различного состава, в которых в качестве носителя использовался гидрофобный диоксид кремния, показало, что высокое содержание адсорбента приводит к сильному удерживанию аналитов в объеме эпоксидной смолы. Наиболее выражено это проявляется при извлечении алкилзамещенных бензойных кислот.

Ввиду высокой сорбционной активности углеродного сорбента БАУ по отношению к исследуемым аналитам предполагалось, что проведение статической экстракции органических кислот из МХДС состава 3:1 (20) позволит в наибольшей степени компенсировать эффект снижения интенсивности извлечения аналитов.

На рисунке 15 представлены примеры зависимостей концентрации додекановой кислоты в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналита из МХДС состава 3:1 (20) с углем БАУ в качестве адсорбента при 25 и 50 °С.

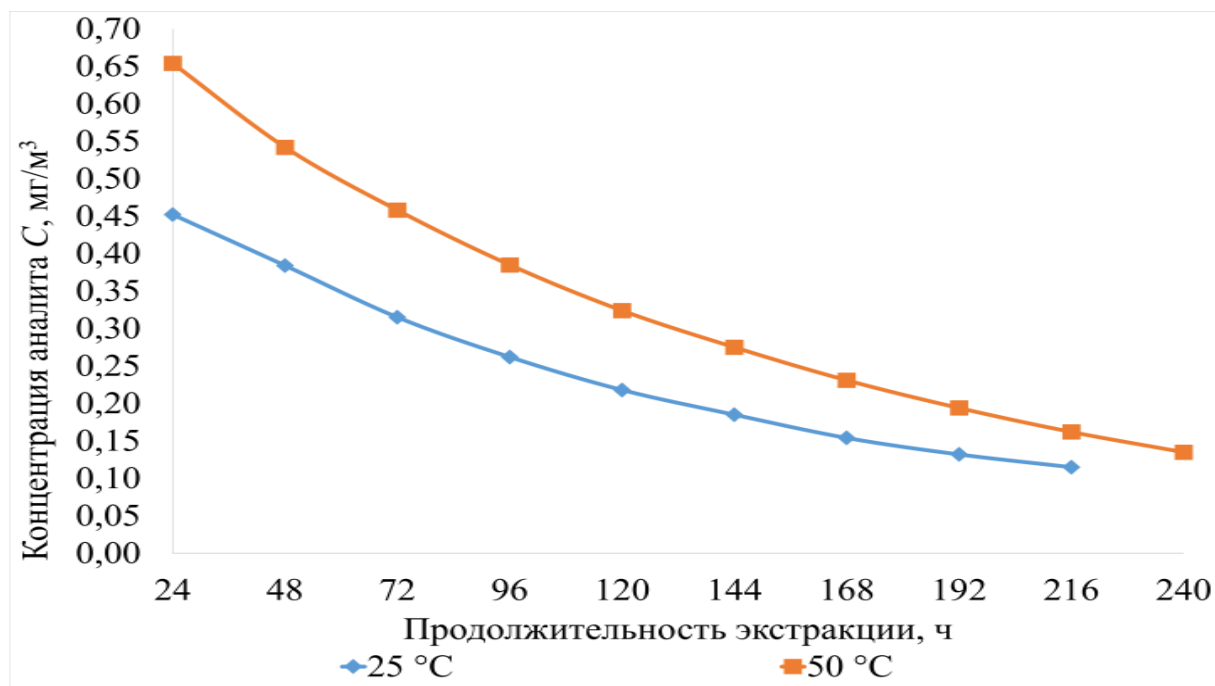


Рисунок 15 – Зависимость концентрации додекановой кислоты в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналита из МХДС состава 3:1 (20) с углем БАУ в качестве адсорбента при температурах 25 и 50 °С

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что использование угля БАУ в качестве адсорбента замедляет извлечение исследуемых аналитов. Статическая экстракция органических кислот из МХДС состава 3:1 (20) с углем БАУ в качестве адсорбента характеризуется отсутствием областей с квазипостоянными концентрациями аналитов при двух исследованных температурных режимах экстракции. Наблюдается снижение концентраций аналитов в экстрактах ниже предела определения используемой методики пробоподготовки и анализа (0,1 мг/м³).

В ходе сравнительной оценки интенсивности извлечения аналитов в режиме статической экстракции из экспериментальных образцов МХДС, полученных различными методами, было установлено, что отсутствие химического или физического связывания органических кислот с эпоксидной смолой приводит к

нестабильному извлечению исследуемых соединений. Введение в методику изготовления МХДС этапа нанесения аналита на адсорбент изменяет характер извлечения, делая его более стабильным и продолжительным во времени. На процесс извлечения аналитов оказывает влияние природа адсорбента: использование гидрофобного аэросила в составе МХДС позволяет получать растворы *n*-гептана с известным содержанием С12, С18, С1-БК и С5-БК в режиме статической экстракции при температурах 25 и 50 °С. Углеродный сорбент БАУ сильнее удерживает органические кислоты, в результате чего наблюдается снижение интенсивности извлечения аналитов и отсутствие областей с квазипостоянными концентрациями, при этом содержание аналитов в экстрактах с увеличением продолжительности экстракции оказывается ниже предела определения используемой методики пробоподготовки и анализа (0,1 мг/м³).

Экспериментально подтверждено, что МХДС состава 1:3 (6); 1:1 (6) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента отличаются более низкой интенсивностью извлечения и коротким периодом поддержания квазипостоянных концентраций в экстрактах. С использованием МХДС состава 3:1 (6, 15) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента возможно получать растворы *n*-гептана с известным содержанием предельных алифатических кислот. Однако системы данного состава не обеспечивают возможность получения жидких органических сред с известным содержанием алкилзамещенных бензойных кислот.

Температура экстрагента позволяет регулировать содержание аналитов в экстрактах. Сравнительный анализ результатов статической экстракции органических кислот из МХДС состава 3:1 (20) при 25 и 50 °С показал, что повышение температуры *n*-гептана позволяет кратно – в 2-4 раза – увеличить концентрации исследуемых аналитов в экстрактах.

По совокупности аналитических и метрологических характеристик получаемых жидких органических сред с известным содержанием органических кислот МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента признаны наиболее перспективными для дальнейших исследований. Добавление в

эпоксидную смолу анализата, который предварительно наносится на гидрофобный аэросил, приводит к формированию стабильного и продолжительного по времени диффузионного потока, сохраняющегося, в зависимости от состава МХДС, до 216 часов для предельных алифатических и 144 часов для алкилзамещенных бензойных кислот.

5.1.3 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем

5.1.3.1 Закономерности статической экстракции предельных алифатических кислот из монолитных хромато-десорбционных систем

На рисунке 16 представлены зависимости концентрации додекановой кислоты в *n*-гептане от продолжительности экстракции анализата из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента температурах 25, 50, 75, 100, 125 и 150 °С. Зависимости для остальных предельных алифатических кислот имеют аналогичный характер.

Повышение температуры экстрагента приводит к увеличению концентрации предельных алифатических кислот в *n*-гептане в 5-15 раз. В диапазоне температур 25-75 °С квазипостоянное извлечение анализатов наблюдается после 48 часов контакта с *n*-гептаном, при этом период поддержания квазипостоянных концентраций анализатов составляет 216 часов. Для получения жидких органических сред с известным содержанием анализатов в диапазоне температур 100-150 °С необходимо обеспечить 96-168 часов контакта МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента с *n*-гептаном. Период поддержания постоянства состава *n*-гептана в данном случае сокращается до 96-168 часов.

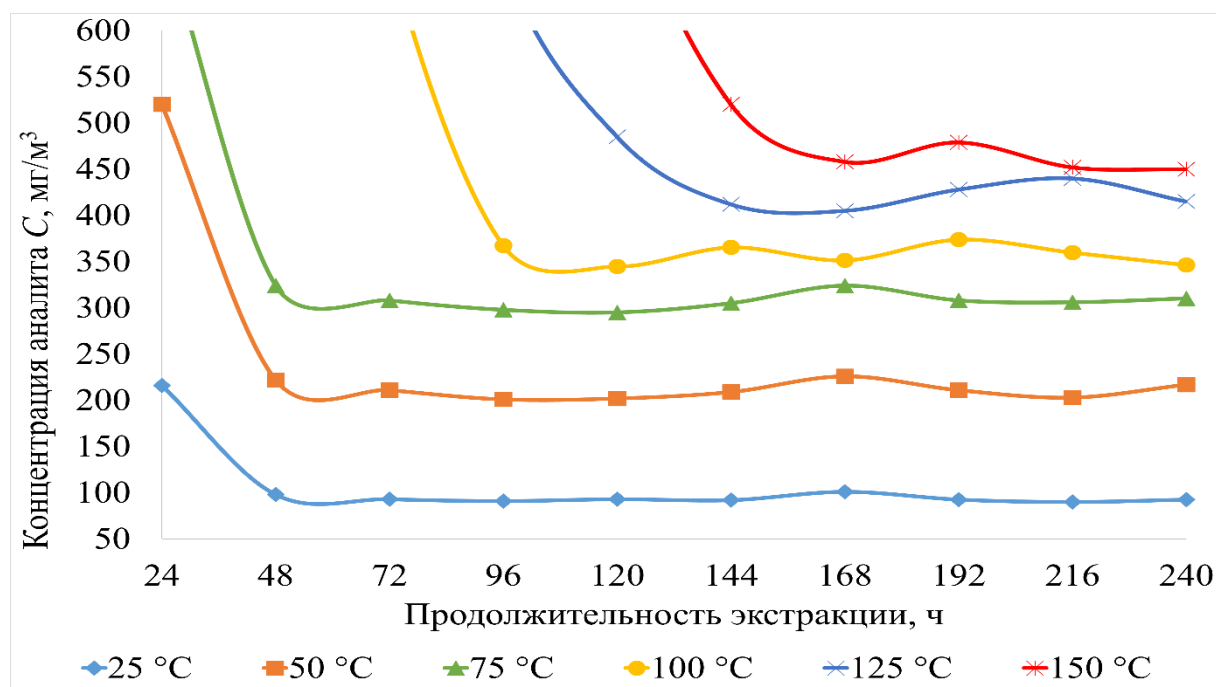


Рисунок 16 – Зависимости концентрации додекановой кислоты в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналита из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25, 50, 75, 100, 125 и 150 °C

На рисунке 17 представлены зависимости концентрации предельных алифатических кислот в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналитов из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25, 50, 75, 100, 125 и 150 °C.

В диапазоне температур 25-75 °C додекановая кислота, за счет более короткой углеводородной цепи, имеет наименьшую растворимость и в наименьшей степени испытывает стерические затруднения в исследуемом ряду предельных алифатических кислот. Извлечение предельных алифатических кислот с более длинной углеводородной цепью, вероятно, затруднено из-за влияния стерических факторов.

При экстракции предельных алифатических кислот в статическом режиме нагрев экстрагента свыше 100 °C приводит к установлению прямой зависимости: чем длиннее углеводородная цепь аналита, тем больше его содержание в экстракте при исследованной температуре (за исключением октадекановой кислоты, имеющей самую высокую интенсивность извлечения во всем исследованном диапазоне температур).

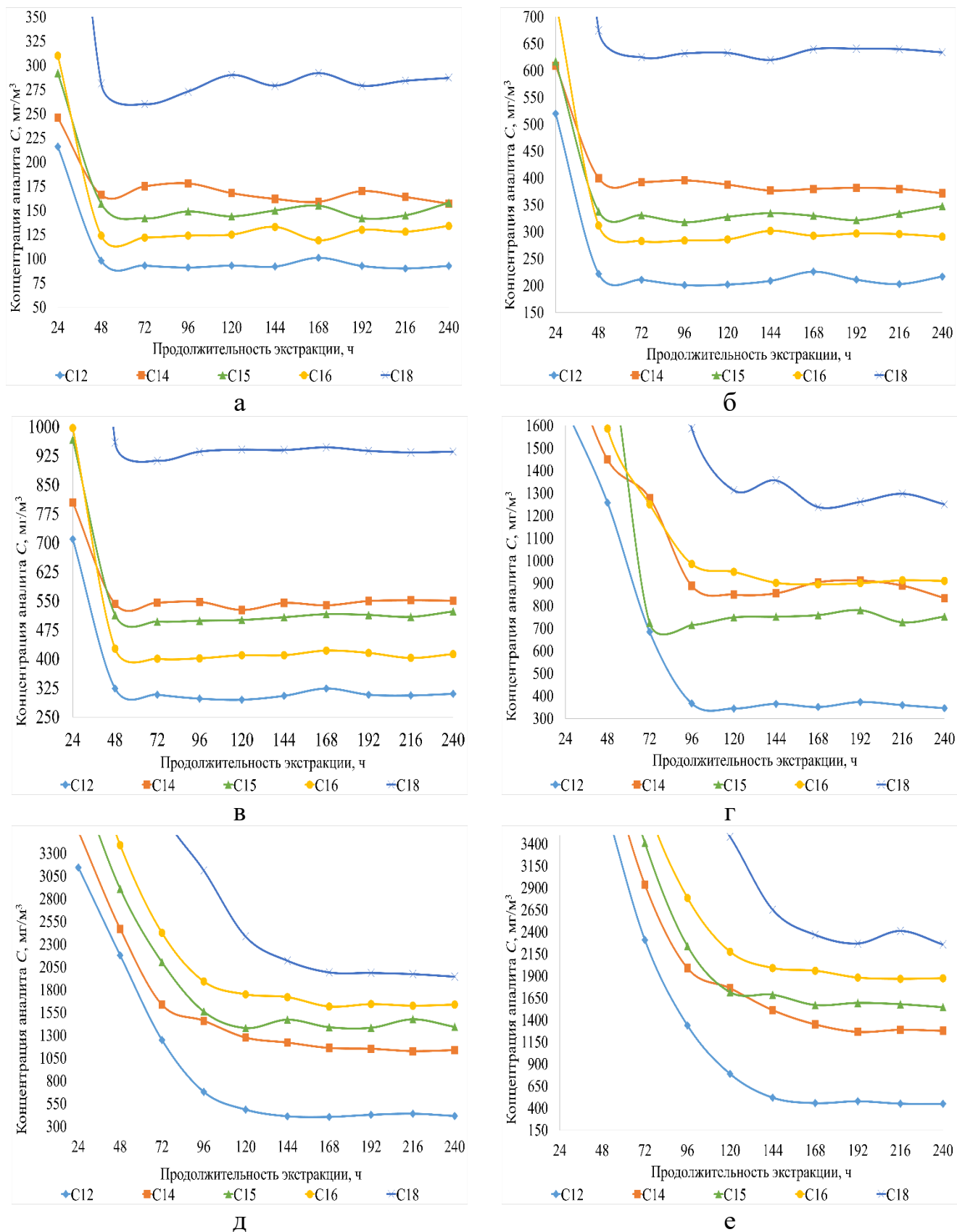


Рисунок 17 – Зависимости концентрации предельных алифатических кислот в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналитов из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25 (а), 50 (б), 75 (в), 100 (г), 125 (д) и 150 (е) °С

Анализ полученных результатов подтверждает высокую эффективность разрабатываемых МХДС для получения жидких органических сред с известным содержанием предельных алифатических кислот в интервале температур 25-150 °С.

Диапазон (период поддержания) квазипостоянных концентраций в *n*-гептане составляет 100-500 мг/м³ (96-216 ч) для додекановой кислоты, 130-1300 мг/м³ (96-216 ч) для тетрадекановой кислоты, 150-1600 мг/м³ (120-216 ч) для пентадекановой кислоты, 130-1900 мг/м³ (120-216 ч) для гексадекановой кислоты, 300-2400 мг/м³ (96-216 ч) для октадекановой кислоты.

5.1.3.2 Закономерности статической экстракции алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем

На рисунке 18 представлены зависимости концентрации 4-метилбензойной кислоты в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналита из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25, 50, 75, 100, 125 и 150 °С. Зависимости для остальных алкилзамещенных бензойных кислот аналогичны и характеризуются первичным интенсивным извлечением легкодоступных приповерхностных молекул с последующим резким снижением абсолютных значений концентраций аналитов в экстрактах. Для алкилзамещенных кислот нагрев экстрагента с 25 до 150 °С повышает концентрации аналитов в экстрактах на 1-2 порядка.

В интервале температур 25-75 °С области с квазипостоянными концентрациями алкилзамещенных бензойных кислот формируются после 96-168 часов контакта с *n*-гептаном, обеспечивая последующее постоянство состава экстрагента до 72-120 часов. В диапазоне температур 100-150 °С для получения жидких органических сред с известным содержанием аналитов необходимо обеспечить контакт МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента с экстрагентом в течение 72-144 часов. Период поддержания квазипостоянных концентраций алкилзамещенных бензойных кислот в экстрактах при переходе к горячему *n*-гептану находится в диапазоне 72-120 часов. Данное

обстоятельство может быть вызвано повышением растворимости аналитов и воздействием на МХДС экстрагента при высоких температурах, в результате чего происходит набухание и увеличение сегментарной подвижности полимерных цепей эпоксидной смолы.

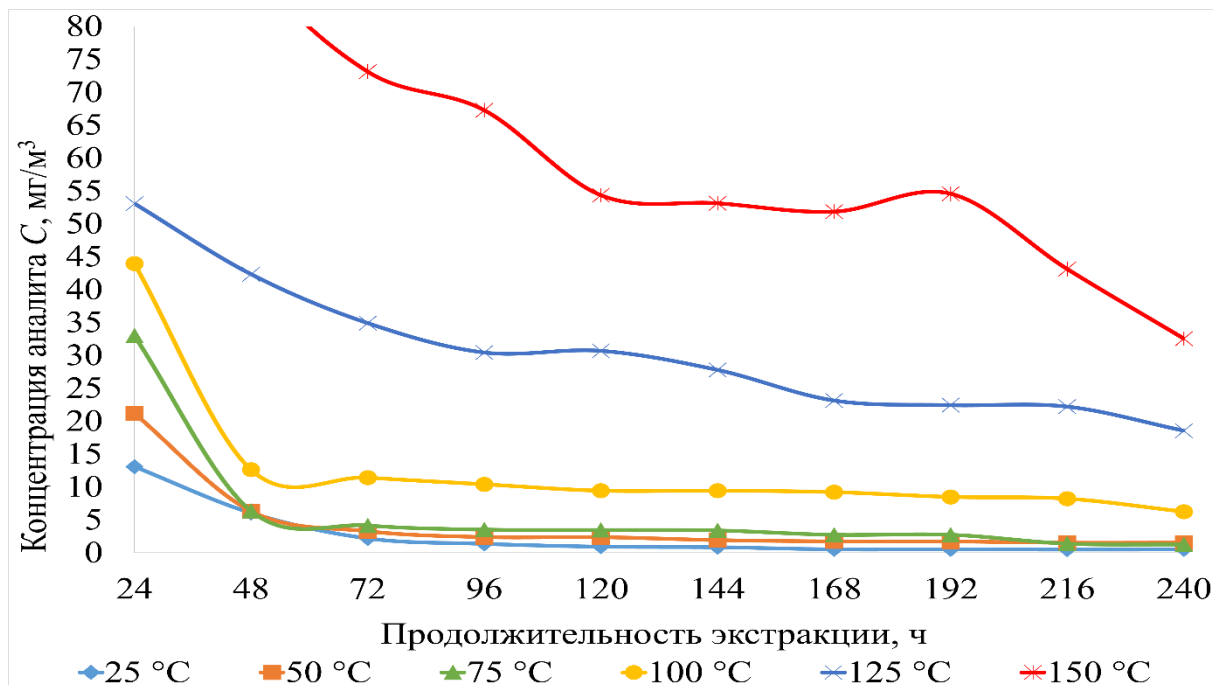


Рисунок 18 – Зависимости концентрации 4-метилбензойной кислоты в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналита из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25, 50, 75, 100, 125 и 150 °C

На рисунке 19 представлены зависимости концентрации алкилзамещенных бензойных кислот в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналитов из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25, 50, 75, 100, 125 и 150 °C. В низкотемпературной области (25-75 °C) наибольшее содержание в экстрактах наблюдается для 4-пропилбензойной и 4-изопропилбензойной кислот, при этом полученные зависимости для 4-метилбензойной, 4-бутилбензойной и 4-пентилбензойной кислот носят схожий характер и характеризуются близкими, сгруппированными в узком интервале значениями квазипостоянных концентраций.

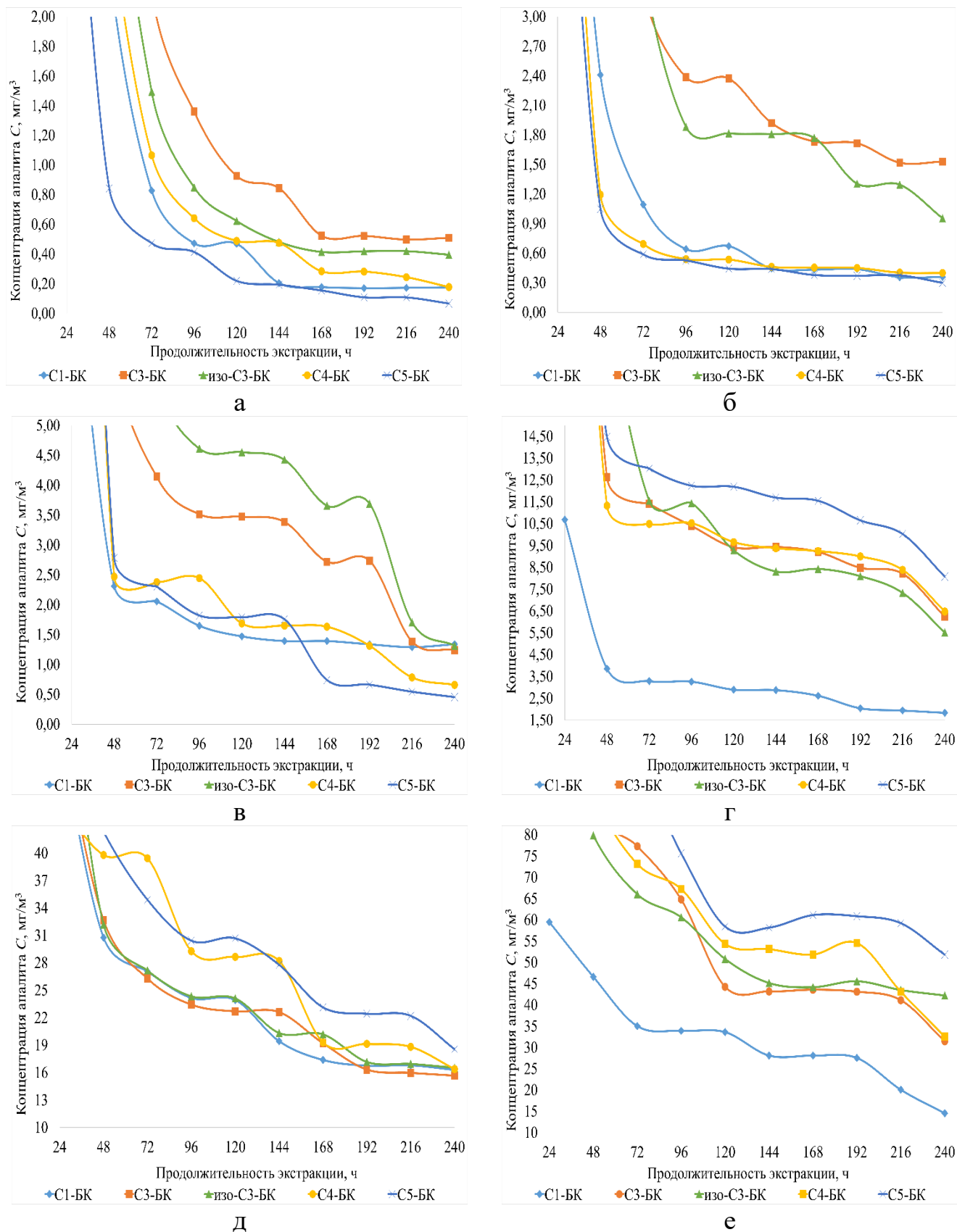


Рисунок 19 – Зависимости концентрации алкилзамещенных бензойных кислот в *n*-гептане от продолжительности экстракции аналитов из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25 (а), 50 (б), 75 (в), 100 (г), 125 (д) и 150 (е) °С

При переходе к температурам 100-150 °С наблюдается прямая корреляция между длиной углеводородного радикала кислоты и концентрацией анализа в экстракте при исследованной температуре.

Диапазон (период поддержания) квазипостоянных концентраций алкилзамещенных бензойных кислот в *n*-гептане составляет 0,2-40 мг/м³ (72-120 ч) для 4-метилбензойной кислоты, 0,5-40 мг/м³ (72-96 ч) для 4-пропилбензойной кислоты, 0,4-45 мг/м³ (72-120 ч) для 4-изопропилбензойной кислоты, 0,3-55 мг/м³ (72-120 ч) для 4-бутилбензойной кислоты, 0,1-60 мг/м³ (72-120 ч) для 4-пентилбензойной кислоты.

В результате сравнительной оценки результатов статической экстракции были выявлены закономерности экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента, обусловленные их химической природой. Наличие в молекуле анализа ароматического кольца приводит к снижению абсолютных значений устанавливаемых квазипостоянных концентраций на 2-3 порядка: если для предельных алифатических кислот при 25 °С диапазон получаемых концентраций составляет 100-300 мг/м³, то для алкилзамещенных бензойных кислот концентрации в экстрактах не превышают 0,1-0,5 мг/м³, что может быть связано со стерическими ограничениями.

Полученные экспериментальные данные подтверждают возможность получения жидких органических сред с известным содержанием анализов в режиме статической экстракции в диапазоне температур 25-150 °С с использованием МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента.

Совокупность полученных экспериментальных данных обосновывает целесообразность дальнейшего перехода к изучению процессов извлечения анализов в статическом режиме с использованием нефти в качестве потенциальной углеводородной среды эксплуатации.

5.1.4 Закономерности статической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем нефтью

В качестве реальной углеводородной среды для оценки влияния матричных эффектов и оценки возможности получения жидких органических сред с известным содержанием аналита использовалась нефть, полученная с месторождения N. Основные физико-химические характеристики используемой нефти приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Состав и свойства нефти с месторождения N

Параметр	Значение
Компонентный состав, % мол.	
Двуокись углерода	0,02
Метан	0,29
Этан	0,23
Пропан	1,72
и-Бутан	0,79
н-Бутан	3,05
и-Пентан	1,80
н-Пентан	3,00
C_6^+	89,09
Физико-химические свойства	
Плотность, г/см ³	0,872
Обводненность, %	2

На рисунке 20 представлены зависимости концентраций органических кислот в нефти от продолжительности экстракции аналитов из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25, 50 и 75 °С.

В процессе статической экстракции нефтью абсолютные значения устанавливающихся квазипостоянных концентраций предельных алифатических кислот увеличиваются с повышением температуры. Достоверное количественное определение алкилзамещенных бензойных кислот (4-пропилбензойной, 4-изопропилбензойной, 4-бутибензойной) оказалось возможным лишь при 75 °С, что может объясняться влиянием матричных эффектов экстрагента и снижением

растворимости исследуемых соединений. Прямая зависимость содержания аналита в экстракте от длины углеводородной цепи или углеводородного радикала аналита при исследованных температурах отсутствует. Период поддержания квазипостоянных концентраций при использовании нефти в качестве экстрагента составляет 96-192 часа для предельных алифатических и 72-120 часов для алкилзамещенных бензойных кислот.

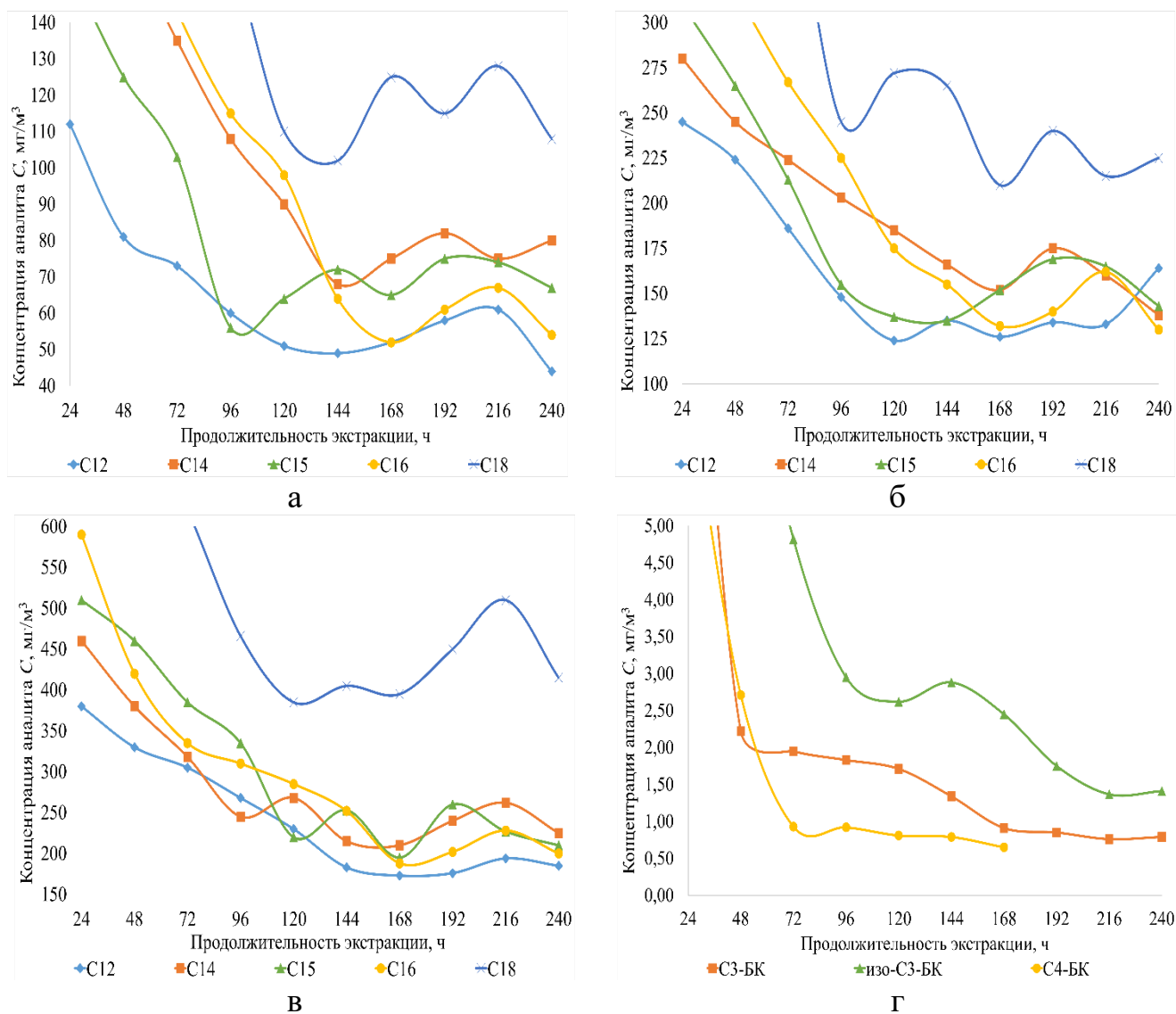


Рисунок 20 – Зависимости концентрации предельных алифатических кислот в нефти от продолжительности экстракции аналитов из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при 25 (а), 50 (б) и 75 (в) °С и алкилзамещенных бензойных кислот при 75 °С (г)

Замена модельного экстрагента (*n*-гептана) на реальный многокомпонентный (нефть) сохраняет стабильность извлечения органических

кислот (рисунок 21), однако влияние сложного многокомпонентного состава и физико-химических свойств нефти сокращает период поддержания квазипостоянных концентраций аналитов с 72-216 до 72-168 часов.

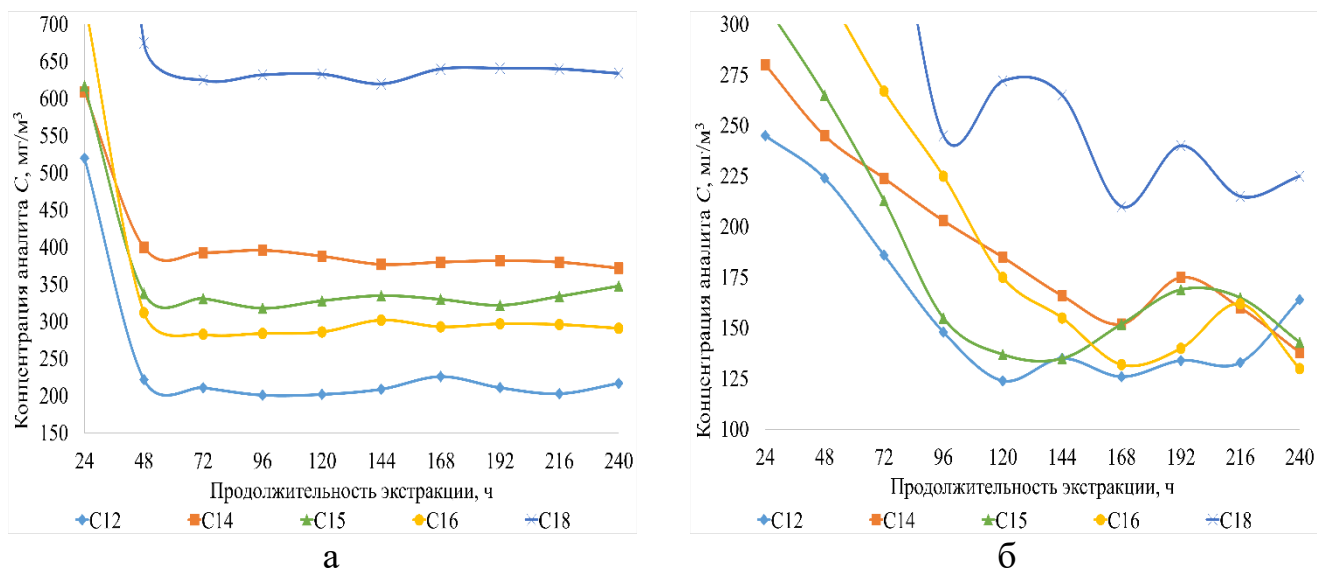


Рисунок 21 – Зависимости концентрации предельных алифатических кислот в *n*-гептане (а) и нефти (б) от продолжительности экстракции аналитов из МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температуре 50 °С

Несмотря на то, что использование нефти в качестве экстрагента снижает интенсивность извлечения органических кислот по сравнению с модельным *n*-гептаном, МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента обеспечивают возможность получения жидких органических сред с известным содержанием органических кислот как в модельной, так и в реальной среде эксплуатации.

Диапазон (период поддержания) квазипостоянных концентраций аналитов в режиме статической экстракции при использовании нефти в качестве экстрагента в диапазоне температур 25-75 °С составляет 50-200 мг/м³ (144-168 ч) для додекановой кислоты, 80-240 мг/м³ (120-168 ч) для тетрадекановой кислоты, 70-230 мг/м³ (144-168 ч) для пентадекановой кислоты, 60-200 мг/м³ (96-120 ч) для гексадекановой кислоты, 120-430 мг/м³ (144-168) для октадекановой кислоты. Статическая экстракция алкилзамещенных бензойных кислот нефтью при температуре 75 °С характеризуется возможностью получать нефтяные экстракты

с известным содержанием 4-пропензойной кислоты (0,8-1,8 мг/м³, период поддержания 72-96 ч), 4-изопропилбензойной кислоты (1,4-2,7 мг/м³, период поддержания 96 часов) и 4-бутилбензойной кислоты (0,9 мг/м³, период поддержания 96 часов).

5.2 Закономерности динамической экстракции предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем

5.2.1 Закономерности динамической экстракции предельных алифатических кислот из монолитных хромато-десорбционных систем

На рисунке 22 представлены зависимости концентрации додекановой кислоты в *n*-гептане от объема пропущенного экстрагента при исследовании МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве экстрагента температурах 25, 50 и 75 °С. Зависимости для остальных предельных алифатических кислот носят схожий характер.

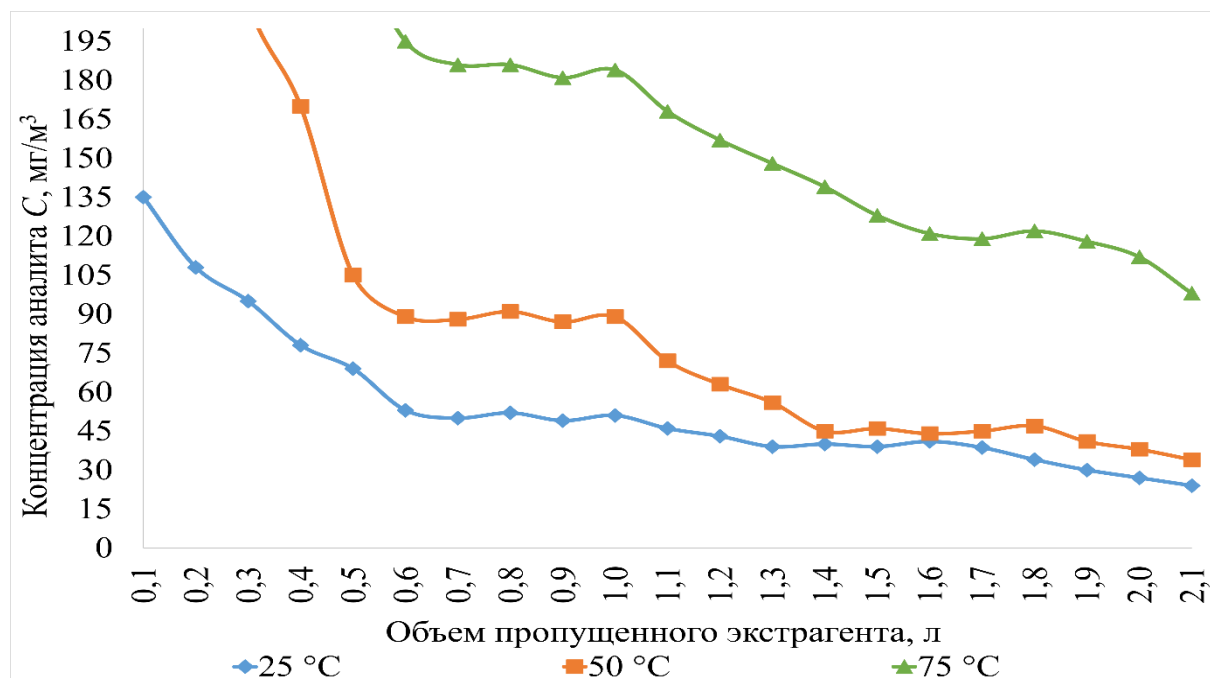


Рисунок 22 – Зависимости концентрации додекановой кислоты в *n*-гептане от объема пропущенного экстрагента при исследовании МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве экстрагента при температурах 25, 50 и 75 °С

В результате повышения температуры динамической экстракции с 25 до 75 °С абсолютные значения концентраций в установившемся квазипостоянном режиме возрастают в 2-3 раза.

На рисунке 23 представлены зависимости концентраций предельных алифатических кислот в *n*-гептане от объема пропущенного экстрагента при исследовании МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25, 50 и 75 °С.

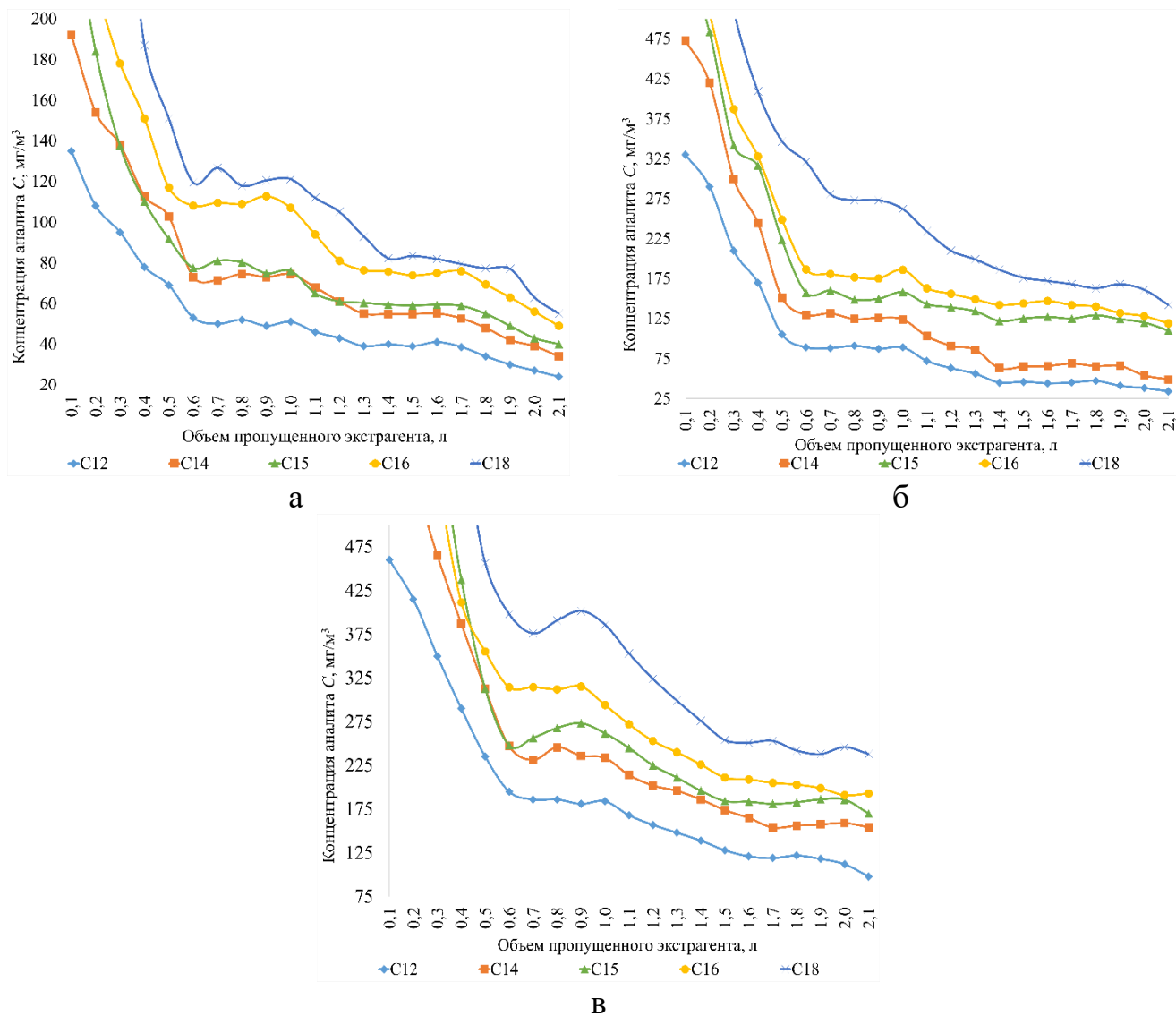


Рисунок 23 – Зависимости концентрации предельных алифатических кислот в *n*-гептане от объема пропущенного экстрагента при исследовании МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25 (а), 50 (б), 75 °С (в)

Экстракция предельных алифатических кислот в динамическом режиме характеризуется проявлением прямой зависимости увеличения содержания аналита в экстракте от длины углеводородной цепи в диапазоне температур 25-75 °С (в статическом режиме – только свыше 100 °С) и формированию двух областей с квазипостоянными концентрациями (в статическом режиме – 1 область). Одной из вероятных причин проявления обозначенной зависимости при температурах ниже 100 °С является изменение условий извлечения аналитов. В динамическом режиме экстракции непрерывный поток экстрагента омывает поверхность МХДС и обеспечивает постоянный отвод высвободившегося аналита, что поддерживает максимальный градиент концентраций на границе раздела фаз «полимер-экстрагент», в результате чего насыщение экстрагента вблизи поверхности МХДС не происходит, и выход на плато квазипостоянных концентраций лимитируется такими факторами, как коэффициент диффузии и константа распределения.

Формируемые области квазипостоянных концентраций отличаются длительностью поддержания: первая область сохраняется при пропускании 400-600 см³ экстрагента, а вторая вплоть до 800 см³, при этом суммарный объем *n*-гептана с известным содержанием предельных алифатических кислот варьируется от 900 до 1300 см³ (в зависимости от температурного режима и аналита).

Установлено, что использование МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента в динамическом режиме экстракции позволяет получать потоки жидких органических сред с известным содержанием додекановой (40-190 мг/м³), тетрадекановой (55-240 мг/м³), пентадекановой (60-260 мг/м³), гексадекановой (70-310 мг/м³) и октадекановой (80-390 мг/м³) кислот в диапазоне температур 25-75 °С.

5.2.2 Закономерности динамической экстракции алкилзамещенных бензойных кислот из монолитных хромато-десорбционных систем

На рисунке 24 представлены зависимости концентраций алкилзамещенных бензойных кислот в *n*-гептане от объема пропущенного экстрагента при

исследовании МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25, 50 и 75 °С.

Для формирования областей с квазипостоянными концентрациями аналитов в интервале температур 25-75 °С необходимо пропустить через МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента от 300 до 1100 см³ *n*-гептана при скорости потока экстрагента 3 см³/мин. Повышение температуры экстрагента приводит к увеличению концентраций аналитов в экстрактах в 2-15 раз.

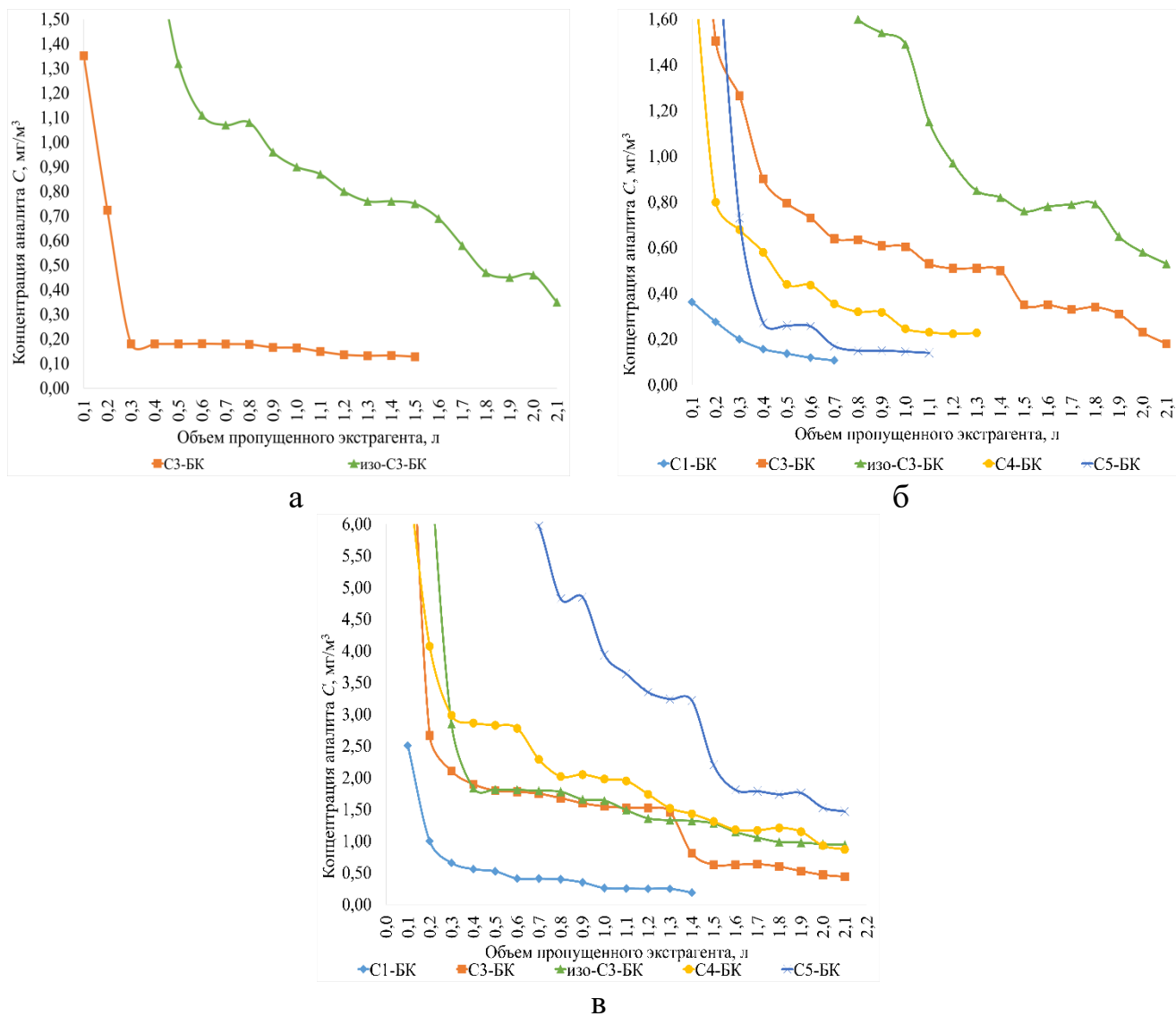


Рисунок 24 – Зависимости концентрации алкилзамещенных бензойных кислот в *n*-гептане от объема пропущенного экстрагента при исследовании МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при температурах 25 (а), 50 (б), 75 °С (в)

Для алкилзамещенных бензойных кислот при повышении температуры экстрагента выше 50 °С наблюдается прямая зависимость между концентрацией аналита в экстракте и длиной углеводородного радикала при определенной температуре, объем получаемого *n*-гептана постоянного состава находится в диапазоне 700-1400 см³.

Для получения экстрактов с известным содержанием алкилзамещенных бензойных кислот необходимо повышение температуры динамической экстракции. Специфические взаимодействия с полимерной матрицей приводят к удерживанию этих аналитов, в результате чего их экстракция, вероятно, сопряжена с диффузионными ограничениями. Свидетельством этого служит тот факт, что в процессе динамической экстракции при 25 °С содержание 4-метилбензойной, 4-бутилбензойной и 4-пентилбензойной кислот в экстрактах оказывалось ниже предела определения ($< 0,1 \text{ мг/м}^3$). В процессе динамической экстракции формируется до 3-4 областей с квазипостоянными концентрациями.

Динамическая экстракция алкилзамещенных бензойных кислот характеризуется возможностью получать потоки *n*-гептана с известным содержанием 4-метилбензойной (0,3-0,4 мг/м³ при температуре 75 °С), 4-пропилбензойной (0,1-1,8 мг/м³ в интервале температур 25-75 °С), 4-изопропилбензойной (0,4-1,8 мг/м³ в интервале температур 25-75 °С), 4-бутилбензойной (0,2-2,8 мг/м³ в интервале температур 50-75 °С), 4-пентилбензойной (0,5-4,9 мг/м³ в интервале температур 50-75 °С).

5.3 Прогнозирование содержания аналитов в экстрактах, полученных при использовании МХДС

Для прогнозирования содержания аналитов в жидких органических средах массив экспериментальных данных (366 зависимостей степени извлечения аналита от продолжительности экстракции) был обработан с использованием полуэмпирических математических моделей нулевого порядка, первого порядка, Хигучи, Корсмейера-Пеппаса, Хиксона-Кроуэлла.

Цель математического моделирования заключалась в выборе функции, наилучшим образом описывающей экспериментально полученные данные. Практическое применение математического моделирования заключается в прогнозировании концентраций аналитов в жидких органических средах в конкретный момент времени и определении возможного периода эксплуатации МХДС. Кроме того, по изменениям параметров модели представляется возможным количественно сопоставлять зависимости извлечения, полученные для различных составов МХДС и условий экстракции.

Рассчитывалась накопленная масса извлеченного аналита M_t , которая затем нормировалась на общее содержание аналита M_∞ в МХДС для получения степени извлечения M_t/M_∞ .

1. Модель кинетики нулевого порядка:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_0 \cdot t \quad (29)$$

где k_0 – константа извлечения нулевого порядка.

2. Модель кинетики первого порядка:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - e^{-k_1 \cdot (t-t_0)} \quad (30)$$

где k_1 – константа извлечения первого порядка.

3. Модель Хигучи:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_H \cdot \sqrt{t} \quad (31)$$

где k_H – константа извлечения Хигучи.

4. Модель Корсмейера-Пеппаса:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_{KP} \cdot t^n \quad (32)$$

где k_{KP} – константа извлечения Корсмейера-Пеппаса.

n – экспонента, характеризующая механизм извлечения. При $n \leq 0,45$ механизм извлечения основывается преимущественно на диффузии аналита. При $0,45 < n < 0,85$ механизм извлечения основан на совместном эффекте диффузии аналита и релаксации полимерных связей. При $n \geq 0,85$ механизм извлечения обусловлен влиянием деградации полимера.

5. Модель Хиксона-Кроуэлла:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - (1 - k_{HC} \cdot t)^3 \quad (33)$$

где k_{HC} – константа извлечения, учитывающая геометрические параметры образца.

Обработка экспериментальных данных включала преобразование зависимостей, построенных по приведенным моделям, к линейному виду. Оценка степени корреляции между экспериментальными точками и теоретическими прямыми проводилась с расчетом коэффициента аппроксимации R^2 (таблица 10).

При анализе полученных данных было установлено, что для моделей нулевого, первого порядка и Хиксона-Кроуэлла наблюдается совпадение коэффициентов аппроксимации R^2 . В связи с этим, во избежание дублирования данных, указанной группы уравнений будет представлен коэффициент аппроксимации R^2 только для модели нулевого порядка.

Таблица 10 – Оценка аппроксимаций зависимостей степени извлечения аналитов из МХДС

Состав МХДС	Модель	Среднее значение R^2	$Q1 R^2$	$Q3 R^2$	Доля профилей извлечения с $R^2 > 0,95$, %
МХДС, полученные методом прямого введения аналита в полимер, МХДС состава 1:3 (6), 1:1 (6), 3:1 (6), 3:1 (15)	Нулевого порядка	0,9063	0,8515	0,9652	37,5
	Хигучи	0,9583	0,9385	0,9795	62,5
	Корсмейер-Пеппаса	0,9671	0,9554	0,9816	75,0
МХДС состава 3:1 (20)	Нулевого порядка	0,9634	0,9529	0,9924	79,2
	Хигучи	0,9841	0,9781	0,9978	93,4
	Корсмейер-Пеппаса	0,9875	0,9840	0,9969	95,3

Примечание: Q1 и Q3 –первый и третий квартили соответственно

Использование МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента обеспечивает возможность прогнозирования концентрации аналитов в жидких органических средах с применением модели Корсмейера-Пеппаса. Доля

профилей извлечения с $R^2 > 0,95$ для данной модели составляет 95,3 % при высоком значении $Q1$ (0,9840).

Несмотря на то, что с использованием данной модели возможно описывать извлечение 60 % вещества, степени извлечения аналитов в процессе проведенных исследований не превышали 3 %, что подтверждает надежность и обоснованность рассматриваемой математической аппроксимации.

5.4 Оценка аналитических и метрологических характеристик получаемых жидких органических сред с известным содержанием органических кислот с использованием МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента

В таблицах 11, 12 приведены результаты оценки аналитических и метрологических характеристик получаемых жидких органических сред с известным содержанием органических кислот с использованием МХДС состава 3:1 (20) с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента.

В статическом и динамическом режимах экстракции *n*-гептаном относительная случайная погрешность поддержания квазипостоянных концентраций ε предельных алифатических и алкилзамещенных бензойных кислот в экстрактах в диапазоне температур 25-150 °С не превышает 10 %. При переходе от *n*-гептана к нефти в режиме статической экстракции при температурах 25-75 °С относительная случайная погрешность поддержания квазипостоянных концентраций ε , обусловленная относительной систематической погрешностью пробоподготовки и хроматографического анализа, составляет 30 %.

Полученные экспериментальные данные, представленные в таблицах 10 и 11, и модель Корсмейера-Пепаса могут быть использованы для предварительного выбора состава и геометрических параметров МХДС для получения заданных концентраций органических кислот в жидких органических средах в зависимости от решаемой аналитической задачи.

Таблица 11 – Аналитические и метрологические характеристики получаемых жидких органических сред с известным содержанием органических кислот в статическом режиме экстракции с использованием МХДС состава 3:1 (20)

Аналит	Диапазон концентраций, мг/м ³ (при заданной температуре)	ε, % не более	Период поддержания квазипостоянных концентраций, ч
Экстрагент – <i>n</i> -гептан			
C12	94-460 (25-150 °C)	10	96-216
C14	167-1297 (25-150 °C)	10	96-216
C15	149-1597 (25-150 °C)	10	120-216
C16	127-1916 (25-150 °C)	9	120-216
C18	281-2328 (25-150 °C)	10	96-216
C1-БК	0,174-40 (25-150 °C)	9	72-120
C3-БК	0,51-54 (25-150 °C)	9	72-96
изо-C3-БК	0,41-44 (25-150 °C)	9	72-120
C4-БК	0,283-43 (25-150 °C)	9	72-120
C5-БК	0,108-60 (25-150 °C)	9	72-120
Экстрагент – нефть			
C12	54-190 (25-75 °C)	29	144-168
C14	78-238 (25-75 °C)	25	120-168
C15	68-228 (25-75 °C)	28	144-168
C16	60-205 (25-75 °C)	30	96-120
C18	115-432 (25-75 °C)	26	144-168
C3-БК	0,83-1,83 (75 °C)	28	72-96
изо-C3-БК	1,4-2,7 (75 °C)	28	72-96
C4-БК	0,86 (75 °C)	27	96

Таблица 12 – Аналитические и метрологические характеристики получаемых жидких органических сред с известным содержанием органических кислот в динамическом режиме экстракции с использованием МХДС состава 3:1 (20)

Аналит	Диапазон концентраций, мг/м ³ (при заданной температуре)	ε, % не более	Объем полученного экстрагента с известной концентрацией аналита, см ³
Экстрагент – <i>n</i> -гептан			
C12	40-186 (25-75 °C)	9	400-1000
C14	55-239 (25-75 °C)	10	500-1100
C15	59-261 (25-75 °C)	10	500-1300
C16	74-310 (25-75 °C)	9	500-1200
C18	80-390 (25-75 °C)	9	400-1200
C1-БК	0,253-0,407 (75 °C)	7	300-700
C3-БК	0,132-1,79 (25-75 °C)	9	300-1400
изо-C3-БК	0,46-4,84 (25-75 °C)	9	300-1000
C4-БК	0,227-2,82 (50-75 °C)	8	300-1100
C5-БК	0,146-1,78 (50-75 °C)	9	300-1200

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. Разработаны методики изготовления МХДС с использованием в качестве аналитов органических кислот. По совокупности аналитических и метрологических характеристик наиболее оптимальной признана методика, в которой аналит предварительно нанесен на гидрофобный адсорбент аэросил, массовое соотношение «аналит:адсорбент» составляет 3:1, содержание аналита в полимерной матрице составляет 20 %.

2. Разработаны методики определения органических кислот в экстрактах, полученных с использованием разработанных МХДС, и экспериментально установлено, что относительная суммарная погрешность анализа с использованием разработанных методик составляет не более 10 % и 30 % при использовании *n*-гептана и нефти в качестве экстрагентов соответственно.

3. Изучены закономерности процессов извлечения органических кислот из МХДС в режиме статической и динамической экстракции с использованием органических модельных экстрагентов и сложных многокомпонентных экстрагентов, в том числе при повышенных значениях температуры и давления. Показано влияние таких факторов, как соотношение «аналит:адсорбент», содержание аналита в МХДС, температура и режим экстракции, на абсолютные значения квазипостоянных концентраций аналитов и продолжительность их поддержания в экстрактах.

4. При оценке возможности прогнозирования содержания органических кислот в жидких органических средах, полученных при использовании МХДС, установлено, что наиболее оптимальной является модель Корсмейера-Пеппаса, при использовании которой доля профилей извлечения с $R^2 > 0,95$ составила 95,3 %, что позволяет прогнозировать концентрации аналитов в жидких органических средах в конкретный момент времени и определять возможный период эксплуатации МХДС.

5. При оценке аналитических и метрологических характеристик получаемых жидких органических сред с известным содержанием аналитов установлено, что

использование МХДС состава 3:1 с гидрофобным аэросилом в качестве адсорбента при массовой доле анализта в полимере 20 % (геометрические размеры – $40 \times 7 \times 3,5$ мм) позволяет получать жидкие органические среды с содержанием органических кислот в диапазоне 40-2400 мг/м³ для предельных алифатических и 0,1-60 мг/м³ для алкилзамещенных бензойных кислот в зависимости экстрагента и режима экстракции. Наблюдается увеличение максимальной случайной относительной погрешности поддержания квазипостоянных концентраций ε при замене *n*-гептана нефтью с 10 до 30 %, что обусловлено матричными эффектами нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Витенберг, А.Г. Газовая экстракция в хроматографическом анализе: Парофазный анализ и родственные методы / А.Г. Витенберг, Б.В. Иоффе. – Л.: Химия, 1982. – 280 с.
2. Витенберг, А.Г. Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения / А.Г. Витенберг // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47, № 1. – С. 7-22.
3. Витенберг, А.Г. Равновесная модель в описании процессов газовой экстракции и парофазного анализа / А.Г. Витенберг // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58, № 1. – С. 6-21.
4. Москвин, Л.Н. Мембранные методы разделения веществ в аналитической химии / Л.Н. Москвин, Т.Г. Никитина // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 1, № 1. С. 6-22.
5. Vakh, C. A fully automated effervescence-assisted switchable solvent-based liquid phase microextraction procedure: liquid chromatographic determination of ofloxacin in human urine samples / C. Vakh [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2016. – Vol. 907. – P. 54-59.
6. Moskvina, L.N. Continuous chromatomembrane headspace analysis / L.N. Moskvina, O.V. Rodinkov // Journal of Chromatography A. – 1996. – Vol. 725 (2). – P. 351-359.
7. Москвин, Л.Н. Хроматомембранный метод разделения веществ и его аналитические возможности / Л.Н. Москвин, О.В. Родинков, А.Н. Каргузов // Журнал аналитической химии. – 1996. – Т. 51, № 8. – С. 835-840.
8. Постнов, В.Н. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования / В.Н. Постнов [и др.] // Успехи химии. – 2016. – Т. 85, № 2. – С. 115-138.
9. Столяров, Б.В. Сравнительная экспериментальная оценка полярности и селективности неподвижных фаз в газовой хроматографии с помощью констант Роршайндера-Мак-Рейнольдса и на основе термодинамических характеристик /

Б.В. Столяров, Л.А. Карцова // Журнал аналитической химии. – 1984. – Т. 39, № 5. – С. 883-890.

10. Макаров, Е.Д. Новая конструкция сорбирующего устройства для концентрирования примесей органических соединений и их последующего газохроматографического определения / Е.Д. Макаров [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60, № 1. – С. 11-16.

11. Přikryl, P. Comparison of needle concentrator with SPME for GC determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in aqueous samples / P. Přikryl [et al.] // Chromatographia. – 2006. – Vol. 64 (1-2) – P. 65-70.

12. Платонов, И.А. Методы и средства приготовления стандартных газовых смесей / И.А. Платонов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73, № 2. – С. 83-105.

13. Смыгина, И.Н. Определение летучих органических соединений в объектах окружающей среды с использованием хромато-десорбционных систем: дис. ... канд. хим. наук (03.00.16) / Ирина Николаевна Смыгина. – Самара, 2007. – 172 с.

14. Słomińska, M. New developments in preparation and use of standard gas mixtures / M. Słomińska, P. Konieczka, J. Namieśnik // Trends in Analytical Chemistry. – 2014. – V. 62. – P. 135-143.

15. Платонов, И.А. Получение газовых смесей известного состава динамическими методами / И.А. Платонов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 378-387.

16. Fijało, C. Devices for the Production of Reference Gas Mixtures / C. Fijało [et al.] // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2016. – V. 46, № 5. – P. 361-373.

17. Namieśnik, J. Generation of standard gaseous mixtures / J. Namieśnik // Journal of Chromatography A. – 1984. – Vol. 300. – P. 79-108.

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

19. Vitenberg, A. G. Gas-chromatographic headspace analysis: metrological aspects / A.G. Vitenberg, L.A. Konopel'ko // Journal of analytical chemistry. – 2011. – Vol. 66. – P. 452-472.

20. Платонов, И.А. Хромато-десорбционный способ приготовления градуировочных газовых смесей летучих органических соединений / И.А. Платонов, И.Н. Колесниченко, П.К. Ланге // Метрология. – 2016. – Т. 4. – С. 29-36.

21. Березкин, В.Г. Динамический способ получения парогазовых потоков летучих органических соединений в инертном газе / В.Г. Березкин [и др.] // Вестник СамГУ. Специальный выпуск. – 2002. – С. 115-123.

22. Березкин, В.Г. Динамический способ получения парогазовых смесей с постоянными концентрациями летучих органических соединений в условиях контакта газовой фазы с регенерируемым потоком жидкого раствора / В.Г. Березкин [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. -Т. 6, № 4. – С. 591-595.

23. Березкин В.Г. Получение потоков микроконцентраций летучих органических соединений / В.Г. Березкин, И.А. Платонов, И.Н. Смыгина // Экология и промышленность России. – 2007. -С. 48-49.

24. Пат. 2324173 Российская Федерация, МПКG01N30/06. Способ получения градуировочных смесей летучих компонентов и устройство для его осуществления / Березкин В.Г. [и др.]; заявитель и патентообладатель Самарский государственный университет. – № 2006128706/28; заявл. 07.08.2006; опубл. 10.05.2008, Бюл. № 13. – 7 с.

25. Пат. 2324174 Российская Федерация, МПКG01N30/06. Способ получения потока газа с постоянными концентрациями летучих компонентов и устройство для его осуществления / Березкин В.Г. [и др.]; заявитель и патентообладатель Самарский государственный университет. – № 2006128705/28; заявл. 07.08.2006; опубл. 10.05.2008, Бюл. № 13. – 7 с.

26. Пат. 2465584 Российская Федерация, МПКG01N30/06. Способ получения постоянных концентраций летучих веществ в потоке газа и устройство для его осуществления / Березкин В.Г. [и др.]; заявитель и патентообладатель

Самарский государственный университет. – № 2009101484/28; заявл. 19.01.2009; опубл. 27.10.2012; Бюл. № 30. – 7 с.

27. Платонов, И.А. Микроаналитические системы для определения эндогенных биомаркеров в выдыхаемом воздухе / И.А. Платонов [и др.] // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. – 2016. – Т. 1, № 23. – С. 41-46.

28. Платонов, И.А. Хромато-десорбционные микросистемы для количественного определения биомаркеров сердечно-сосудистых заболеваний в выдыхаемом воздухе / И.А. Платонов [и др.] // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. – 2017. – Т. 1, № 32. – С. 14-16.

29. Платонов, И.А. Аналитические микросистемы для концентрирования следовых количеств веществ из проб выдыхаемого воздуха / И.А. Платонов [и др.] // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. – 2017. – Т. 1, № 32. – С. 17-18.

30. Колесниченко, И.Н. Оптимизация условий насыщения и предподготовки хромато-десорбционных микросистем для получения газовых смесей ацетона / И.Н. Колесниченко, М.А. Аникина, И.А. Платонов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2020. – Т. 20, № 4. – С. 426-433.

31. Платонов, И.А. Получение градуировочных газовых смесей хромато-десорбционным способом для повышения точности количественного определения биогенного пентана в выдыхаемом воздухе / И.А. Платонов [и др.] // Измерительная техника. – 2017. – Т. 8. – С. 67-70.

32. Павлова, Л.В. Применение паровфазного анализа для получения общего образа листьев эвкалипта прутовидного / Л.В. Павлова [и др.] // Химия растительного сырья. – 2016. – Т. 3. – С. 135-146.

33. Павлова, Л.В. Сорбционные микротрубки как образцы состава летучих органических соединений на примере ромашки аптечной / Л.В. Павлова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18, № 5. – С. 736-744.

34. Платонов, И.А. Исследование сорбционных процессов в хромато-десорбционных системах на основе наноструктурированного полимерного

сорбента Полисорб-1 / И.А. Платонов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23, № 4. – С. 495-503.

35. Витенберг, А.Г. Приготовление стабильных газовых смесей с микроконцентрациями паров летучих веществ в парофазных источниках при повышенном давлении / А.Г. Витенберг, Ю.Г. Добряков, Е.М. Громыш // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, № 12. – С. 1313-1319.

36. Платонов, И. А. Получение стандартных газовых и жидких сред хромато-десорбционным способом / И.А. Платонов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2025. – Т. 24, № 6. – С. 858-884.

37. Mould, D. L. Electrokinetic Ultrafiltration Analysis of Polysaccharides / D.L. Mould, R.L.M. Synge // Analyst. – 1952. – Vol. 77 (921). – P. 964-970.

38. Mould, D. L. Separations of polysaccharides related to starch by electrokinetic ultrafiltration in collodion membranes / D.L. Mould, R.L.M. Synge // Biochemical Journal. – 1954. – Vol. 58 (4). – P. 571-585.

39. Kubín, M. Gel permeation chromatography on porous poly(ethylene glycol methacrylate) / M. Kubín, P. Špaček, R. Chromeček // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1967. – Vol. 32. – P. 3881-3887.

40. Végvári, A. A new easy-to-prepare homogeneous continuous electrochromatographic bed for enantiomer recognition / A. Végvári [et al.] // Electrophoresis. – 2000. – Vol. 21 (15). – P. 3116-3125.

41. Ross, W.D. In Situ-Formed Open-Pore Polyurethane as Chromatography Supports / W.D. Ross, R.T. Jefferson // Journal of Chromatographic Science. – 1970. – Vol. 8. – P. 386-389.

42. Schnecko, H. Foam filled columns in gas chromatography / H. Schnecko, O. Bieber // Chromatographia. – 1971. – Vol. 4. – P. 109-112.

43. Ross, W.D. In situ preparation and evaluation of open pore polyurethane chromatographic columns / W.D. Ross [et al.] // Analytical Chemistry. – 1973. – Vol. 45 (7). – P. 1126-1130.

44. Lynn, T.R. High resolution-low pressure liquid chromatography / T.R. Lynn, D.R. Rushneck, A.R. Cooper // *Journal of Chromatographic Science*. – 1974. – Vol. 12. – P. 76-79.
45. Svec, F. Monolithic materials: preparation, properties and applications / F. Svec, T.B. Tennikova, Z. Deyl. – Amsterdam: Elsevier, 2003 – 780 p.
46. Dandeneau, R.D. An investigation of glasses for capillary chromatography / R.D. Dandeneau, E.H. Zerenner // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1979. – Vol. 2 (6). – P. 351-356.
47. Noel, R. A Monolithic ion-exchange material suitable for downstream processing of bioproducts / R. Noel, A. Sanderson, L. Spark // *Cellulosics: Materials for Selective Separations and Other Technologies Proceeding*. – New York, 1993. – P. 17-24.
48. Svec, F. Monolithic columns: A historical overview / F. Svec // *Electrophoresis*. – 2017. – Vol. 38 (22-23). – P. 2810–2820.
49. Hjertén, S. High-performance liquid chromatography on continuous polymer beds / S. Hjertén, J.-L. Liao, R. Zhang // *Journal of Chromatography A*. – 1989. – Vol. 473. – P. 273-275
50. Hjertén, S. New approaches in the design of capillary electrophoresis experiments / S. Hjertén [et al.] // *Japanese Journal of Electrophoresis*. – 1995. – Vol. 39. – P. 105-109.
51. Mal'tsev, V. G. High-performance liquid chromatography of proteins on short capillary columns / V.G. Mal'tsev [et al.] // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1990. – Vol. 13. – P. 185-192.
52. Belenkii, B. G. Peculiarities of zone migration and band broadening in gradient reversed-phase high-performance liquid chromatography of proteins with respect to membrane chromatography / B.G. Belenkii [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 1993. – Vol. 645 (13). – P. 1-15.
53. Belenkii, B.G. High-Performance Membrane Chromatography. A Novel Method of Protein Separation / B.G. Belenkii, T.B. Tennikova, F. Svec // *Journal of Liquid Chromatography*. – 1990. – Vol. 13 (1). – P. 63-70.

54. Tennikova, T.B. High-performance membrane chromatography of proteins, a novel method of protein separation / T.B. Tennikova [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 1991. – Vol. 555 (1-2). – P. 97-107.

55. Svec, F. Continuous rods of macroporous polymer as high-performance liquid chromatography separation media / F. Svec, J.M.J. Frechet // *Analytical Chemistry*. – 1992. – Vol. 64 (7). – P. 820-822.

56. Канатьева, А.Ю. Монолитные стационарные фазы в жидкостной и газовой хроматографии / А.Ю. Канатьева [и др.] // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77, № 4. – С. 393-400.

57. Викторова, Е.Н. Монолитные капиллярные колонки на основе дивинилбензола в капиллярной жидкостной хроматографии / Е.Н. Викторова [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2007. – Т. 81, № 3. – С. 507-511.

58. Викторова, Е.Н. Монолитные капиллярные колонки на основе диметакрилатэтиленгликоля для разделения полимеров по молекулярным массам / Е.Н. Викторова [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2013. – Т.55, № 3. – С. 312-320.

59. Kanatyeva, A. Characterization of monolithic capillary columns using inverse gas chromatography / A. Kanatyeva [et al.] // *Journal of Separation Science*. – 2009. – V. 32 (15-16). – P. 2635-2641.

60. Kurganov, A. Monolithic capillary columns based on pentaerythritol acrylates for molecular-size-based separations of synthetic polymers / A. Kurganov, E. Viktorova, A. Kanateva // *Journal of Separation Science*. – 2015. – V. 38 (13). – P. 2223-2228.

61. Kanateva, A.Y. Preparation and properties of GC capillary column with hypercrosslinked stationary phase / A.Y. Kanateva, A.A. Korolev, A.A. Kurganov // *Journal of Separation Science*. – 2021. – V. 44 (24). – P. 4395-4401.

62. Tanaka, N. Octadecylsilylated porous silica rods as separation media for reversed-phase liquid chromatography / N. Tanaka [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 1996. – Vol. 68 (19). – P. 3498-3501.

63. Tanaka, N. Designing monolithic double-pore silica for high-speed liquid chromatography / N. Tanaka [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 1998. – Vol. 797 (1-2). – P. 133-137.

64. Tanaka, N. Monolithic silica columns for HPLC, micro-HPLC, and CEC / N. Tanaka [et al.] // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 2000. – Vol. 23 (1). – P. 111-116.

65. Liang, Y. Recent advances in monolithic columns for protein and peptide separation by capillary liquid chromatography / Y. Liang, L. Zhang, Y. Zhang // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2012. – Vol. 405 (7). – P. 2095-2106.

66. Eeltink, S. Advances in organic polymer-based monolithic column technology for high-resolution liquid chromatography-mass spectrometry profiling of antibodies, intact proteins, oligonucleotides, and peptides / S. Eeltink [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2016. – Vol. 1498. – P. 8-21.

67. Liu, L.-H. Methacrylate-bonded covalent-organic framework monolithic columns for high performance liquid chromatography / L.-H. Liu, C.-X. Yang, X.-P. Yan // *Journal of Chromatography A*. – 2017. – Vol. 1479. – P. 137-144.

68. Lim, L. On-line preconcentration of trace carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in microcolumn liquid chromatography via large volume injection / L. Lim, Y. Okouchi, T. Takeuchi // *Talanta*. – 2007. – Vol. 72 (5). – P. 1600-1608.

69. Кучеренко, Е.В. Монолитные сорбенты с ковалентно связанной матрицей для тонкослойной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией / Е.В. Кучеренко [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2019. – Т. 19, № 6. – С. 645-655.

70. Korolev, A. Monolithic columns with optimized pore structure for molecular size-based separations of synthetic polymers / A. Korolev [et al.] // *Journal of Separation Science*. – 2012. – V. 35 (8). – P. 957-963.

71. Ширяева, В.Е. Стационарная фаза на основе сверхсшитого полистирола для капиллярной газовой хроматографии / В.Е. Ширяева [и др.] // Журнал Физической Химии. – 2020 – Т. 94, № 9. – С. 1405-1410.

72. Kurganov, A.A. Kinetic efficiency of polar monolithic capillary columns in high-pressure gas chromatography / A.A. Kurganov [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2013. – V. 1315. – P. 162-166.

73. Chambers, S.D. Developments in ion chromatography using monolithic columns / S.D. Chambers, K.M. Glenn, C.A. Lucy // Journal of Separation Science. – 2007. – V. 30 (11). – P. 1628-1645.

74. Яшин, Я. ВЭЖХ и ультра-ВЭЖХ: состояние и перспективы / Я. Яшин, А. Веденин, А. Яшин // Аналитика. – 2015. – Т. 2. – С. 70-84.

75. Da Silva, C.G.A. Monolithic capillary columns based on silica and zirconium oxides for use in hydrophilic interaction liquid chromatography / C.G.A. Da Silva, C.H. Collins, C.B.G. Bottoli // Microchemical Journal. – 2014. – Vol. 116. – P. 249-254.

76. Nguen, A.M. Epoxy-Based Monoliths. A Novel Hydrophilic Separation Material for Liquid Chromatography of Biomolecules / A.M. Nguen, K. Irgum // Chemistry of Materials. – 2006. – Vol. 18 (26). – P. 6308-6315.

77. Heck, R.M. The application of monoliths for gas phase catalytic reactions / R.M. Heck, S. Gulati, R.J. Farrauto // Chemical Engineering Journal. – 2001. – Vol. 82. – P. 149-156.

78. Govender, S. Monoliths: a review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation / S. Govender, H. Friedrich // Catalyst. – 2017. – Vol. 7 (2). – P. 62-91.

79. Boger, T. Monolithic Catalysts for the Chemical Industry / T. Boger // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2004. – Vol. 43 (16). – P. 4602-4611.

80. Vincenzo, V. Monolithic Porous Organic Polymer-Photocatalyst Composites for Applications in Catalysis / V. Vincenzo, V. Vaniano, O. Sacco // ChemCatChem. – Vol. 16 (2). – P. 1-16.

81. Farrauto, R.J. New applications of monolithic supported catalysts / R.J. Farrauto // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1997. – Vol. 60. – P. 233-241.

82. Alzahrani, E. Preparation and SPE applications of silica-based monoliths / E. Alzahrani // International journal of scientific research in science, engineering and technology. – 2015. – Vol. 1 (2). – P. 138-143.

83. Brunch, D.R. Applications of monolithic solid-phase extraction in chromatography-based clinical chemistry assays / D.R. Brunch, S. Wang // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – Vol. 405 (10). – P. 3021-3033.

84. Ar-sanork, K. Mixed mode monolithic sorbent in pipette tip for extraction of ractopamine and clenbuterol prior to analysis by HPLC-UV and UHPLC-Q Exactive™ Plus Orbitrap MS / K. Ar-sanork [et al.] // Journal of Analytical Science and Technology. – 2021. – Vol. 12 (23). – P. 1-10

85. Hwan, H. Monolithic biosensor for gene-based disease detection / H. Hwan, Y. Yusof // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 925. – P. 519-523.

86. Lotfiani, A. Monolithic silicon-based photovoltaic-nanoplasmonic biosensor with enhanced limit of detection and minimum detectable power / A. Lotfiani, H.D. Jahromi, S. Hamedli // Journal of Lightwave Technology. – 2022. – Vol. 40 (4). – P. 1231-1237.

87. Jaruwongrungrasamee, K. Real-time multianalyte biosensors based on interference-free multichannel monolithic quartz crystal microbalance / K. Jaruwongrungrasamee [et al.] // Biosensors and Bioelectronics. – 2015. – Vol. 67. – P. 576-581.

88. Ma, S. Challenges and advances in the fabrication of monolithic bioseparation materials and their applications in proteomics research / S. Ma [et al.] // Advanced Materials. – 2019. – Vol. 31 (50). – P. 1-27.

89. Song, Y. Emerging Nanoporous Materials for Biomolecule Separation / Y. Song [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2022. – Vol. 30 (20). – P. 1-13.

90. Zhang, Y. Self-assembled mixed micelle loaded with natural pyrethrins as an intelligent nano-insecticide with a novel temperature-responsive release mode / Y. Zhang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 361. – P. 1-51.

91. Devi, N. Encapsulation of active ingredients in polysaccharide-protein complex coacervates / N. Devi [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2017. – V. 239. – P. 136-145.

92. Mondal, M.I.H. Functional applications of aloe vera on textiles: a review / M.I.H. Mondal, J. Saha, M.A. Rahman // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2020. – Vol. 29. – P. 993-1009.

93. Salaün, F. Development and characterisation of flame-retardant fibres from isotactic polypropylene melt-compounded with melamine-formaldehyde microcapsules / F. Salaün [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – Vol. 96 (1). – P. 131-143.

94. Sun, X. Microencapsulation and antimicrobial activity of carvacrol in a pectinalginate matrix / X. Sun, R.G. Cameron, J. Bai // *Food Hydrocolloids*. – 2019. – Vol. 92. – P. 69-73.

95. Biduski, B. Electrosprayed octenyl succinic anhydride starch capsules for rosemary essential oil encapsulation / B. Biduski [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – Vol. 132. – P. 300-307.

96. Kumar, A. Macromolecular Microencapsulation Using Pine Pollen: Loading Optimization and Controlled Release with Natural Materials / A. Kumar [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces Journal*. – 2018. – Vol. 10 (34). – P. 28428-28439.

97. Lu, T. Advances in controlled release of microcapsules and promising applications in self-healing of asphalt materials / T. Lu [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 294. – P. 1-25.

98. Кулакова, И.И. Направленный транспорт лекарственных средств: от идеи до внедрения: учебно-методическое пособие / И.И. Кулакова [и др.]. – Рязань: ОТС и ОП, 2018. – 104 с.

99. Hersel, U. RGD modified polymers: biomaterials for stimulated cell adhesion and beyond / U. Hersel, C. Dahmen, H. Kessler // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24 (24). – P. 4385-4415.

100. Ross, A. Development of a temperature sensitive drug release system for polymeric implant devices / A. Ross [et al.] // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24 (24). – P. 4417-4423.

101. Wei, G. The release profiles and bioactivity of parathyroid hormone from poly(lactic-co-glycolic acid) microspheres / G. Wei [et al.] // *Biomaterials*. – 2004. – Vol. 25 (2). – P. 345-352.

102. Park, Y.J. Enhanced guided bone regeneration by controlled tetracycline release from poly(L-lactide) barrier membranes / Y.J. Park [et al.] // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 2000. – Vol. 51 (3). – P. 391-397.

103. Adepu, S. Controlled drug delivery systems: current status and future directions / S. Adepu, S. Ramakrishna // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26 (19). – P. 1-45.

104. Григорьева, М.В. Полимерные системы с контролируемым высвобождением биологически активных соединений / М.В. Григорьева // *Биотехнология*. – 2011. – Т. 4, № 2. – С. 9-23.

105. Lee, P.I. Kinetics of drug release from hydrogel matrices / P.I. Lee // *Journal of Controlled Release*. – 1985. – Vol. 2. – P. 277-288.

106. Zilberman, M. Dexamethasone loaded bioresorbable films used in medical support devices: structure, degradation, crystallinity and drug release / M. Zilberman // *Acta Biomaterialia*. – 2005. – Vol. 1 (6). – P. 615-624.

107. Gangadharam, P.R.J. Sustained release of isoniazid in vivo from a single implant of a biodegradable polymer / P.R.J. Gangadharam [et al.] // *Tubercle*. – 1991. – Vol. 72 (2). – P. 115-122.

108. Ammoury, N. Jejunal absorption, Pharmacological activity, and pharmacokinetic evaluation of indomethacin-loaded poly(d,l-Lactide) and poly(isobutyl-cyanoacrylate) nanocapsules in rats / N. Ammoury [et al.] // *Pharmaceutical Research*. – 1991. – Vol. 8. – P. 101-105.

109. Ichihara, T. Transcatheter arterial chemoembolization therapy for hepatocellular carcinoma using polylactic acid microspheres containing aclarubicin hydrochloride / T. Ichihara [et al.] // *Cancer Research*. – 1989. – Vol. 49. – P. 4357-4362.

110. Ike, O. Biodegradation and antitumour effect of adriamycin-containing poly(L-lactic acid) microspheres / O. Ike [et al.] // *Biomaterials*. – 1991. – Vol. 12 (8). – P. 757-762.

111. Tarantili, P.A. Sustained release of guaifenesin and ipriflavone from biodegradable coatings / P.A. Tarantili, H. Koumoulos // *European Polymer Journal*. – 2008. – Vol. 44 (2). – P. 444-452.

112. Ferrero, C. Drug release kinetics and fronts movement studies from methyl methacrylate (MMA) copolymer matrix tablets: effect of copolymer type and matrix porosity / C. Ferrero, I. Bravo, M.R. Jimenez-Castellanos // *Journal of Controlled Release*. – 2003. Vol. 92 (1-2). – P. 69-82.

113. Brazel, C.S., Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers / C.S. Brazel, N.A. Peppas // *Polymer*. – 1999. – Vol. 40 (12). – P. 3383-3398.

114. Ganguly, S. General overview of controlled and sustained Release systems / S. Ganguly, S. Margel. – Cham: Springer, 2023. – 33 p.

115. Blagoeva, R., Monolithic controlled delivery systems: part I. Basic characteristics and mechanisms / R. Blagoeva, A. Nedev // *Bioautomation*. – 2006. – Vol. 4 (1). – P. 80-88.

116. Филиппова, Н.И. Применение математического моделирования при оценке высвобождения лекарственных веществ *in vitro* / Н.И. Филиппова, А.А. Теслев // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. – 2017. – Т. 4. – С. 218-226.

117. Арбузов, В.Н. Эксплуатация нефтяных и газовых скважин. Часть 1: учеб. Пособие / В.Н. Арбузов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 200 с.

118. Ипатов А.И. Геофизический и гидродинамический контроль разработки месторождений углеводородов / А.И. Ипатов, М.И. Кременецкий. – М.: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006. – 780 с.

119. Вержбицкий, В.В. Анализ и перспективы развития индикаторных (трассерных) методов исследования пластов-коллекторов нефтяных и газовых месторождений / В.В. Вержбицкий [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336, № 4. – С. 47-65.

120. Zemel, B. Tracers in the oil field / B. Zemel. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 487 p.

121. Jaripatke, O. Water-control management technologies: a review of successful chemical technologies in the last two decades / O. Jaripatke, E. D. Dalrymple // SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control held, Proceeding. – USA, 2010. – 15 p.

122. Bingyu, J. Advance on the tracer test technology among wells / J. Bingyu [et al.] // SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Proceeding. – Australia, 2002. – 5 p.

123. Manichand, R. Preliminary assessment of Tambaredjo heavy oilfield polymer flooding pilot test / R. Manichand [et al.] // SPE Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference, Proceeding. – Peru, 2010. – 10 p.

124. Huseby, O. Natural and conventional tracers for improving reservoir models using the EnKF approach / O. Huseby [et al.] // SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition, Proceeding. – The Netherlands, 2009. – 22 p.

125. Khan, I.H. Tracer technology to investigate inter-well communications during enhanced oil recovery / I.H. Khan [et al.] // Tracer 4, Fourth International Conference on Tracers and Tracing Methods, Proceedings. – France, 2006. – P. 407-416.

126. Nava, R. Tracer detection by laser spectroscopy for applications in oil and gas industry / R. Nava [et al.] // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Proceedings. – USA, 2009. – 7 p.

127. Serres-Piole, C. Water tracers in oilfield applications: Guidelines / C. Serres-Piole [et al.] // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2012. – Vol. 98-99. – P. 22-39.

128. Bjørnstad, T. Selection of Tracers for Oil and Gas Reservoir Evaluation / T. Bjørnstad. – Kjeller: Institutt for energiteknikk, 1991. – 43 p.

129. Du, Y. Interwell tracers tests: lessons learned from past field studies / Y. Du, L. Guan // Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Proceedings. – Indonesia, 2005. – 9 p.

130. Tayyib, D. Overview of Tracer Applications in Oil and Gas Industry / D. Tayyib [et al.] // SPE Kuwait Oil & Gas Conference and Show, Proceedings. – Kuwait, 2019. – 21 p.

131. Ahmad, M. Interwell tracing by environmental isotopes at Fimkassar Oilfield, Pakistan / M. Ahmad [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2003. – Vol. 58 (5). – P. 611-619.

132. Dugstad, Ø. Measurements and application of partition coefficients of compounds suitable for tracing gas injected into oil reservoirs / Ø. Dugstad, T. Bjørnstad, I. Hundere // Revue de l'Institut Francais du Petrole. – 1992. – V. 47 (2). – P. 205-215.

133. Bouchaou, L. Application of multiple isotopic and geochemical tracers for investigation of recharge, salinization, and residence time of water in the Souss-Massa aquifer, southwest of Morocco / L. Bouchaou [et al.] // Journal of Hydrology. – 2008. – Vol. 352. – P. 267-287.

134. Dennis, B.R. Radioactive tracers used to characterize geothermal reservoirs / B.R. Dennis, R. Potter, J. Kolar // The Geothermal Resources Council for Presentation at the 1981 Annual Meeting in Houston, Proceedings. – USA, 1981. – 7 p.

135. Bjørnstad, T. Tracer tests in oil appraisal and reservoir evaluation: state of the art / T. Bjørnstad [et al.] // SPE Second Norwegian Institute of Technology North Sea Oil & Gas Reservoir Conference, Proceedings. – Norway, 1990. – P. 261-270.

136. Hutchins, R.D. Aqueous tracers for oil field applications / R.D. Hutchins, H.T. Dovan, B.B. Sandiford // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. – USA, 1991. – P. 491-499.

137. Соколовский, Э.М. Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов / Э.М. Соколовский, Г.Б. Соловьева, Ю.И. Тренчикова. – М.: Недра, 1986. – 157 с.

138. Kleven, R. Non-Radioactive Tracing of Injection Gas in Reservoir / R. Kleven [et al.] // SPE Gas Technology Symposium, Proceeding. – Canada, 1996. – P. 675-684.

139. Calhoun II, T.G. Case History of Radioactive Tracers and Techniques in Fairway Field / T.G. Calhoun II, G.T. Hurford // Journal of Petroleum Technology. – 1970. – V. 22 (10). – P. 1217-1224.

140. Al-Murayri, M.T. Minagish Middle Oolite Miscible Gas Injection Pilot: Inter-Well Tracer Campaign for the First Non-Thermal EOR Project in Kuwait / M. T. Al-Murayri [et al.] // SPE Kuwait Oil & Gas Show and Conference, Proceeding. – Kuwait, 2017. – 13 p.

141. Bjørnstad, T. Recent and current oil fields tracer development for interwell application / T. Bjørnstad // Second Tracer Workshop. University of Texas at Austin, Proceeding. – USA, 1994. – P. 101-113.

142. Quang, N.H. Interwell water flooding tracers in fractured basement oil reservoir / H.N. Quang, W. Loder // Tracer 4, Fourth International Conference on Tracers and Tracing Methods, Proceedings. – France, 2006. – P. 431–437.

143. Wood, K.N. Interwell residual oil saturation at Leduc miscible pilot / K.N. Wood, J.S. Tang, R.J. Luckasavitch // SPE 65th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Proceedings. – USA, 1990. – 13 p.

144. Abernathy, S.E. Radioactive tracers in oil and gas production: practical considerations in the 1990's / S.E. Abernathy, S.E. Woods, J.L. Taylor // SPE Second International Conference on Health, Safety & Environment in on & Gas Exploration & Production, Proceedings. – Indonesia, 1994. – P. 301-309.

145. Galdiga, C.U. Ultra trace determination of fluorinated aromatic carboxylic acids in aqueous reservoir fluids by solid phase extraction in combination with negative ion chemical ionisation mass spectrometry after derivatisation with pentafluorobenzyl

bromide / C.U. Galdiga, T. Greibrokk // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1998. – V. 361 (8). – P. 797-802.

146. Zemel, B. Chapter 1 radioactivity basics / B. Zemel // Developments in petroleum science. – 1995. – Vol. 43 (C). – P. 1-38.

147. Zemel, B. Chapter 2 measurements and applications / B. Zemel // Developments in petroleum science. – 1995. – Vol. 43 (C). – P. 39-87.

148. Zemel, B Chapter 3 interwell water tracers / B. Zemel // Developments in petroleum science. – 1995. – Vol. 43 (C). – P. 89-135.

149. Sukanya, S. Environmental radon: a tracer for hydrological studies / S. Sukanya, J. Sabu. – Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2023. – 184 p.

150. Patidar, A.K. A review of tracer testing techniques in porous media specially attributed to the oil and gas industry / A.K. Patidar [et al.] // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2022. – Vol. 12. – P. 3339-3356.

151. Coronado, M. A test of the effect of boundary conditions on the use of tracers in reservoir characterization / M. Coronado [et al.] // Geofísica Internacional. – Vol. 48 (2). – P. 185-194.

152. de Melo, M.A. Using tracers to characterise petroleum reservoirs: application to Carmopolis field, Brazil / M.A. de Melo, C.R.C. de Holleben, A.A. Resende // SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Buenos Aires, Proceedings. – Argentina, 2001. – 7 p.

153. de Melo, M.A. Evaluation of polymer injection projects in Brazil / M.A. de Melo [et al.] // SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Proceedings. – Brazil, 2005. – 17 p.

154. Lichtenberger, G.J. Field applications of interwell tracers for reservoir characterization of enhanced oil recovery pilot areas / G.J. Lichtenberger // SPE The Production Operations Symposium, Proceedings. – USA, 1991. – P. 209-225.

155. Bjørnstad, T. New development in tracer technology for reservoir description / T. Bjørnstad // National Petroleum Show, Proceedings. – Canada, 1998. – 24 p.

156. Bjørnstad, T. Production chemistry and water management (21) – in field performance of new nonradioactive tracers / T. Bjørnstad [et al.] // 8th International Oil Field Chemical Symposium, Proceedings. – Norway, 1997. – 36 p.

157. Пат. 2006/004426 США, МПКЕ21В47/10, Е21В27/02. System for delivery of a tracer in fluid transport systems and use thereof / Stray H., Dugstad Ø., Hassfjell S.; заявитель и патентообладатель Resman AS. – № 11/628599; заявл. 30.06.2005; опубл. 12.01.2006. – 15 с.

158. Rose, P.E. New fluorescent tracers for use in geothermal reservoirs / P.E. Rose, P.A. McPherson // Transactions — Geothermal Resources Council. – 1997. – Vol. 21. – P. 249-252.

159. Rose, P.E. The application of the polyaromatic sulfonates as tracers in geothermal reservoirs / P.E. Rose, W.R. Benoit, P.M. Kilbourn // Geothermics. – 2001. – Vol. 30 (6). – P. 617-640.

160. Cheung, S. A novel approach to interwell tracer design and field case history / S. Cheung, A. Edwards, J. Howard // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Proceedings. – USA, 1999. – 10 p.

161. Bennion, D.B. Applications for tracers in reservoir conformance predictions and initial saturation determinations / D.B. Bennion [et al.] // 1st Annual International Conference on Reservoir Conformance, Profile Control Water & Gas Shutoff, Proceedings. – USA, 1995. – 14 p.

162. Adams, M.C. Thermal stabilities of aromatic acids as geothermal tracers / M.C. Adams [et al.] // Geothermics. – 1992. – Vol. 21. – P. 323-339.

163. Bjørnstad, T. Interwell tracer technology in oil reservoirs: state of the art / T. Bjørnstad [et al.] // First International Congress on Tracers and Tracing Methods, Proceedings. – France, 2001. – 8 p.

164. Sanjuan, B. Tracer testing of the geothermal heat exchanger at Soultz-sous-Forets (France) between 2000 and 2005 / B. Sanjuan [et al.] // Geothermics. – 2006. – Vol. 35. – P. 622-653.

165. Bjørnstad, T. Dynamic behaviour of radiolabelled water tracer candidates for chalk reservoirs / T. Bjørnstad, O.B. Haugen, I.A. Hundere // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 1994. – Vol. 10. – P. 223-238.

166. Adams, M.C. Tracer developments: results of experimental studies / M.C. Adams [et al.] // *Eleventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*. Stanford University. – USA, 1986. – P. 97-102.

167. Valestrand, R. The effect of including tracer data in the Ensemble–Kalman–Filter approach / R. Valestrand [et al.] // *SPE Journal*. – 2010. – Vol. 15 (2). – P. 454-470.

168. Munz, I.A. Water flooding of the Oseberg Øst oil field, Norwegian North Sea: application of formation water chemistry and isotopic composition for production monitoring / I.A. Munz [et al.] // *Marine and Petroleum Geology*. – 2010. – Vol. 27 (4). – P. 838-852.

169. Shook, G.M. Determining reservoir properties and flood performance from tracer test analysis / G.M. Shook, G.A. Pope, K. Asakawa // *Annual Technical Conference and Exhibition, Proceedings*. – USA, 2009. – 19 p.

170. Song, L. Determination of the petroleum tracers nitrate and thiocyanate in subterranean waters by capillary ion electrophoresis / L. Song [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 1995. – Vol. 715 (2). – P. 376-384.

171. Silva, M. Stability assessment of PITT tracer candidate compounds: The case of benzyl alcohols / M. Silva, H. Stray, T. Bjørnstad // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 167 (5). – P. 517-523.

172. Sanni, M. Pushing the envelope of residual oil measurement: a field case study of a new class of inter-well chemical tracers / M. Sanni [et al.] // *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Proceedings*. – UAE, 2016. – . Dubai, UAE, 2016. – 15 p.

173. Viig, S.O. Application of a new class of chemical tracers to measure oil saturation in partitioning interwell tracer tests /O.S. Viig [et al.] // *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Proceedings*. – USA, 2013. – 15 p.

174. Корякин, Ф.А. Определение остаточной нефтенасыщенности методом разделяющихся трассеров в лабораторных условиях // Ф.А. Корякин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2020. – Т. 6, № 144. – С. 131-143.

175. Silva, M. Alkylpyrazines – from the «Dinner Table» to the oilfield: a new class of partitioning tracers / M. Silva [et al.] // European Association of Geoscientists & Engineers Source, IOR 2019 – 20th European Symposium on Improved Oil Recovery, Proceedings. – France, 2019. – 12 p.

176. Tang, J.S. Partitioning Tracers and In-Situ Fluid Saturation Measurements / J.S. Tang // SPE Formation Evaluation. – 1995. – Vol. 10 (1). – P. 33-39.

177. Al-Abbad, M.A. A step change for single-well chemical-tracer tests: field pilot testing of new sets of novel tracers / M.A. Al-Abbad [et al.] // SPE Reservoir Evaluation & Engineering. – 2019. – Vol. 22. – P. 253-265.

178. Баженова, О.О. Водонефтерастворимые трассеры для контроля работы зон пласта, вскрытых трещиной гидравлического разрыва / О.О. Баженова, Л.А. Магадова // Нефтепромысловая химия: Материалы VII Международной научно-практической конференции (XV Всероссийской научно-практической конференции). – 2020. – С. 46-48.

179. Яркеева, Н.Р. Использование трассеров для определения параметров гидроразрыва пласта / Н.Р. Яркеева, Э.А. Насыров, Э.Р. Газизова // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2020. – Т. 2, № 124. – С. 42-51.

180. Prud'Homme, A. Hydrofracking: What Everyone Needs to Know / A. Prud'Homme. – Oxford: University Press, 2013. – 208 p.

181. Бикметова А.Р. Оценка параметров трещин в горизонтальных скважинах с многостадийным гидроразрывом пласта путем настройки гидродинамической модели на результаты трассерных исследований / А.Р. Бикметова, Г.Ф. Асалхузина, А.Я. Давлетбаев // Нефтяное хозяйство. – 2022. – Т. 11. – С. 118-121.

182. Gashimov, R.R. Well completion technology evaluation for oil rim field development using permanent tracers: a case study from North Komsomolskoye Field / R.R. Gashimov [et al.] // SPE Russian Petroleum Technology Conference, Proceedings. – Russia, 2017. – 17 p.

183. Silva, M. Tracer-based monitoring of P&A in offshore fields European Association of Geoscientists & Engineers Source / M. Silva [et al.] // 84th EAGE Annual Conference & Exhibition, Proceedings. – Austria, 2023. – 14 p.

184. Shtun, S.Y. The comparison of inflow profiling technologies for ERD wells including PLT, fiber optics DTS, stationary chemical tracers: a case study from the Caspian offshore Yuri Korchagin Field in Russia / S.Y. Shtun [et al.] // SPE Annual Caspian Technical Conference and Exhibition, Proceedings. – Azerbaijan, 2017. – 16 p.

185. Li, H. Evaluation of the release mechanism of sustained-release tracers and its application in horizontal well in-flow profile monitoring / H. Li [et al.] // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6 (29). – P. 19269-19280.

186. Wang, C. Oilfield sustained-release tracers based on different binding forms and their controlled-release mechanism / C. Wang [et al.] // Geoenergy Science and Engineering. – 2024. – Vol. 232 (A). – P. 212440.

187. Jing, C. Study on sustained-release kinetics of intelligent tracer for water search in horizontal wells / C. Jing [et al.] // Geoenergy Science and Engineering. – 2023. – Vol. 227. – P. 211861.

188. Sackett, C.K. Mathematical modeling of polymer erosion: Consequences for drug delivery / C.K. Sackett, B. Narasimhan // International Journal of Pharmaceutics. – 2011. – Vol. 418 (1). – P. 104-114.

189. Li, S. A common profile for polymer-based controlled releases and its logical interpretation to general release process / S. Li [et al.] // Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences. – 2006. – Vol. 9 (2). – P. 238-244.

190. API Technical Report 1PER15K-1. Protocol for Verification and Validation of High-Pressure High-Temperature Equipment. – Washington: American Petroleum Institute, 2013. – 82 p.

191. Shadravan, A. HPHT 101: What Petroleum Engineers and Geoscientists Should Know About High Pressure High Temperature Wells Environment / A. Shadravan, M. Amani // *Energy Science and Technology*. – 2012. – Vol. 4 (2). – P. 36-60.
192. Plaza, M. Pressurized hot water extraction of bioactives / M. Plaza, C. Turner // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 71. – P. 1-28.
193. Carr, A. G. Subcritical Water as a Green Solvent for the Production of Valuable Materials from Agricultural Waste Biomass: A Review of Recent Work / A. G. Carr, R. Mammucari, N. R. Foster // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 172 (1). – P. 1-17.
194. Brunner, G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes / G. Brunner // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2009. – Vol. 47 (3). – P. 373-381.
195. Regueira, T. High pressure phase equilibrium of ternary and multicomponent alkane mixtures in the temperature range from (283 to 473) K / T. Regueira [et al.] // *Fluid Phase Equilibria*. – 2017. – V. 449. – P. 186-196.
196. Štandeker, S. Adsorption of toxic organic compounds from water with hydrophobic silica aerogels / S. Štandeker, Z. Novak, Ž. Knez // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – Vol. 310. – P. 362-368.
197. Gun'ko, V.M. Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides / V.M. Gun'ko [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 114. – P. 108-189.
198. Jesionowski, T. Preparation of the hydrophilic/hydrophobic silica particles / T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2002. – Vol. 207. – P. 49-58.
199. Zhu, D. Characterization of Aromatic Compound Sorptive Interactions with Black Carbon (Charcoal) Assisted by Graphite as a Model / D. Zhu, J.J. Pignatello // *Environmental Science & Technology*. – 2005. – Vol. 39. – P. 2033-2041.

200. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials / C. Moreno-Castilla // Carbon. – 2004. – Vol. 42 (1). – P. 83-94.

201. Siefert, W.K. Interfacially Active Acids in a California Crude Oil. Isolation of Carboxylic Acids and Phenols / W.K. Siefert, W.G. Howells // Analytical Chemistry. – 1969. – Vol. 41 (4). – P. 554-562.

202. Dzidic, I. Determination of Naphthenic Acids in California Crudes and Refinery Wastewaters by Fluoride Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry / I. Dzidic, A.C. Somerville, J.C. Raia, H.V. Hart // Analytical Chemistry. – 1988. – Vol. 60 (13) – P. 1318-1323.

203. Hemmingsen, P.V. Structural Characterization and Interfacial Behavior of Acidic Compounds Extracted from a North Sea Oil / P.V. Hemmingsen [et al.] // Energy & Fuels. – 2006. – Vol. 20. – P. 1980-1987.

204. Bazina, N. Analysis of fatty acids profiles of free fatty acids generated in deep-frying process / N. Bazina, J. He // Journal of Food Science and Technology. – 2018. – Vol. 55 (8) – P. 3085-3092.

205. Родинков, О.В. Основы метрологии физико-химических измерений и химического анализа: Учебно-методическое пособие / О.В. Родинков, Н.А. Бокач, А.В. Булатов. – СПб.: ВВМ, 2010. – 136 с.

206. Дворкин, В.И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. Издание второе, исправленное и дополненное / В.И. Дворкин. – М.: Техносфера, 2019. – 318 с.

207. Платонов, И.А. Метрология хроматографических измерений. Учебное пособие / И.А. Платонов, Ю.И. Арутюнов, Е.А. Новикова. – Самара: СГАУ, 2012. – 64 с.

208. СТО СГАУ 02068410-004-2018. Общие требования к учебным текстовым документам. – Введ. 2018-02-01. – Самара: Самарский университет, 2018. – 36 с.

Список опубликованных работ по теме диссертационных исследований**В изданиях из перечня ВАК РФ:**

1. Брыксин, А.С. Изучение возможности получения постоянных концентраций органорастворимых аналитов в органических средах в процессе эксплуатации монолитных хромато-десорбционных систем в статическом режиме / И.А. Платонов, И.М. Муханова, И.Н. Колесниченко, А.С. Брыксин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23. № 2. – С. 158-170 (1,03/0,26 п.л.).

2. Брыксин, А.С. Сравнительная оценка работы монолитных хромато-десорбционных систем в статическом и динамическом режимах экстракции / И.А. Платонов, А.С. Брыксин, И.М. Муханова, И.Н. Колесниченко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23. № 4. – С. 504-513 (0,74/0,19 п.л.).

3. Брыксин, А.С. Экспресс-анализ ацетона в выдыхаемом воздухе при диагностике сахарного диабета / И.А. Платонов, В.И. Платонов, И.Н. Колесниченко, О.В. Родинков, А.С. Брыксин, А.Э. Маргарян, Д.Л. Колесниченко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. – Т. 24. № 2. – С. 180-196 (1,40/0,20 п.л.).

4. Bryksin, A.S. Rapid Detection of Acetone in Exhaled Breath for the Diagnosis of Diabetes Mellitus / I.A. Platonov, V.I. Platonov, I.N. Kolesnichenko, O.V. Rodinkov, A.S. Bryksin, A.E. Margaryan, D.L. Kolesnichenko // Journal of Analytical Chemistry 2024. – Vol. 79 (12). – P. 1856-1864 (1,08/0,15 п.л.).

5. Брыксин, А.С. Получение стандартных газовых и жидких сред хромато-десорбционным способом / И.А. Платонов, И.Н. Колесниченко, А.С. Брыксин, Е.А. Новикова, И.М. Муханова, Д.Л. Колесниченко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. Т. 24, № 6. – С. 858-884 (2,10/0,42 п.л.).

1. Пат. 202679 Российская Федерация, МПКG01N30/06. Устройство для получения постоянных концентраций аналита в малолетучих и нелетучих органических средах / И.А. Платонов, С.В. Марилов, И.А. Никишин, Ю.И. Арутюнов, Р.А. Минахметов, Е.Г. Ефимов, А.С. Брыксин, М.Ю. Лабаев; заявитель

и патентообладатель ООО «Планима Трассерс». – № 2020133259; заявл. 08.10.2020; опубл. 02.03.2021, Бюл. № 7. – 6 с.

В изданиях входящих в базы данных Scopus и Web of Science:

1. Bryksin, A.S. Study of the possibility of obtaining constant concentrations of organically soluble analytes in organic media during the operation of monolithic chromatodesorption systems in a static mode / I.A. Platonov, I.M. Mukhanova, I.N. Kolesnichenko, A.S. Bryksin // *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. – 2023. – V. 23 (2). – P. 158-170 (1,03/0,26 п.л.).

2. Bryksin, A.S. A comparative assessment of the operation of monolithic chromatography-desorption systems in static and dynamic extraction modes / I.A. Platonov, A.S. Bryksin, I.M. Mukhanova, I.N. Kolesnichenko // *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. – 2023. – V. 23 (4). – P. 504-513 (0,74/0,19 п.л.).

3. Bryksin, A.S. Express analysis of acetone in exhaled air for diagnosing diabetes mellitus / I.A. Platonov, V.I. Platonov, I.N. Kolesnichenko, O.V. Rodinkov, A.S. Bryksin, A.E. Margaryan, D.L. Kolesnichenko // *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. – 2024. – V. 24 (2). – P. 180-196 (1,40/0,20 п.л.).

4. Bryksin, A.S. Rapid Detection of Acetone in Exhaled Breath for the Diagnosis of Diabetes Mellitus / I.A. Platonov, V.I. Platonov, I.N. Kolesnichenko, O.V. Rodinkov, A.S. Bryksin, A.E. Margaryan, D.L. Kolesnichenko // *Journal of Analytical Chemistry* 2024. – Vol. 79 (12). – P. 1856-1864 (1,08/0,15 п.л.).

5. Bryksin, A.S. Preparation of standard gas and liquid media by chromatodesorption method / I.A. Platonov, I.N. Kolesnichenko, A.S. Bryksin, E.A. Novikova, I.M. Mukhanova, D.L. Kolesnichenko // *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. – 2024. – V. 24 (6). – P.858-884 (2,10/0,42 п.л.).

В научных рецензируемых изданиях и сборниках трудов:

1. Platonov, I.A. Pavlova, L.V., Bryksin, A.S., Labaev M. Yu. Chromatodesorption systems for the generation of standard solutions with known analyt concentration // *XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. – Saint Petersburg: Organizing XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, 2017. – P. 284.

2. Минахметов, Р.А., Лабаев, М.Ю., Брыксин, А.С., Ефимов, Е.Г., Платонов, И.А., Никишин, И.А., Марилов, С.В. Разработка хромато-десорбционных систем и их исследование в субкритических условиях // Восьмой Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов». – М.: издательский дом «Граница», 2019. – С. 143.

3. Минахметов, Р.А., Лабаев, М.Ю., Брыксин, А.С., Ефимов, Е.Г., Платонов, И.А., Никишин, И.А. Хромато-десорбционные системы для изготовления жидких сред с известным содержанием аналита // Восьмой Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов». – М.: издательский дом «Граница», 2019. – С. 144-145.

4. Лабаев, М.Ю., Брыксин, А.С., Платонов, И.А., Павлова, Л.В. Хроматодесорбционные системы для генерирования стандартных водных сред с известной микроконцентрацией органического водорастворимого аналита // Международная молодежная научная конференция «XV Королевские чтения», посвященная 100-летию со дня рождения Д.И. Козлова. – Самара: АНО «Издательство СНЦ», 2019. – Т. 2. – С. 601-602.

5. Платонов, И.А., Павлова, Л.В., Брыксин, А.С., Лабаев, М.Ю., Платонова, Т.В. Хроматодесорбционные системы в условиях динамической экстракции субкритической водой // X Научно-практическая конференция (с международным участием) «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». – М.: ЗАО «Шаг», 2019. – С. 175-176.

6. Платонов, И.А., Брыксин, А.С., Лабаев, М.Ю., Зарипов, В.С. Испытания полимерных композиционных материалов в субкритической воде // Всероссийская научно-техническая конференция «Климат-2021: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы. – М.: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2021. – С. 94-105.

7. Брыксин, А.С., Минахметов, Р.А., Платонов, И.А. Определение органорастворимых аналитов в комбинированных средах при работе хромато-десорбционных систем // Международная молодежная научная конференция

«XVI Королевские чтения», посвященная 60-летию полета в космос Ю.А. Гагарина. – Самара: Издательство Самарского университета, 2021. – Т. 2. – С. 542-543.

8. Брыксин, А.С. Определение органорастворимых аналитов в комбинированных средах при работе хромато-десорбционных систем // XLVII-я Самарская областная студенческая научная конференция. – Самара: Совет ректоров вузов Самарской области, Ассоциация вузов Самарской области, 2021. – С. 20-21.

9. Платонов, В.И., Платонов, И.А., Лабаев, М.Ю., Брыксин, А.С., Минахметов, Р.А. Хроматографическое определение неона и водорода в газовых средах // Кинетика и динамика сорбционных процессов. Девятый всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых, приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета. – М.: ИФХЭ РАН, 2022. – С. 170-171.

10. Платонов, В.И., Платонов, И.А., Лабаев, М.Ю., Брыксин, А.С., Минахметов, Р.А. Хроматографическое исследование проб воздуха в решении задач анализа сейсмической активности // VIII Международная конференция «Современные проблемы физики». – Душанбе: ООО «Дониш», 2022. – С. 79-83.

11. Брыксин, А.С., Минахметов, Р.А. Определение органорастворимых аналитов в обратных эмульсиях при работе хромато-десорбционных систем // XLVIII Самарская областная студенческая научная конференция – СПб.: ООО «Эко-Вектор», 2022. – С. 273-274.

12. Брыксин, А.С., Платонов, И.А. Получение растворов органических сред с известным содержанием органорастворимых аналитов в процессе эксплуатации монолитных хромато-десорбционных систем // XXI Всероссийская молодежная Самарская конкурс-конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы, посвященная 300-летию РАН. – М.: Тровант, 2023. – С. 37-39.

13. Брыксин, А.С., Платонов, И.А. Создание сред органических растворителей в экстремальных условиях с известным содержанием аналита при эксплуатации монолитных хромато-десорбционных систем // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «XVII

Королёвские чтения», посвященная 35-летию со дня первого полета МТКС «Энергия-Буран». – Самара: Издательство Самарского университета, 2023. – Т. 1. – С. 405-406.

14. Платонов, И.А., Минахметов, Р.А., Брыксин, А.С. Исследование монолитных хромато-десорбционных систем методом хромато-масс-спектрометрии // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2023. – С. 211.

15. Платонов, И.А., Брыксин, А.С. Получение растворов органических сред с известным содержанием органорастворимых аналитов в процессе эксплуатации монолитных хромато-десорбционных систем // Всероссийская конференция и школа-конференция молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». – М.: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2023. – С. 115-116.

16. Брыксин, А.С., Платонов, И.А. Изучение возможности получения постоянных концентраций органорастворимых аналитов в органических средах в процессе эксплуатации монолитных хромато-десорбционных систем // XLIX Самарская областная студенческая научная конференция. – СПб.: ООО «Эко-Вектор», 2023. – Т.1. – С. 254-256.

17. Bryksin, A.S., Platonov, I.A. Testing of monolithic chromate-desorption systems with organic solvents under extreme conditions // International Conference of Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments. – Samara: Insoma-Press, 2024. – P. 71.

18. Платонов, И.А., Брыксин, А.С. Хромато-десорбционные системы с нанодисперсными адсорбентами для создания органических сред с известным содержанием органорастворимого аналита // XXII Всероссийская молодежная Самарская конкурс-конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы. – М.: Тровант, 2024. – С. 44-45.

19. Платонов, И.А., Брыксин, А.С. Изучение возможности получения постоянных концентраций органорастворимых аналитов в органических средах в

процессе эксплуатации монолитных хромато-десорбционных систем // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М.: ООО «Буки Веди», 2024. – Т.4. – С. 59.

20. Платонов, И.А., Брыксин, А.С. Получение жидких органических сред с известным содержанием аналита с использованием монолитных хромато-десорбционных систем // XVI Всероссийская конференция с международным участием «Ионообменные материалы в сорбционных, хроматографических и мембранных процессах – ИОНИТЫ-2025». – Воронеж: ООО Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2025. – С. 38-39.

21. Платонов, И.А., Брыксин, А.С. Монолитные хромато-десорбционные системы для получения постоянных концентраций аналита в жидких органических средах // III Всероссийская конференция с международным участием и школа молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». – М.: ИФХЭ РАН, 2025. – С. 90-91.

22. Платонов, И.А., Брыксин, А.С. Сравнительная оценка работы монолитных хроматодесорбционных систем на основе различных полимерных материалов // XXIII Всероссийская молодежная Самарская конкурс-конференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы. – М.: Тровант, 2025. – С. 39-40.

23. Брыксин, А.С., Платонов, И.А. Сравнительная оценка высвобождения органорастворимых аналитов из монолитных хромато-десорбционных систем в динамическом режиме экстракции // LI Самарская областная студенческая научная конференция. – Самара: ООО «Эко-Вектор», 2025. – Т.1. – 231-232.

24. Платонов, И.А. Брыксин, А.С. Получение жидких органических сред с известным содержанием органорастворимого аналита с использованием монолитных хромато-десорбционных систем // Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии. Подготовка кадров» с международным участием. – Самара: ООО «Порто-Принт», 2026. – С. 57-58.