



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 30/06 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019117699, 06.06.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.06.2019

Дата регистрации:
24.12.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.06.2019

(45) Опубликовано: 24.12.2019 Бюл. № 36

Адрес для переписки:

443096, г. Самара, ул. Дачная, 29, кв. 77, пат.
пов. Л.Т. Бусоргиной

(72) Автор(ы):

Платонов Игорь Артемьевич (RU),
Никишин Игорь Александрович (RU),
Марилов Сергей Валерьевич (RU),
Чертенков Михаил Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Платонов Игорь Артемьевич (RU),
Никишин Игорь Александрович (RU),
Марилов Сергей Валерьевич (RU),
Чертенков Михаил Васильевич (RU)

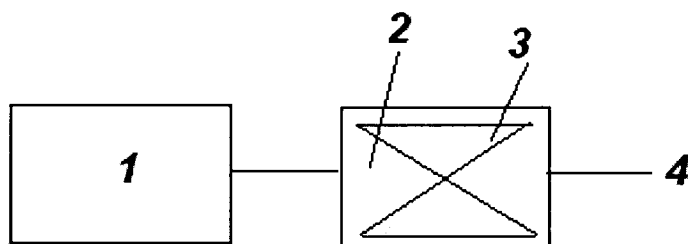
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2302629 C2, 10.07.2007. RU
2213958 C2, 10.10.2003. US 5147612 A1,
15.09.1992. WO 2002030093 A2, 11.04.2002.

(54) ДИНАМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АНАЛИТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области хроматографического анализа и может быть использовано для градуировки газовых и жидкостных хроматографов, создания градуировочных смесей. Динамический способ получения постоянных концентраций аналита включает непрерывный контакт потока подвижной фазы в проточной системе с неподвижной фазой, содержащей фиксированное количество аналита, в качестве подвижной фазы

используют газ, жидкость или эмульсию в идеальном или неидеальном состоянии, в качестве неподвижной фазы используют нанодисперсные сорбенты, находящиеся в монолитной полимерной матрице. Техническим результатом является упрощение процесса насыщения сорбента аналитами, а также создание постоянных во времени концентраций аналита в потоке подвижной фазы в течение длительного времени. 1 ил., 1 табл.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G01N 30/06 (2019.08)

(21)(22) Application: **2019117699, 06.06.2019**

(24) Effective date for property rights:
06.06.2019

Registration date:
24.12.2019

Priority:

(22) Date of filing: **06.06.2019**

(45) Date of publication: **24.12.2019** Bull. № 36

Mail address:

**443096, g. Samara, ul. Dachnaya, 29, kv. 77, pat.
pov. L.T. Busorginoj**

(72) Inventor(s):

**Platonov Igor Artemevich (RU),
Nikishin Igor Aleksandrovich (RU),
Marilov Sergej Valerevich (RU),
Chertenkov Mikhail Vasilevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Platonov Igor Artemevich (RU),
Nikishin Igor Aleksandrovich (RU),
Marilov Sergej Valerevich (RU),
Chertenkov Mikhail Vasilevich (RU)**

(54) **DYNAMIC METHOD OF OBTAINING CONSTANT CONCENTRATIONS OF ANALYTE**

(57) Abstract:

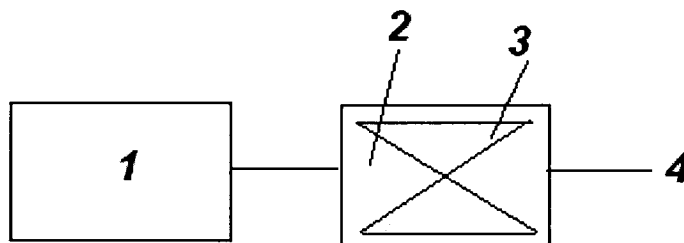
FIELD: chromatographic analysis.

SUBSTANCE: invention relates to chromatographic analysis and can be used for calibration of gas and liquid chromatographs, creation of calibration mixtures. Dynamic method of obtaining constant concentrations of analyte involves continuous contact of a flow of a mobile phase in a flow system with a fixed phase containing a fixed amount of analyte, as a movable

phase, gas is used, liquid or emulsion in ideal or non-ideal state, nanodispersed sorbents contained in monolithic polymer matrix are used as stationary phase.

EFFECT: simple process of saturating the sorbent with analytes, as well as creating time-constant analyte concentrations in the flow of the mobile phase for a long period of time.

1 cl, 1 dwg, 1 tbl



Фиг. 1

Изобретение относится к области хроматографического анализа и может быть использовано для градуировки газовых и жидкостных хроматографов, в частности для калибровки хроматографических детекторов, создания градуировочных смесей при разработке методов анализа окружающей среды и токсикологических исследованиях, а также в различных отраслях промышленности, где необходимо создание постоянных во времени концентраций аналита в потоке подвижной фазы.

Известно, что свойства динамических систем с подвижными и неподвижными фазами зависят от характера взаимодействия аналитов с этими фазами в процессе движения в потоке подвижной фазы. В качестве подвижных фаз могут быть: газ, жидкость, эмульсии в идеальном и не идеальном состоянии. В качестве неподвижных фаз - огромный спектр различных сорбентов, в том числе модифицированных, полимерных, угольных, кремнеземных, монокристаллических и др.

Важнейшими задачами динамических систем с подвижными и неподвижными фазами являются повышение эффективности колонок и улучшение селективности сорбентов.

Традиционный метод повышения эффективности колонок, заполненных гранулированными сорбентами, связан с применением сорбентов все более узкого гранулометрического состава и со все меньшим размером частиц. Однако использование мелкодисперсных сорбентов приводит к значительному росту давления, что создает большие технические трудности в практической работе, (см.: А.Ю. Канатьева, А.А. Курганов, Е.Н. Викторова, А.А. Королев. Монокристаллические стационарные фазы в жидкостной и газовой хроматографии. // Успехи химии, 2008. 77. N4. с. 393-400).

Монокристаллические неподвижные фазы представляют собой новый тип полимерных сорбентов. Полимеризация мономеров проводится в самой колонке. Монокристаллические фазы обладают большей пористостью и лучшей проницаемостью по сравнению с традиционными колонками, заполненными гранулированным сорбентом такого же зернения. Множество мономеров, которые могут использоваться для синтеза монолита, а также большое разнообразие реагентов для модифицирования поверхности готового монолита позволяют создавать монокристаллические колонки с различными свойствами, необходимыми для решения самых разных задач (см.: В.Г. Беленький. Монокристаллические стационарные фазы: вчера-сегодня-завтра) (Биоорганическая химия, 2006. 32 N4. с. 360-370), (также см.: Другов Ю.С., Муханова И.М., Платонов И.А. Идентификация - нанотехнологии в экологическом анализе. - Самара: ООО «Портопринт», 2012. с. 11-20).

Известен способ получения постоянных микроконцентраций летучих соединений в потоке газа, в котором газовый поток насыщают до заданной равновесной концентрации путем барботажного контакта газового потока с раствором летучих соединений в малолетучем растворителе, насыщение газового потока до равновесной концентрации парами летучих веществ осуществляют последовательным контактом газового потока по крайней мере с тремя неподвижными порциями раствора летучих веществ в малолетучем растворителе, в которых концентрации летучих веществ в малолетучем растворителе последовательно убывает от первой порции, в которой концентрация летучих веществ выше, причем объем первой секции превышает объем последующих, а полученный газовый поток, насыщенный парами летучих веществ, смешивают с потоком газа, не содержащего целевые компоненты (патент RU N2213958, G01N 30/00, 10.10.2003, авторы Березкин В.Г., Платонов И.А., Онучак Л.А., Ленский М.В.).

Недостатками данного способа являются отсутствие возможности получения постоянных концентраций малолетучих и нелетучих аналитов в потоке подвижной фазы, а также использование только малолетучих жидкостей в качестве неподвижных

фаз.

Известен также способ получения потока газа с постоянными концентрациями летучих компонентов, основанный на равновесном насыщении непрерывно пропускаемого потока инертного газа через изолированную от внешней среды проточную систему, содержащую, по крайней мере, три порции неподвижной фазы с фиксированным количеством летучих компонентов, причем насыщение потока инертного газа летучими компонентами до равновесных концентраций осуществляют путем контакта инертного газа с зернистым слоем неподвижной фазы, в качестве которой используются твердые модифицированные адсорбенты (патент RU N2324174, G01N 30/06, 10.05.2008, авторы Березкин В.Г., Платонов И.А., Арутюнов Ю.И., Смыгина И.Н., Никитченко Н.В.).

Недостатками этого способа является отсутствие возможности получения постоянных малолетучих и нелетучих аналитов и использование только инертного газа в качестве подвижной фазы.

Наиболее близкий к заявляемому изобретению по совокупности существенных признаков является динамический способ получения постоянных концентраций аналита, реализованных в парофазном источнике газовых смесей ПИГС, в котором газовый поток непрерывно контактирует в проточной системе, содержащей неподвижную фазу в виде угольного сорбента или масла с фиксированным количеством летучего аналита (см.: Эталонные материалы. Государственная система обеспечения единства измерений. Каталог 200-2001. МИ 2590-2000. ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, СПб.: Изд. Иматон-Магкет, 2000. с. 56; 2005-2006. с. 82.).

Недостатками известного способа являются:

- относительно небольшое время поддержания постоянной концентрации летучего аналита, что связано с характеристиками используемых неподвижных фаз;
- невозможность получения постоянных концентраций малолетучих и нелетучих аналитов, что связано с использованием только газообразной подвижной фазы.

Задачей настоящего изобретения является создание более совершенных неподвижных фаз и получение динамическим способом постоянных концентраций малолетучих и нелетучих аналитов.

Технический результат, позволяющий решить поставленную задачу, заключается в сокращении расхода аналита, упрощении процесса насыщения сорбента аналитами, а также возможности осуществления метрологического обеспечения газоаналитических, хроматографических и других исследований, где необходимо создание постоянных во времени концентраций аналита в потоке подвижной фазы в течение длительного и очень длительного времени.

Технический результат достигается тем, что в динамическом способе получения постоянных концентраций аналита, при котором поток подвижной фазы непрерывно контактирует в проточной системе с неподвижной фазой, содержащей фиксированное количество аналита, причем в качестве подвижной фазы используют газ, жидкость или эмульсию в идеальном или неидеальном состоянии, а в качестве неподвижной фазы используют нанодисперсные сорбенты, находящиеся в монолитной полимерной матрице.

На фиг. 1 изображена схема устройства для получения постоянных концентраций аналита, где 1 - источник подвижной фазы; 2 - проточная система; 3 - неподвижная фаза; 4 - линия полученной смеси аналита в подвижной фазе.

Экспериментальная оценка выполнения предлагаемого и известных способов получения потока с постоянными концентрациями летучих компонентов проводилась на примере получения парогазовых смесей с постоянной концентрацией во времени

толуола с концентрацией при 25°C равной 0,25±5% мкг/мл. При этом расход инертного газа азота (ОСЧ) был равен 10 см³/мин. Сравнение известного и предлагаемого способов проводили при одинаковых временах поддержания постоянной концентрации летучих веществ в потоке инертного газа.

Таблица 1 – сравнительные данные экспериментальной проверки
известного и предлагаемого способов

N п/ п	Известный способ				Предлагаемый способ			
	Аналит и его концентрация в ПФ, мг/л	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Время поддержания постоянной концентрации, ч	Аналит и его концентрация в ПФ, мг/л	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Время поддержания постоянной концентрации, ч
1	Толуол 0,25	Азот (ОСЧ)	Силохром С-120	17	Толуол 0,25	Азот (ОСЧ)	Аэросил А-175 в пористой полимерной матрице	32
2	Краситель E128 Red 2G, 0,1	Вода	-	-	Краситель E128 Red 2G, 0,1	Вода	Графен в пористой полимерной матрице	>1000
3	Краситель E128 Red 2G, 0,75	Вода	-	-	Краситель E128 Red 2G, 0,75	Вода в субкритических условиях	Графен в пористой полимерной матрице	не более 150
4	4-фторбензойная кислота, 0,12	н-гексан	-	-	4-фторбензойная кислота, 0,12	н-гексан	Аэросил А-175 в пористой полимерной матрице	>1500
5	4-фторбензойная кислота (0,05), краситель E128 Red 2G (0,07-0,08)	Нефтяная эмульсия	-	-	4-фторбензойная кислота (0,05), краситель E128 Red 2G (0,07-0,08)	Нефтяная эмульсия	Аэросил А-175 в пористой полимерной матрице	>1500 >1500

В известном способе, представленном в таблице 1 под номером 1, поток газа-носителя пропускают через зернистый слой сорбента, в качестве которого используют силохром С-120, при температуре 25°C.

Способ получения парофазных источников газовых смесей (ПИГС) заключался в равновесном насыщении силохрома С-120, зернением 0,1-0,15 мм парогазовой смесью, содержащей 2% раствор толуола в тридекане.

Силохром С-120 находился в изолированной от внешней среды проточной системе при температуре 70°C, насыщение проводили до тех пор, пока выходная концентрация толуола в азоте не будет равна входной его концентрации. Контроль за изменением

концентрации проводили с использованием газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором. Дальнейшая работа с ПИГС проводилась при температуре 25°C и заключалась в пропускании через проточную изолированную от внешней среды систему азота (ОСЧ) со скоростью 10 см³/мин, обеспечивая при этом постоянную выходную квазистационарную концентрацию толуола в ПФ, равную 0,25 мг/л в течение 17 часов.

В предлагаемом способе, представленном в таблице 1 под номером 2, в качестве адсорбента использовали нанопористый адсорбент азросил А-175, который насыщали при температуре 70°C в трубчатой проточной системе паров толуола в азоте до тех пор, пока выходная концентрация толуола в азоте не будет равной входной его концентрации. Контроль за изменением концентрации проводили с использованием газового хроматографа с ПИД. После размещения нанодисперсного адсорбента в трубчатой проточной системе, ее подсоединяли к барботеру Рихтера, в который помещали 2% раствор толуола в тридекане в объеме 15 мл, и проводили насыщение адсорбента со скоростью барботирования азота 10 мл/мин. Насыщение осуществлялось до тех пор, пока концентрация летучего компонента на выходе из барботера и на выходе из трубчатой проточной системы не становилось одинаковым. Контроль за изменением концентрации летучего вещества в подвижной фазе (азот) проводили хроматографическим методом, периодически дозируя парогазовую смесь краном-дозатором с последующим анализом при использовании детектора по ионизации в пламени.

После насыщения нанодисперсного адсорбента до равновесной концентрации парами толуола его помещают в монолитную полимерную пористую матрицу, которую размещают при 25°C в трубчатой проточной системе, пропуская через нее азот (ОСЧ) со скоростью 10 см³/мин, обеспечивая при этом постоянную квазистационарную выходную концентрацию толуола в ПФ, равную 0,25 мг/л в течение 32 часов.

Известных способов получения динамическим методом постоянных концентраций аналита, где подвижной фазой являлась эмульсия или жидкость в идеальном и неидеальном состояниях в практике аналитического контроля представлено не было. В предлагаемом способе, представленном в таблице 1 под номером 2, использовали нанодисперсный углеродный гидрофобный адсорбент графен, на который наносили определенное количество органического красителя, в качестве которого использовали E128 Red 2G, в количестве 35% от массы неподвижной фазы. После нанесения органического красителя на нанодисперсный углеродный адсорбент его помещают в монолитную полимерную матрицу, которая находится в изолированной от внешней среды проточной системе, и при температуре 70°C элюируют через нее подвижную фазу (дистиллированную воду) со скоростью 2 мл/мин в течение 30 дней, периодически отбирая фракции и анализируя их методом обращенно-фазовой жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием.

В предлагаемом способе, представленном в таблице 1 под номером 3, также использовали нанодисперсный углеродный гидрофобный адсорбент графен, на который наносили определенное количество органического красителя, в качестве которого использовали E128 Red 2G, в количестве 35% от массы неподвижной фазы. После нанесения органического красителя на нанодисперсный углеродный адсорбент его помещают в монолитную полимерную матрицу, которая находится в изолированной от внешней среды проточной системе, и при температуре 150°C и давлении 170 бар элюируют через нее подвижную фазу (субкритическую воду) со скоростью 2 мл/мин в течение 30 дней, периодически отбирая фракции и анализируя их методом обращенно-

фазовой жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием.

В предлагаемом способе, представленном в таблице 1 под номером 4, использовали нанодисперсный адсорбент, в качестве которого был выбран аэросил А-175, на который наносили в качестве аналита 4-фторбензойную кислоту в количестве 35% от массы неподвижной фазы. После нанесения органического красителя на нанодисперсный адсорбент его помещают в монолитную полимерную матрицу, которая находится в изолированной от внешней среды проточной системе, и при температуре 75°C и давлении 150 бар элюируют через нее подвижную фазу (н-гексан) со скоростью 2 мл/мин в течение 30 дней, периодически отбирая фракции и анализирую их методом обращенно-фазовой жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием.

В предлагаемом способе, представленном в таблице 1 под номером 5, использовали 2 вида нанодисперсного адсорбента, в качестве которого был выбран аэросил А-175 и графен, на который наносили в качестве аналита 4-фторбензойную кислоту и краситель E128 Red 2G в каждом случае в количестве 35% от массы неподвижной фазы. После нанесения аналитов на адсорбент их помещали в монолитные полимерные матрицы, которые находились в изолированной от внешней среды проточной системе, и при температуре 75°C и давлении 150 бар элюировали через нее подвижную фазу (нефтяную эмульсию) со скоростью 2 мл/мин в течение 30 дней, периодически отбирая фракции и анализирую их методом обращенно-фазовой жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием.

Сравнительная оценка известного и предлагаемого способов, представленных в пункте 1 таблицы 1, заключается в том, что для эксперимента в предлагаемом и известном способах использовали одинаковое количество адсорбента, но за счет использования нанодисперсного адсорбента с высокой удельной поверхностью обеспечивается двойной ресурс работы системы по получению парогазовой смеси с постоянной квазистационарной концентрацией аналита.

Экспериментальная оценка предлагаемого способа, представленного в пункте 2 таблицы 1, показала, что в случае использования воды обеспечивается время поддержания постоянной концентрации водорастворимого аналита из монолитной полимерной матрицы, содержащей нанодисперсный углеродный гидрофобный адсорбент графен, в течение более 1000 ч с концентрацией 0,1 мг/л.

Экспериментальная оценка предлагаемого способа, представленного в пункте 3 таблицы 1, показала, что в случае использования воды, находящейся в субкритическом состоянии, обеспечивается гораздо меньшее время поддержания постоянной концентрации водорастворимого аналита из монолитной полимерной матрицы, содержащей нанодисперсный углеродный гидрофобный адсорбент графен, которое составляет не более 150 ч с концентрацией 0,75 мг/л. Это обстоятельство объясняется значительными изменениями физико-химических свойств воды, находящейся в субкритическом состоянии, при которых вода по полярности приближается к таким органическим растворителям как ацетон и метанол (ссылка).

Экспериментальная оценка предлагаемого способа, представленного в пункте 4 таблицы 1, показала, что в случае использования н-гексана обеспечивается время поддержания постоянной концентрации органостворимого аналита из монолитной полимерной матрицы, содержащей нанодисперсный адсорбент аэросил А-175, которое составляет более 1500 ч с концентрацией 0,07 мг/л.

Экспериментальная оценка предлагаемого способа, представленного в пункте 5 таблицы 1, показала, что в случае использования нефтяной эмульсии обеспечивается время поддержания постоянной концентрации водо- и органостворимых аналитов из

монолитной полимерной матрицы, содержащей нанодисперсный адсорбент аэросил А-175, которое составляет более 1500 ч с концентрацией 0,07 мг/л и 0,05 мг/л соответственно.

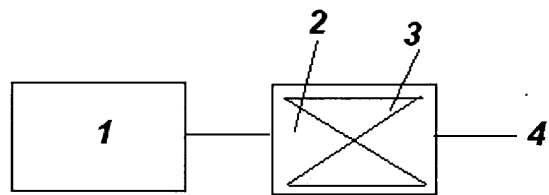
Как видно из представленной таблицы данных, предлагаемый динамический способ обеспечивает более длительное время поддержания постоянной концентрации компонентов как в потоке инертного газа, так и в случае использования в качестве подвижных фаз эмульсий, а также жидкостей, находящихся в идеальном и неидеальном состояниях.

Использование предлагаемого способа позволяет:

- значительно сократить расход анализита по причине использования нанодисперсных адсорбентов гидрофильного и гидрофобного видов;
- существенно упростить операцию насыщения сорбента анализитами, так как исключается необходимость изготовления растворов объемным или весовым методом;
- организовать метрологическое обеспечение газоаналитических, хроматографических и других исследований, где необходимо создание постоянных во времени концентраций анализита в потоке подвижной фазы в течение длительного и очень длительного времени.

(57) Формула изобретения

Динамический способ получения постоянных концентраций анализита, при котором поток подвижной фазы непрерывно контактирует в проточной системе с неподвижной фазой, содержащей фиксированное количество анализита, отличающийся тем, что в качестве подвижной фазы используют газ, жидкость или эмульсию в идеальном или неидеальном состоянии, а в качестве неподвижной фазы используют нанодисперсные сорбенты, находящиеся в монолитной полимерной матрице.



Фиг. 1