

## **Ввод пробы ароматических соединений с концентраторов в поликапиллярную колонку методом термической десорбции**

**\*В.М. Грузнов<sup>1,2,3</sup>, М.Н. Балдин<sup>1</sup>, А.О. Малышева<sup>1,3</sup>**

*<sup>1</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук,*

*Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3*

*<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,*

*Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

*<sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет, Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20*

\*Адрес для переписки: Грузнов Владимир Матвеевич, E-mail: GruznovVM@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию 9 апреля 2019 г., после доработки – 20 июня 2019 г.

В настоящее время возрос интерес к геохимическим методам поиска залежей углеводородов по выявлению на поверхности Земли ореолов углеводородов, мигрирующих из залежей, в частности ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов. Концентрации мигрирующих углеводородов на поверхности Земли, как правило низкие, и находятся на уровне пороговых значений для газоаналитических приборов. Поэтому для их регистрации применяют концентрирование, в частности пассивное. Для этого используют концентраторы, закладываемые на небольшие глубины на разведываемой площади. В технологии съёмки, разрабатываемой авторами, используются многократные концентраторы в виде трубок из нержавеющей стали с сорбентом на основе силикона SE-30, нанесенного на внутреннюю поверхность. Концентраторы в аналитических контейнерах закладываются в грунт на 1-2 суток. Анализ проб с концентраторов осуществляется на портативном поликапиллярном газовом хроматографе в полевых условиях. Статья посвящена специальному устройству ввода пробы с пассивных концентраторов и экспериментальному определению оптимального режима термодесорбционного ввода пробы с концентраторов в поликапиллярную колонку. Приведена оригинальная схема ввода, в которой реализована газодинамическая изоляция камеры устройства ввода и поликапиллярной колонки во время нагрева концентратора и анализа пробы, определено оптимальное время нагревания концентратора и время ввода пробы.

**Ключевые слова:** пассивные концентраторы, ввод методом термической десорбции, газодинамическая изоляция устройства ввода и колонки.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 3, pp. 370-376

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.3.003

## **Sample injection of aromatic compounds from concentrators into multicapillary column by the thermal desorption method**

**\*V.M. Gruznov<sup>1,2,3</sup>, M.N. Baldin<sup>1</sup>, A.O. Malysheva<sup>1,3</sup>**

*<sup>1</sup>Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Koptug Avenue, 3, Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

*<sup>2</sup>Novosibirsk State University, Pirogova St., 2, Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

*<sup>3</sup>Novosibirsk State Technical University, K. Marx Avenue, 20, Novosibirsk, 630073, Russian Federation*

\*Corresponding author: Vladimir M. Gruznov, E-mail: GruznovVM@ipgg.sbras.ru

Submitted 09 April 2019, received in revised form 20 June 2019

At present, there is an increased interest in geochemical methods of searching for hydrocarbon deposits by detecting on the Earth's surface the scattering halos of hydrocarbons that migrated from those deposits, namely the aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, xylenes. The concentrations of the migrated hydrocarbons on the surface of the Earth are usually low and could only be detected at the threshold level of the gas analyzers. Therefore, for their registration, the concentration is applied, in particular, the passive preconcentration. For this purpose, the concentrators are used, which are laid at shallow depths in the explored area. The survey technology that is being developed by the authors uses the reusable concentrators in the form of stainless-steel tubes with SE-30 siloxane-based sorbent applied on their inner surface. The concentrators placed in the analytical containers are laid in the ground for 1-2 days. The analysis of the samples from the concentrators is carried out on a portable multicapillary gas chromatograph in the field conditions. The current article is devoted to the development of a special device for the sample injection from the passive concentrators and the experimental determination of the optimal mode of thermal desorption sample injection from the concentrators into the multicapillary column. The original injection scheme is given, where the gas-dynamic isolation of the injection device camera and the multicapillary column during the concentrator heating and sample analysis is implemented; the optimum concentrator heating time and the optimum sample injection time are determined.

**Keywords:** passive concentrators, thermal desorption sample injection, gas-dynamic isolation of the injection device and column.

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов геохимического поиска залежей углеводородов является геохимическая съёмка по измерению распределения на поверхности Земли углеводородов, мигрирующих из глубин Земли, с использованием пассивного концентрирования. Для этого концентраторы закладывают на глубину 0.5 - 1 м и выдерживают определённое время.

В технологии геохимической съёмки по ароматическим углеводородам, разрабатываемой авторами [1], используются пассивные концентраторы в виде трубок из нержавеющей стали с сорбентом из силосана SE-30, нанесенного на внутреннюю поверхность. Авторами показана перспективность геохимической съёмки с такими концентраторами для оконтуривания потенциальных залежей углеводородов [2-5].

Анализ проб, отобранных на концентраторы, осуществляется на портативном, экономичном (потребляемая мощность не превышает 50 Вт) поликапиллярном газовом хроматографе (ГХ) ЭХО-В-ФИД с атмосферным воздухом в качестве газа-носителя и фотоионизационным детектором [6]. Воздух очищается встроенным в прибор миниатюрным фильтром. Для ввода пробы с концентратора в поликапиллярную колонку хроматографа методом термической десорбции создано специальное устройство ввода (УВ). Десорбция происходит в нагретом УВ. При десорбции входная магистраль газа-носителя УВ запирается электромагнитным клапаном, а выходная магистраль УВ капилляром соединена с газохроматографической колонкой.

Целью настоящей статьи является экспериментальное подтверждение работоспособности созданного УВ и определение оптимального режима ввода пробы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Концентраторы** изготовлены в виде трубок из нержавеющей стали длиной 30 мм, внешним диаметром 6.5 мм с толщиной стенок 0.3 мм (объем

концентраторов 0.8 см<sup>3</sup>), на внутреннюю поверхность трубок нанесен толстый слой (до 100 мкм) хроматографической фазы – полидиметилсилоксана SE-30 [5]. Фаза SE-30 нанесена золь-гель технологией, обеспечивающей её иммобилизацию [7]. Такие неэкстрагируемые пленки более устойчивы к механическим воздействиям и отличаются повышенной термостойкостью до 200 °С. Дополнительным важным свойством фазы SE-30 является её гидрофобность, необходимая для геохимической съёмки при погодных условиях с высокой влажностью.

**Устройство ввода (УВ) пробы с концентраторов.** В широко используемых устройствах ввода проб с концентраторов методом термической десорбции [8, 9] десорбцию осуществляют в замкнутых объемах, а десорбированная проба вводится в газохроматографическую колонку (ГХК) с помощью крана. В других вариантах патрон-концентратор, помещенный в печь, соединен с краном-переключателем потока и снабжен полый иглой, вводимой через силиконовую мембрану в испаритель хроматографа [10, 11]; ввод пробы в ГХК осуществляется после начала нагрева концентратора или ввода иглы в испаритель хроматографа.

Эти методы ввода пробы, как правило, требуют энергоёмкого (более 100 Вт) и громоздкого оборудования, что неприемлемо для автономного портативного прибора, поэтому было предложено оригинальное устройство ввода пробы в поликапиллярную колонку (ПКК) без ручных операций, схема которого показана на рис. 1.

Для ввода пробы трубчатый концентратор 1 помещается в холодный наконечник УВ 2 и наконечник вводится в термостат УВ 3 до герметизации УВ кольцом 9. В момент герметизации УВ включается автоматика, и по заранее заданной программе концентратор нагревается заданное время при закрытом пневмоэлектрклапане (ПЭК) 5 и открытом ПЭК 4. По окончании нагрева закрывается клапан 4 и одновременно открывается клапан 5. Десорбированная проба в течение заданного времени вводится в ПКК 6. По окончании ввода пробы клапан

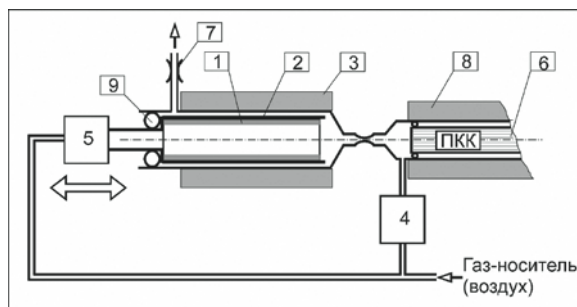


Рис. 1. Схема устройства ввода пробы в хроматографическую колонку: 1 – концентратор УВ; 2 – наконечник; 3 – термостат УВ; 4, 5 – пневмоэлектроклапаны; 6 – поликапиллярная колонка; 7 – дроссель сброса; 8 – термостат колонки; 9 – кольцо герметизирующее.

Fig. 1. Scheme of the device for the sample injection into the chromatographic column: 1 – concentrator; 2 – tip; 3 – thermostat; 4, 5 – pneumatic electro valves; 6 – multicapillary column (MCC); 7 – flow relief valve; 8 – column thermostat; 9 – sealing ring.

5 закрывается, а клапан 4 открывается и газ-носитель (воздух) поступает в ПКК 6 и транспортирует пробу, обеспечивая анализ.

Особенность созданной схемы ввода пробы в том, что во время нагрева концентратора и анализа пробы объем УВ с концентратором газодинамически изолируется от ПКК. Для этого во время нагрева концентратора и анализа пробы в УВ подается через тонкий капилляр небольшой обратный поток  $0.3 \text{ см}^3/\text{мин}$  по магистрали: клапан 4 – тонкий капилляр – зазор между наконечником и термостатом – дроссель сброса потока 7. Обратный поток препятствует выходу веществ из УВ при закрытом клапане 5. Величина обратного потока подобрана экспериментально. Таким образом реализована управляемая пневмоэлектроклапанами газодинамическая изоляция УВ и ПКК обратным потоком на время продолжительного нагрева УВ до 40 с и анализа пробы до 125 с. В предложенной схеме без крана-переключателя потока реализована автоматизация ввода пробы. Незначительное количество десорбируемых веществ может покинуть объем УВ в основном за счет диффузии в канал дросселя 7 и вынестись обратным потоком от ПКК. Практика ввода показала, что потери составляют не более 10 %.

Близкий аналог устройства ввода с концентратора без кранов- переключателей, но и без газодинамической изоляции ПКК с короткими временами нагрева концентратора и ввода пробы используется в газовых хроматографах серии «ЭХО» [12]. Там устройство ввода с концентратора из металлических сеток [13] с малым объемом камеры ввода не более  $0.1 \text{ см}^3$  соединяется с ПКК через тонкий капилляр и нагрев концентратора происходит за 1-3 секунды с последующим секундным вводом в ПКК. Такие короткие времена обеспечивают высокую эффективность термодесорбционного ввода пробы.

**Насыщение концентраторов** для исследования УВ осуществляли в установке, схема которой

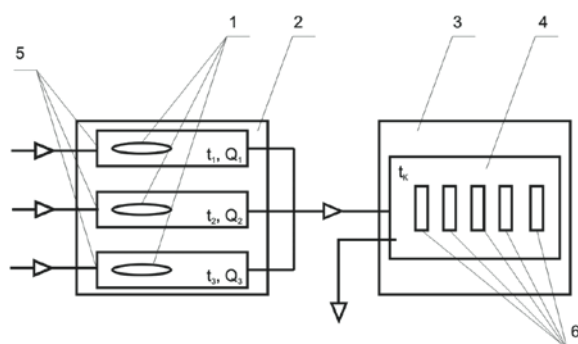


Рис. 2. Схема установки насыщения пассивных концентраторов, где: 1 – источники микропотока, 2 – устройство «Микрогаз», 3 – камера концентрирования, 4 – стеклянная колба, 5 – термостатируемые камеры, 6 – концентраторы.

Fig. 2. Installation scheme for the saturation of passive concentrators: 1 – microflow sources, 2 – “Microgas” device, 3 – concentration chamber, 4 – glass bulb, 5 – thermostatically controlled chambers, 6 – concentrators.

показана на рис. 2. В качестве источника микропотока ароматических углеводородов использовалось устройство «Микрогаз» 2, которое содержало три термостатируемых камеры 5. В каждую камеру помещали по источнику микропотока 1 производства ООО «Мониторинг» (Санкт-Петербург): бензола, толуола и м-силола, которые обеспечивают концентрацию насыщенных паров  $(0.5-2) \cdot 10^{-9} \text{ г/см}^3$  со стабильностью не хуже 7 % [14]. Через камеры 5 пропускали очищенный воздух с потоком  $\sim 300 \text{ мл/мин}$ . В результате разбавления насыщенных паров источников микропотоков формировали концентрацию паров на уровне  $10^{-12} \text{ г/см}^3$ . Из устройства «Микрогаз» смесь трёх веществ с постоянной концентрацией поступала в термостатированную стеклянную колбу 4 камеры концентрирования 3. В колбу 4 помещали концентраторы 6. Колба герметично закрывалась фторопластовой пробкой, через которую в колбу по одному каналу подавали смесь трёх веществ, по-другому – осуществляли сброс потока в вытяжной шкаф.

Для установления равновесия концентраторов со средой их выдерживали в колбе 4 часа. Содержимое концентраторов анализировали на ГХ ЭХО-В-ФИД с использованием созданного УВ.

**Портативный поликапиллярный газовый хроматограф (ГХ) ЭХО-В-ФИД** [6] с воздухом в качестве газа-носителя и фотоионизационным детектором. Порог определения по толуолу составляет 0.2 ppb. Поликапиллярная колонка (960 капилляров, диаметром 40 мкм каждый) длиной 220 мм, с фазой SE-30 толщиной 0.6 мкм. Хроматограф содержал созданное УВ проб и шприцевое. Анализы проб с концентраторов проводили при следующих условиях: температура ПКК  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , расход газа-носителя через ПКК 25 мл/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия газохроматографического анализа при исследовании созданного УВ:

- температура термостата колонки 40 °С;
- скорость газа-носителя 25 см<sup>3</sup>/мин;
- температура термостата ФИД 120 °С;
- устройство ввода с концентраторов:
  - температура устройства ввода (инжектора) 200 °С;
  - время нагрева концентратора 30 с;
  - время ввода (инъекции) 1.2 с.
- шприцевое устройство ввода:
  - температура инжектора 150 °С
  - время инъекции 1.2 с.

Высокое качество хроматограмм при таких условиях анализа проб с использованием созданного УВ иллюстрирует типичная хроматограмма десорбированной пробы на рис. 3. Эти условия анализа были взяты за исходные при оптимизации времён ввода пробы.

**Оптимизация ввода пробы по времени нагрева концентратора.** Ввод пробы с концентраторов осуществляли путем термодесорбции при температуре 200 °С. Время нагрева концентратора в камере ввода ГХ изменяли от 8 до 34 с. Время инъекции (ввода) пробы в ПКК хроматографа задавали коротким, равным 1.2 с для получения высокой эффективности хроматографического разделения. При таком условии проводили оптимизацию по критерию достижения максимальной амплитуды хроматографических пиков бензола, толуола и м-ксилола при изменении времени нагрева концентратора в камере ввода.

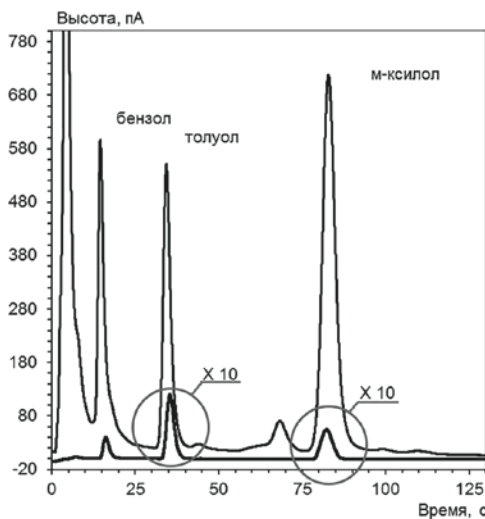


Рис. 3. Хроматограммы для определения  $K_h$ : нижняя – среды равновесного концентрирования в камере концентрирования (пики в кружках увеличены в 10 раз), верхняя – пробы с концентратора.

Fig. 3. Chromatograms of the  $K_h$  determination: lower – equilibrium concentration medium in the concentration chamber (peaks in circles are increased ten-fold), upper – samples from the concentrator.

Достижение максимальной амплитуды хроматографического пика анализируемого вещества с концентратора выражали через достижение максимального коэффициента концентрирования ( $KK$ )  $K_h$ , определяемого отношением высоты  $A_K$  хроматографического пика анализируемого вещества в пробе с концентратора, пришедшего в равновесие со средой, к высоте  $A_r$  хроматографического пика анализируемого вещества в среде насыщения [5]:

$$K_h = A_K/A_r \quad (1)$$

Определение эффективности УВ по величине  $K_h$  имеет и практическое значение в упрощении экспрессной оценки концентраций в процессе полевой съёмки в присутствии, как правило, наложения пиков веществ-помех, и когда по результатам текущей съёмки необходимо осуществлять коррекцию её схемы (её профилей). В частности, оценка концентраций по  $K_h$  в [2] показала информативное отображение контуров залежей углеводородов по измерениям распределения ароматических углеводородов на поверхности Земли.

Из-за сильных различий абсолютных величин  $K_h$ , как видно из таблицы, как для отдельных концентраторов, так и для различных ароматических углеводородов оптимизацию проводили по критерию достижения максимального значения относительного коэффициента концентрирования  $K_h^{np}$ , равного измеренному  $K_{h1}$  при варьировании времени нагрева концентратора, делённому на среднее значение  $K_h$  по 5 измерениям при времени нагрева концентратора 30 с.

При измерении  $K_h$  проба среды также отбиралась из колбы (поз.4 на рис. 2). Получили зависимости  $K_h^{np}$  от времени нагрева концентраторов. На рис. 4 приведены эти зависимости для бензола, толуола, м-ксилола.

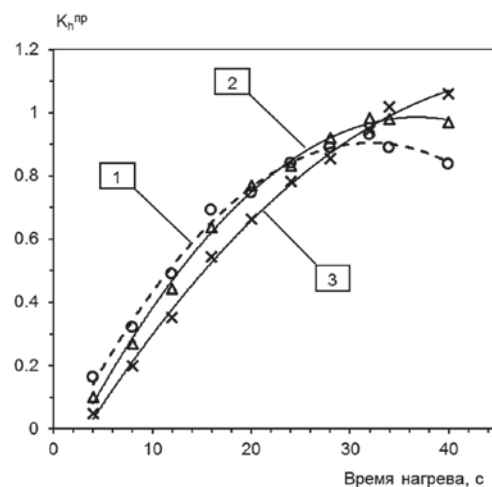


Рис. 4. Зависимости  $K_h^{np}$  от времени нагрева для бензола – 1, толуола – 2 и м-ксилола – 3.

Fig. 4.  $K_h^{np}$  dependencies on the heating time for benzene – 1, toluene – 2 and m-xylene – 3.

Таблица

Средние значения характеристик концентраторов по четырём измерениям

Table

Average values of the concentrators characteristics by four measurements

| №№ концентратора | Бензол                       |     | Толуол                       |     | м-ксилол                     |     |
|------------------|------------------------------|-----|------------------------------|-----|------------------------------|-----|
|                  | Среднее значение, $K_h^{np}$ | СКО | Среднее значение, $K_h^{np}$ | СКО | Среднее значение, $K_h^{np}$ | СКО |
| 1                | 13.9                         | 8.7 | 45.5                         | 4.6 | 129.2                        | 5.2 |
| 2                | 15.0                         | 1.8 | 46.6                         | 2.1 | 124.7                        | 1.6 |
| 3                | 13.9                         | 7.5 | 43.3                         | 5.2 | 117.4                        | 5.8 |
| 4                | 18.9                         | 7.3 | 54.9                         | 3.4 | 146.8                        | 4.1 |
| 5                | 15.8                         | 7.0 | 47.7                         | 1.8 | 128.6                        | 3.2 |

Из графиков на рис. 4 следует, что, начиная примерно с 25 секунды для бензола наступает стабилизация роста  $K_h^{np}$ . Для толуола рост  $K_h^{np}$  прекращается на 33 – 35 с, а для м-ксилола стабилизация роста происходит около 40 с. При времени нагрева более 33 с наблюдается падение пика бензола. Для индивидуальных измерений бензола рекомендовано время нагрева 30 с, для толуола – 33 с, для м-ксилола – 40 с.

**Оптимизация ввода пробы по времени инъекции.** Повышение полноты ввода пробы с концентратора может достигаться путём увеличения времени ввода (инъекции), но его увеличение одновременно будет уменьшать эффективность разделения пиков веществ. Поэтому необходимо

выбрать такое время инъекции, при котором будут высокие коэффициенты  $K_h^{np}$  при незначительном снижении эффективности разделения.

Измеренные зависимости коэффициентов  $K_h^{np}$  и эффективности разделения  $N$  (в высоте, эквивалентной теоретической тарелке) для бензола, толуола, и м-ксилола от времени инъекции пробы представлены на рис. 5. Время нагрева концентратора 30 с.

Из графиков на рис. 5 следуют выводы:

- а) максимальная эффективность разделения реализуется при длительности ввода 1.2 с. Однако при этом относительные коэффициенты  $K_h^{np}$  не достигают максимума;
- б) максимальный  $K_h^{np}$  для бензола достигается при длительности ввода 4 с, эффективность разделения падает с 400 т.т. до 170 т.т.;
- в) максимальный  $K_h^{np}$  для толуола достигается при длительности ввода 3 с, эффективность разделения падает с 1100 т.т. до 750 т.т.;
- г) максимальный  $K_h^{np}$  для м-ксилола достигается при длительности ввода 2.8 с, эффективность разделения падает с 2100 т.т. до 1650 т.т.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты испытаний предложенной схемы термодесорбционного УВ ароматических углеводородов с концентраторов в ПКК с газодинамической изоляцией камеры ввода от колонки показали, что схема обеспечивает автоматизированный и сравнительно быстрый эффективный ввод пробы.

Показано, что максимально эффективное разделение веществ достигается при времени нагрева 30 с и времени ввода 1.2 с. Применяемые в практике одновременные измерения  $K_h^{np}$  по бензолу, толуолу и м-ксилолу рекомендуются при нагреве 30 с и вводе 2.4 с. При этом по сравнению с длительностью ввода 1.2 с  $K_h^{np}$  увеличиваются: по бензолу на 25 %, по толуолу на 45 %, по м-ксилолу на 75 %. Максимальный  $K_h^{np}$  по м-ксилолу достигается при нагреве 40 с, вводе 4 с. Т.е., при определении отдельных ароматических углеводородов есть возможность уточнения их концентраций.

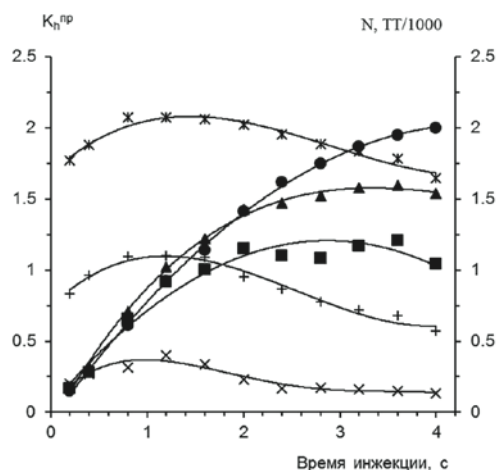


Рис. 5. Зависимости  $K_h^{np}$  и эффективности разделения  $N$  для бензола, толуола, м-ксилола от времени инъекции пробы при времени нагрева концентратора 30 с, где приведенные коэффициенты обогащения для: (●) – бензола, (▲) – толуола, (■) – м-ксилола; эффективность разделения по: (×) – бензолу, (+) – толуолу, (ж) – м-ксилолу.

Fig. 5. Dependencies of  $K_h^{np}$  and separation efficiency ( $N$ ) for benzene, toluene, m-xylene on the sample injection time, at the time of concentrator heating 30s, where  $K_h^{np}$  for: (●) - benzene, (▲) - toluene, (■) - m-xylene; separation efficiency by: (×) - benzene, (+) - toluene, (ж) - m-xylene.

В целом эксперименты показали принципиальную работоспособность схемы ввода пробы с газодинамической изоляцией камеры ввода от колонки, обеспечивающей автоматизацию ввода. Использована оценка эффективности ввода по величине амплитуды пиков. При необходимости могут быть введены и более точные оценки эффективности. Применение созданного устройства ввода энергоэффективно в составе портативного прибора ЭХО-В-ФИД. Потребляемая мощность прибора при этом практически не увеличивается, оставаясь в пределах 50 Вт, что обеспечивает необходимую автономную работу в полевых условиях.

Созданное УВ может быть также применено и для съема пробы с аналогичных концентраторов при высокочувствительном обнаружении следов взрывчатых веществ – тринитротолуола и других.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований СО РАН IX.138.1. в рамках научного проекта IX.138.1.1.

## ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the Program of Fundamental Scientific Researches of SB RAS IX.138.1, scientific project IX.138.1.1.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Устройство пробоотбора паров углеводородов: пат. на полезную модель 81344 РФ / Балдин М.Н., Грузнов В.М., Карташов Е.В., Конторович А.Э., Сидельников В.Н. // заявл. 06.10.2008. опубл. 10.03.2009; 19 с.
2. Геохимические методы прогноза и поисков нефтегазовых месторождений / А.А. Кременецкий // Разведка и охрана недр. 2010. № 5. С. 63-69.
3. Карташов Е.В., Балдин М.Н., Грузнов В.М. Особенности применения пассивных концентраторов для геохимической съемки при поиске залежей нефти и газа // Тез. докл. VIII междунар. науч. конф. «Недропользование. Горное дело. Новые направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых» Интерэкспо Гео-Сибирь-2012, Новосибирск, 2012. Новосибирск: СГГА, 2012. Т. 1. С. 177-182.
4. Опыт геохимической съемки с пассивными концентраторами на сильно обводненной территории Тевризского газоконденсатного месторождения / Балдин М.Н. [и др.] // Тез. докл. XII междунар. науч. конф. «Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Геоэкология» Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2016, Новосибирск, 2016. Новосибирск: СГУГиТ, 2016. Т. 2. С. 113-116.
5. Портативная газовая хроматография с пассивными концентраторами для экспрессной геохимической съемки по ароматическим углеводородам / В.М. Грузнов [и др.]. // Химический анализ в геологии и геохимии / Под ред. Г.Н. Аношина. Новосибирск, Академическое изд-во Гео. 2016. С. 555-564.
6. О создании экспресс-анализатора ароматических углеводородов для нефтяных технологий / Э.Е. Лукьянов [и др.] // Каротажник. 2002. № 95. С. 13-24.

7. Malik A., Kabir A., Shende C. High efficiency sol-gel gas chromatography column, Patent USA № US 8685240 B2, 2014.
8. Термодесорбер ТДС-1. [Электронный ресурс]: [http://www.chromatec.ru/products/main/peripherals/tds\\_1st](http://www.chromatec.ru/products/main/peripherals/tds_1st). (дата обращения 03.04.2019).
9. Термодесорбер ТДС-1 (двухстадийный). [Электронный ресурс]: [http://www.chromatec.ru/products/main/peripherals/termodesorber\\_tds\\_1\\_dvukhstadiynnyy](http://www.chromatec.ru/products/main/peripherals/termodesorber_tds_1_dvukhstadiynnyy) (дата обращения 03.04.2019).
10. Новак Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 179 с.
11. Хабаров В.Б. Новое устройство для ввода проб органических веществ в методе газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 6. С. 947-958.
12. Балдин М.Н., Грузнов В.М., Симаков В.А. Устройство ввода пробы в газовый хроматограф: пат. 2399044 Рос. Федерация. №2009132432/28, заявл. 27.08.2009; опубл. 10.09.2010, Бюл. № 25.
13. Балдин М.Н., Грузнов В.М., Портативный газовый хроматограф с воздухом в качестве газа-носителя для определения следов взрывчатых веществ // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 11. С. 1117-1122.
14. Источники микропотоков газов и паров ИМ. [Электронный ресурс]: <http://www.ooo-monitoring.ru/products/calibr/pmt/im/> (дата обращения 03.04.2019).

## REFERENCES

1. Baldin M.N., Gruznov V.M., Kartashov E.V., Kontorovich A.E., Sidel'nikov V.N. *Ustroistvo probootbora parov uglevodorodov* [Device for hydrocarbon vapors sampling], Useful model patent RF no. 81344, 2008 (in Russian).
2. Kremenetsky A.A., Pilitsyn A.G., Ingovatov A.P., Gruznov V.M. [Geochemical methods of the forecast and searches of oil and gas deposits]. *Razvedka i okhrana nedr* [Prospect and protection of mineral resources], 2010, no. 5, pp. 63-69 (in Russian).
3. Kartashov E.V., Baldin M.N., Gruznov V.M. [Features of the use of passive concentrators for geochemical surveying when searching for oil and gas deposits]. *Tezisy dokladov VIII mezhdunar. nauch. konf. "Nedropol'zovanie. Gornoe delo. Novye napravleniia i tekhnologii poiska, razvedki i razrabotki mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh"* *Interekspo Geo-Sibir'-2012*, [Proc. VIII Int. scientific conf. "Subsoil use. Mining. New directions and technologies of prospecting, exploration and development of mineral deposits" Interexpo Geo-Siberia-2012]. 2012, V. 1, pp. 177-182 (in Russian).
4. Baldin M.N., Belonosov A.I., Pryamov M.V., Gruznov V.M. [Experience in geochemical prospecting with passive concentrators in the heavily watered territory of Tevriz gas condensate reservoir] *Tezisy dokladov XII mezhdunar. nauch. konf. "Nedropol'zovanie. Gornoe delo. Novye napravleniia i tekhnologii poiska, razvedki i razrabotki mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh"* *Interekspo Geo-Sibir'-2016*, [Proc. VIII Int. scientific conf. "Subsoil use. Mining. New directions and technologies of prospecting, exploration and development of mineral deposits" Interexpo Geo-Siberia-2016]. 2016, V. 2, pp. 113-116 (in Russian).
5. Gruznov V.M., Baldin M.N., Naumenko I.I., Kartashov E.V., Priamov M.V. [Portable gas chromatography with passive concentrators for express geochemical survey of aromatic hydrocarbons]. *Khimicheskii analiz v geologii i geokhimii* [Chemical analysis in geology and geochemistry]. 2016, pp. 555-564 (in Russian).

6. Luk'ianov E.E., Kaiurov K.N., Epov M.I., Baldin M.N., Gruznov V.M. [On the creation of an express analyzer of aromatic hydrocarbons for oil technologies] *Karotazhnik* [Core Logger], 2002, no. 95, pp. 13-24 (in Russian).
7. Malik A., Kabi A., Shende C. *High efficiency sol-gel gas chromatography column*, Patent USA № US 8685240 B2, 2014.
8. *Termodesorber TDS-1* [Thermodesorber TDS-1]. Available at: [http://www.chromatec.ru/products/main/peripherals/tds\\_1st](http://www.chromatec.ru/products/main/peripherals/tds_1st). (Accessed 3 April 2019) (in Russian).
9. *Termodesorber TDS-1(dvukhstadiynyi)* [Thermodesorber TDS-1(two-stage)]. Available at: [http://www.chromatec.ru/products/main/peripherals/termodesorber\\_tds\\_1\\_dvukhstadiynny](http://www.chromatec.ru/products/main/peripherals/termodesorber_tds_1_dvukhstadiynny) (Accessed 3 April 2019) (in Russian).
10. Novak J. *Quantitative analysis by gas chromatography*. 1st edition, New York, Marcel Dekker. (Russ. ed.: Novak I. *Kolichestvennyi analiz metodom gazovoi khromatografii*. Moscow, Mir Publ., 1978. 179 p.)
11. Khabarov V.B. [New device for injection of organic substances in the gas chromatography method]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes]. 2013, V. 13, no. 6, pp. 947-958 (in Russian).
12. Baldin M.N., Gruznov V.M., Simakov V.A. *Ustroistvo vvoda probe v gazovyi khromatograf* [The device for sample injection into the gas chromatograph]. Patent RF, no. 2399044, 2009 (in Russian).
13. Baldin M.N., Gruznov V.M. A portable gas chromatograph with air carrier gas for the determination of explosive traces. *Journal of Analytical Chemistry*. 2013, vol. 68. no. 11, pp. 1002-1006.
14. *Istochniki mikropotokov gazov i parov IM* [Sources of microflows of gases and vapors of myocardial infarction]. Available at: <http://www.ooo-monitoring.ru/products/calibr/pmt/im/> (Accessed 3 April 2019) (in Russian).