

Оглавление

Введение	3
Глава I. Стандартные смеси газов для калибровки детекторов	8
1. Хроматографические детекторы и их калибровка	10
2. Приготовление стандартных газовых смесей	13
3. Статические методы	16
3.1. Легкие углеводороды	16
3.2. Постоянные газы	20
3.3. Серосодержащие газы	22
4. Динамические методы	27
5. Парофазный анализ	30
6. Разбавление газов	31
Литература	32
Глава II. Постоянные газы	35
1. Хроматографическое разделение	35
2. Азот, кислород и оксиды	38
2.1. Насадочные колонки	38
2.2. Анализ постоянных газов на колонках PLOT	45
2.3. Колонки PLOT с цеолитом 5A	48
2.4. Колонки Карбоплет P7	49
2.5. Монолитные капиллярные колонки PLOT	51
Литература	53
Глава III. Углеводороды	55
1. Определение углеводородов	55
1.1. Насадочные колонки	59
1.2. Капиллярные колонки	61
1.3. Колонки PLOT	62
1.4. Контроль промышленных технологий	69
Литература	79

Глава IV. Серосодержащие газы	81
1. Хроматографическое разделение	81
2. Стандартные смеси газов	85
3. Детектирование серосодержащих газов	87
3.1. Пламенно-фотометрический детектор	87
3.2. Фотоионизационный детектор	89
3.3. Электронозахватный детектор	92
3.4. Хемилюминесцентный детектор	92
3.5. Спектральные детекторы	94
4. Практика аналитического контроля сернистых газов	96
Литература	101
Глава V. Практика анализа природного газа	103
1. Лабораторные анализы	103
1.1. Рутинные анализы	103
1.2. Проблемы анализа углеводородов нефти	123
1.3. Оценка нефтегазонасности месторождений	125
1.4. Компоненты природного газа	129
1.5. Примеси в природном газе	132
1.5.1. Галогенсодержащие углеводороды	132
1.5.2. Метанол	133
1.5.3. Металлы	134
1.6. Нефтепродукты	135
1.6.1. Нефть	136
1.6.2. Бензины	136
1.6.3. Реактивные топлива	137
1.6.4. Дизельные топлива	137
1.7. Газы нефтепереработки	138
2. Технологические анализы	152
2.1. Анализаторы природного газа	155
2.2. Хроматографические анализаторы газов нефтепереработки ..	160
Литература	172

Введение

Нефть и природный газ — это основа мировой энергетики. По запасам углеводородного сырья Россия — один из мировых лидеров.

Природные газы — газы, образующиеся в природных процессах в недрах Земли, а также в земной атмосфере. Природные газы частично растворены в подземных и наземных водах и нефтях, сорбированы углями и некоторыми глинистыми породами. Они выделяются из недр Земли при вулканической деятельности по тектоническим трещинам, связанным с газоносными пластами, выносятся на поверхность минеральными источниками. Природные газы могут быть биохимического, вулканического, метаморфического, воздушного и химического, а также радиоактивного и термоядерного происхождения*.

К природным газам относятся также горючие газы, скопляющиеся в породах-коллекторах в виде самостоятельных газовых залежей или сопутствующие нефтяным залежам, и горючие газы, заключенные в угольных пластах. Происхождение природных горючих газов обусловлено биохимическим разложением гумусового и сапрпельного органического вещества с дальнейшим метаморфизмом под действием геохимических факторов. Ценный компонент горючих газов ацетилен также можно получать взаимодействием воды с карбидом кальция (или с другими карбидами). Основным газом самостоятельных газовых залежей и угольных пластов является метан. В попутных газах нефтяных месторождений, кроме метана, содержатся значительные количества его гомологов. В табл. 1 приведен примерный состав газов разных месторождений.

Таблица 1. Состав горючих (попутных) газов разного происхождения

Месторождение	Состав, % об.				
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	N ₂ + CO ₂
Елшанское (Саратовская обл.)	93,2	0,7	0,6	0,6	3,9
Бугурусланское (Оренбургская обл.)	76,8	4,4	1,7	0,8	12,3
Вуктыльское (Коми)	84,5	7,40	2,0	0,6	1,5
Ставропольское	98,0	0,4	0,15	0,03	1,42
Шебелинское (Харьковская обл.)	92,5	2,78	0,65	0,56	3,51
Уренгойское	98,0	5,0	5,3	2,05	2,5

* Химическая энциклопедия. — М., 1998, с. 475—478.

Некоторые горючие газы содержат повышенное количество гелия. Примерный состав попутных газов разных нефтяных месторождений приведен в табл. 2.

Газы природные горючие и газы нефтяные попутные — ценное полезное ископаемое. Газы угольных пластов извлекаются при разработке угольных месторождений с целью предотвратить их выделение в горные выработки. В некоторых странах (Бельгия, Германия, Китай и др.) угольный газ используется как топливо. В небольших количествах природные газы содержатся в пористых или трещиноватых породах, вмещающих рудные и нерудные полезные ископаемые, и мешают добыче, выделяясь в рудничную атмосферу.

Газы природные горючие — естественные (природные) смеси углеводородов различного состава; по способу добычи они разделяются на собственно природные газы, добываемые из чисто газовых залежей, практически не содержащих нефти, попутные газы, растворенные в нефти и добываемые вместе с нею, и газы газоконденсатных месторождений, находящиеся в пластах под давлением и содержащие (в результате так называемого «обратного» испарения) керосиновые, а иногда и соляровые фракции нефти. Собственно природные газы и газы конденсатных месторождений выходят на поверхность земли под значительным давлением (50–100 атм); попутные газы выделяются из нефти и сепараторов под небольшим избыточным давлением либо под разрежением. Природные и попутные газы в основном состоят из алканов, незначительного количества цикланов и ароматических углеводородов, небольших количеств азота и аргона, а также следов гелия и водорода. Кроме того, иногда в газах содержатся H_2S , меркаптаны и CO_2 . По составу эти газы иногда разделяют на сухие и жирные. К жирным относятся газы, содержащие 50–100 (и больше) г/м³ углеводородов от C_3 и выше. Собственно природные газы обычно относятся к сухим газам, попутные и газоконденсатные — к жирным.

Выделение тяжелых углеводородов из природных и попутных нефтяных газов производится компрессией, *абсорбцией*, *адсорбцией* и охлаждением.

Газы нефтяные попутные — природные газы, сопровождающие нефть и выделяющиеся при ее добыче. Характерной особенностью состава этих газов является наличие в них, кроме метана, также этана, пропана, бутанов и паров более тяжелых углеводородов; во многих попутных газах присутствуют сероводород и негорючие компоненты: азот, углекислый газ, а также редкие газы He, Ar. Последние содержатся в количествах, редко представляющих промышленный интерес; в газах месторождений Апшеронского полуострова, Грозненских, Сахалинских, Небит-дага их содержится около 10⁻³ %.

Нефть и газ скапливаются в таких участках земной коры («ловушках»), где физические и геологические условия благоприятствуют длительному хранению. В нефтяной залежи газ может находиться в растворенном виде (тяжелые углеводороды) или располагаться над нефтью, образуя газовую «шапку». Состав свободных газов, находящихся непосредственно над нефтью или мигрировавших в выше расположенные коллекторы, может

сильно отличаться от состава газов, растворенных в нефти; последние обогащены тяжелыми газообразными углеводородами.

Состав газов, выделяющихся из нефти в процессе ее добычи, значительно отличается от состава свободных газов, добываемых из газоносных пластов того же месторождения. Часто наблюдаемые различия в составе образцов газов, получаемых из одной и той же нефтяной скважины, могут быть объяснены влиянием растворимости тяжелых углеводородов. Состав газов сильно зависит от условий отбора пробы, давления, под которым находится газ в скважине, соотношения в пробе свободного газа из залежи и газа, выделившегося из нефти при ее подъеме в скважине. В связи с этим наблюдаются значительные колебания содержания и состава тяжелых углеводородов в газах, отобранных на одной и той же геоплощадке. Это же относится и к таким хорошо растворимым газам, как H_2S и CO_2 .

При вскрытии пласта скваженной нефти вначале фонтанирует газ газовой шапки, а затем по мере падения давления начинает выделяться газ, растворенный в нефти. В некоторых случаях, когда весь газ растворен в нефти, он добывается вместе с нефтью. Количество газа в кубических метрах (m^3) на 1 т добываемой нефти называют газовым фактором, который для различных месторождений неодинаков и зависит от природы месторождения, режима его эксплуатации и может изменяться от 1–2 m^3 до нескольких тысяч m^3 на 1 т добываемой нефти. Состав газов зависит от природы нефти, в которой они заключены, а также от принятой схемы отделения газа от нефти при выходе из скважины.

Таблица 2. Состав попутных газов нефтяных месторождений

Месторождение	Метан	Этан	Пропан	Бутаны	Высшие углеводороды	Другие газы: N_2 , CO_2 , H_2S
Туймазинское	41,9	20,0	17,3	7,9	3,3	9,6
Ромашкинское	37,0	20,0	18,5	8,2	4,7	11,6
Бугурусланское	72,5	9,8	7,5	8,3	—	1,9
Грозненское	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	—
Сураханское	89,7	0,16	0,13	0,28	1,26	8,4
Самотлорское	82,9	4,2	6,5	3,6	0,3	7,8

Состав попутных газов (% об.) некоторых нефтегазовых месторождений России приведен в табл. 2. Почти все эти газы относятся к так называемым «жирным» газам, наряду с метаном там содержатся тяжелые углеводороды (пропан, бутан и т. д.) в количестве 50 $г/м^3$ и выше. Газы, состоящие преимущественно из метана и содержащие до 50 $г/м^3$ тяжелых углеводородов, называют «сухими» или «тощими»; это в основном газы чисто газовых залежей; содержание метана в них может составлять 90–98%. При переработке жирных газов прежде всего из них удаляют бензиновую фракцию — производят так называемое отбензинивание, т. е. выделяют углеводороды, входящие в состав бензина. Полученный при данном процессе бензин называется газовым. После отбензинивания эти газы состо-

ят преимущественно из метана, а также небольших количеств этана, пропана и бутана.

Попутные газы используют в качестве топлива и химического сырья. Энергетическое использование связано с высокой теплотворной способностью попутных газов, которая колеблется от 9 300 до 14 000 ккал/м³ углеводородной части газа. При электрокрекинге из метана образуется ацетилен; при конверсии метана перегретым водяным паром или СО₂ в присутствии катализаторов — смесь СО и Н₂, применяющаяся во многих органических синтезах. Этан и пропан попутных газов могут служить исходными веществами в синтезах *этилена, бутилена, ацетальдегида* и других кислородсодержащих соединений. Бутан может быть использован для получения дивинила, бутиловых спиртов, метилэтилкетона и других соединений.

Газы нефтепереработки — газы, выделяющиеся при перегонке нефти или образующиеся при крекинге, пиролизе, коксовании, деструктивной гидрогенизации и других процессах переработки нефти. При перегонке нефти состав углеводородной смеси не меняется, происходит лишь термическое разделение ее на отдельные фракции: бензиновую, керосиновую, газойлевую и т. д. Соотношение различных углеводородов в газах прямой перегонки нефти сильно зависит от природы взятого сырья.

Другие, например деструктивные, процессы часто связаны с глубокими превращениями углеводородов нефти, что влияет в значительной мере и на состав получаемых газообразных углеводородов. Газы деструктивной переработки нефти по своему составу отличаются от природных газов прежде всего наличием в них непредельных углеводородов и водорода. В процессах глубокой химической переработки нефти природа взятой нефти практически не влияет на состав получаемых газов. Состав промышленных газов в этом случае связан с характером процесса, с глубиной превращений, претерпеваемых нефтяных сырьем.

Состав газов (% об.) при различных способах нефтепереработки показан в табл. 3.

Таблица 3. Состав газов при различных способах нефтепереработки

Компоненты	Прямая перегонка	Пиролиз	Жидко-фазный кренинг	Паро-фазный кренинг	Каталитический кренинг	Каталитический риформинг
Водород	1	12	3–4	7–9	5–6	6
Метан	11–46	55–57	40–50	28–30	10	13
Этан	3–17	5–7	17–18	13–14	3–5	21
Пропан	9–28	0,5	10–15	3–4	16–20	30
Бутаны	14–34	0,2	5–6	1–1,5	42–46	28
Этилен	—	16–18	2–3	20–23	3	—
Пропилен	—	7–8	6–8	15–18	6–11	—
Бутилен	—	4–5	4–5	6–10	5–6	—
С ₅ и выше (метанового и олефинового ряда)	14–30	2–3	4	3	5–12	2

В табл. 4 приведены количества сжиженных и газообразных продуктов, образующихся при различных процессах нефтепереработки (в % от массы нефти).

Таблица 4. Содержание сжиженных и газообразных углеводородов при различных процессах нефтепереработки

Процесс нефтепереработки	Содержание, % (от массы нефти)	
	Сжиженные углеводороды	Газообразные углеводороды
Первичная перегонка	1,0–1,2	1,0–1,2
Термический крекинг и висбрекинг	3–4	2–4
Каталитический крекинг	—	17,0
Коксование	2–3	5–6
Каталитический риформинг	4–5	7–13
Гидроочистка	1–2	2–5
Гидрокрекинг	4–10	3–6

После извлечения попутного газа нефть перегоняют; получают газы прямой перегонки (сжиженные углеводороды), в которых растворен тяжелый нефтяной остаток. Состав и количество газов прямой перегонки зависят не только от состава нефти и газа, но и от условий добычи, хранения и транспортировки; выход газообразных углеводородов, как правило, небольшой. В современных установках пиролиза жидких нефтепродуктов получают ароматические углеводороды и газообразные олефины (этилен, пропилен, бутилен и др.). При пиролизе выход газов может составлять 50% массы исходного сырья.

Из приведенных данных видно, что газы нефтепереработки содержат от 12 до 51% непредельных углеводородов. В газах жидкофазного крекинга содержание метана снижается до 40–50%, в газах парофазного крекинга — до 30% и в газах каталитического крекинга — до 10%. Газы каталитического крекинга и термического крекинга по общему содержанию предельных углеводородов близки между собой, но резко отличаются по составу компонентов. Количество непредельных газов в этих двух процессах практически одинаково, по составу компонентов они близки. Газы нефтепереработки — ценное сырье для промышленного органического синтеза.

Основным *методом анализа* природного газа, попутных газов, газового конденсата и газов нефтепереработки является газовая хроматография, которая позволяет разделять и определять количественно все компоненты природного газа — постоянные газы (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 и CH_4), газообразные углеводороды C_1 – C_5 , соединения серы (H_2S , SO_2 , меркаптаны, сульфиды и др.). Такие анализы необходимы на всех стадиях поиска, добычи, очистки, транспортировки, хранения и переработки природных газов.

Глава I

Стандартные смеси газов для калибровки детекторов

Газовая хроматография — главный метод анализа газов и летучих органических соединений (ЛОС), с помощью которого в различных объектах (природном и горючем газах, технологических газах, воде, почве, атмосферном воздухе и др.) определяют не менее 80–90% всех существующих в природе газов [1].

Одна из основных проблем количественного определения газов методом газовой хроматографии связана с приготовлением стандартных (градуировочных) смесей для калибровки хроматографических детекторов. В зависимости от целей анализа такие смеси должны содержать газообразные или летучие вещества в интервале концентраций от 1–100% (контроль технологических процессов и определение чистоты продукта) до 10^{-2} – 10^{-8} % (содержание газообразных примесей в особочистых веществах и токсичных газов в объектах окружающей среды) [2, 3]. При этом погрешность приготовления стандартных газовых смесей не должна превышать 8–12% [4].

Способы и техника приготовления градуировочных смесей для анализа газов подробно обсуждаются в ряде монографий [1, 4–9] и фундаментальных обзоров [10–12], а большинство выпускаемых в России эталонных газов и их смесей перечислены в каталогах [24–26].

Современные средства калибровки и поверки газоаналитической аппаратуры можно разделить на две группы в зависимости от метода приготовления эталонных газовых смесей. Статические методы основаны на внесении известного количества целевого вещества в замкнутую емкость. С помощью динамических методов получают потоки газовых смесей с известными характеристиками, которые немедленно используют [28].

Статические методы применяют в случае выпуска газовых смесей, которые поставляют в баллонах под давлением; смеси готовят гравиметрическим или объемно-гравиметрическим методом. Номенклатура целевых веществ в баллонах под давлением насчитывает десятки наименований, в том числе диоксид серы, сероводород, аммиак, диоксид азота, хлор, хлористый водород.

Проблемы, которые возникают при приготовлении эталонных газовых смесей, связаны с нестабильностью низких концентраций из-за сорбции

вещества на стенках баллона, с неустойчивостью химически активных веществ, с конденсацией соединений, имеющих высокую молекулярную массу. Эти проблемы решаются путем выбора соответствующего материала баллона и специальной подготовкой поверхности стенок баллона.

Молярная доля целевого компонента рассчитывается исходя из данных о массе, молекулярной массе и составе смешиваемых чистых газов. Аналитический контроль производится только с целью выявления грубых промахов и контроля стабильности газовой смеси. Относительная погрешность приготовления газовых смесей в баллонах под давлением составляет от 0,1 до 2%.

Динамические методы приготовления газовых смесей позволяют избежать (или значительно уменьшить) влияние эффектов сорбции (десорбции), химических реакций между компонентами смеси и материалом, контактирующим с газовой смесью. Среди динамических способов приготовления газовых смесей наиболее перспективными являются разбавление чистых газов или газовых смесей из баллонов с помощью динамического генератора, способ, основанный на использовании термодиффузионных генераторов газовых смесей с источниками микропотока или с диффузионными капиллярными источниками паров, и способ на основе парофазных источников газовых смесей (ПИГС).

Способ разбавления чистых газов или газовых смесей из баллонов основан на использовании специализированных генераторов, принцип действия которых состоит в смешении потоков исходных газов. Каждый поток регулируется и измеряется с помощью теплового регулятора массового расхода газа, а затем подается в смесительную камеру, где происходит гомогенизация смеси. Благодаря использованию постоянного потока компонентов сорбционные эффекты сводятся к минимуму. Другим преимуществом динамических систем является возможность быстрого перехода от одних газовых смесей к другим. Удастся приготавливать бинарные или многокомпонентные газовые смеси с содержанием определяемого компонента от 99% до 100 (10) ppb с относительной погрешностью от 0,3 до 5% [28].

В другом динамическом методе изготовления высокоточных газовых смесей в диапазоне микросодержаний используются термодиффузионные генераторы с источником микропотока или диффузионным капиллярным источником паров целевого вещества. Принцип действия таких устройств основан на смешении потока газа-разбавителя с потоком целевого вещества от источника его паров. Источник микропотока представляет собой ампулу с проницаемой стенкой, заполненную жидкостью или сжиженным газом. При заданной температуре вещество диффундирует через стенку ампулы в поток газа-разбавителя с постоянной скоростью. Диффузионные капиллярные источники паров — это стеклянные ампулы, заполненные целевым веществом, с одного конца запаянные, с другого, оканчивающиеся капилляром. При постоянных температуре и давлении пар из капиллярной трубки образует за счет диффузии устойчивый и предсказуемый поток, который поступает в струю газа-разбавителя. Диапазон воспроиз-

водимых с помощью данного метода концентраций в зависимости от производительности источника составляет от 0,01 до 1000 мг/м³. Предел допускаемой относительной погрешности смеси на выходе составляет от 3 до 6% (в зависимости от погрешности аттестации источника).

Разработан и внесен в Госреестр средств измерений РФ новый тип источников газовых смесей — парофазные источники газовых смесей (ПИГС). ПИГС представляют собой металлические сосуды объемом 1 л с раствором целевого вещества в нелетучем растворителе или с твердым сорбентом с нанесенным на него целевым веществом.

Принцип действия ПИГС основан на буферном эффекте гетерогенных систем. Убыль компонентов газовых смесей в таких системах может быть практически полностью компенсирована при контакте с конденсированной фазой, содержащей эти же компоненты в гораздо большей концентрации и играющей роль буферной емкости. Параметры ПИГС и их наполнители подбираются таким образом, чтобы концентрация целевого вещества в газовой смеси на выходе ПИГС оставалась практически постоянной при продувке больших объемов газа [28].

ПИГС позволяют готовить газовые смеси в микроконцентрационном диапазоне (0,1–1000 мг/м³) паров ароматических углеводородов, спиртов, фенолов, карбонильных соединений и др. ПИГС могут обеспечить парогазовые смеси в диапазоне на 1–2 порядка ниже номинальной концентрации. Погрешность приготовления газовой смеси с помощью ПИГС составляет $\leq 2\%$ (при поддержании постоянной температуры). Отличительной особенностью ПИГС является возможность получения газовых потоков с микроконцентрациями паров не только устойчивых, но и таких химически активных веществ, как соединения серы.

1. Хроматографические детекторы и их калибровка

Сигнал дифференциальных детекторов в значительной степени зависит от природы анализируемых соединений. Поэтому для проведения количественных измерений необходимо определить индивидуальную чувствительность детектирующего устройства к исследуемым веществам. Цель калибровки заключается в установлении количественной связи между сигналом детектора и абсолютным содержанием целевого компонента [9]. Для этого нужно иметь стандартные смеси анализируемых соединений. В качестве стандартов используют образцовые смеси точно установленных (измеренных) концентраций газов или паров исследуемых веществ.

От точности приготовления стандартных смесей газов зависит точность количественного определения контролируемых компонентов. Существует несколько способов создания смесей определенных концентраций органических и неорганических газов, однако нет универсального способа (метода) для всех веществ. Аналитик должен выбрать тот или иной способ исходя из особенностей анализируемой смеси (свойства и концентрация газов, состав контролируемой смеси, задачи анализа и др.).

Существует несколько десятков газохроматографических детекторов, большинство из которых можно использовать в анализе газов и ЛОС органической и неорганической природы [13, 14]. Характеристики основных детекторов для анализа газов приведены в табл. I.1.

Таблица I.1. Характеристики хроматографических детекторов, используемых в анализе газов [13, 14]

Детектор*	Область применения	Нижний предел детектирования, пг	ЛДД**
Катарометр	Любые газы	10 нг	10 ⁴
ПИД	Все органические газы	100	10 ⁶
ФИД	То же***	20	10 ⁷
ТИД	Азот- и фосфор-содержащие газы	1–10	10 ³ –10 ⁴
ЭЗД	Галоген-, серо- и азот-содержащие газы	0,001–1,0	10 ²
ПФД	Серо- и фосфор-содержащие газы	100	10 ³ –10 ⁵
ХЛД	Серосодержащие газы	2	10 ⁶

* ПИД — пламенно-ионизационный детектор; ФИД — фотоионизационный детектор; ТИД — термоионный (азот/фосфорный) детектор; ЭЗД — электрозахватный детектор; ПФД — пламенно-фотометрический детектор; ХЛД — хемилюминисцентный детектор.

** Линейный динамический диапазон.

*** Кроме формальдегида и углеводородов C₁–C₂; все неорганические газы, кроме O₂, N₂, CO, CO₂ и SO₂.

Наиболее часто применяемые на практике способы калибровки хроматографических детекторов* [16]:

- метод абсолютной градуировки;
- метод внутренней нормализации;
- метод внутреннего стандарта.

Метод абсолютной градуировки, называемый иногда методом внешнего стандарта, заключается в построении градуировочной зависимости одного из количественных параметров хроматографического пика (обычно h или S) от содержания газообразного вещества в пробе.

Метод внутренней нормализации заключается в отнесении измеренного количественного параметра хроматографического пика от суммарного сигнала детектора на все компоненты пробы, присутствующие в анализируемом образце.

Метод внутреннего стандарта (эталоны) в традиционном варианте предусматривает прибавление к известному количеству анализируемого образца известного количества не содержащегося в нем эталонного соеди-

* Подробное описание способов и техники выполнения калибровки хроматографических детекторов, которые многократно излагались в различных монографиях (например, [14–16]), в данной книге не приводится.

нения («внутренний стандарт») и последующее хроматографирование приготовленной смеси*.

Универсального способа калибровки, пригодного для всех хроматографических детекторов, не существует [14]. Не существует и детекторов с полностью предсказуемой чувствительностью (см. табл. I.1.), хотя в некоторых случаях, например для ПИД, чувствительность (нижний предел детектирования) для большинства газов отличается не более чем в 2–3 раза.

В таких случаях можно приблизительно предсказывать высоту пиков на хроматограмме, однако при попытках использовать опубликованные в литературе данные для количественного определения неизвестных индивидуальных газов или ЛОС точных результатов не получится. Поэтому необходимо проводить калибровку с применением проб (эталонных проб) с известным содержанием контролируемых веществ или соединений, близких к ним по химическим свойствам [14].

Для некоторых высокоселективных детекторов, например для ЭЗД, необходимо проводить калибровку по каждому определяемому газу, т. е. применять метод абсолютной градуировки (см. выше). Следует также иметь в виду, что для этого детектора в опубликованной литературе содержится слишком мало данных о величине сигнала ЭЗД на органические и неорганические соединения (в том числе и газы) различных классов [2]. Немаловажно и то, что при введении больших проб (особенно проб тех газов, чувствительность ЭЗД по которым значительна, — галогенов, фторидов серы, нитросоединений и др.) этот детектор может надолго выйти из строя, что создает значительные трудности при поведении рутинных массовых анализов.

Кроме того, необходимо учитывать, что отношение сигнал/шум у селективных детекторов для одного и того же вещества может изменяться в зависимости от состава газообразной пробы, поскольку соединения, к которым детектор практически нечувствителен, могут тем не менее влиять на величину шума или на чувствительность к детектируемому газу (целевому компоненту). Вследствие этого может иметь место либо уменьшение чувствительности (увеличение нижнего предела детектирования) в присутствии других газов или ЛОС, элюирующихся одновременно с определяемыми или недостаточно полно отделенных от последних, либо, наоборот, повышение чувствительности [14].

В качестве примера можно привести снижение чувствительности ПФД к сере и фосфору в присутствии большого количества углеводородов, концентрация которых в 10 и более раз превосходит содержание в пробе целевых компонентов. Примером обратного эффекта может служить ПИД с водородной атмосферой (расход водорода в горелке детектора значительно больше, чем в традиционном варианте работы ПИД): в этом случае наблюдается существенное увеличение аналитического сигнала.

Чтобы устранить все эти трудности, следует проводить серию анализов различных образцов газовых смесей. Необходимо иметь для проведения холостого опыта смесь, по составу аналогичную анализируемому образцу;

* Существует метод калибровки, в котором в качестве внутреннего стандарта используется вещество, входящее в состав анализируемой смеси [7].

кроме того, нужна стандартная смесь газов или ЛОС с известным содержанием контролируемых компонентов и, разумеется, анализируемая проба. Наконец, в идеальном случае хорошо иметь пробу газов совершенно неизвестного состава, к которым добавляют стандарт с известным содержанием определяемых газов [14].

Идеальный детектор реагирует лишь на компоненты, элюирующиеся из колонки; другие условия эксперимента на него не должны влиять. Однако на практике характеристики детектора (см. табл. I.1) сильно зависят от конструкции хроматографа и его рабочих параметров. В числе факторов, влияющих на анализ, можно назвать следующие [14]:

- тип колонки (препаративная или аналитическая, насадочная или капиллярная);
- способ соединения колонки с детектором;
- рабочие характеристики хроматографической системы;
- типы детекторов и порядок их соединения (при использовании нескольких детекторов);
- устройство системы ввода пробы;
- способ обработки результатов анализа, в том числе применяемые электронные блоки и вычислительные устройства.

Немаловажен и способ приготовления стандартных газовых смесей, который в значительной мере влияет на все метрологические характеристики аналитических методик. Рассмотрим основные способы приготовления этих смесей.

2. Приготовление стандартных газовых смесей

В первую очередь, следует отметить возможность использования коммерческих газовых смесей, производимых различными фирмами в России и за рубежом. Некоторые смеси (постоянные газы, легкие углеводороды, реакционноспособные и агрессивные газы и др.) трудно (а иногда и невозможно) приготовить в условиях лаборатории; в таких случаях пользуются коммерческими смесями газов и ЛОС.

В то же время существует множество практических способов приготовления стандартных (эталонных) газовых смесей, доступных для реализации в обычной химической лаборатории. К главным из них относятся:

- статические методы;
- динамические методы;
- приготовление «вторичных смесей» (создаются достаточно простыми способами, а концентрация компонентов в них определяется независимыми методами).

Коммерческие фирмы в США и Европе (например, Хьюлетт-Паккард, Вариан, Хромпак и др.) предлагают практически любые газовые смеси и чистые индивидуальные газы для калибровки хроматографических детекторов [17, 18,19].

В России существует несколько государственных и коммерческих организаций, производящих эталонные смеси для газового анализа. Главные из них — лаборатория газоаналитических измерений ФГУП «ВНИИМ метрологии им. Д. И. Менделеева» (ВНИИМ, Санкт-Петербург), ООО «Линда-Газ» (г. Балашиха, Московская область), газоперерабатывающий завод ГПЗ (Москва) и ГПЗ (Екатеринбург). В лаборатории газоаналитических измерений изготавливаются газовые смеси различного состава, предназначенные для использования в качестве эталонов для калибровки газовых хроматографов и других аналитических приборов [20, 26], а также в качестве образцовых средств для поверки газоаналитических приборов экологического назначения [21] и в качестве эталонов сравнения и поверочных газовых смесей стандартных образцов состава (государственные стандартные образцы — ГСО) [22–26].

Подробная информация о возможностях этой лаборатории в создании сертифицированных смесей газов и ЛОС и идеологии в «обеспечении единства измерения концентрации газов и паров» содержится в первом издании этой монографии [1]. Исчерпывающие сведения о средствах метрологического обеспечения контроля параметров окружающей среды и о государственных и международных стандартах в области контроля параметров окружающей среды (эталонные сравнения, газовые смеси, ГСО состава газовых смесей и др.) приведены в сборнике «Экометрия» [23].

В России производится несколько сотен различных газовых смесей и чистых индивидуальных газов [24–26], в том числе постоянные и благородные газы (O_2 , N_2 , H_2 , CO , CO_2 , He , Ar , Kr , Xe и др., а также их бинарные и тройные смеси с воздухом, азотом, гелием и другими газами), фреоны, реакционноспособные неорганические газы (NO , N_2O , NO_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S , Cl_2 , HCl , HF и др.), а также легкие углеводороды C_1 – C_6 и смеси ЛОС (меркаптаны, эфиры, кетоны, ароматические углеводороды, галогенуглеводороды и др.) [1]. В качестве примера приводим выпускаемые во ВНИИМ [1] эталоны сравнения для количественного хроматографического анализа природного газа (табл. I.2). Приготовление такого рода газообразных смесей отличается высокой точностью.

Эталонные сравнения чистых газов применяются при сличении эталонов, для градуировки и поверки высокоточных газоанализаторов, а также в качестве исходных компонентов при приготовлении газовых смесей гравиметрическим методом (табл. I.3).

Эталонные представляют собой образцы выпускаемых промышленностью газов высокой чистоты, аттестованные по содержанию основного компонента и примесей (He , Ne , H_2 , Ar , O_2 , N_2 , Kr , CO , CO_2 , Xe , NO_x , углеводородов C_1 – C_4 , паров воды) на комплексе аналитической аппаратуры Государственного первичного эталона единицы молярной доли компонентов в газовых средах (ГЭТ 154-01).

Таблица I.2. Эталоны сравнения — состав природного газа [1]

Тип эталона	Измеряемые газы	Номинальное значение, % моль	Пределы допускаемой относительной погрешности, %
Хд.2.706.134-Э1	метан	97,300–84,800	0,02–0,10
	этан	1,100–8,000	4,50–0,90
	пропан	0,430–2,100	2,50–0,80
	н-бутан	0,050–0,150	4,00–0,90
	н-бутан	0,060–0,210	5,10–1,40
	н-пентан	0,015–0,040	10,00–3,60
	н-пентан	0,010–0,070	12,90–4,30
	гексаны	0,004–0,065	20,00–6,30
	углекислый газ	0,040–0,125	15,80–0,90
	азот	0,990–4,425	2,50–0,90
кислород	0,004–0,015	20,00–2,20	
Хд.2.706.134-Э2	метан	97,300–96,800	0,02–0,05
	этан	1,200–1,330	4,50–0,90
	пропан	0,300–0,350	2,50–0,80
	н-бутан	0,050–0,060	4,00–0,90
	н-бутан	0,100–0,120	5,10–1,40
	неопентан	0,001–0,003	25,00–20,00
	н-пентан	0,015–0,025	10,00–3,60
	н-пентан	0,015–0,030	12,90–4,30
	гексаны	0,003–0,004	20,00–6,30
	углекислый газ	0,020–0,050	15,80–0,90
	азот	0,990–1,200	3,30–0,90
	кислород	0,004–0,015	20,00–2,20
Хд.2.706.134-Э3	метан	99,600–96,800	0,02–0,05
	этан	0,050–1,300	6,10–0,90
	пропан	0,200–0,585	2,50–0,80
	н-бутан	0,030–0,080	4,00–0,90
	н-бутан	0,030–0,080	5,10–1,40
	н-пентан	0,004–0,040	10,00–3,60
	н-пентан	0,003–0,040	12,90–4,30
	углекислый газ	0,020–0,060	15,80–0,90
	азот	0,050–1,000	6,10–0,90
	кислород	0,004–0,015	20,00–2,20

Таблица I.3. Аттестация чистого газа^a [26]

Регистрационный номер	Наименование	Молярная доля основного компонента, %	Границы абсолютной погрешности ($P=0,99$)
06.07.001	Азот	99,995–99,999	$\pm(3 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4})$
06.07.002	Кислород	99,995–99,999	$\pm(3 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4})$
06.07.003	Гелий	99,995–99,999	$\pm(3 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-5})$
^a Диапазон измерений молярной доли примесей, млн ⁻¹			0,1–50
Границы относительной погрешности результата измерения молярной доли примеси (при $P=0,99$), %			25–8

В соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания компонентов в газовых средах (ГОСТ 8.578–2002)

образцы выполняют функции эталонов сравнения. Поставляются в баллонах вместимостью от 5 до 40 дм³. Стабильность состава образцов гарантируется в течение 1 года.

3. Статические методы

Статические методы приготовления калибровочных смесей газов и паров отличаются простотой и не требуют специальной аппаратуры [1, 6, 7]. Однако следует отметить, что процесс приготовления и хранения этих смесей (например, приготовленных в баллонах под давлением) часто осложняется возможностью внесения загрязнений, а также адсорбцией целевых компонентов на стенках баллонов, что приводит к нестабильности состава смесей во времени [1].

Еще большую нестабильность состава смесей может вызвать взаимодействие (химические реакции, адсорбция и хемосорбция) компонентов этих смесей со стенками сосуда, в котором готовится смесь газов. Особенно это характерно для нестабильных и реакционноспособных серосодержащих соединений [7].

Тем не менее статические методы приготовления эталонных смесей (особенно для постоянных и благородных газов и легких углеводородов) широко распространены в практике газохроматографического анализа газов, так как с их помощью можно быстро, достаточно просто и с высокой точностью приготовить газовые смеси в широком диапазоне содержаний — от ppm до 10–50% и более [17–22].

Статический метод заключается во внесении точно измеренного количества калибруемых газов в предварительно вакуумированную емкость (стеклянные пипетки, стальные или алюминиевые баллоны, мешки из полимерной пленки и др.). После этого давление в сосуде повышают до атмосферного или до 20–80 атм в зависимости от природы газов и требуемых концентраций [7].

Методы, в которых концентрация газов определяется расчетным путем (известен объем баллона и количество внесенного в него газообразного вещества или летучей жидкости), не очень точны, так как все газы (особенно реакционноспособные) сорбируются на стенках баллона, причем учесть уменьшение концентрации целевых компонентов за счет адсорбции практически невозможно. Обычно это количество колеблется в широком интервале: от 3–5% для углеводородов и других относительно «инертных» газов до 40–50% для серосодержащих газов. Покрытие стенок сосудов (баллонов) стойким к коррозии материалом (например, полимерами) не всегда является достаточно надежным способом предотвращения химических реакций для многих газов.

3.1. Легкие углеводороды

Инертные углеводороды, входящие в состав природного газа, не реагируют с металлами, поэтому их смеси (с воздухом, азотом или гелием) можно готовить в стальных баллонах под давлением. Так, при определении при-

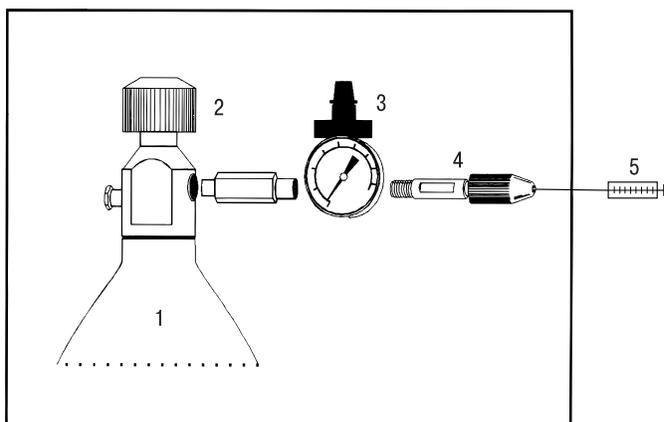


Рис. I.1. Калибровочные смеси газов в баллонах Скотта (общая схема) [19]: 1 — газовый баллон; 2 — вентиль; 3 — регулятор давления; 4 — насадка для шприца (с силиконовой мембраной); 5 — шприц.

месей в газообразном хлороводороде, применяемом в производстве полупроводниковых материалов методом газофазной эпитаксии, газовые смеси (CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и $n\text{-C}_{10}$ и изо-C_{10}) готовили методом частичных давлений в баллонах под давлением 30 атм. При определении низких содержаний органических газов (этан, этилен, пропан, сероводород и метилмеркаптан) стандартная газовая смесь готовилась разбавлением чистых газов воздухом до концентраций 0,5–1,0 ppm в мешках из тонкой полиэфирной пленки [9, 29].

Долгое время в СССР для целей газохроматографического анализа стандартные смеси газообразных углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_5$ (которые практически невозможно получить в чистом виде в обычной химической лаборатории) производились в НИИ химии при Нижегородском государственном университете. Эталоны сравнения и ГСО, поверочные газовые смеси и многокомпонентные смеси газов в баллонах (содержащие легкие углеводороды и постоянные газы), в настоящее время производятся (см. выше) во ВНИИМ [26], а также на ряде заводов и предприятий России [22].

В США и ряде стран Европы легкие углеводороды $\text{C}_1\text{—C}_5$ известной концентрации в смеси с инертными газами готовятся и продаются в металлических баллонах под давлением [17, 18, 27]. Эти баллоны (баллоны Скотта) [27], емкостью от 4 до 14 л, содержат углеводороды или их смеси с постоянными газами под давлением азота 120 и 240 psig* соответственно. Газы отбирают из баллона шприцем через специальное устройство (рис. I.1).

Основной ассортимент углеводородных газов $\text{C}_1\text{—C}_4$ и углеводородов $\text{C}_5\text{—C}_6$, производимых в США и России, представлен в табл. I.4. Как видно из этой таблицы, ассортимент и метрологические характеристики стандартных углеводородных газов, выпускаемых в указанных странах, достаточно

* 240 psig = 16,9 атм.

близки. В аналогичных баллонах Скотта [27] в США выпускают и стандартные многокомпонентные смеси углеводородов, которые перечислены в табл. I.5.

Таблица I.4. Стандартные смеси индивидуальных углеводородов в металлических баллонах под давлением [7, 26]

США*			Россия**		
Газ	Газ-разбавитель	Концентрации	Газ	Газ-разбавитель	Концентрации
Метан	Гелий, азот, воздух	10 ppm—10%	Метан	Гелий, азот, воздух	0,5 ppm—70%
Ацетилен	Гелий, азот	100 ppm—1%	Этан	Водород	5%
Этан	Гелий	100 ppm—10%			
Этилен	Гелий, азот, воздух	То же	Этилен	Азот, воздух	15 ppm—1,5%
Пропан	Гелий, азот	100 ppm—1%	Пропан	Водород, азот, аргон, гелий, воздух	15 ppm—5%
Пропилен	Азот	1000 ppm	н-Бутан	Водород, воздух	0,2—3,0%
н-Бутан	Гелий	То же			
Бутен-1	Азот	То же	Изобутан	Водород, воздух	0,3—3,0%
цис-2-Бутен	Азот	1%			
транс-2-Бутен	Азот	1000 ppm	Изобутилен	Водород, воздух	0,3—3,0%
Изобутан	Гелий	100 ppm—1%			
Изобутилен	Азот	1000 ppm	н-Пентан	Водород, азот, аргон, гелий, воздух	15 ppm—5%
н-Пентан	Азот	То же			
н-Гексан	Азот	То же	н-Гексан	Азот, воздух	200 ppm—0,5%

* Погрешность приготовления смесей индивидуальных газов $\pm(2-5\%)$.

** Погрешность $\pm(1-5\%)$, для метана $\pm(0,02-0,1\%)$.

Таблица I.5. Многокомпонентные стандартные смеси углеводородов, выпускаемые в США* [7, 17]

Смесь газов	Газ-разбавитель	Интервал содержаний, ppm
н-Парафины C ₁ —C ₆	Азот, гелий	10—20**, 100—1000
Изобутан, 2-метилбутан, 2,2-диметилпропан, 2-метилпентан, 2,2-диметилбутан	Азот	10—20**
Этилен, пропилен, бутен-1, пентен, гексен-1	Азот, гелий	100—1000
2-Бутен (цис- и транс-), 2-пентен (цис- и транс-), 2-гексен (цис- и транс-)	Азот	10—20**
2-Метилпропен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-1-пентен, 4-метил-1-пентен	Азот	То же
2-Метил-2-бутен, 2-метил-2-пентен, 3-метил-2-пентен (цис- и транс-), 4-метил-2-пентен (цис- и транс-)	Азот	То же
Ацетилен, пропин-1, бутин-1, 2-бутин	Азот	То же
Метан, этилен, ацетилен, этан, CO, CO ₂	Азот	1%

* Для их приготовления используют углеводороды чистотой 90,0—95,5%.

** Концентрация каждого компонента 10—20 ppm $\pm 10\%$.

Подобные смеси газообразных углеводородов и их смеси с постоянными газами (см. табл. I.2.) производятся также в Европе [18] и в России, например, в ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева» и на Балашихинском кислородном заводе (г. Балашиха Московской области) [1]. Европейские фирмы [17, 19] также производят мультикомпонентные газовые смеси, содержащие углеводороды C_1-C_4 в концентрации 10–20 ppm в баллонах Скотта под давлением азота (погрешность приготовления $\pm 10\%$). Металлические баллоны емкостью 4 л заполняются смесями газов под давлением 850 кПа, а емкостью 14 л углеводородными газами под давлением 1,7 Мпа. В этих баллонах в различных сочетаниях (см. также табл. I.5) содержатся n-парафины C_1-C_6 , алкины C_2-C_4 , олефины C_2-C_6 , 2-алкины C_4-C_6 и др.

Реализация Закона об обеспечении единства измерений и Закона о сертификации, в частности газовой продукции, поставила задачу комплексного решения проблемы технического, методического и метрологического обеспечения анализа природных газов России. В течение ряда последних лет в лаборатории Государственных эталонов в области аналитических измерений ФГУП «ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева» осуществляется выпуск стандартных образцов природного газа на базе Государственного первичного эталона единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах ГЭТ 154-2001. Стандартные образцы природного газа включены в каталог «Эталонные материалы ВНИИМ 2002–2003», зарегистрированного как МИ 2590-2001 [28, 30].

Создание стандартных образцов природного газа — это сложный технологический и наукоемкий процесс, включающий в себя в общем виде следующие стадии [30]:

- входный контроль исходных веществ;
- проведение предварительных расчетов;
- подготовку газосмесительной аппаратуры и баллонов;
- приготовление смеси;
- гомогенизация смеси;
- аттестация на газохроматографическом эталонном комплексе;
- контроль стабильности смеси.

К проблемам, возникающим при производстве и эксплуатации стандартных образцов природного газа, можно отнести:

- широкий спектр компонентного состава природных газов различных месторождений России;
- различный уровень технической оснащенности потребителей, большой парк различных модлей газовых хроматографов, их конфигураций и комплектаций;
- климатические особенности регионов России, в первую очередь северных регионов;
- не отвечающее современным международным требованиям качество баллонов, выпускаемых отечественными производителями;
- ограниченную номенклатуру и недостаточную чистоту исходных углеводородов, выпускаемых отечественными производителями;

- необходимость актуализации нормативной документации по анализу природного газа в свете достижений научно-технического прогресса и возрастающих требований к точности измерений.

Мероприятия, проводимые ВНИИМ по улучшению показателей качества стандартных образцов природного газа [30]:

- участие в методическом обеспечении новейших разработок в отечественном приборостроении;
- проведение исследований по стабильности состава новых типов многокомпонентных смесей в пограничных областях содержаний;
- внедрение новых типов вспомогательных средств измерения.

Накопленный опыт по изготовлению стандартных образцов природного газа позволяли успешно участвовать ФГУП «ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева» в международных сличениях по анализу природного газа, проводимых в рамках международного документа «Договоренность о взаимном признании национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами».

К перспективам создания стандартных образцов природного газа можно отнести [30]:

- совершенствование технологического процесса и методов измерений;
- использование новых типов баллонов;
- расширение номенклатуры и диапазоны компонентов в стандартных образцах природного газа;
- использование современной газохроматографической аппаратуры для повышения качества аттестации стандартных образцов природного газа.

3.2. Постоянные газы

Статический метод относится к наиболее оптимальным способам приготовления калибровочных смесей постоянных газов. Хорошим примером такого рода является создание эталонной смеси с содержанием СО на уровне 0,2 ppm при определении примесей этого газа в этилене, которые служат причиной отравления катализатора при полимеризации этилена. Смеси с высоким содержанием СО (100–1000 ppm) разбавляли до получения низких концентраций. Известный объем чистого газа (СО) вносили в предварительно вакуумированный баллон известного объема, после чего в баллон впускали этилен до давления 50–70 атм. Для получения еще более низких концентраций СО в этилене (1–100 ppm) использовали в качестве сосуда шприц на 1 л, куда вносили аликвотное количество первоначальной смеси [7].

Европейские фирмы [17–19] готовят смеси постоянных газов и углеводородов и их смеси между собой в баллонах Скотта (см. рис. I.1) в концентрациях 1–15%, разбавленные воздухом, азотом или гелием: O₂, N₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ (в различных комбинациях).

Такого рода смеси используют для калибровки хроматографических детекторов при анализе природного и горючих газов, различного рода технологических газов, а также при выполнении экологических анализов воздуха, воды и почвы. Эталонные смеси, содержащие 3,5% CO, 14% CO₂ и 0,2% пропана, являются тестовыми при газохроматографическом анализе выхлопных газов автомобильных двигателей.

При определении постоянных газов в различных образцах (технологические газы, различные атмосферы, воздух, вода, почва, твердые материалы и металлы и др.) для калибровки детекторов применяют главным образом коммерческие смеси. Некоторые из этих смесей, производимых в России и США, перечислены в табл. 1.6.

Таблица 1.6. Коммерческие стандартные смеси постоянных и благородных газов, поставляемые в металлических баллонах под давлением [1, 26, 27]

Россия*			США**		
Газ	Газ-разбавитель	Концентрации	Газ	Газ-разбавитель	Концентрации
Азот	Аргон, гелий, водород	1 ppm—4%	Азот	Гелий	100 ppm—1%
Кислород	Аргон, водород, азот, гелий	0,5 ppm—99%	Кислород	Гелий, азот	100 ppm—10%
Водород	Аргон, гелий, азот	То же	Водород	То же	100 ppm—1%
Монооксид углерода	Гелий, азот, воздух	То же	Монооксид углерода	То же	100 ppm—10%
Диоксид углерода	Азот, воздух	15 ppm—95%	Диоксид углерода	То же	То же
CO ₂ +O ₂	Азот	0,5—90%	CO ₂ +O ₂	Азот	1—20%
CO ₂ +CH ₄	Азот	1—50%	CO+CO ₂ + O ₂ +CH ₄	Азот	5—15%
O ₂ +H ₂	Азот	0,3—76%	CO ₂ +CO+O ₂ + N ₂ +H ₂ +CH ₄		Гелий 4—5%
H ₂ +CO ₂	Азот	2—30%	CO ₂ +CO+O ₂ + H ₂ +CH ₄		Азот 1%
Аргон, неон	Гелий	1—15 ppm	CO ₂ +CO+ O ₂ +H ₂	Азот	0,5%
Водород, азот, аргон, неон	Гелий	1—90 ppm			
Криптон	Гелий, азот, ксенон	2,5 ppm—30%			

* Погрешность приготовления $\pm(1-5\%)$.

** Погрешность приготовления $\pm(2-5\%)$.

Погрешность анализа природного газа можно существенно снизить, если использовать для градуировки множество первичных газовых стандартов, содержащих от 64 до 94% метана и других компонентов природного газа (азот, диоксид углерода, этан, пропан, изобутан, н-бутан, изопентан и н-гексан) при их концентрации в пределах 0,02—14% [31].



Другов Юрий Степанович – доктор химических наук, член-корреспондент Петровской академии наук и искусств, член Научного совета по аналитической химии РАН, член Научного совета по адсорбции и хроматографии РАН, председатель комиссии по анализу объектов окружающей среды при Научном совете по аналитической химии РАН. Награжден медалью имени М. С. Цвета «За развитие хроматографии».

Научные интересы: методология газохроматографического анализа газов и неорганических веществ, теория и практика газохроматографической идентификации загрязнений природной среды.

Автор более 200 научных статей и 27 монографий в области экологической аналитической химии, опубликованных в СССР, в России и за рубежом.



Родин Александр Александрович – кандидат химических наук, заместитель директора НИИ химии органических соединений ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия».

Научные интересы: технологии синтеза фторированных соединений, методология и практика экологической аналитической химии.

Автор более 100 научных статей и 17 монографий по вопросам синтеза фторорганических соединений и хроматографического и хромато-масс-спектрального анализа объектов окружающей среды.