

УДК 504.054; 504.75

DOI: 10.18799/24131830/2025/6/5009

Шифр специальности ВАК: 1.4.4, 1.4.2

Научная статья

Быстрое и чувствительное определение содержания высших спиртов с использованием микроэкстракции гликолурил-модифицированным сорбентом

Ю.Г. Слизов¹, Е.А. Пахнутова¹, Ж.В. Фаустова¹, А.И. Бугаева¹, М.А. Гавриленко²✉

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉dce@mail.ru

Аннотация. Актуальность. Определяется необходимостью чувствительного определения содержания высших спиртов в воде и водно-нефтяных эмульсиях для решения гидрологических задач и трассерных исследований нефтяных месторождений. **Цель.** Минимизация пробоподготовки при газохроматографическом определении высших спиртов на основе использования макроциклических производных гликолурила как нового сорбционного материала. **Методы.** Газовая хроматография, термогравиметрия, статистические методы. **Результаты и выводы.** Разработаны новые сорбенты на основе твердого носителя Хроматон N-AW DMCS и макроциклических производных гликолурила в комбинации с неподвижными жидкими фазами OV-101, SE-52 и CBWX 20M для микроэкстракции. Показано практическое применение в составе экологически чистой аналитической методики для газохроматографического определения высших спиртов водных объектов. Валидация метода выполнена с использованием калибровки и минимизацией матричного эффекта. Предложенная методика продемонстрировала низкие пределы обнаружения и количественного определения, 1,5 и 4,5 мг/л, соответственно, в то время как точность метода не превышала 10 %. На стадии микроэкстракции высших спиртов степень извлечения составляла >94 %. Использование смесей макроциклическими производными гликолурила с неподвижными жидкими фазами OV-101, SE-52 и CBWX 20M для газохроматографического разделения и идентификации показало разрешение высших спиртов с углеводородами >1,12, что подтверждает селективность их разделения. Для новых сорбционных материалов изучены текстурные и хроматографические свойства, определен диапазон термостабильности макроциклических производных гликолурила и максимальная рабочая температура сорбентов. Показана возможность практического применения полученных новых сорбционных материалов для микроэкстракции и газохроматографического экспрессного определения высших алифатических спиртов C3-C12.

Ключевые слова: высшие спирты, производные гликолурила, трассерный анализ, газовая хроматография, зеленая химия

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, грант FSWN-2025-0013.

Для цитирования: Быстрое и чувствительное определение содержания высших спиртов в воде с использованием микроэкстракции гликолурил-модифицированным сорбентом / Ю.Г. Слизов, Е.А. Пахнутова, Ж.В. Фаустова, А.И. Бугаева, М.А. Гавриленко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 6. – С. 109–119. DOI: 10.18799/24131830/2025/6/5009

UDC: 504.054;504.75

DOI: 10.18799/24131830/2025/6/5009

Scientific article

Fast and sensitive determination of the higher alcohols in water using microextraction with glycoluril modified sorbent

Yu.G. Slizhov¹, E.A. Pakhnutova¹, Zh.V. Faustova¹, A.I. Bugaeva¹, M.A. Gavrilenko²✉

¹ National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ dce@mail.ru

Abstract. Relevance. The need for sensitive determination of the content of higher alcohols in water and water-oil emulsions to solve hydrological problems and tracer studies of oil deposits. **Aim.** Minimization of sample preparation in the gas chromatographic determination of higher alcohols based on the use of macrocyclic glycoluril derivatives as a new sorption material. **Methods.** Gas chromatography, thermogravimetry, statistical methods. **Results and conclusions.** The authors have developed new sorbents based on the Chromaton N-AW DMCS solid carrier and macrocyclic glycoluril derivatives in combination with fixed liquid phases OV-101, SE-52 and CBWX 20M for microextraction. The paper shows practical application of an environmentally friendly analytical technique for the gas chromatographic determination of higher alcohols in water bodies. The validation of the method was performed using calibration and minimization of matrix effect. The proposed method demonstrated low detection and quantification limits, 1.5 and 4.5 mg/L, respectively, while the accuracy of the method did not exceed 10%. At the stage of microextraction of higher alcohols, the extraction rate was >94%. The use of mixtures of macrocyclically produced glycoluril with fixed liquid phases OV-101, SE-52 and CBWX 20M for gas chromatographic separation and identification showed a resolution of high alcohols with hydrocarbons >1.12, which confirms the selectivity of their separation. The authors studied the textural and chromatographic properties of new sorption materials, determined the thermal stability range of macrocyclic glycoluril derivatives and the maximum operating temperature of sorbents. The paper demonstrates the possibility of practical application of the obtained new sorption materials for microextraction and gas chromatographic express determination of higher aliphatic alcohols C3-C12 at sufficiently low detection and quantification limits.

Keywords: higher alcohols, glycoluril derivatives, tracer analysis, gas chromatography, green chemistry

Acknowledgements: The work was carried out with the support of the Ministry of Education and Science of Russian Federation, grant FSWN-2025-0013.

For citation: Slizhov Yu.G., Pakhnutova E.A., Faustova Zh.V., Bugaeva A.I., Gavrilenko M.A. Rapid and sensitive determination of the higher alcohols in water using microextraction with a glycoluril modified sorbent. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 6, pp. 109–119. DOI: 10.18799/24131830/2025/6/5009

Введение

В современной нефтедобывающей отрасли наблюдается усложнение условий эксплуатации месторождений, что требует более глубокого изучения геологического строения и неоднородности фильтрационных свойств пластов [1, 2]. Одним из эффективных подходов к исследованию таких характеристик является индикаторный (трассерный) метод. Этот метод предполагает введение меченой жидкости в нагнетательную скважину, после чего она распространяется через пласт под действием вытесняющего агента [3, 4]. Пробы воды, отобранные из добывающих скважин, анализируют в лабораторных условиях для выявления наличия и концентрации трассера.

В качестве водных трассеров сегодня широко применяются флуоресцентные красители (напри-

мер, эозин, родамины, уранин) [5, 6], ионные индикаторы (нитраты, фосфаты, роданиды, карбамид, тиомочевина) [7, 8] и алифатические спирты [9, 10]. Для определения спиртов в водной среде используют методы газовой хроматографии и фотометрического анализа [11–13]. При этом спектрофотометрический анализ позволяет одновременно определять несколько спиртов благодаря их реакции с гидроксильными группами. Однако наиболее точным и подходящим методом для анализа спиртов в водной матрице остается газовая хроматография [14].

Важнейшим этапом анализа является пробоподготовка, которая напрямую влияет на точность и достоверность результатов, при этом основная задача пробоподготовки заключается в получении матрицы, обогащенной целевыми компонентами и

пригодной для дальнейшего анализа [15]. В случае пластовой воды, которая содержит значительное количество неорганических солей, прямое использование газовой хроматографии невозможно, так как это может привести к повреждению оборудования. Поэтому предварительно проводится экстракция трассеров из водной матрицы, что также позволяет концентрировать целевые вещества [16].

Экстракция должна обеспечивать высокую степень извлечения целевых компонентов при минимальном захвате посторонних веществ [17]. В последнее время особое внимание уделяют сорбентам, модифицированным макроциклическими соединениями, которые демонстрируют улучшенные разделительные свойства по сравнению с традиционными неподвижными фазами [18]. Такие сорбенты, содержащие краун-соединения (циклические структуры с гетероатомами, такими как кислород, азот или сера), способны селективно взаимодействовать с различными соединениями, включая неорганические ионы и органические молекулы [19, 20]. Это происходит благодаря включению гидрофобных групп анализируемых веществ в полость циклодекстрина и образованию водородных связей с внешними гидроксильными группами [21]. Они широко исследованы и используются для газохроматографического определения различных классов органических соединений (ароматических углеводородов, фенолов, эфиров, азотсодержащих соединений). Таким образом, подобные фазы являются перспективными для твердофазной микроэкстракции и газовой хроматографии высших спиртов, сочетающих гидроксильную группу и гидрофобную алифатическую цепочку. Фазы на основе краун-эфиров устойчивы при длительной эксплуатации, а также отличаются достаточно высокой эффективностью. Недостатками можно считать длительность и трудоемкость синтеза соединений.

В качестве модификаторов также возможно применять кукурбитурилы. Данные соединения имеют достаточно жесткие молекулярные полости, это обуславливает их способность включать небольшие молекулы «гостей». К примеру, кукурбит[6]урил образует стабильные соединения «гость–хозяин» с бензолом, циклопентаном, фураном и тетрагидрофураном, аминами и диаминами, алкил- и бензиламмониевыми ионами, а также с молекулами красителей [22]. Использование продуктов синтеза гликолурила с меламинами и глиоксальной кислотой в газовой хроматографии отражает научный интерес и актуальность тренда на создание новых хроматографических сорбентов, однако физико-химические свойства поверхностных слоев и комбинированных фаз мало изучены по сравнению с другими макроциклическими соединениями, такими как краун-эфиры и особенно

циклодекстрины [23]. Кроме того, для большого числа неподвижных фаз, включая макроциклические производные гликолурила, отсутствует достаточное количество данных об их хроматографических характеристиках (эффективность, полярность, рабочий температурный режим), что затрудняет целенаправленное изменение их сорбционных свойств и указывает на необходимость детального систематического исследования таких сорбентов.

В настоящей работе предложен газохроматографический анализ и микроэкстракция высших спиртов из водных матриц с помощью сорбентов на основе твердого носителя Хроматон N-AW DMCS, модифицированного макроциклическими производными гликолурила и неподвижными жидкими фазами OV-101, SE-52 и CBWX 20M.

Объекты и методика исследования

Для модифицирования и нанесения неподвижных жидких фаз на сорбенты использовали методы испарения и механического встряхивания. Условные обозначения и свойства поверхности полученных сорбентов приведены в табл. 1. Для определения высших спиртов в воде раствор пропускали через кондиционированный гликолуриловый сорбент с последующим газохроматографическим разделением сорбированных высших спиртов. Сорбционная емкость модифицированных сорбентов по отношению к спиртам составила не менее 6 мг/г. Результаты сравнивали с данными, полученными для того же стандартного раствора, хроматографированного напрямую, т. е. без прохождения через гликолуриловый сорбент.

Таблица 1. Физико-химические характеристики полученных сорбентов на основе Хроматон N-AW DMCS

Table 1. Physico-chemical characteristics of the obtained sorbents based on Chromaton N-AW DMCS

Модификатор Modifier	$S_{уд}$, м ² /г m ² /g	V_g , см ³ /г cm ³ /g	d, нм nm	T _{max} , °C
5 % GLY	1,47	0,0027	26,2	200
5 % GLY+1 % CBWX 20M	1,04	0,0022	25,2	200
5 % GLY+1 % OV-101	0,74	0,0018	30,1	200
3 % GMF	0,72	0,0025	28,6	323
10 % GMF	0,62	0,0021	30,1	323
3 % GMF+1 % SE-52	0,67	0,0020	29,8	300
5 % Кукурбит[6]урил	0,83	0,0028	29,7	350
5 % Кукурбит[6]урил+1 % OV-101	0,77	0,0020	28,9	300

Предложенный метод проверен в соответствии с рекомендациями по валидации методик трассерного анализа [24]. Эффект матрицы не был обнаружен, поэтому линейность градуировочной зависимости оценивали путем анализа стандартных растворов с добавлением известных количеств высших спиртов в диапазоне 0,05–250 мг/л. Воспроизводи-

мость метода проверяли путем оценки повторяемости и воспроизводимости. Отношение сигнал/шум, найденное при анализе фоновых образцов ($n=8$), использовали для расчета пределов обнаружения метода и пределов количественного определения как концентрации, при которой отношение сигнал/шум выше или равно 3 [24].

Удельную площадь поверхности ($S_{уд}$) хроматографических материалов измеряли автоматическим газоадсорбционным анализатором «TriStar II (3020)» (Micromeritics, США) в автоматическом режиме методом изотермы низкотемпературной адсорбции паров азота. Исследование пористости образцов и распределение пор по размерам проводили на основе десорбционной ветви изотермы методом ВЈН при относительном давлении $p/p_0 \rightarrow 0,99$. Предварительно исследуемые образцы подвергали дегазации в условиях 80 °С в течение 4 ч. Для исследования морфологии поверхности синтезированных сорбентов применяли метод растровой электронной микроскопии. Использовали растровый электронный микроскоп «Hitachi TM3000» (Hitachi High-Technologies Corporation, Япония) с увеличением в 500, 1000 и 2000 в условиях ускоряющего напряжения 15 кВ, режим снятия заряда с образца (электронная пушка $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца 30–50 Па). Рентгеноспектральный микроанализ для определения элементного состава сорбентов и для изучения характера распределения модификаторов на носителях проводили на приставке «Quantaх 70». ИК-спектры поглощения полученных материалов регистрировали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразователем « Cary 630» (Agilent Technologies, США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения в области 4000–400 см^{-1} . Изучение процессов разложения и испытания на термостабильность модификаторов сорбентов проводили на приборе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch Geratebau GmbH, Германия). Образец нагревали в инертной атмосфере аргона в диапазоне температур 25–600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Хроматографические исследования проводили на газовом хроматографе МАЭСТРО 7820 (Agilent Technologies, США) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме и в режиме программирования температуры. Расход газа-носителя (He) 30 мл/мин.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате адсорбционного модифицирования Хроматона макроциклическими соединениями на основе гликолурила и коммерческими неподвижными жидкими фазами наблюдали уменьшение удельной площади поверхности и суммарных объемов пор сорбентов вследствие заполнения тонких пор и удерживания соединений краями крупных

пор, при этом средний диаметр пор увеличивается (табл. 1). Максимальная рабочая температура сорбентов определена по данным о термической стабильности модификаторов (рис. 1–3) или исходя из максимальных рабочих температур неподвижных фаз [25].

Результаты термического анализа показывают, что для поверхностного слоя гликолурила на Хроматоне GLY (рис. 1) первая потеря массы в интервале температур от 25 до 240 °С относится к выделению сорбированной поверхностной воды и удалению продуктов декарбоксилирования, в частности, эндотермические пики на кривой ДСК при $T=176,5$ и 195 °С. Эндотермический пик на кривой ДСК в интервале температур 320–390 °С характеризует разрушение структуры соединения. На термограмме GMF (рис. 2) эндотермические пики на кривой ДСК при температурах от 25 до 300 °С свидетельствуют о потере инклюдированной воды, а также формальдегида.

Экзотермический пик и потеря массы при $T=322,8$ °С показывают разрушение структуры соединения. Для соединения СВ6 (рис. 3) процессы с существенным изменением массы начинают происходить при температуре больше 350 °С, что связано с разрушением структуры. Согласно данным термогравиметрического анализа, все синтезированные сорбенты можно использовать в температурных условиях газохроматографического анализа в диапазоне температур 25–200 °С, при этом сорбенты на основе GMF и СВ6 могут быть использованы при температурах до 350 °С.

Для более детального исследования хроматографических свойств полученных сорбентов определена их полярность и термодинамические параметры (табл. 2, 3). Для определения полярности рассчитаны индексы удерживания Ковача тестовых соединений на исследуемых сорбентах [26], сравнение проводилось с индексами удерживания на Карбопаке В. Хроматографическую полярность оценивали по модифицированному методу Роршнайдера [27].

Полученные данные по коэффициентам полярности Роршнайдера–Мак-Рейнольдса и индексам удерживания Ковача свидетельствуют о том, что макроциклические соединения гликолурила на коммерческом хроматографическом носителе Хроматон возможно успешно применять для микроэкстракции и газохроматографического определения алканов и спиртов, что полностью соответствует потребностям трассерного анализа при разделении трассеров между нефтяной и водной фракциями. При этом дополнительное нанесение неподвижных жидких фаз может изменить характеристики удерживания в ту сторону, которая необходима для решения поставленной аналитической задачи.

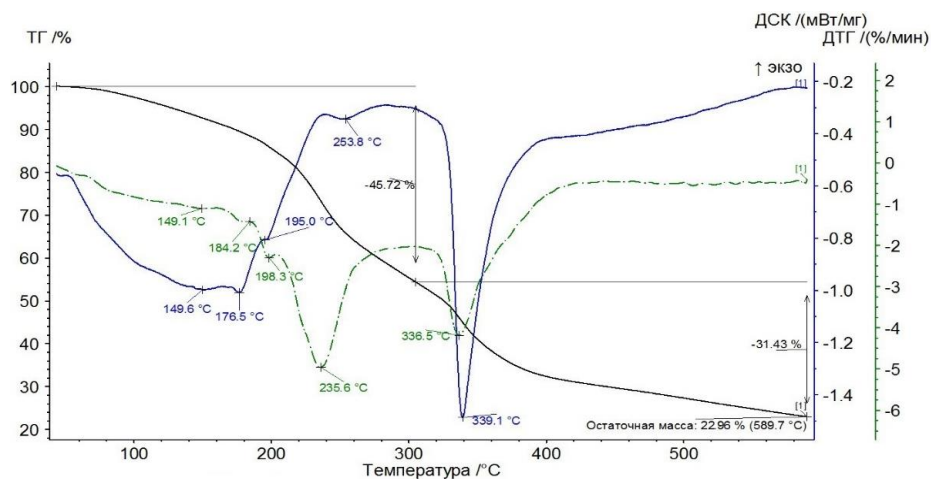


Рис. 1. Термограмма гликолурила (GLY)

Fig. 1. Glycoluril thermogram (GLY)

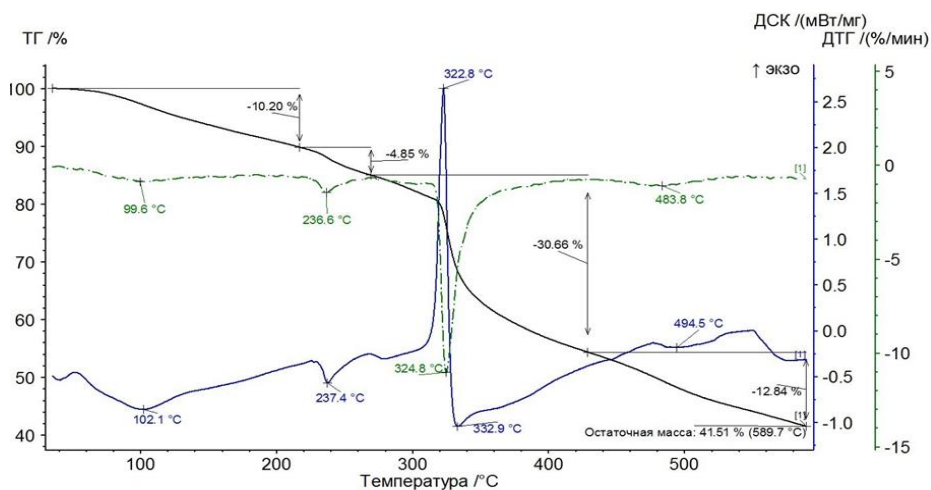


Рис. 2. Термограмма гликолурил-меламиноформальдегидной смолы (GMF)

Fig. 2. Thermogram of glycoluril-melamine-formaldehyde resin (GMF)

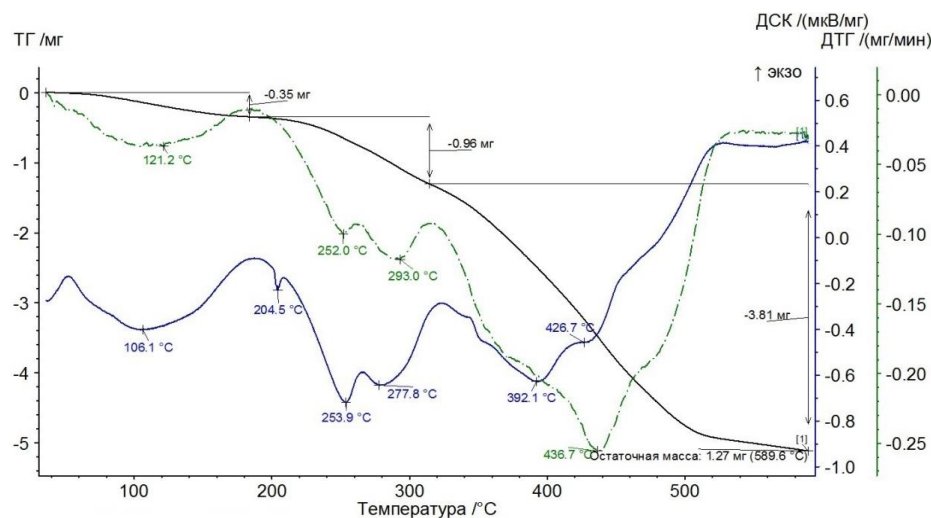


Рис. 3. Термограмма кукурбит[6]урила (CB6)

Fig. 3. Cucurbit[6]uril thermogram (CB6)

Таблица 2. Индексы удерживания Ковача (RI) и коэффициенты полярности Роршайдера–Мак-Рейнольдса тестовых веществ на исследуемых сорбентах Хроматон N-AW DMCS с различными модификаторами по сравнению с Карбопаком В при 150 °С

Table 2. Kovacs retention indices (RI) and Rorschneider–McReynolds polarity coefficients of test substances on the studied sorbents Chromaton N-AW DMCS with various modifiers compared with Carbo-pack B at 150°C

Модификатор Modifier	Бензол Benzene		Этанол Ethanol		Бутанон-2 Butanone-2		Нитропропан Nitropropane		Пиридин Pyridine		Σ
	RI	x	RI	y	RI	z	RI	u	RI	s	
GLY	600	0,39	574	2,78	587	1,11	900	5,42	900	3,53	13,23
GLY+CBWX 20M	821	2,60	789	4,93	821	3,45	1000	6,42	969	4,22	21,62
GLY+OV-101	685	1,24	588	2,92	632	1,56	744	3,86	763	2,16	11,74
GMF-3	651	0,90	557	2,61	572	0,96	727	3,69	800	2,53	10,69
GMF-3+SE-52	700	1,39	577	2,81	576	1,00	743	3,85	762	2,15	11,20
GMF-10	763	2,02	722	4,26	763	2,87	828	4,70	855	3,08	16,93
CB6	689	1,28	629	3,33	671	1,95	739	3,81	781	2,34	12,71
CB6+OV-101	681	1,20	625	3,29	649	1,73	736	3,78	800	2,53	12,53

Таблица 3. Термодинамические параметры сорбции (теплота адсорбции Q, кДж/моль; энтропия –ΔS, Дж/(моль/К)) тестовых соединений на сорбентах Хроматон N-AW DMCS с различными модификаторами

Table 3. Thermodynamic parameters of sorption (heat of adsorption Q, kJ/mol; entropy –ΔS, J/(mol/K)) test compounds on Chromaton N-AW DMCS sorbents with various modifiers

Сорбат Sorbate	GLY		GLY+CBWX 20M		GLY+OV-101		CB6		CB6+OV-101	
	Q	–ΔS	Q	–ΔS	Q	–ΔS	Q	–ΔS	Q	–ΔS
Гексан/Hexane	9,97	33,38	22,16	64,05	22,30	58,90	8,29	24,66	18,19	47,92
Гептан/Heptane	13,53	41,11	19,66	55,36	20,63	51,35	16,18	40,79	16,06	39,02
Октан/Octane	25,74	69,20	19,53	53,30	25,35	60,15	18,28	42,85	22,70	52,85
Нонан/Nonan	40,73	103,23	19,29	50,58	32,19	73,75	21,00	46,19	28,79	64,83
Декан/Decan	48,78	119,82	25,28	64,54	37,72	83,76	27,58	59,22	34,99	76,70
Бензол/Benzene	23,05	64,17	14,36	40,45	16,46	42,19	13,10	33,81	15,65	38,79
Этанол/Ethanol	26,92	75,57	13,66	39,55	9,59	29,94	9,48	27,02	7,52	21,74
Бутанон-2/Butanone-2	27,15	75,12	11,19	33,26	16,83	44,96	11,28	30,06	12,18	31,81
Нитропропан/Nitropropane	30,38	78,10	24,80	62,17	22,73	55,38	19,25	46,90	18,64	44,45
Пиридин/Pyridine	38,59	97,96	24,37	61,63	22,56	54,55	21,82	51,77	19,30	44,82

Исходные сорбенты с модификаторами GLY, GMF и CB6 проявляют близкую суммарную полярность с максимальной для GLY и минимальной для GMF величинами. Дополнительное модифицирование неподвижными фазами OV-101, SE-52 и CBWX 20M в количествах до 1 % привело к более точной настройке полярности сорбента и показало перспективность использования полярной фазы CBWX 20M. Для GLY, модифицированного CBWX 20M, вследствие существенного увеличения полярности наблюдали значительное увеличение коэффициентов у и z; для сорбентов GLY, GMF и CB6, дополнительно модифицированных неполярной и слабополярной фазами OV-101 и SE-52, изменение незначительное. Однако увеличение количества модификатора на сорбенте GMF до 10 % привело к существенному повышению суммарной полярности за счет вкладов для этанола и бутанона-2, что связано с особенностями структуры GFM.

Для оценки способности фазы к селективным взаимодействиям для процесса микроэкстракции рассчитаны молярные теплоты адсорбции и энтропии адсорбции. Полярность как способность сор-

бента к различным видам межмолекулярных взаимодействий также оценена по величинам термодинамических характеристик (табл. 3). Чем выше это значение, тем полярнее сорбент по отношению к тестовым сорбатам. Термодинамические характеристики удерживания хорошо коррелируют с данными коэффициентов Роршайдера и индексов Ковача. На сорбентах с дополнительными неподвижными фазами наблюдается повышение значений абсолютных величин как теплот адсорбции, так и энтропии адсорбции соединений в связи с большей способностью удерживания сорбатов. Полученные сорбенты использованы для исследования газохроматографического поведения углеводов и спиртов после микроэкстракции из водных объектов с потенциальным использованием в водно-углеводородных эмульсиях.

Сорбент GLY имеет достаточную разделительную способность по отношению к n-алканам, которые элюируются в порядке возрастания их температур кипения. Размывание задних фронтов хроматографических пиков происходит по причине остаточной адсорбционной активности сорбента. После до-

полнительного модифицирования неподвижной жидкой фазой OV-101 фронты хроматографических полос становятся более выраженными при анализе той же смеси в аналогичных условиях. Разделительная способность сорбента со слоем CB-6 по отношению к *n*-алканам выше, чем для GLY, поэтому модифицирование неподвижной жидкой фазой OV-101 также делает хроматографические пики более симметричными и приводит к существенному повышению разделяющей способности. На перечисленных фазах высшие спирты удерживаются слабо, что не позволяет провести их селективное разделение с алканами. Эти два типа сорбентов с селективностью $R > 1,12$ допускают одновременное элюирование алканов $>C_{10}$ и алифатических спиртов, что искажает результаты определения. По результатам сравнения термодинамических характеристик для микроэкстракции из водной матрицы и одновременного газохроматографического определения нескольких спиртов наиболее перспективной представляется фаза GLY, дополнительно модифицированная CBWX 20M. Сорбент GLY, модифицированный полярной фазой CBWX 20M, в режиме программирования температуры позволяет проводить экспрессное определение высших алифатических спиртов C3-C12 в течение 11 минут (рис. 4).

Модифицирование сорбента небольшим количеством CBWX 20M показало увеличение селективности разделения между алканами и спиртами. Как и ожидалось, время удерживания спиртов увеличивается по мере возрастания полярности фазы. Благодаря отсутствию какого-либо матричного эффекта, связанного с содержанием большого количества солей в матричном растворе, стало возможным выполнять внешние стандартные калибровки. Принимая во внимание, что обычные концентрации трассеров составляют около 2–10 мг/л, растворы были подвергнуты оптимизированным процессам предварительного концентрирования и разделения. Достоверность моделей была проверена с помощью ANOVA, и было отмечено, что во всех случаях калибровочные прямые не имели недостатков соответствия, поскольку получены коэффициенты корреляции от 0,996 до 0,998. Относительные стандартные отклонения при определении спиртов C3-C12 оставались ниже 10 % при достаточно низких пределах обнаружения и количественного определения, 1,5 и 4,5 мг/л, соответственно. Эти значения можно считать достаточными для трассерного анализа с использованием алифатических спиртов, учитывая, что образцы подвергали процедуре микроэкстракции-предконцентрации.

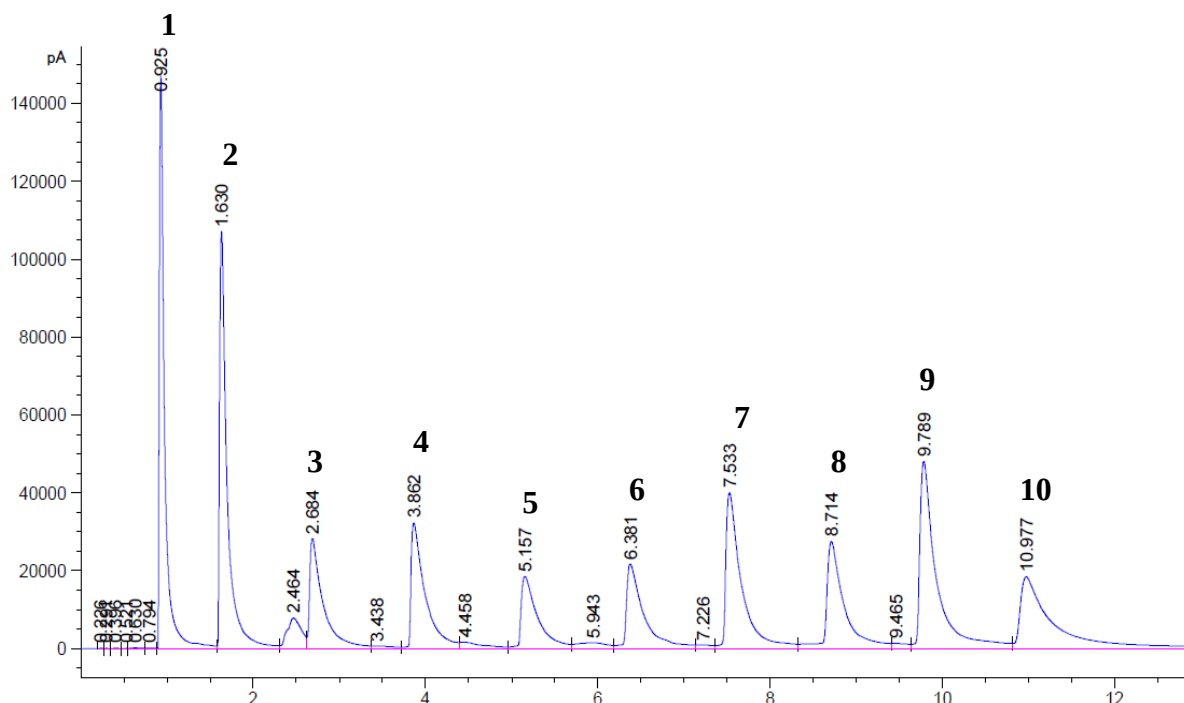


Рис. 4. Хроматограмма разделения смеси *n*-спиртов на сорбенте Хроматон, модифицированном GLY и CBWX 20M, 60–150 °C, 10°/мин: 1 – пропанол; 2 – бутанол; 3 – пентанол; 4 – гексанол; 5 – гептанол; 6 – октанол; 7 – нонанол; 8 – деканол; 9 – ундеканол; 10 – додеканол

Fig. 4. Chromatogram of separation of *n*-alcohols mixture on Chromatone modified with GLY+CBWX 20M, 60–150°C, 10°/min: 1 – propanol; 2 – butanol; 3 – pentanol; 4 – hexanol; 5 – heptanol; 6 – octanol; 7 – nonanol; 8 – decanol; 9 – undecanol; 10 – dodecanol

Заключение

Получены новые сорбенты для микроэкстракции и газовой хроматографии на основе Хроматона N-AW DMCS, модифицированного макроциклическими соединениями на основе гликолурила. Дополнительное модифицирование полученных сорбентов коммерческими неподвижными жидкими фазами OV-101, CBWX 20M, SE-52 в количестве менее 1 % позволяет целенаправленно изменять полярность и селективность сорбента по отношению к высшим спиртам, что минимизирует пробоподготовку за счет микроэкстракции высших спир-

тов из водных матриц. Показана возможность практического применения новых сорбционных материалов для микроэкстракции и газохроматографического экспрессного определения высших алифатических спиртов C3-C12 при достаточно низких пределах обнаружения и количественного определения, 1,5 и 4,5 мг/л, соответственно. Разработанный метод обеспечивает адекватные результаты относительно точности и линейности и достаточно чувствителен для определения высших спиртов как индикаторов в трассерных исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wood D. Sustainable natural gas drilling: technologies and case studies for the energy transition. – San Diego: Elsevier Science & Technology, 2024. – 628 p. URL: <https://shop.elsevier.com/books/sustainable-natural-gas-drilling/wood/978-0-443-13422-7> (дата обращения: 10.02.2025).
2. Prediction of oil flow rate through orifice flow meters: optimized machine-learning techniques / M. Farsi, H. Shojaei Barjouei, D.A. Wood, H. Ghorbani, N. Mohamadian, S. Davoodi // *Measurement*. – 2021. – Vol. 174. – 108943. DOI: 10.1016/j.measurement.2020.108943.
3. Oilfield sustained-release tracers based on different binding forms and their controlled-release mechanism / C. Wang, X. Li, X. Cheng, Z. Chen, T. Wang, X. Zhang // *Geoenergy Science and Engineering*. – 2024. – Vol. 232. – 212440. DOI: 10.1016/j.geoen.2023.212440.
4. Mohindru P. Recent advancements in volumetric flow meter for industrial application // *Heat and Mass Transfer*. – 2023. – Vol. 59 (11). – P. 2149–2166. DOI: 10.1007/s00231-023-03413-4.
5. Colorimetric and fluorescent sensing of rhodamine using polymethacrylate matrix / N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, E.A. Kambarova, E.V. Urazov, M.A. Gavrilenko // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2019. – Vol. 220. – 117106. DOI: 10.1016/j.saa.2019.05.011
6. A new organic soluble cucurbit[7]uril-truxene derivative as stationary phase for gas chromatographic separation of some challenging isomers / W. Jian, Q. Yu, H. He, A. Zhao, Y. Wang, N. Dong // *Talanta*. – 2024. – Vol. 267. – 125197. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.125197
7. Poole C.F., Poole S.K. Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids // *Journal of Chromatography A*. – 2010. – Vol. 1217 (16). – P. 2268–2286. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.09.011
8. Transparent polymer sensor for visual and photometrical detection of thiocyanate in oilfield water / N.A. Gavrilenko, T.N. Volgina, E.V. Urazov, M.A. Gavrilenko // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 172. – P. 960–963. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.09.002
9. Effect of concentration of aqueous alcohol solution and layer thickness on free convection due to local heating / S.Y. Misyura, R.I. Egorov, A.S. Zaitsev, V.S. Morozov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2025. – Vol. 705. – 135618. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.135618
10. Silva M., Bjørnstad T. Determination of phase-partitioning tracer candidates in production waters from oilfields based on solid-phase microextraction followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. – 2020. – Vol. 1629. – 461508. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461508
11. Газохроматографическое определение спиртов как трассеров при мониторинге нефтяных месторождений на полиметилсилоновой фазе с ацетилацетонатом кобальта / М.А. Гавриленко, Е.А. Газиева, С.В. Шумар, И.В. Кирсанова, А.В. Егошина, М.М. Гавриленко // *Известия Томского политехнического университета*. – 2015. – № 326. – № 8. – С. 23–28.
12. Rajbongshi A., Gogoi S.B. A review on oilfield produced water and its treatment technologies // *Petroleum Research*. – 2024. – S2096249524000541. DOI: 10.1016/j.ptlrs.2024.06.003
13. Water tracers in oilfield applications: guidelines / C. Serres-Piole, H. Preud'homme, N. Moradi-Tehrani, C. Allanic, H. Jullia, R. Lobinski // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2012. – Vol. 98–99. – P. 22–39. DOI: 10.1016/j.petrol.2012.08.009
14. A multisensor intelligent device for real-time multiphase flow metering in oil fields / M. Meribout, N.Z. Al-Rawahi, A.M. Al-Naamany, A. Al-Bimani, K. Al-Busaidi, A. Meribout // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. – 2010. – Vol. 59 (6). – P. 1507–1519. DOI: 10.1109/TIM.2009.2028210
15. Developments in tracer flow testing for geothermal production engineering / P.N. Hirtz, R.J. Kunzman, M.L. Broaddus, J.A. Barbitta // *Geothermics*. – 2001. – Vol. 30 (6). – P. 727–745. DOI: 10.1016/S0375-6505(01)00023-2
16. Arcoletto A., Bianchi F., Careri M. A sensitive microextraction by packed sorbent-gas chromatography-mass spectrometry method for the assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in Antarctic surface snow // *Chemosphere*. – 2021. – Vol. 282. – 131082. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131082
17. Abdel-Rehim M. Recent advances in microextraction by packed sorbent for bioanalysis // *Journal of Chromatography A*. – 2010. – Vol. 1217 (16). – P. 2569–2580. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.09.053
18. Vallecillos L., Pocurull E., Borrull F. Fully automated determination of macrocyclic musk fragrances in wastewater by microextraction by packed sorbents and large volume injection gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – Vol. 1264. – P. 87–94. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.09.049

19. Ramos S., Homem V., Santos L. Simultaneous determination of synthetic musks and UV-filters in water matrices by dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography tandem mass-spectrometry // *Journal of Chromatography A*. – 2019. – Vol. 1590. – P. 47–57. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.01.013
20. Chiral stationary phases and applications in gas chromatography / G. Betzenbichler, L. Huber, S. Kräb, M.K. Morkos, A.F. Siegle, O. Trapp // *Chirality*. – 2022. – Vol. 34 (5). – P. 732–759. DOI: 10.1002/chir.23427
21. Portillo A., Berthod A., Armstrong D.W. Chromatographic separations and analysis: cyclodextrin-mediated high-performance liquid chromatography, gas chromatography and capillary electrophoresis enantiomeric separations // *Comprehensive Chirality*. – Brussel: Elsevier, 2024. – P. 183–201. DOI: 10.1016/B978-0-32-390644-9.00059-7
22. Methods of synthesizing glycoluril-based macrocyclic compounds as precursors for polymeric compounds / S.K. Kabieva, G.M. Zhumanazarova, N. Kanasheva, A.A. Bakibaev, S.Yu. Panshina, V.S. Malkov // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2023. – Vol. 27 (6). – 101768. DOI: 10.1016/j.jscs.2023.101768
23. Preparation of glycoluril and perhydroxycucurbit[6]uril GC stationary phase and comparative studies on their separation performances / L.S. Li, S.W. Wang, C. Liu, L.L. Xu // *Acta Chimica Sinica*. – 2007. – Vol. 65 (17). – 1855. DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00168
24. Mubarak M.H., Zarrouk S.J., Cater J.E. Two-phase flow measurement of geothermal fluid using orifice plate: Field testing and CFD validation // *Renewable Energy*. – 2019. – Vol. 134. – P. 927–946. DOI: 10.1016/j.renene.2018.11.081
25. Calixarene ionic liquid modified silica gel: a novel stationary phase for mixed-mode chromatography / K. Hu, W. Zhang, H. Yang, Y. Cui, J. Zhang, W. Zhao // *Talanta*. – 2016. – Vol. 152. – P. 392–400. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.02.038
26. Features of adsorption of organic compounds on the surface layers of alizarin transition metal complexes / Yu. Slizhov, E. Pakhmutova, J. Faustova, A. Bugaeva, M. Gavrilenko // *Bulletin of the L.N. Gumilyov Eurasian National University. Chemistry. Geography. Ecology Series*. – 2023. – Vol. 145 (4). – P. 36–49. DOI: 10.32523/2616-6771-2023-145-4-36-49
27. Фаустова Ж.В., Слизов Ю.Г., Матвеева Т.Н. Получение поверхностно-пористых сорбентов на основе диоксида кремния и изучение их адсорбционных свойств // *Журнал прикладной химии*. – 2020. – № 93 (8). – С. 1170–1180. DOI: 10.31857/S0044461820080137

Информация об авторах

Юрий Геннадьевич Слизов, кандидат химических наук, заведующий кафедрой органической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36; decan@mail.tsu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0066-7107>

Евгения Андреевна Пахнutowa, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36; pahnutowaea@tyuiu.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8771-7802>

Жанна Владимировна Фаустова, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36; zhv.xf@mail.ru

Александра Игоревна Бугаева, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36; sandra_tsu@mail.ru

Михаил Алексеевич Гавриленко, доктор химических наук, профессор отделения электронной инженерии Инженерной школы неразрушающего контроля и безопасности, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30; glenke@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1111-0016>

Поступила в редакцию: 17.02.2025

Поступила после рецензирования: 10.04.2025

Принята к публикации: 23.04.2025

REFERENCES

1. Wood D., Cai J. *Sustainable natural gas drilling: technologies and case studies for the energy transition*. San Diego, Elsevier Science & Technology, 2024. 628 p. Available at: <https://shop.elsevier.com/books/sustainable-natural-gas-drilling/wood/978-0-443-13422-7> (accessed: 10 February 2025).
2. Farsi M., Shojaei Barjoui H., Wood D.A., Ghorbani H., Mohamadian N., Davoodi S. Prediction of oil flow rate through orifice flow meters: Optimized machine-learning techniques. *Measurement*, 2021, vol. 174, 108943. DOI: 10.1016/j.measurement.2020.108943
3. Wang C., Li X., Cheng X., Chen Z., Wang T., Zhang X. Oilfield sustained-release tracers based on different binding forms and their controlled-release mechanism. *Geoenergy science and engineering*, 2024, vol. 232, 212440. DOI: 10.1016/j.geoen.2023.212440
4. Mohindru P. Recent advancements in volumetric flow meter for industrial application. *Heat and mass transfer*, 2023, vol. 59, no. 11, pp. 2149–2166. DOI: 10.1007/s00231-023-03413-4
5. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Kambarova E.A., Urazov E.V., Gavrilenko M.A. Colorimetric and fluorescent sensing of rhodamine using polymethacrylate matrix. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, vol. 220, 117106. DOI: 10.1016/j.saa.2019.05.011

6. Jian W., Yu Q., He H., Zhao A., Wang Y., Dong N. A new organic soluble cucurbit[7]uril-truxene derivative as stationary phase for gas chromatographic separation of some challenging isomers. *Talanta*, 2024, vol. 267, 125197. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.125197.
7. Poole C.F., Poole S.K. Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A*, 2010, vol. 1217, no. 16, pp. 2268–2286. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.09.011.
8. Gavrilenko N.A., Volgina T.N., Urazov E.V., Gavrilenko M.A. Transparent polymer sensor for visual and photometrical detection of thiocyanate in oilfield water. *Journal of petroleum science and engineering*, 2019, vol. 172, pp. 960–963. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.09.002.
9. Misyura S.Y., Egorov R.I., Zaitsev A.S., Morozov V.S. Effect of concentration of aqueous alcohol solution and layer thickness on free convection due to local heating. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2025, vol. 705, 135618. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.135618.
10. Silva M., Bjørnstad T. Determination of phase-partitioning tracer candidates in production waters from oilfields based on solid-phase microextraction followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 2020, vol. 1629, 461508. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461508.
11. Gavrilenko M.A., Gazieva E.A., Shumar S.V., Kirsanova I.V., Egoshina A.V., Gavrilenko M.M. Gas chromatographic determination of alcohols as tracers in monitoring oil fields with polymethylsilicone phase modified by cobalt acetylacetonate. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 8, pp. 23–28. (In Russ.)
12. Rajbongshi A., Gogoi S.B. A review on oilfield produced water and its treatment technologies. *Petroleum research*, 2024, S2096249524000541. DOI: 10.1016/j.ptlrs.2024.06.003.
13. Serres-Piole C., Preud'homme H., Moradi-Tehrani N., Allanic C., Jullia H., Lobinski R. Water tracers in oilfield applications: guidelines. *Journal of petroleum science and engineering*, 2012, vol. 98–99, pp. 22–39. DOI: 10.1016/j.petrol.2012.08.009.
14. Meribout M., Al-Rawahi N.Z., Al-Naamany A.M., Al-Bimani A., Al-Busaidi K., Meribout A. A multisensor intelligent device for real-time multiphase flow metering in oil fields. *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, 2010, vol. 59, no. 6, pp. 1507–1519. DOI: 10.1109/TIM.2009.2028210.
15. Hirtz P.N., Kunzman R.J., Broadus M.L., Barbitta J.A. Developments in tracer flow testing for geothermal production engineering. *Geothermics*, 2001, vol. 30, no. 6, pp. 727–745. DOI: 10.1016/S0375-6505(01)00023-2.
16. Arcoleo A., Bianchi F., Careri M. A sensitive microextraction by packed sorbent-gas chromatography-mass spectrometry method for the assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in Antarctic surface snow. *Chemosphere*, 2021, vol. 282, 131082. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131082.
17. Abdel-Rehim M. Recent advances in microextraction by packed sorbent for bioanalysis. *Journal of chromatography A*, 2010, vol. 1217, no. 16, pp. 2569–2580. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.09.053.
18. Vallecillos L., Pocurull E., Borrull F. Fully automated determination of macrocyclic musk fragrances in wastewater by microextraction by packed sorbents and large volume injection gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 2012, vol. 1264, pp. 87–94. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.09.049.
19. Ramos S., Homem V., Santos L. Simultaneous determination of synthetic musks and UV-filters in water matrices by dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography tandem mass-spectrometry. *Journal of chromatography A*, 2019, vol. 1590, pp. 47–57. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.01.013.
20. Betzenbichler G., Huber L., Kräb S., Morkos M.K., Siegle A.F., Trapp O. Chiral stationary phases and applications in gas chromatography. *Chirality*, 2022, vol. 34, no. 5, pp. 732–759. DOI: 10.1002/chir.23427.
21. Portillo A., Berthod A., Armstrong D.W. Chromatographic separations and analysis: cyclodextrin-mediated high-performance liquid chromatography, gas chromatography and capillary electrophoresis enantiomeric separations. *Comprehensive Chirality*. Brussel, Elsevier, 2024. pp. 183–201. DOI: 10.1016/B978-0-32-390644-9.00059-7.
22. Kabieva S.K., Zhumanazarova G.M., Kanasheva N., Bakibaev A.A., Panshina S.Yu., Malkov V.S. Methods of synthesizing glycoluril-based macrocyclic compounds as precursors for polymeric compounds. *Journal of Saudi chemical society*, 2023, vol. 27, no. 6, 101768. DOI: 10.1016/j.jscs.2023.101768.
23. Li L.S., Wang S.W., Liu C., Xu L.L. Preparation of glycoluril and perhydroxycucurbit[6]uril GC stationary phase and comparative studies on their separation performances. *Acta Chimica Sinica*, 2007, vol. 65, no. 17, 1855. DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00168.
24. Mubarak M.H., Zarrouk S.J., Cater J.E. Two-phase flow measurement of geothermal fluid using orifice plate: Field testing and CFD validation. *Renewable energy*, 2019, vol. 134, pp. 927–946. DOI: 10.1016/j.renene.2018.11.081.
25. Hu K., Zhang W., Yang H., Cui Y., Zhang J., Zhao W. Calixarene ionic liquid modified silica gel: A novel stationary phase for mixed-mode chromatography. *Talanta*, 2016, vol. 152, pp. 392–400. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.02.038.
26. Slizhov Yu., Pakhmutova E., Faustova J., Bugaeva A., Gavrilenko M. Features of adsorption of organic compounds on the surface layers of alizarin transition metal complexes. *Bulletin of the L.N. Gumilyov Eurasian National University. Chemistry. Geography. Ecology Series*, 2023, vol. 145, no 4, pp. 36–49. DOI: 10.32523/2616-6771-2023-145-4-36-49.
27. Faustova Zh.V., Slizhov Yu.G., Matveeva T.N. Synthesis of surface-porous sorbents based on silicon dioxide and studying their adsorption properties. *Russian journal of applied chemistry*, 2020, vol. 93, no. 8, pp. 1211–1220. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0044461820080137

Information about the authors

Yury G. Slizov, Cand. Sc., Head of the Organic Chemistry Department, National Research Tomsk State University, 36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; decan@mail.tsu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0066-7107>

Evgenia A. Pakhnutova, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk State University, 36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; pahnutovaea@tyuiu.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8771-7802>

Zhanna V. Faustova, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk State University, 36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; zhv.xf@mail.ru

Aleksandra I. Bugaeva, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk State University, 36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; sandra_tsu@mail.ru

Mikhail A. Gavrilenko, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; dce@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1111-0016>

Received: 17.02.2025

Revised: 10.04.2025

Accepted: 23.04.2025