

Современные тенденции развития парофазного газохроматографического анализа

О. В. Родинков, д. х. н.¹

УДК 543.544

В обзорной статье, подготовленной по материалам доклада на IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, сентябрь 2020), обсуждаются современные тенденции развития парофазного газохроматографического анализа – одного из наиболее востребованных методов определения летучих, прежде всего, органических соединений в различных объектах: окружающей среде, биологических жидкостях, фармацевтических препаратах, пищевых продуктах и многих других. Рассмотрены достоинства и недостатки статических, динамических и проточных вариантов парофазного анализа и перспективы их дальнейшего развития.

Ключевые слова: парофазный анализ, газовая хроматография, летучие органические соединения, определение, концентрирование

Статья получена 01.02.2021

Принята к публикации 19.02.2021

Сущность и достоинства парофазного анализа (ПФА)

Сущность ПФА

В настоящее время парофазный анализ является одним из наиболее быстро развивающихся направлений аналитической газовой хроматографии. Ежегодно в мире публикуется несколько сотен статей, посвященных различным аспектам парофазного анализа, и без него сегодня даже трудно себе представить решение некоторых аналитических задач, например в судебной медицине. Согласно классическому определению основоположника отечественной школы ПФА – профессора ЛГУ (СПбГУ) Б. В. Иоффе, столетний юбилей которого будет отмечаться в текущем году, ПФА – это «совокупность и технических приемов получения информации о природе, составе или состоянии жидких и твердых тел путем анализа контактирующей с ними газовой фазы» [1]. В современной трактовке понятие ПФА значительно шире

и включает все гибридные методы анализа, в которых происходит экстракционное извлечение летучих аналитов из жидких и твердых сред с помощью газа-экстрагента [2]. В англоязычной литературе для обозначения парофазного анализа используется термин Head Space Analysis (HSA) или (HS). Причем этот термин, как правило, относится только к статическому варианту ПФА. Интересно, что принцип получения информации о составе конденсированной фазы на основании анализа газовой фазы лежит в основе работы одного из наших органов чувств – обоняния, а органолептический анализ (анализ по запаху) является одним из древнейших.

Достоинства ПФА

Можно отметить четыре основных достоинства ПФА, снискавших ему высокую популярность при решении самых различных химико-аналитических задач. Во-первых, это возможность газохроматографического определения летучих веществ в образцах, которые не могут быть непосредственно введены в газовый хроматограф (биологические жидкости, продукты питания и др.). Во-вторых, ПФА позволяет значительно упростить процедуру

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии.
o.rodinkov@spbu.ru.

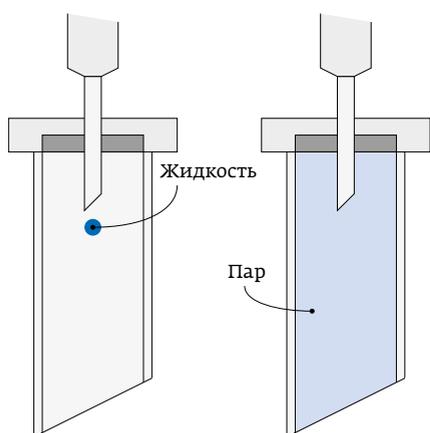


Рис. 1.
Изменение объема пробы при дозировании жидкости в испаритель газового хроматографа

идентификации, поскольку в газовой фазе над анализируемым образцом содержатся только летучие вещества и отсутствует пик растворителя на хроматограмме. В-третьих, в рамках выполнения ПФА проще всего может быть реализована концепция абсолютно «зеленой» аналитической химии без использования каких-либо реагентов, загрязняющих окружающую среду. И, наконец, четвертое достоинство ПФА состоит в том, что даже в том случае, когда жидкая проба может быть введена в газовый хроматограф, ПФА зачастую позволяет многократно снизить пределы обнаружения аналитов по сравнению с прямым дозированием анализируемой жидкости в газовый хроматограф. Если первые три достоинства ПФА представляются вполне очевидными, то последнее, по-видимому, требует пояснения.

При дозировании жидких проб в испаритель (инжектор) газового хроматографа происходит их превращение в пар, в результате которого объем пробы увеличивается приблизительно в тысячу раз,

а концентрация аналитов соответственно в тысячу раз уменьшается (рис. 1).

При дозировании же равновесного пара этого уменьшения не происходит. Вследствие этого паровый анализ позволяет снизить пределы газохроматографического определения веществ, у которых коэффициент распределения в системе «жидкость – газ» меньше тысячи. В качестве коэффициента распределения K в паровом анализе принято рассматривать отношение концентраций компонента в жидкой (C_L) и газовой (C_G) фазах при равновесии: $K = C_L / C_G$. То есть, чем меньше коэффициент распределения, тем выше концентрация компонента в газовой фазе.

Общие закономерности и область применения парового анализа

Закономерности ПФА

Адекватное описание закономерностей процессов газовой экстракции в двухфазной системе предложено на базе равновесной модели А. Г. Витенбергом [3, 4]. При анализе водных растворов паровый газохроматографический анализ позволяет снизить пределы обнаружения многих классов органических соединений, прежде всего, ограниченно растворимых в воде. Эти соединения, у которых коэффициент распределения меньше 1000, в табл. 1 выделены розовым фоном. При определении сильнополярных веществ, таких как спирты, амины, фенолы (выделены зеленым), становится целесообразным обратный процесс – выделение из газовой фазы в водный раствор. Поскольку силы межмолекулярного взаимодействия в газовой фазе очень малы и, как правило, ограничиваются упругими соударениями

Таблица 1. Диапазоны коэффициентов распределения K различных классов веществ между водной и газовой фазой при комнатной температуре (по данным [5])

Класс веществ	K	Класс веществ	K
Инертные газы, O_2 , N_2 , H_2	0,01–0,1	Простые эфиры C_2 – C_8	5–50
Фторуглеводороды C_1 – C_4	0,005–0,05	Алкацетаты и формиаты C_3 – C_7	100–500
Алканы C_1 – C_6	0,03–0,2	Кетоны C_3 – C_6	500–1000
Алкены C_2 – C_6	0,05–0,3	Альдегиды C_1 – C_5	$3 \cdot 10^2$ – $2 \cdot 10^3$
Алкины C_2 – C_6	1–10	Спирты C_1 – C_5	10^3 – 10^4
CO_2 , H_2S , N_2O , NO , AsH_3	0,5–5	Амины C_1 – C_4	10^4 – 10^5
Алкилбензолы C_6 – C_8	2–5	Фенолы C_6 – C_8	10^4 – 10^5
Хлоруглеводороды C_1 – C_3	1–25	Карбоновые кислоты C_1 – C_5	10^5 – 10^6

молекул, природа газовой фазы практически не влияет на коэффициенты распределения аналитов, и в качестве газа-экстрагента используется чистый воздух или газ-носитель.

Важнейшая для парофазного анализа величина – коэффициент распределения аналита – поддается априорной оценке. Для газообразных веществ величина K приблизительно равна растворимости данного газа в жидкости ($\text{см}^3/\text{см}^3$) при данной температуре. В случае ограниченно растворимых в жидкости летучих веществ K определяется молярной растворимостью данного вещества в жидкости, его давлением насыщенного пара и температурой процесса:

$$K \approx RTd/P^0,$$

где R – универсальная газовая постоянная, $\text{дм}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; d – растворимость вещества, $\text{моль}/\text{дм}^3$; P^0 – давление насыщенного пара вещества при температуре T , атм .

Резкое уменьшение коэффициентов распределения веществ в системе «жидкость – газ» при повышении температуры за счет резкого увеличения давления насыщенного пара привело к развитию высокотемпературного парофазного анализа. Он возможен при температурах выше температуры кипения анализируемой жидкости и повышенном давлении, которое предотвращает ее кипение. Например, в случае фенола, повышение температуры водного раствора на 100°C по сравнению с комнатной приводит к уменьшению его коэффициента распределения в 10^3 раз. Однако сложность аппаратного оформления не позволила этому варианту парофазного анализа завоевать популярность.

Область применения ПФА

Основная область применения парофазного анализа – анализ самых различных жидких и твердофазных сред, хотя его возможности этим не ограничиваются. Парофазный анализ, а точнее лежащая в его основе газовая экстракция, успешно применяется для измерения различных термодинамических и кинетических параметров, таких как коэффициенты активности и распределения, константы скорости реакции, давления насыщенных паров, величин растворимости и др. [6]. Газовая экстракция широко используется для генерирования стандартных газовых смесей с известными концентрациями летучих соединений органических и неорганических веществ [7].

Актуальность парофазного анализа водных растворов определяется многообразием и многочисленностью органических соединений в водных объектах

окружающей среды, концентрации которых нормируются (см. табл. 2). Примерно треть всех нормируемых органических соединений можно определять с помощью газовой хроматографии, а значит, применяя парофазный газохроматографический анализ.

При анализе водных объектов окружающей среды парофазный газохроматографический анализ применяется, прежде всего, для определения многих приоритетных органических загрязнителей, таких как галогенуглеводороды, ароматические и полиароматические углеводороды. При этом в большинстве случаев парофазный анализ позволяет детектировать эти соединения на уровне самых жестких санитарно-гигиенических норм и фоновых концентраций. При анализе биологических сред, таких как кровь и моча, парофазный анализ довольно часто бывает безальтернативным методом пробоподготовки, и номенклатура определяемых веществ гораздо шире. Сюда входят амины, спирты, карбонильные соединения и углеводороды. Многие из этих веществ служат не только маркерами экзогенного отравления, но и предвестниками или признаками внутренних болезней. Например, триметиламин в крови служит маркером хронической почечной недостаточности; а орто-фенилализол – туберкулеза.

В последние годы в ПФА наблюдается значительное расширение не только номенклатуры определяемых веществ, но и анализируемых объектов. Например, ПФА стали использовать для анализа строительных материалов и косметических средств. При этом довольно часто ПФА выполняют исследователи, не являющиеся специалистами в области газовой хроматографии. По-видимому, это общая тенденция, характерная для современной аналитической химии [8]. Об аналитических возможностях газохроматографического ПФА можно судить по данным из табл. 3, где указаны некоторые, наиболее

Таблица 2. Нормируемые вещества в воде хозяйственно-питьевого назначения (ГН 2.1.5.1315-03)

Общее число нормируемых веществ	1 356 (100%)
Органические вещества	72%
Соли органических кислот и оснований	22%
Неорганические вещества	4,5%
Металлоорганические соединения	1,5%
Вещества, определяемые методом газовой хроматографии	32%

распространенные, анализируемые объекты, время анализа *t*, аналиты и пределы их обнаружения (ПО) при использовании того или иного детектора.

Пределы обнаружения аналитов зависят от их коэффициентов распределения, варианта ПФА и используемого детектора.

Таблица 3. Характеристики некоторых методик паровозного анализа [2]. Детекторы: ЭЗ – электронно-захватный, МС – масс-селективный, ПИ – пламенно-ионизационный; АФ – азотно-фосфорный

Объект анализа	Аналиты	Детектор	<i>t</i> , мин	ПО, мкг / л (кг)
Вода и водные среды				
Питьевая вода	СНCl ₃ , ССl ₄ ,	ЭЗ	5	0,01–1
	Хлорфенолы	МС	30	0,005–0,008
Природные воды	Оловоорганические соединения	МС	45	0,0001–0,001
	Ароматические углеводороды	ПИ	10	1–2
Сточные воды	Первичные амины, гидразин	МС	15	0,01–0,1
Биологические жидкости				
Кровь, моча	Спирты, кетоны	ПИ	30	0,7–2
Плазма крови	Анетол	МС	30	4
Кровь	Цианид, алкилнитрилы	АФ	5	0,04
Моча	Формальдегид	ПИ	30	3
Моча	Альдегиды	ПИ	10	0,2
Почвы и растения				
Почвы	Фосфорорганические пестициды	АФ	30	0,1–2
	Полиароматические углеводороды	ПИ	10	0,5–1
	Эргостирол	МС	14	1
Растения	Летучие органические соединения	МС	45	1–10
	Камфора, борнеол, сцинеол	МС	2	0,1–1
Фармацевтические препараты				
Сиропы	Остаточные растворители	МС	30	5–10
	Ароматические углеводороды	ПИ	10	0,5–1
Перметрин	Алифатич. и аромат. углеводороды	МС	10	4–8
Антибиотики	Ибупрофен	МС	60	0,2
Пищевые продукты				
Пиво	Летучие органические соединения	ПИ	30	0,2–20
Яблочный сок	Бутиловые спирты	МС	20	1–20
Выпечка	Фуран и фурфурол	МС	15	0,5–10
Мясо	Тригалометаны, галоуксусн. кислоты	МС	20	0,06–0,7
Мороженое	Первичные ароматические амины	МС	10	3–20

Варианты реализации парофазного анализа

В основу классификации многочисленных вариантов ПФА были положены различные способы осуществления процесса газовой экстракции [3]. По этому признаку выделяют статические, динамические и проточные варианты ПФА. В свою очередь, указанные варианты подразделяются на различные группы в зависимости от количества фаз в системе, наличия мембран и осуществления сорбционного концентрирования аналитов (рис. 2).

Наиболее простыми и популярными являются статические варианты ПФА, в которых равновесие между газовой и конденсированной фазами устанавливается в замкнутой системе. Хотя в последние годы появились довольно сложные в техническом отношении версии статического ПФА, которые реализуются в трехфазных системах и с адсорбционным концентрированием аналитов как в замкнутой системе, так и за ее пределами.

Статические варианты парофазного анализа

Двухфазные системы

В простейшей двухфазной версии статического варианта (static HS), с которой вообще-то и начинался ПФА, определенный объем пробы контактирует с определенным объемом газа-экстрагента в замкнутой системе. Это может быть емкость с переменным объемом, например шприц на 10–50 мл (система с постоянным давлением) или пенициллиновый флакон (система с постоянным объемом), герметизированный эластичной крышкой, которую способна протыкать металлическая игла (рис. 3).

После установления стационарного состояния определенный объем газа-экстрагента отбирают

через иглу в шприц на 1–2 мл и вводят в газовый хроматограф. Если коэффициент распределения компонента гораздо больше отношения объема пробы к объему экстрагента ($K \gg V_L/V_G$), то реализуется так называемый режим равновесного насыщения, обеспечивающий максимальную концентрацию аналита в газе-экстрагенте, когда $C_G = C_L^0 / K$, где C_L^0 – концентрация аналита в исходной пробе. Очевидно, что ручной характер дозирования в данном случае не обеспечивает высокой повторяемости анализа. К настоящему времени предложено несколько типов автодозаторов равновесного пара в газовый хроматограф, обеспечивающих высокую повторяемость, в которых реализуются принципы статического парофазного анализа. Внешний вид одного из таких автодозаторов представлен на рис. 4.

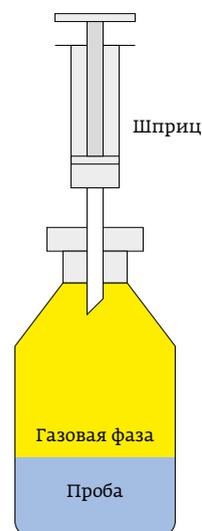


Рис. 3. Статический парофазный анализ в двухфазной системе с постоянным объемом

Трехфазные системы

Описанная выше традиционная двухфазная система далеко не всегда обеспечивает требуемую чувствительность ПФА. С целью снижения пределов обнаружения аналитов на 1–2 порядка в последние годы предложены различные варианты статического парофазного анализа в трехфазной системе с сорбционным (адсорбционным или абсорбционным) концентрированием аналитов из газовой фазы (рис. 2), причем адсорбционное концентрирование, как правило, завершается последующей

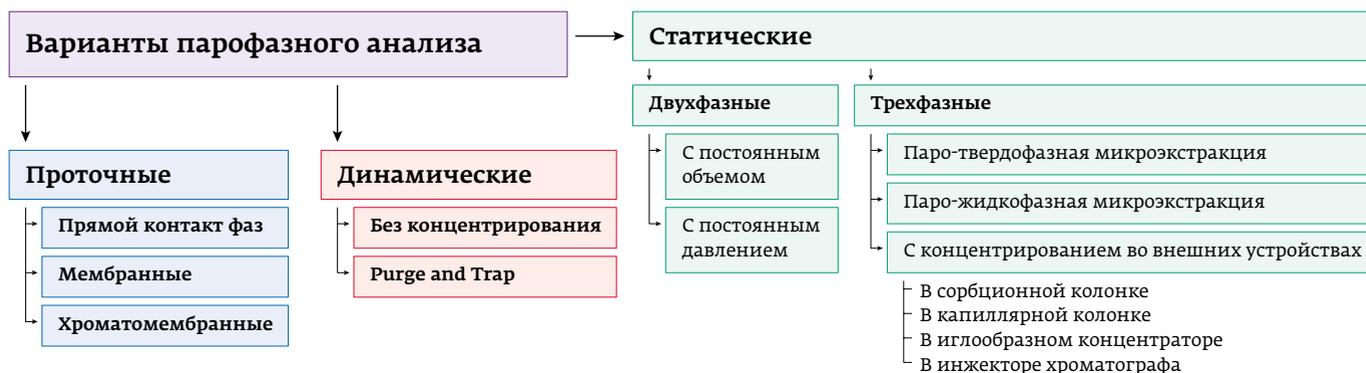


Рис. 2. Различные варианты реализации современного парофазного анализа



Рис. 4. Автодозатор равновесного пара (справа) с газовым хроматографом

термодесорбцией аналитов. Эти варианты можно разделить на две группы. В первой группе сорбирующая фаза находится непосредственно над пробой, и равновесие устанавливается в замкнутой трехфазной системе. Во второй группе сорбция происходит за пределами этой системы. Это может быть испаритель газового хроматографа с программируемой температурой, короткая сорбционная трубка, концентратор в виде полой иглы, заполненной частицами сорбента или носителя со стационарной жидкой фазой, или короткая капиллярная колонка. В англоязычной литературе методы второй группы обозначают как HS-DSPE.

Особенно популярны сегодня варианты первой группы, к которым относится паро-твердофазная микроэкстракция (HS-SPME) и паро-жидкофазная микроэкстракция (HS-LPME). В схеме HS-SPME [9] основной узел – микрошприц с кварцевым плунжером, на поверхность которого нанесена пленка сорбирующей фазы: полиакрилата или полидиметилсилоксана (рис. 5а). В отличие от обычной твердофазной экстракции в данном случае сорбирующая фаза не контактирует с анализируемым раствором, а находится над ним в газовой фазе. Летучие аналиты сначала переходят из анализируемого раствора в газовую фазу, а затем из нее сорбируются полимерной фазой. Этот методический прием, с одной стороны, продлевает время жизни микрошприца, а с другой – позволяет значительно увеличить коэффициенты концентрирования аналитов с небольшими (менее 1000) коэффициентами распределения [10]. Здесь также легко реализуется режим равновесного насыщения, обеспечивающий максимальные коэффициенты концентрирования аналитов. По окончании процесса экстракции

плунжер возвращают в иглу микрошприца, вынимают микрошприц из сосуда с анализируемым раствором и вводят иглу в испаритель хроматографа, выдвигая плунжер для термодесорбции.

В последние годы все большую популярность завоевывает другой вариант статического парофазного анализа в трехфазной системе – HS-LPME (рис. 5б) [11]. Одним из вариантов метода является концентрирование аналитов в микрокапле экстрагента, находящейся на кончике микрошприца. После проведения экстракции каплю экстрагента вытягивают в микрошприц и затем вводят в испаритель газового хроматографа. Рассмотренные процессы описываются одинаковыми выражениями, вытекающими из уравнений материального баланса и межфазных равновесий [2].

Серьезный недостаток микроэкстракционных вариантов заключается в небольшой массе сорбирующей фазы (0,2–2 мг) и, соответственно, относительно небольшом количестве сорбированных аналитов, которых недостаточно для достижения очень низких пределов обнаружения. Значительно шире аналитические возможности таких вариантов ПФА, в которых сорбционное концентрирование аналитов происходит во внешних по отношению к парофазной системе устройствах (см. рис. 2). Сегодня для этой цели все чаще используют испаритель газового хроматографа с программируемой

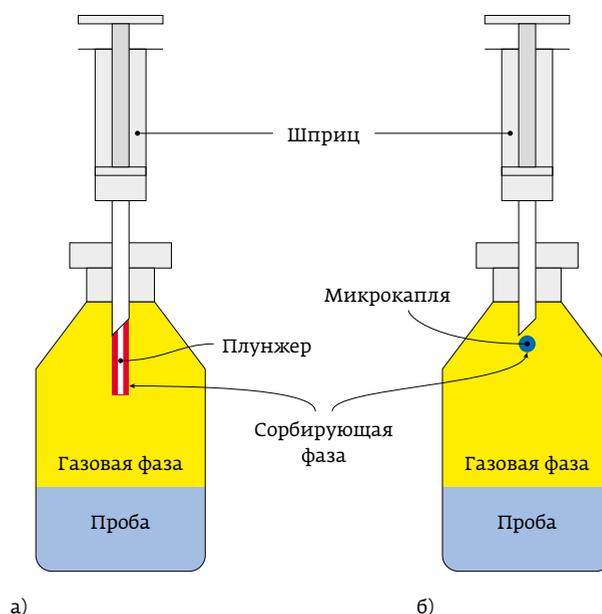


Рис. 5. Статический парофазный анализ в трехфазной системе: а – паро-твердофазная микроэкстракция (HS-SPME), б – паро-жидкофазная микроэкстракция (HS-LPME)

температурой [12]. Однако техника концентрирования в испарителе имеет ряд ограничений, и более универсальным является выделение аналитов в концентраторах в виде полой иглы, заполненной сорбирующей фазой [13], или в коротких сорбционных колонках (HS-ITEX) [14, 15]. Удобство иглообразных концентраторов состоит в проведении термодесорбции аналитов непосредственно в испарителе газового хроматографа, но они значительно уступают сорбционным колонкам с точки зрения возможности снижения пределов обнаружения аналитов.

Динамические варианты парофазного анализа

В динамических вариантах ПФА (dynamic HS) [16] поток газа-экстрагента проходит над или через объем неподвижной жидкой или твердофазной пробы (рис. 6).

Эти схемы оказываются более эффективными по сравнению со статическими вариантами при необходимости дополнительного криогенного, адсорбционного или абсорбционного концентрирования аналитов. Сочетание динамической газовой экстракции с концентрированием аналитов из потока газа-экстрагента в англоязычной литературе получило короткое название *purge and trap* (PAT) (продувка и улавливание). Концентрирование по методу PAT, как правило, завершается термодесорбцией аналитов и введением их в газовый хроматограф потоком газа-носителя. По сравнению со статическими вариантами в случае PAT объем газа-экстрагента, из которого происходит концентрирование аналитов, на несколько

порядков больше, и вследствие этого значительно ниже пределы обнаружения. При осуществлении динамических вариантов ПФА концентрация аналитов в потоке газа-экстрагента убывает по экспоненциальному закону, что в случае PAT не имеет принципиального значения.

Сопоставление различных вариантов ПФА с точки зрения достигаемых пределов обнаружения показывает, что PAT – безусловный лидер, при котором выделяется максимальное количество аналитов из одного и того же объема пробы. В табл. 4 приведены пределы обнаружения в воде ряда важных аналитов, которые достигаются с помощью различных вариантов ПФА.

Проточные варианты парофазного анализа

Рассмотренные выше статические и динамические варианты парофазного анализа предусматривают предварительный отбор проб и пригодны только для аналитического контроля в дискретном режиме. Анализ в режиме онлайн обеспечивают проточные схемы, в которых аналиты извлекаются из потока анализируемой жидкости в поток газа-экстрагента. При сохранении всех преимуществ парофазного анализа как аналитического метода проточные варианты позволяют проводить анализ в режиме онлайн, и тем самым наряду с повышением оперативности получения аналитической информации регистрировать залповые сбросы техногенных загрязнителей. Их применение предотвращает образование артефактов в процессе отбора и хранения проб и значительно увеличивает точность анализа. Кроме того, проточные варианты создают

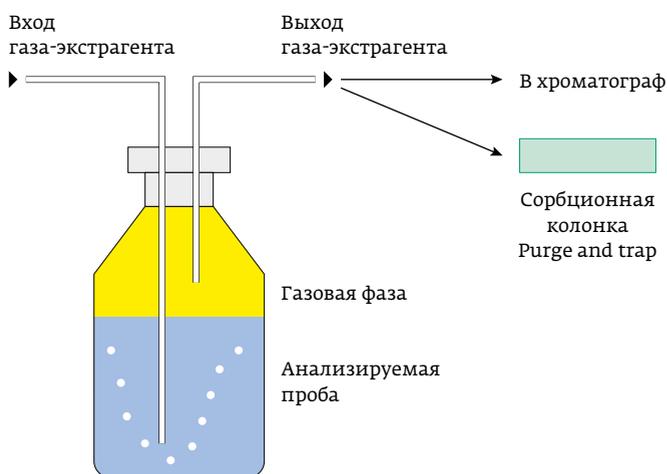


Рис. 6. Динамические варианты парофазного анализа

Таблица 4. Пределы обнаружения распространенных экотоксикантов при использовании вариантов парофазного анализа (масс-селективный детектор)

Аналит	Предел обнаружения в воде, мкг / л			
	Static HS	HS-SPME	HS-ITEX	PAT
Винилхлорид	10	0,05	0,008	0,005
Бензол	5	0,03	0,002	0,001
О-ксилол	4	0,01	0,005	0,002
Геосмин (запах гнили)	200	1	0,06	0,002

необходимые предпосылки для полной автоматизации всего цикла анализа, включая стадии пробоотбора и пробоподготовки [3].

Традиционные проточные варианты парофазного анализа реализуются в двухфазных системах (рис. 7). Жидкая и газовая фазы могут контактировать между собой или разделяться газопроницаемой мембраной. В первом случае довольно трудно регулировать потоки фаз через массообменное устройство и возможен капельный унос жидкой фазы. Если использовать мембрану, система становится очень инерционной и медленно реагирует на изменение концентрации аналитов в потоке жидкой фазы [17].

Эти недостатки преодолеваются в случае хроматомембранной газовой экстракции, которая реализуется в гидрофобной пористой среде, то есть в трехфазной системе [18]. Процесс осуществляется на бипористой матрице, образованной из связанных между собой при спекании гранул пористого политетрафторэтилена (рис. 8).

Пространство между гранулами образует систему открытых макропор, по которым перемещается полярная жидкая, например, водная фаза, а сами гранулы содержат микропоры, по которым перемещается газ-экстрагент, поступаая в матрицу и выходя из нее через микропористые гидрофобные мембраны. Поступлению водной фазы в микропоры матрицы и мембран препятствует отрицательное капиллярное давление, возникающее в силу несмачиваемости материалов матрицы и мембран. Если эффективность традиционных схем газовой экстракции может в лучшем случае характеризоваться одной теоретической тарелкой, то в хроматомембранном варианте высота, эквивалентная теоретической тарелке, составляет всего несколько миллиметров. Высокая эффективность массообмена позволяет решать разнообразные задачи парофазного анализа с помощью миниатюрных хроматомембранных ячеек. Аналитические возможности хроматомембранной газовой экстракции детально представлены в недавнем обзоре [19].

Подводя итоги, можно отметить определенные тенденции развития парофазного газохроматографического анализа, что проще всего сделать на основании наукометрических показателей. За последние 20 лет доля публикаций, относящихся

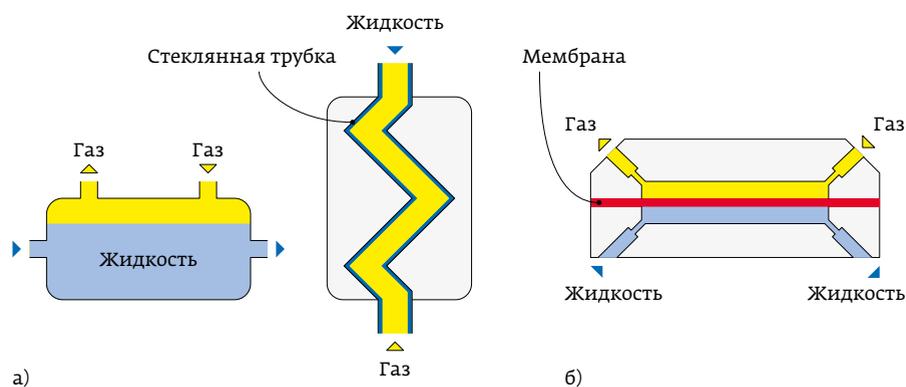


Рис. 7. Проточные варианты парофазного анализа с прямым контактом фаз (а) и фазами, разделенными газопроницаемой мембраной (б)

к проточным вариантам ПФА, увеличилась почти в 2,5 раза – с 4 до 9% от общего числа публикаций, посвященных ПФА. Это обстоятельство отражает общую тенденцию автоматизации химического анализа. Происходит неуклонное снижение роли наиболее простого статического ПФА в двухфазной системе (Static HS) и, наоборот, увеличение доли публикаций, посвященных ПФА в трехфазных системах – паро-твердофазной микроэкстракции (HS-SPME), паро-жидкофазной микроэкстракции (HS-LPME) и концентрированию аналитов за пределами парофазной системы (HS-DSPE) (рис. 9). При этом довольно востребованным остается ПАТ, обеспечивающий минимальные пределы обнаружения аналитов. Эти факты свидетельствуют о возрастающих требованиях к пределам обнаружения разрабатываемых методик.

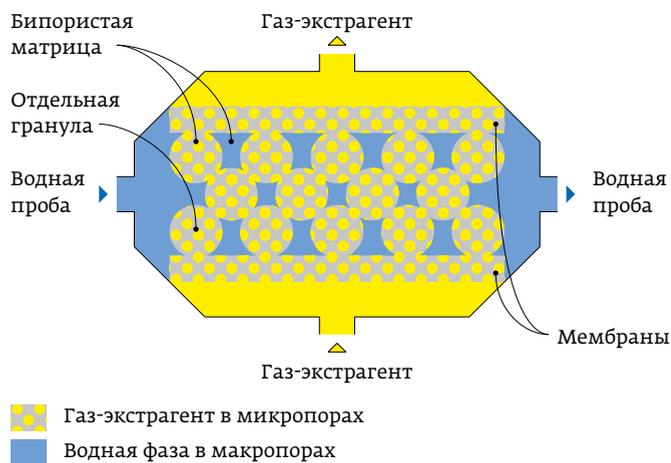


Рис. 8. Схема процесса хроматомембранной газовой экстракции

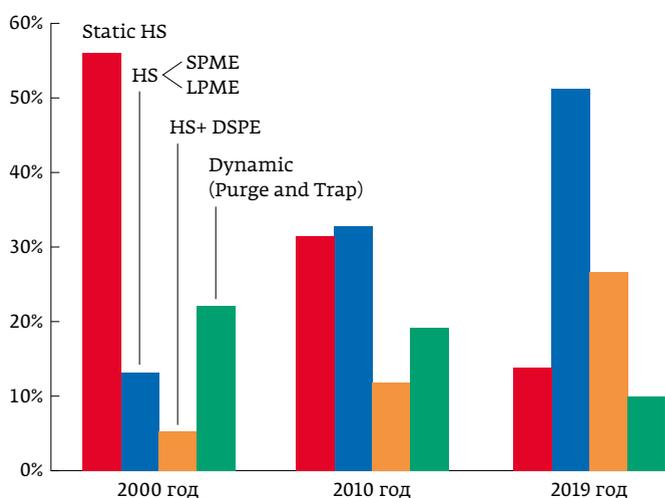


Рис. 9. Динамика изменения доли публикаций по различным вариантам ПФА

Перспективы развития парофазного газохроматографического анализа могут быть связаны с совершенствованием проточных вариантов ПФА, включая хроматомембранный; с развитием и возможным появлением новых вариантов парофазного анализа в сочетании с газосорбционным концентрированием аналитов. Ну, и наконец, ПФА, конечно же, будет развиваться не только вглубь, но и в ширь – путем увеличения числа анализируемых объектов и определяемых аналитов.

Благодарность

Автор выражает благодарность сотрудникам Ресурсного центра «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ, оборудование которого было задействовано при выполнении настоящей работы.

Литература

1. Иоффе Б. В. О терминологии газохроматографических методов анализа, основанных на внеколоночных фазовых равновесиях и распределениях. *Журн. аналит. химии*. 1981; 36(8): 1663-1665.
2. Родинков О. В., Бугайченко А. С., Москвин Л. Н. Статический парофазный анализ и его современное состояние. *Журн. аналит. химии*. 2020; 75(1): 3-23.
3. Витенберг А. Г. Равновесная модель в описании процессов газовой экстракции и парофазного анализа. *Журн. аналит. химии*. 2003; 58(1): 6-21.
4. Витенберг А. Г., Иоффе Б. В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л.: Химия, 1982. 279 с.
5. Вредные вещества в промышленности, том 1-3 / Под ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Левиной. Л.: Химия, 1977.
6. Витенберг А. Г., Конопелько Л. А. Парофазный газохроматографический анализ: метрологические приложения. *Журн. аналит. химии*. 2011; 66(5): 452-472.

7. Платонов И. А., Родинков О. В., Горбачева А. Р., Москвин Л. Н., Колесниченко И. Н. Методы и средства приготовления стандартных газовых смесей. *Журн. аналит. химии*. 2018; 73(2): 83-105.
8. Золотов Ю. А. Перспективы развития аналитической химии. *Журн. аналит. химии*. 2019; 74(9). Приложение, с. S3-S4.
9. Hamed Piri-Moghadam H., Ahmadi F., Pawliszyn J. A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples. *Trends Analyt. Chem.* 2016; 85: 133-143.
10. Gionfriddo E., Souza-Silva E. A., Pawliszyn J. Headspace versus direct immersion solid phase microextraction in complex matrixes: investigation of analyte behavior in multicomponent mixtures. *Anal. Chem.* 2015; 87(16): 8448-8456.
11. Kokosa J. M. Recent trends in using single-drop microextraction and related techniques in green analytical methods. *Tr. Analyt. Chemi.* 2015; 71: 194-204.
12. Pérez-Pavón J. L., del Nogal Sánchez M., Fernández Laespada M. E., Moreno Cordero B. Determination of filbertone in spiked olive oil samples using headspace-programmed temperature vaporization-gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 2009; 394: 1463-1470.
13. Alonso M., Cerdan L., Godayol A., Anticó E., Sanchez J. M. Headspace needle-trap analysis of priority volatile organic compounds from aqueous samples: Application to the analysis of natural and waste. *J. Chromatogr. A*. 2011; 1218: 8131-8139.
14. Schulz K., Dreblner J., Sohnius E.-M., Lachenmeier D. W. Determination of volatile constituents in spirits using headspace trap technology. *J. Chromatogr. A*. 2007; 1145: 204-209.
15. Bosse R., Wirth M., Konstanz A., Becker T., Weiss J., Gibis M. Determination of volatile marker compounds in raw ham using headspace-trap gas chromatography. *Food Chem.* 2017; 219: 249-259.
16. Wang T.-M., Ding L.-Q., Jin H.-J., Shi R., Wu J.-S., Zhu L., Jia Y.-Q., Ma Y.-M. Simultaneous quantification of multiple volatile active components in rat plasma using a headspace-solid phase dynamic extraction method coupled to gas chromatography-tandem mass spectroscopy: application in a pharmacokinetic study of Longhu Rendan pills. *RSC Adv.* 2015; 5: 29631.
17. Витенберг А. Г., Новикайте Н. В. Газохроматографическое определение летучих примесей в воде методом проточного парофазного анализа. *Журн. аналит. химии*. 1999; 54(3): 300-307.
18. Moskvina L. N., Rodinkov O. V. Continuous chromatomembrane headspace analysis. *J. Chromatogr. A*. 1996; 725: 351-359.
19. Москвин Л. Н., Родинков О. В. От жидкостно-газовой хроматографии к хроматомембранному процессу массообменному процессу. *Журн. аналит. химии*. 2019; 74(10): 729-751.

References

1. Ioffe B. V. On the terminology of gas chromatographic analysis methods based on extracolumn phase equilibrium and distributions. *Zh. analit. khim.* 1981; 36(8): 1663-1665 (in Russ.).
2. Rodinkov O. V., Bugaichenko A. S., Moskvina L. N. Static Headspace Analysis and Its Current Status. *J. Analyt. Chem.* 2020; 75(1): 3-23.
3. Vitenberg A. G. Equilibrium model in the description of gas extraction and headspace analysis. *J. Analyt. Chem.* 2003; 58(1): 6-21.
4. Ioffe B. V., Vitenberg A. G. Head-space analysis and related methods in gas chromatography. N.Y.: Wiley Inters. 1984. 276 p.
5. Vrednye veshchestva v promyshlennosti [Harmful substances in industry], V. 1-3. Edited by N. V. Lazareva E. N. Levinoj, L.: Himiya publ., 1977 (in Russ.).
6. Vitenberg A. G., Konopel'ko L. A. Gas chromatographic headspace analysis: metrological aspects. *J. Analyt. Chem.* 2011; 66(5): 452-472.
7. Platonov I. A., Rodinkov O. V., A. R. Gorbacheva A. R., Moskvina L. N., Kolesnichenko I. N. Methods and Devices for the Preparation of Standard Gas Mixtures. *J. Analyt. Chem.* 2018; 73(2): 109-131.
8. Zolotov Yu. A. Prospects for the development of analytical chemistry. *Zh. Analit. Khim.* 2019; 74(9). Ap. P. S3 (in Russ.).

9. **Hamed Piri-Moghadam H., Ahmadi F., Pawliszyn J.** A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples. *Trends Anal. Chem.* 2016; 85: 133-143.
10. **Gionfriddo E., Souza-Silva É. A., Pawliszyn J.** Headspace versus direct immersion solid phase microextraction in complex matrixes: investigation of analyte behavior in multicomponent mixtures. *Anal. Chem.* 2015; 87(16): 8448-8456.
11. **Kokosa J. M.** Recent trends in using single-drop microextraction and related techniques in green analytical methods. *Tr. Analyt. Chemi.* 2015; 71: 194-204.
12. **Pérez-Pavón J. L., del Nogal Sánchez M., Fernández Laespada M. E., Moreno Cordero B.** Determination of filbertone in spiked olive oil samples using headspace-programmed temperature vaporization-gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 2009; 394: 1463-1470.
13. **Alonso M., Cerdan L., Godayol A., Anticó E., Sanchez J. M.** Headspace needle-trap analysis of priority volatile organic compounds from aqueous samples: Application to the analysis of natural and waste. *J. Chromatogr. A.* 2011; 1218: 8131-8139.
14. **Schulz K., Drebler J., Sohnius E.-M., Lachenmeier D. W.** Determination of volatile constituents in spirits using headspace trap technology. *J. Chromatogr. A.* 2007; 1145: 204-209.
15. **Bosse R., Wirth M., Konstanz A., Becker T., Weiss J., Gibis M.** Determination of volatile marker compounds in raw ham using headspace-trap gas chromatography. *Food Chem.* 2017; 219: 249-259.
16. **Wang T.-M., Ding L.-Q., Jin H.-J., Shi R., Wu J.-S., Zhu L., Jia Y.-Q., Ma Y.-M.** Simultaneous quantification of multiple volatile active components in rat plasma using a headspace-solid phase dynamic extraction method coupled to gas chromatography-tandem mass spectrometry: application in a pharmacokinetic study of Longhu Rendan pills. *RSC Adv.* 2015; 5: 29631.
17. **Vitenberg A. G., Novikaite N. V.** Gas-chromatographic determination of volatile impurities in water by flow headspace analysis. *J. Analyt. Chem.* 1999; 54(3): 300-307.
18. **Moskvin L. N., Rodinkov O. V.** Continuous chromatomembrane headspace analysis. *J. Chromatogr. A.* 1996; 725: 351-359.
19. **Moskvin L. N., Rodinkov O. V.** From liquid-gas chromatography to a chromatomembrane mass-exchange process. *J. Analyt. Chem.* 2019; 74(10): 955-977.

АКАДЕМИК ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ЗОЛОТОВ НАГРАЖДЕН ЗОЛОТОЙ МЕДАЛЬЮ ИМЕНИ Н. С. КУРНАКОВА

Профессор Химического факультета МГУ академик РАН Юрий Александрович Золотов награжден золотой медалью имени Н. С. Курнакова 2020 года. Решение о награждении академика Золотова принималось на заседании Президиума РАН 24 ноября 2020 года по представлению Экспертной комиссии и бюро Отделения химии и наук о материалах. Медаль присуждена за цикл работ «Развитие общей методологии аналитической химии». Выдвинут Ученым советом Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Академик РАН Юрий Александрович Золотов – выдающийся ученый в области

аналитической химии, лидер этого направления в стране. Ю. А. Золотовым сформулированы ключевые вопросы методологии аналитической химии и разработаны ответы на них: о дефинициях аналитической химии и химического анализа; о стимулах развития аналитической химии; о соотношении в ней фундаментального и прикладного аспектов; о месте аналитической химии в системе наук; о доле оригинальных решений и заимствований; о самом названии науки о химическом анализе.

Развиты новые и перспективные подходы к химическому анализу: формирование методологии аналитического концентрирования и разработка его новых приемов; обоснование широкого перехода к внелaboratorному анализу, массовому использованию тест-методов и тест-средств анализа, разработка новых тест-методов; проточный анализ как средство автоматизации лабораторного анализа жидкостей; микрофлюидные аналитические системы; спин-меченые аналитические реагенты.

В аналитическую химию введены новые понятия и термины: «аналитика», «гибридные методы анализа», «вещественный анализ». Развита методология гибридизации методов, создано большое число конкретных гибридных методов (некоторые



применяются в сотнях лабораторий). Разработаны предложения по упорядочению терминологии химического анализа.

Внесен вклад в историю аналитической химии: в соавторстве предложена новая периодизация истории этой науки; выявлена методология создания методов количественного химического анализа; разработана история ряда методов анализа и вклада отдельных ученых; обобщены достижения по некоторым направлениям.

Сотрудники журнала «АНАЛИТИКА» и АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА» поздравляют Юрия Александровича с заслуженной наградой!

