

accumulation of polyaromatic compounds due to the predominant reaction of the wall molecular layer. These data can be useful for optimizing the conditions of chemical reactions using zeolites.

Keywords: zeolites, alcohols, hydrocarbons, configuration diffusion, Knudsen diffusion, gas diffusion, collision, bulk molecular density.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

KURAGIN Alexey Andreevich – Postgraduate Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

PICHUGINA Anna Igorevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

LAKINA Natalia Valeryevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: lakina@yandex.ru

SULMAN Mikhail Gennadievich – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

DOLUDA Valentin Yuryevich – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Kuragin A.A., Pichugina A.I., Lakina N.V., Sulman M.G., Doluda V.Yu. Determination of the probability of collisions of reacting molecules in the one-dimensional channel of zeolite H-ZSM-5 for the process of alcohols transformation into hydrocarbons // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 3 (27), pp. 68–80.

УДК 544.773.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СМЕСИ ВОДОРОДА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

*А.А. Курагин, А.И. Пичугина, Н.Ю. Старовойтова, А.В. Старовойтов,
К.В. Чалов, А.В. Устимов, В.Ю. Долуда*
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Курагин А.А., Пичугина А.И., Старовойтова Н.Ю.,
Старовойтов А.В., Чалов К.В., Устимов А.В., Долуда В.Ю., 2025

Аннотация. Определение метрологических характеристик химических и физико-химических аналитических процедур является основополагающей задачей современной аналитической химии. Чувствительность, минимально определяемые концентрации,

ошибка и воспроизводимость выполняемых измерений выступают основными метрологическими показателями. При этом установление точного состава сложных, многокомпонентных смесей само по себе является неординарной аналитической задачей, зачастую требующей использования различных аналитических процедур и техники. Определение веществ, существенно отличающихся друг от друга по химическим и физическим свойствам, в рамках одной аналитической процедуры считается сложной научно-технической задачей. В настоящее время для определения легких газов – водорода, метана, углекислого газа и монооксида углерода – используются хроматографические методы, инфракрасная спектроскопия, электрохимические датчики, адсорбционные и волюмометрические методы, хромато-масс-спектроскопия. При этом только хроматографические методы анализа обеспечивают приемлемую чувствительность при совместном детектировании диоксида углерода и водорода. В статье приведены результаты установления калибровочных зависимостей, используемых для одновременного определения водорода и углекислого газа хроматографическим методом с детектированием по теплопроводности газов. Разделение производилось на двух параллельных насадочных колонках длиной 5 м и внутренним диаметром 2 мм, а в качестве газов-носителей использовались гелий и аргон. Получены данные о наименьших определяемых концентрациях, ошибках определения концентраций, чувствительности используемого метода. Показана возможность линейного детектирования водорода и диоксида углерода с использованием детектора по теплопроводности.

Ключевые слова: диоксид углерода, водород, хроматография, анализ, условия анализа, температура, ошибка анализа.

DOI: 10.46573/2658-7459-2025-3-80-86

ВВЕДЕНИЕ

Определение содержания водорода и диоксида углерода в технологических и лабораторных газовых смесях является важной научно-технической задачей, решение которой возможно различными аналитическими методами [1]. Содержание водорода и диоксида углерода может быть определено волюмометрическими методами, адсорбционными, электрохимическими, инфракрасной спектроскопией, масс-спектрометрией, а также газохроматографическим методом [2]. При этом для детектирования водорода и диоксида углерода возможно использование детектора по теплопроводности, масс-спектрометра или пламенно-ионизационного детектора с предварительным метанированием диоксида углерода до метана [3, 4]. Детектирование по теплопроводности газов приемлемо в плане стоимости детектора, в то время как масс-спектрометрическое детектирование выступает крайне дорогостоящим способом определения концентраций газов [5, 6]. Однако для обеспечения максимальной чувствительности детектора по теплопроводности в случае определения водорода требуется использование аргона в качестве газа-носителя, а при определении диоксида углерода предпочтительно применение гелия. Таким образом, требуется разработка комбинированной схемы совместного анализа водорода и диоксида углерода, а также определение метрологических характеристик анализа.

МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ

Для проведения калибровки использовали газообразный водород и диоксид углерода, которые дозировались через соответствующую систему напуска. Анализ газовой фазы проводился с применением хроматографа «Кристаллюкс-4000М», снабженного двумя насадочными колонками длиной 5 м и внутренним диаметром 2 мм, заполненными

сорбентом MN-270 фракцией 70–120 мкм. Температура термостата колонки составляла 40 °С, а линейная скорость потока газа-носителя аргона для анализа водорода, а также газа-носителя гелия для анализа всех газов поддерживалась постоянной – 0,32 см/мин, время анализа при этом составляло 7 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Полученная зависимость сигнала детектора по теплопроводности от количества детектируемого водорода приведена на рис. 1. Она показывает наличие области нелинейной зависимости при количестве анализируемого водорода более 110 мкг. Соответственно, область уверенного линейного детектирования составляет 14–100 мкг, в связи с чем необходимо соответствие количества вводимой пробы линейному интервалу.

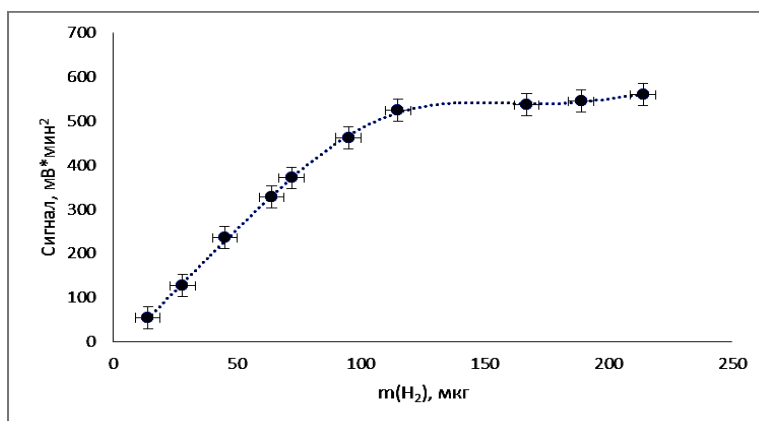


Рис. 1. Зависимость сигнала детектора по теплопроводности от различного количества вводимого водорода
($t_{\text{детектора}} = 120$ °С, газ-носитель – аргон, линейная скорость газа – 0,31 см/мин)

В калибруемом диапазоне (рис. 2) коэффициент корреляции составляет 0,994, а минимально определяемая концентрация – 9,5 мкг водорода.

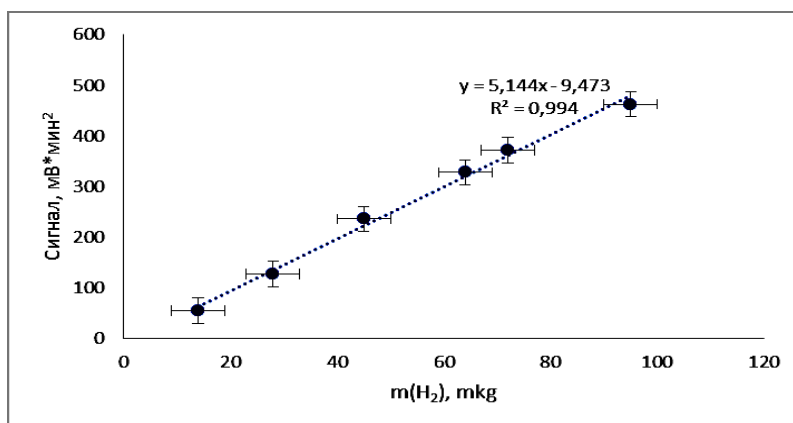


Рис. 2. Зависимость сигнала детектора по теплопроводности от количества водорода в линейно калибруемом диапазоне
($t_{\text{детектора}} = 120$ °С, газ-носитель – аргон, линейная скорость газа – 0,31 см/мин)

Случайная ошибка определения концентраций с учетом 95%-й заданной вероятности при пятикратном измерении хроматографического сигнала может быть определена по формуле

$$\Delta m_{сл} = 2,8 \sqrt{\frac{(m_1 - \tilde{m}_{ср})^2 + (m_2 - \tilde{m}_{ср})^2 + (m_2 - \tilde{m}_{ср})^2 + (m_2 - \tilde{m}_{ср})^2 + (m_2 - \tilde{m}_{ср})^2}{20}}. \quad (1)$$

Приборная погрешность хроматографа при измерении массы водорода равна половине минимально детектируемой массы и составляет 4,24 мг детектируемого водорода. Таким образом, полную погрешность измерения массы вводимого водорода можно определить по формуле

$$\Delta m_{полн} = \sqrt{\Delta m_{сл}^2 + \Delta m_{хром}^2}. \quad (2)$$

Полученная зависимость сигнала детектора по теплопроводности от количества детектируемого диоксида углерода приведена на рис. 3.

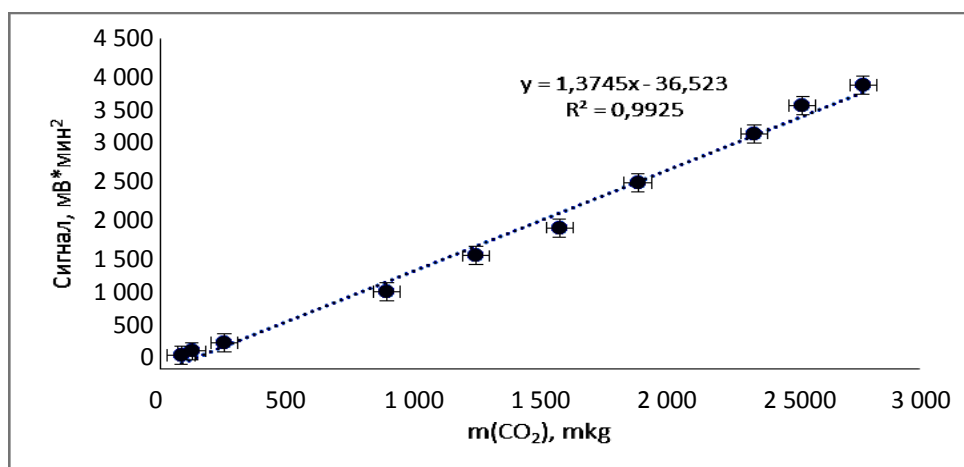


Рис. 3. Зависимость сигнала детектора по теплопроводности от различного количества вводимого диоксида углерода
($t_{детектора} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, газ-носитель – гелий, линейная скорость газа – 0,31 см/мин)

Зависимость отклика детектора от различного количества вводимого диоксида углерода показывает широкий диапазон возможной линейной калибровки: от 84 до 3 000 мкг. Коэффициент корреляции при этом составляет 0,993, а минимально определяемая концентрация диоксида углерода – 36,5 мкг. При этом случайная ошибка определения концентраций с учетом 95%-й заданной вероятности при пятикратном измерении хроматографического сигнала может быть также определена по формуле (1). Приборная погрешность хроматографа при измерении массы диоксида углерода равна половине минимально детектируемой массы и составляет 18,25 мг детектируемого диоксида углерода. Полную погрешность измерения массы вводимого диоксида углерода можно определить по формуле (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены калибровочные зависимости детектирования водорода и диоксида углерода детектором от теплопроводности, позволяющие проводить измерение их количества в диапазонах 14–100 мкг для водорода с наименьшей определяемой

концентрацией, равной 9,5 мкг, и 84–3 000 мкг для диоксида углерода с наименьшей определяемой концентрацией, равной 36,5 мкг. Случайная погрешность проводимых измерений может быть определена с учетом коэффициента Стьюдента при количестве проводимых измерений более 5, а приборная погрешность хроматографа при измерении массы детектируемых газов может быть равна половине минимально детектируемой массы анализируемого газа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены в рамках выполнения Тверским государственным техническим университетом работ по проекту РНФ № 25-23-00333.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan X., Yin Z., Xu Y., Xie H. A Dual-mode Electrochemical and Electrochemiluminescent Sensor Based on Hydrogen-bonded Organic Frameworks for Highly Sensitive Detection of Mercury and Zinc Ions // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2025. P. 431–439.
2. Mofidi M., Hudson M.K., Sievers R.E., Bartle K.D. Flame Infrared Emission Detection of Hydrogen // *Journal of Chromatography A*. 1992. Vol. 589. No. 1–2. P. 241–248.
3. Mori M., Ikeda M., Hu W., Helaleh M.I., Xu Q., Itabashi H., Tanaka K. High-speed Ion-exclusion Chromatography of Dissolved Carbon Dioxide on a Small Weakly Acidic Cation-exchange Resin Column with Ion-exchange Enhancement Columns of Conductivity Detection // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1092. No. 2. P. 250–253.
4. Herrán J., Fernández-González O., Castro-Hurtado I., Romero T., Castaño E. Photoactivated Solid-state Gas Sensor for Carbon Dioxide Detection at Room Temperature // *Sensors and Actuator B: Chemical*. 2010. Vol. 149. No. 2. P. 368–372.
5. Martan T., Mareš D., Prajzler V. Local Detection of Gaseous Carbon Dioxide Using Optical Fibers and Fiber Tapers of Single-cell Dimensions // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2023. P. 375–383.
6. Li X., Jiang Y., Huang N., Liu J., Ma Y., Zhuang J., Zheng Y. Catalytic IR Thermal Imaging-based Hydrogen Detection // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2025. P. 427–438.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КУРАГИН Алексей Андреевич – аспирант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

СТАРОВОЙТОВА Наталья Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

СТАРОВОЙТОВ Анатолий Владимирович – старший преподаватель кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: avstarovoytov7@yandex.ru

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: tschalov_k@mail.ru

УСТИМОВ Александр Владимирович – кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: doludav@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Курагин А.А., Пичугина А.И., Старовойтова Н.Ю., Старовойтов А.В., Чалов К.В., Устимов А.В., Долуда В.Ю. Определение метрологических характеристик хроматографического анализа смеси водорода и углекислого газа в процессе получения формальдегида и его производных // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2025. № 3 (27). С. 80–86.

DETERMINATION OF METROLOGICAL CHARACTERISTICS OF CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF A MIXTURE OF HYDROGEN AND CARBON DIOXIDE IN THE PROCESS OF OBTAINING FORMALDEHYDE AND ITS DERIVATIVES

*A.A. Kuragin, A.I. Pichugina, N.Yu. Starovoytova, A.V. Starovoytov,
K.V. Chalov, A.V. Ustimov, V.Yu. Doluda
Tver State Technical University (Tver)*

Abstract. Determining the metrological characteristics of chemical and physicochemical analytical procedures is a fundamental task in modern analytical chemistry. Sensitivity, minimum detectable concentrations, measurement error, and reproducibility are key metrological indicators. Determining the precise composition of complex, multicomponent mixtures is a unique analytical challenge in itself, often requiring the use of various analytical procedures and equipment. Determining substances with significantly different chemical and physical properties within a single analytical procedure is considered a complex scientific and technical challenge. Currently, chromatographic methods, infrared spectroscopy, electrochemical sensors, adsorption and volumetric methods, and chromatograph mass spectroscopy are used to determine light gases – hydrogen, methane, carbon dioxide, and carbon monoxide. Only chromatographic methods of analysis provide acceptable sensitivity for the combined detection of carbon dioxide and hydrogen. This article presents the results of determining calibration curves used for the simultaneous determination of hydrogen and carbon dioxide using a chromatographic method with thermal conductivity detection. Separation is performed on two parallel packed columns, each 5 m long and 2 mm in internal diameter, using helium and argon as carrier gases. Data on the lowest detectable concentrations, determination errors, and sensitivity of the method are obtained. The feasibility of linear detection of hydrogen and carbon dioxide using a thermal conductivity detector is demonstrated.

Keywords: carbon dioxide, hydrogen, chromatography, analysis, analysis conditions, temperature, analysis error.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

KURAGIN Alexey Andreevich – Postgraduate Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

PICHUGINA Anna Igorevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

STAROVOYTOVA Natalia Yurievna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

STAROVOYTOV Anatoly Vladimirovich – Senior Lecturer of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: avstarovoytov7@yandex.ru

CHALOV Kirill Vyacheslavovich – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: tschalov_k@mail.ru

USTIMOV Aleksandr Vladimirovich – Candidate of Chemical Sciences, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

DOLUDA Valentin Yuryevich – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Kuragin A.A., Pichugina A.I., Starovoytova N.Yu., Starovoytov A.V., Chalov K.V., Ustimov A.V., Doluda V.Yu. Determination of metrological characteristics of chromatographic analysis of a mixture of hydrogen and carbon dioxide in the process of obtaining formaldehyde and its derivatives // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 3 (27), pp. 80–86.

УДК 661.123**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ МЕТОДОВ
КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ФИТОСБОРАХ**

А.И. Петрова, Д.Ю. Цветков, Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда, А.И. Сидоров
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Петрова А.И., Цветков Д.Ю., Лакина Н.В.,
Долуда В.Ю., Сидоров А.И., 2025

Аннотация. В работе проведено количественное определение полифенольных соединений в фиточаях «Фиточай № 39», «Фитосбор № 1» и «Опалиховский». Отмечено, что наибольшее количество полифенольных соединений содержится в водном извлечении фиточая «Фиточай № 39» (26,57 %), наименьшее – в спиртовом извлечении этого же фиточая (3,94 %) в пересчете на катехин. Спектрофотометрический метод анализа