

Новые разработки в аналитическом приборостроении

УДК 543.54

Портативные экспрессные газоаналитические приборы для определения следовых количеств веществ

В. М. Грузнов, В. Г. Филоненко, М. Н. Балдин, А. Т. Шишмарев

ВЛАДИМИР МАТВЕЕВИЧ ГРУЗНОВ — доктор технических наук, лауреат премии Правительства РФ, директор Конструкторско-технологического института геофизического и экологического приборостроения (КТИ ГЭП) СО РАН. Область научных интересов: аналитическое приборостроение.

ВАДИМ ГЕОРГИЕВИЧ ФИЛОНЕНКО — ведущий конструктор КТИ ГЭП СО РАН, лауреат премии Правительства РФ. Область научных интересов: газоаналитическое приборостроение.

МИХАИЛ НИКОЛАЕВИЧ БАЛДИН — заведующий лабораторией КТИ ГЭП СО РАН, лауреат премии Правительства РФ. Область научных интересов: газовая хроматография.

АЛЕКСАНДР ТИХОНОВИЧ ШИШМАРЕВ — заведующий сектором КТИ ГЭП СО РАН, лауреат премии Правительства РФ. Область научных интересов: газовая хроматография.

630090 Новосибирск, просп. акад. В. А. Коптюга, д. 3, корп. 6, тел. (3832)-33-27-11, E-mail majak@uiggm.nsc.ru

Аналитические средства для быстрого и мобильного определения следовых количеств органических веществ приобретают все большее значение для решения широкого круга актуальных практических задач, таких как обнаружение и идентификация взрывчатых, наркотических и отравляющих веществ, контроль воздуха рабочих зон опасных производств, включая производство по уничтожению химического оружия, экологический контроль объектов окружающей среды, продуктов питания и т.п.

В настоящее время четко обозначилась тенденция получения данных анализа на месте отбора проб в реальном масштабе времени (секунды и десятки секунд) для последующего их использования в принятии неотложных решений [1]. Во многих случаях исключительно важное значение имеет мобильность системы аналитического контроля. В идеале пользователь хотел бы иметь быстродействующее портативное мобильное средство, обладающее всеми аналитическими возможностями лабораторной аппаратуры.

Особо важна и востребована проблема портативности аналитических приборов в сочетании с высокими показателями быстродействия, чувствительности, селективности определения и экономичности в области создания средств обнаружения следовых количеств паров взрывчатых, отравляющих и наркотических веществ.

Предмет рассмотрения в данной статье — состояние и перспективы развития выполняемых в КТИ ГЭП СО РАН исследований и разработок по созданию экспрессных портативных газовых хроматографов, мобильных хромато-масс-спектрометров и приборов на основе метода спектрометрии приращенной ионной подвижности.

Экспрессная газовая хроматография. Газовые хроматографы серии ЭХО

Газовая хроматография является одним из наиболее чувствительных и эффективных методов газового анализа. На ее основе в мире создается едва ли не более половины аналитических средств качественного и количественного анализа веществ. Метод газовой хроматографии вполне пригоден для решения проблемы экспрессного и мобильного анализа. В частности, газовые хроматографы могут быть использованы для обнаружения взрывчатых веществ, для проведения и массового (с большим числом однотипных анализов) экспрессного количественного анализа и экологического контроля в полевых условиях. Хроматографы такого назначения должны иметь следующие характеристики: эффективность разделения колонок — 1000—3000 теоретических тарелок (т.т.), разделяющая способность колонок — 7—10 полностью разделенных пиков; время разделения от 10 с до 3 мин. Из применяемых в сочетании с газовыми хроматографами детекторов по параметрам чувствительности и быстродействию для данных целей наиболее подходят детекторы электронно-захватный, фотоионизационный, пламенно-ионизационный, аргонный ионизационный, по теплопроводности, молекулярных ядер конденсации, ионный (с разделением ионов по подвижности в продольном электрическом поле) с перестраиваемой селективностью. Портативные приборы должны содержать набор устройств ввода пробы: для шприцевого ввода, с концентратором, петлевой дозатор.

В КТИ ГЭП СО РАН разрабатывается ряд технологий, ориентированных на создание малогабаритных анализаторов с высоким быстродействием при сохранении

высокого качества анализа, присущего лабораторным определениям. Это скоростное разделение пробы на поликапиллярных газохроматографических колонках, скоростное концентрирование паров веществ на твердых сорбентах, скоростной термодесорбционный ввод пробы в колонку, методы детектирования, вихревой дистанционный метод пробоотбора. Разрабатывается модульно-блочный принцип построения приборов.

Ниже рассмотрены скоростные процессы, реализованные в газовых хроматографах серии ЭХО.

Скоростное разделение достигается за 10—180 с на поликапиллярных колонках из монолитного стеклянного пучка, содержащего примерно тысячу капилляров диаметром 0,04 мм каждый, длиной до 1 м [2, 3]. На внутреннюю поверхность капилляров нанесена пленка неподвижной жидкой фазы; толщина пленки 0,15—0,2 мкм. В настоящее время разработаны стабильные в работе поликапиллярные колонки с различными неподвижными жидкими фазами: SE-30, SE-54, OV-624, OV-61 и др.

Поликапиллярные колонки обладают уникальными характеристиками:

— эффективность разделения слабо зависит от расхода газа-носителя в интервале 30—200 см³/мин;

— масса анализируемого компонента в газовой пробе может быть относительно большой и составлять 0,5—3 мкг, что достаточно для надежной регистрации разделенных веществ детекторами объемом 0,1—1 см³;

— разделение веществ происходит при пониженных температурах за счет малого диаметра капилляров (например, при 150—170 °С для взрывчатых веществ вместо 220 °С в капиллярных колонках), что значительно снижает энергопотребление автономного прибора.

Для массового экологического контроля подходят короткие поликапиллярные колонки длиной 22 см с эффективностью разделения 2000—3000 т.т. При расходах газа-носителя 30—60 см³/мин для работы коротких поликапиллярных колонок требуется невысокий перепад давления в пределах 0,35—0,7 атм.

Основные параметры поликапиллярных колонок:

| | |
|-----------------------------------|---------------------------|
| Удельная эффективность разделения | 15•10 ³ т.т./м |
| Время разделения | 10—180 с |
| Газ-носитель | воздух, азот, аргон |
| Интервал рабочих температур | 40—200 °С |

Для удобства эксплуатации длинные поликапиллярные колонки помещают в кассету (диаметр 150 мм, толщина 30 мм).

Экспрессное концентрирование. Проблема концентрирования паров возникает при обнаружении, например взрывчатых веществ, имеющих чрезвычайно низкое давление насыщенного пара. Чтобы получить необходимое для обнаружения количество вещества в пробе, равное пределу обнаружения, вещество нужно извлечь из некоторого объема воздуха, пропуская его через сорбционную ловушку (концентратор). Время, затрачиваемое на эту процедуру, пропорционально объему прокачиваемого воздуха, аэродинамическому сопротивлению ловушки и обратно пропорционально

производительности (мощности) используемого для этих целей насоса. Объем прокачиваемого воздуха определяется концентрацией паров анализируемых веществ в воздухе и пределом обнаружения. Мощность насоса в ручном устройстве, используемом при отборе взрывчатых веществ в полевых условиях, ограничена и должна быть не более нескольких ватт. В этом случае реальный путь сокращения времени отбора с применением экономичных портативных устройств состоит в снижении сопротивления сорбционной ловушки. Очевидно, что это ведет к уменьшению полноты улавливания паров.

Отметим, что отбор проб при неполном улавливании широко распространен в практике обнаружения веществ [4]. Вместе с тем в теоретическом плане этот процесс изучен слабо. Известные методы аналитического концентрирования ориентированы на полное улавливание паров [5] и не дают необходимой основы для реализации эффективного отбора проб при неполном улавливании. В связи с этим нами были проведены соответствующие исследования [6, 7] и определены условия эффективного экспрессного улавливания паров взрывчатых веществ ловушкой с низким аэродинамическим сопротивлением. В итоге был разработан способ быстрого и полного ввода пробы, позволяющий вводить пробу из концентратора в колонку практически без остатка за доли секунды. В основу разработки этого способа были положены следующие расчеты.

Производительность концентратора можно характеризовать потоком вещества Q_d , сорбирующегося на стенках его каналов [7]:

$$Q_d = \pi D n l s$$

где D — коэффициент диффузии вещества в воздухе; n — число каналов в ловушке; l — длина канала ловушки; s — коэффициент (или вероятность) прилипания.

Исследованы типичные случаи соотношения этого потока и расхода воздуха через концентратор Q :

1) поток Q_d постоянен, меняется расход воздуха Q ;
 2) поток Q_d регулируется варьированием длины ловушки и/или коэффициента прилипания при ограниченном (постоянном) напоре насоса, прокачивающего воздух через ловушку; 3) поток Q_d меняется за счет изменения числа каналов так, чтобы при увеличении расхода не менялся проскок (отношение количества вещества, прошедшего через ловушку к количеству вещества, поступающего на ее вход). В первом случае наиболее значительный прирост количества улавливаемого вещества может быть получен при увеличении расхода прокачиваемого воздуха до значений $Q \approx 4Q_d$ и дальнейшее увеличение расхода нерационально [7]. Во втором случае существует оптимальная длина ловушки, при которой улавливается максимальное количество вещества. Третий случай позволяет получить максимальный расход воздуха для данного насоса без увеличения потерь пробы на проскоке.

Скоростной ввод пробы в колонку. Рациональные параметры ввода пробы в хроматографическую колонку — длительность и мощность импульсного подогрева концентратора и длительность дозирования — определяются физико-химическими свойствами анализируемого вещества и прежде всего его летучестью. Зависимости, представленные на рис.1, показывают, при каких условиях может быть достигнут практически

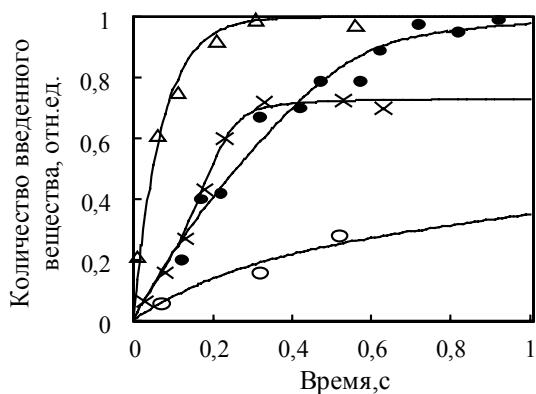


Рис. 1. Влияние времени дозирования на полноту ввода пробы нитроглицерина и тринитротолуола.

Точки — экспериментальные данные, линии — расчетные кривые: Δ — ввод нитроглицерина из ловушки в виде сетки из нержавеющей стали с немодифицированной поверхностью; × — ввод тринитротолуола, нагрев концентратора включен, ловушка — немодифицированная многоканальная стеклянная пластинка толщиной 1 мм; ● — ввод тринитротолуола, нагрев концентратора включен, ловушка — немодифицированная сетка из нержавеющей стали; ○ — то же, что и ●, нагрев концентратора выключен

полный ввод вещества с высоким давлением насыщенного пара (пример нитроглицерина) и вещества с низким давлением пара (тринитротолуол).

Вихревой дистанционный способ отбора проб с поверхности обследуемых объектов. Обследуемый объект обдувается закрученной струей воздуха. Создающееся при этом восходящее к входу пробоотборника течение захватывает вещество с обдуваемой поверхности. Между объектом и концентратором пробоотборного устройства возникает вихревой транспортный канал, расширяющийся у поверхности объекта, что позволяет собрать пробу с достаточно большой площади. Для эффективного переноса пробы должно быть оптимизировано отношение потоков воздуха — закручиваемого и отсасываемого из центра (ядра) вихря.

Одним из важных параметров вихревого пробоотбора является разрежение, создаваемое на поверхности обследуемого объекта. Экспериментально показано, что с увеличением расстояния h между пробоотборником и объектом разрежение на его поверхности уменьшается примерно в 100 раз медленнее, чем при прямом всасывании вещества с поверхности объекта. Выигрыш по сравнению с прямым всасыванием по удельным затратам мощности на отбор одинакового количества вещества может достигать трех и более порядков величины.

Эффективные для обнаружения взрывчатых веществ параметры пробоотборника реализованы в простой ручной конструкции (рис. 2). Пробоотборник имеет диаметр $d = 5$ см, потребляемую мощность не более 5 Вт, дистанцию эффективного пробоотбора — в пределах h/d от 0 до 5.

Рассмотренные скоростные режимы пробоотбора, ввода проб и разделения реализованы в портативных экспрессных газовых хроматографах серии ЭХО для проведения массовых анализов следовых количеств химических веществ.

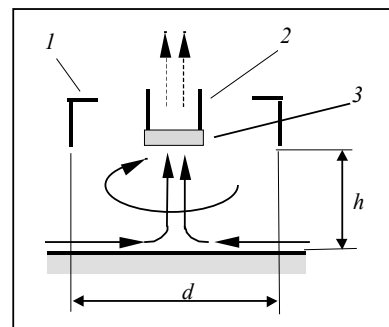


Рис. 2. Схема действия вихревого устройства отбора проб хроматографа ЭХО-М:

1 — камера закрутки воздуха; 2 — линия прокачки воздуха через концентратор; 3 — концентратор

Экспрессный газовый хроматограф ЭХО-М.

Прибор первоначально разрабатывался как экспрессный хроматографический обнаружитель (ЭХО) взрывчатых веществ. Он состоит из отдельного вихревого устройства для отбора проб воздуха в съемный концентратор и собственно хроматографа с поликапиллярной колонкой. В данном приборе используется электронно-захватный детектор с радиоактивным источником ^{63}Ni , обладающий высокой чувствительностью и специфичностью определения взрывчатых веществ. Анод детектора расположен коаксиально относительно камеры детектора. Диаметр камеры и длина анода подобраны так, чтобы обеспечивалась максимальная чувствительность детектора; объем камеры — $0,35 \text{ см}^3$.

В приборе реализуется два способа ввода проб: с концентрированием — для работы прибора в качестве обнаружителя органических соединений, в первую очередь взрывчатых веществ, и шприцевой — для аналитических работ по определению концентрации веществ.

Прибор выполнен в виде трех быстросменных функциональных блоков: аналитического, электронного и блока газоснабжения. Блоки установлены в жестком, прочном, легком и быстро раскрываемом металлическом корпусе, чем обеспечивается удобный доступ к каждому блоку. Размещение блоков в корпусе трехуровневое (условно три этажа). Прибор такой конфигурации удобен для переноски и занимает минимальную площадь на рабочем месте.

Конструкция прибора ЭХО-М соответствует стандартным требованиям, отвечающим жестким условиям эксплуатации полевых приборов (совместимость функциональных блоков прибора, надежность работы в полевых условиях, ремонтпригодность, возможность развития конструкции на базе разных структурных моделей аналитического блока). Данная конструкция была сохранена во всех последующих разработках портативных хроматографов серии ЭХО.

Основные характеристики газового хроматографа ЭХО-М:

| | |
|---|-----------------------------------|
| Предел обнаружения по 2,4,6-тринитротолуолу | не хуже 10^{-14} г/см^3 |
| Относительное среднеквадратичное отклонение времени удерживания | не более 1% |
| Время анализа паров 2,4,6-тринитротолуола при температуре колонки 175°C | не более 15 с |
| Время отбора пробы на | |

| | |
|---|---|
| концентратор при температуре воздуха 20—25 °С | 15—60 с |
| Температурные режимы термостата | 50, 105, 154, 170 °С |
| Напряжение питания | 24 В |
| Потребляемая мощность | |
| в состоянии разогрева, | не более 60 Вт |
| в состоянии готовности | не более 40 Вт |
| Время нагрева | не более 30 мин |
| Расход газа-носителя | 60 см ³ /мин |
| Допустимое количество целевых веществ для калибровки прибора | 1—63 |
| Тип интерфейса связи с внешним компьютером | RS 232 |
| Масса | 11 кг |
| Габариты | 450 x 330 x 136 мм |
| Расстояние от пробоотборного устройства до обследуемого объекта | оптимальное 60 мм максимальное до 200 мм |

На рис. 3 приведена хроматограмма, полученная на хроматографе ЭХО-М с концентрационным инжектором при анализе смеси наиболее распространенных взрывчатых веществ: динитротолуола, тринитротолуола, гексогена, тетрила. Хроматограмма убедительно иллюстрирует быстрое действие и селективность определения. На хроматограмме четко разделяются семь пиков, включая изомеры динитро- и тринитротолуола. Видно, что пиковой емкости короткой поликапиллярной колонки достаточно для разделения большего числа веществ.

Прибор ЭХО-М с шприцевым устройством для ввода пробы показал высокую эффективность при анализе смеси пестицидов (рис. 4). Как видно из хроматограммы, за первую минуту разделяется девять пестицидов,

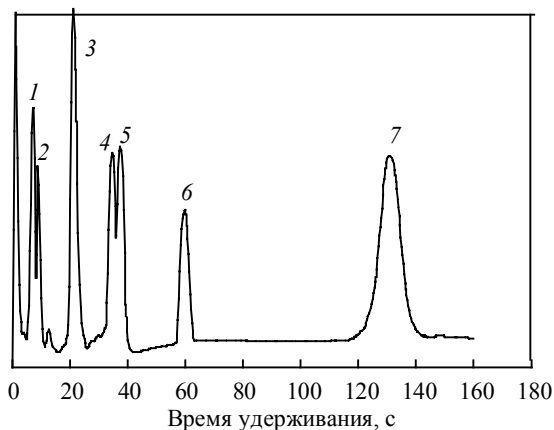


Рис. 3. Хроматограмма паров смеси взрывчатых веществ:

1 — 2,6-динитротолуол, 2 — 2,4-динитротолуол, 3 — 2,4,6-тринитротолуол, 4 — 3,4,5-тринитротолуол, 5 — 2,3,4-тринитротолуол, 6 — гексоген, 7 — тетрил.

Условия хроматографирования: поликапиллярная колонка (длина 220 мм, внутренний диаметр капилляра 0,04 мм, 1100 капилляров) с неподвижной жидкой фазой OV-17; толщина пленки неподвижной фазы 0,2 мкм; температура инжектора, колонки и детектора 170 °С; объемная скорость газа-носителя (аргон) 60 см³/мин; время прокачивания воздуха через концентратор 3—4 с.

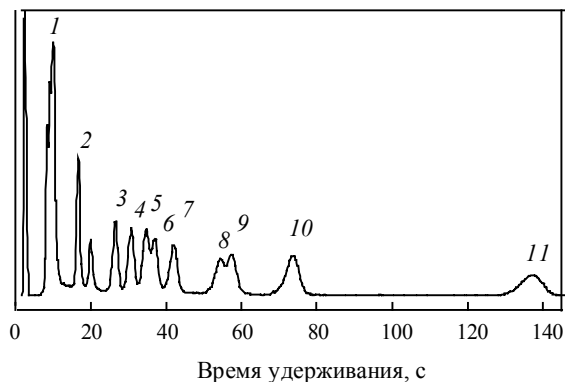


Рис. 4. Хроматограмма тестовой смеси пестицидов в метаноле (стандарт EPA USA 627):

1 — слабо разделенные α -HCH, HCB, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, 2 — гептахлор, 3 — гептахлорэпоксид, 4 — транс-хлордан, 5 — цис-хлордан, 6 — транс-нонахлор, 7 — ДДЭ, *п,п'*-изомер, 8 — ДДД, *п,п'*-изомер, 9 — ДДТ, *о,п'*-изомер, 10 — ДДТ, *п,п'*-изомер, 11 — мирекс.

Условия хроматографирования: поликапиллярная колонка (длина 220 мм, внутренний диаметр капилляра 0,04 мм, 100 капилляров) с неподвижной жидкой фазой SE-30, температура колонки 170 °С, расход газа-носителя (аргон) 55 см³/мин; электронно-захватный детектор

т.е. пиковая емкость аналитического канала при анализе хлорорганических пестицидов не меньше, чем в случае со взрывчатыми веществами.

Портативный газовый хроматограф ЭХО-ЕВ для полевых и лабораторных анализов. Хроматограф предназначен для экспрессного качественного и количественного анализа примесей органических веществ на уровне следовых количеств в газообразных и конденсированных средах. Прибор может работать в полевых условиях в составе передвижных лабораторий и в обычных лабораториях. Разработано две модификации прибора: с пламенно-ионизационным детектором — одна модификация и с переключаемыми электронно-захватным/аргоновым ионизационным и фотоионизационным детекторами — другая модификация. Прибор снабжен набором сменных узлов ввода газообразных и жидких проб, обеспечивающим шприцевой и концентрационный ввод (как в приборе ЭХО-М), а также автодозировочный петлевой ввод.

В хроматографе имеются три термостата для создания независимых изотермических режимов работы камеры ввода проб, колонки и детектора; предусмотрены режимы обратной продувки и кондиционирования колонки и детектора.

Отбор пробы методом автодозировочного петлевого ввода производится путем прокачивания воздуха через камеру ввода хроматографа с помощью встроенного насоса. Объем вводимой в колонку пробы регулируется временем включения дозирующего клапана и находится в пределах от 60 до 1400 мкл. Максимальный объем пробы определяется объемом внутренней полости камеры ввода.

В прибор ЭХО-ЕВ устанавливается одна из следующих хроматографических колонок: одинарная поликапиллярная колонка длиной 0,22 м и составные зигзагообразные трехколенные колонки (поликапиллярные или набивные) общей длиной 0,66 м.

Управление режимами работы прибора осуществляется встроенным микропроцессором, параметры режимов задаются внешним персональным компьютером посредством специально разработанного программного обеспечения Сорбат. Такая схема удобна тем, что облегчается возможность расширения базы алгоритмов для обработки информации, включая расширение банка стандартных откликов и совершенствование алгоритмов идентификации, и тем самым достигается уменьшение погрешностей измерения.

Портативный экспрессный газовый хроматограф ЭХО-EW-ПИД — модификация прибора ЭХО-EW с поликапиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

При работе прибора используются три газа: инертный газ-носитель (азот, аргон или гелий), поступающий на вход колонки водород и воздух для детектора. Соответственно блок газоснабжения состоит из трех независимых источников газов: газа-носителя, водорода и очищенного воздуха. Каждый источник выполнен в виде отдельного узла, легко встраиваемого в приборы серии ЭХО.

Пламенно-ионизационный детектор имеет водородную горелку с горизонтально расположенным соплом, изготовленным из нержавеющей стали в виде усеченного конуса. Такая конструкция сопла сводит к минимуму термоэмиссию с поверхности сопла, при этом обеспечивается хорошая тепловая связь с корпусом детектора. Поджиг пламени производится с помощью разогретой электрическим током металлической спирали. Стабильность пламени достигнута за счет подбора конфигурации сопла и постоянства потоков газов.

Малогабаритный источник очищенного воздуха включает мембранный насос и фильтр с силикагелем и молекулярными ситами. В фильтре установлены также датчик чистоты и нагреватель, предназначенный для проведения регенерации сорбента фильтра.

Основные характеристики прибора ЭХО-EW-ПИД:

| | |
|---|---|
| Чувствительность по толуолу | 0,2 ppт |
| Динамический диапазон измерений | 10 ⁵ |
| Относительное средне-квадратичное отклонение времени удерживания амплитуды пика | 1% не более 2% |
| Температура термостатов устройства ввода, колонки и детектора | 50—200 °C (± 0,2 °C) |
| Расход газов газа-носителя и водорода воздуха | 40 см ³ /мин 300 см ³ /мин |
| Потребляемая мощность в состоянии разогрева в состоянии готовности | 60 Вт 25 Вт |
| Время автономной работы | не менее 4 ч |
| Масса | 12 кг |
| Габариты | 500 x 135 x 300 см |

Портативный экспрессный газовый хроматограф ЭХО-ПФД — модификация прибора ЭХО-EW с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД). Создан на базе хроматографа ЭХО-EW-ПИД, поэтому обладает

всеми функциональными возможностями последнего. Пламенно-фотометрический детектор — двухканальный. Водородная горелка в детекторе устроена таким образом, что в поле зрения фотоумножителей попадает только эмиссионная часть пламени. Это достигнуто конструктивно и за счет повышения стабильности расхода газов через детектор для обеспечения постоянных режимов водородной горелки.

Основные аналитические характеристики прибора ЭХО-ПФД:

| | |
|---------------------------------|-------------------------|
| Минимально детектируемая проба | 4•10 ⁻¹¹ г |
| Чувствительность по фосфору | 2•10 ⁻¹¹ г/с |
| по сере | 2•10 ⁻¹⁰ г/с |
| Динамический диапазон измерений | 10 ³ |

Проведенные исследования по анализу отравляющих веществ с использованием хроматографа ЭХО-ПФД дали следующие результаты. Порог обнаружения в растворе (нг в пробе): зарин — 0,1, зоман — 0,08, VX — 2, иприт — 0,9; порог обнаружения зомана в воздухе с концентрированием составляет 10⁻⁸ мг/л (соответствует ПДК для рабочей зоны).

Хроматограф ЭХО-В с воздухом в качестве газа-носителя резко повышает удобство использования прибора в полевых условиях. В приборе используется поликапиллярная хроматографическая колонка с неподвижной жидкой фазой OV-624 или SE-30 и ионизационный детектор с перестраиваемой селективностью. Прибор также создан на базе ЭХО-EW, в котором стандартный газовый блок с баллоном высокого давления заменен на газовый блок с воздушным компрессором и фильтром для очистки воздуха. Чистота очищенного воздуха контролируется с помощью встроенного датчика. В фильтр встроен нагреватель для очистки фильтра, который работает от источника электропитания прибора. В приборе реализована схема с неполным замкнутым циклом циркуляции воздуха. Прошедший фильтр очистки и аналитический тракт воздух подается на вход компрессора хроматографа. Такая схема соединения компрессора с фильтром обеспечивает работу газового хроматографа без регенерации фильтра в течение полугода. Прибор также укомплектован автономным вихревым пробоотборником.

В созданном специально для этого прибора ионном детекторе с перестраиваемой селективностью ионизация регистрируемых молекул осуществляется под действием β-частиц изотопного источника ⁶³Ni. Образующаяся смесь ионов выносится из камеры ионизации потоком газа-носителя (воздуха) и разделяется в направленном по потоку электрическом поле. На измерительный электрод (к которому подключен электрометр) поступают ионы определенного знака (в зависимости от знака электрического поля) и имеющие подвижность в определенном диапазоне. Детектор настроен таким образом, чтобы на регистрацию не влияли легкие ионы кислорода и тяжелые ионы примесей, присутствующие в хроматографическом тракте.

Изучены возможности прибора для регистрации взрывчатых и отравляющих веществ. Получены следующие результаты. Порог обнаружения в растворе (г в пробе): тринитротолуол — 7,9•10⁻¹², зарин — 6•10⁻¹², зоман — 1,2•10⁻¹¹, VX — 4,2•10⁻¹¹, иприт — 7•10⁻¹¹, люизит — 2,3•10⁻¹⁰; время удерживания: зарин — 4 с (рис.

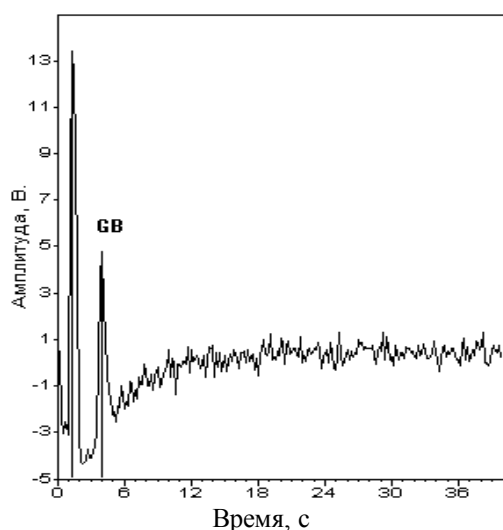


Рис.5. Хроматограмма 1 мкл раствора зарина в гексане с концентрацией $3 \cdot 10^{-4}$ мг/мл

5), зоман — 15 с, VX — 21 с, иприт — 31 с. Порог обнаружения отравляющих веществ в воздухе с проведением предварительного концентрирования (в мг/л): зарин — $1,5 \cdot 10^{-8}$ ($1 \cdot 10^{-7}$), зоман — $2 \cdot 10^{-8}$ ($2 \cdot 10^{-8}$), VX — $5 \cdot 10^{-8}$ ($1 \cdot 10^{-8}$), иприт — $8,4 \cdot 10^{-8}$ ($3 \cdot 10^{-6}$), люизит — $2,5 \cdot 10^{-7}$ ($3 \cdot 10^{-6}$) (в скобках указана ПДК для рабочей зоны по стандартам США)

Сравнение характеристик портативных газовых хроматографов ЭХО с зарубежными аналогами — современными портативными газовыми хроматографами американских фирм [8] показало (табл.1), что отечественный прибор ЭХО-EW выделяется прежде всего быстродействием, опережая по этому параметру аналоги в десятки раз. Так, аналитический прибор ЭХО-EW по скорости разделения смеси бензола, толуола и ксилола превосходит самый быстродействующий американский прибор MSI-301M примерно в 10 раз, время полного разделения этой смеси на газовом хроматографе ЭХО-EW с фотоионизационным детектором не превышает 30 с.

Кроме того, только прибор ЭХО-EW имеет дистанционный вихревой пробоотборник, обеспечивающий эффективное применение прибора для обнаружения взрывчатых веществ.

В августе 1995 года была проведена серия полевых сравнительных испытаний полевых газовых хроматографов вблизи города Лоуренса (штат Канзас, США). Испытания проводились на открытой местности. Анализ подвергался атмосферный воздух вблизи источника загрязнений летучими хлорорганическими веществами и смесью органических растворителей (бензол, толуол, ксилол). Приборы размещались по направлению ветра от источника выбросов.

Испытывались приборы: Photovac 10S, Sentex Scenotograph, МТ1 М200 и ЭХО-М с аргоновым ионизационным детектором.

Испытания показали, что все приборы обеспечивают

Таблица 1

Сравнение характеристик экспрессного портативного газового хроматографа ЭХО с аналогичными зарубежными хроматографическими приборами

Детекторы: ФИД — фотоионизационный, ЭЗД — электронно-захватный; АИД — аргонный ионизационный, ПИД — пламенно-ионизационный; ПАВ — на поверхностных акустических волнах

| Характеристика | ASI 700-A | Photovac 10S+ | HNU311 | MSI-301M | ЭХО-EW |
|--|--|--|--|--|--|
| Колонка | Насадочная 1/8", капиллярная, длина 30-100 м | Насадочная, капиллярная | Насадочная, капиллярная | Насадочная 1/8", длина до 1,3 м | Поликапиллярная, насадочная, длина 0,22 м |
| Режим нагрева и максимальная температура колонки | Программируемый 200 °С | Изотермический 80 °С | Изотермический, программируемый 200 °С | Изотермический 65 °С | Изотермический 200 °С |
| Детектор | ФИД | ФИД | ФИД ЭЗД (дополнительно) | ПАВ | ЭЗД/АИД; ФИД, (ПИД) |
| Отбор и ввод пробы | Автодозированный петлевой ввод, шприцевой ввод | Автодозированный петлевой ввод, шприцевой ввод | Автодозированный петлевой ввод, шприцевой ввод | Автодозированный петлевой ввод с концентрированием, шприцевой ввод | Автодозированный петлевой ввод, шприцевой ввод, концентрационный ввод с вихревым отбором |
| Газ-носитель | Инертный газ | Инертный газ | Инертный газ | Очищенный воздух | Инертный газ |
| Определяемые вещества/чувствительность | Органические вещества/1 ppb по бензолу | Летучие органические вещества/1 ppb | Органические вещества/1—50 ppb | БТК*/1 ppb—100 ppb | Органические вещества/20 ppb — 1 ppt |
| Время цикла анализа | Десятки минут | Десятки минут | Десятки минут | 6 мин | Секунды - десятки секунд |
| Масса, кг | 12 | 13 | 34 | 5 | 12 |
| Габариты, см | 33×33×46 | 46×18×33 | 38×56×25 | 9×37×33 | 33×43×13,5 |
| Время автономной работы | 8 ч от внешней батареи | 8 ч от внутренней батареи | От сети переменного тока | 8 ч от внешней батареи | 8 ч от внутренней батареи |

* Смесь бензола, толуола, ксилола.

Таблица 2

| Технические требования | Значения параметров | |
|---------------------------------|---------------------|--------------------|
| | рекомендации | ЭХО |
| Время автономной работы, ч | 4 | 4—8 |
| Масса прибора, кг | 30 | 8—12 |
| Рабочий диапазон температур | +5 °С—(+35 °С) | +5 °С—(+40 °С) |
| Типы инжекторов | + | + |
| шприцевой | + | + |
| петлевой дозатор | + | + |
| предконцентрационный | — | + |
| Разделительные колонки | | |
| насадочные | + | + |
| капиллярные, поликапиллярные | +,— | —,+ |
| Сменяемость колонок | + | + |
| Чувствительность детекторов*, г | | |
| ЭЗД | $3 \cdot 10^{-13}$ | $3 \cdot 10^{-13}$ |
| АИД | 10^{-10} | 10^{-11} |
| ФИД | $2 \cdot 10^{-12}$ | 10^{-11} |
| ПИД | $2 \cdot 10^{-9}$ | 10^{-10} |
| Время анализа, с | Не задано | 20—40 |
| Наличие обратной продувки | — | + |
| Сквозная автоматизация | Не задано | + |

* Расшифровку обозначений см. в табл. 1.

необходимую точность измерений. Отмечены уникальные свойства поликапиллярной хроматографической колонки в ЭХО-М, обеспечивающей высокое быстродействие и чувствительность определений вследствие сравнительно больших объемов вводимых проб. Прибор ЭХО-М регистрировал нестационарность во времени источников загрязнений за счет более короткого времени предконцентрирования.

Сравнение характеристик приборов ЭХО с требованиями международных рекомендаций [9] по отношению к портативным газовым хроматографам для внелабораторного анализа (табл. 2) показало, что газовые хроматографы семейства ЭХО по аналитическим, габаритным характеристикам, энергопотреблению отвечают требованиям международных рекомендаций и обладают рядом преимуществ перед известными аналогами (быстродействие, вихревой отбор воздушных проб, кондиционирование колонки и детектора).

Конструктивно-технические преимущества и логика построения портативных экспрессных газовых хроматографов серии ЭХО позволяет прогнозировать дальнейшее снижение предела обнаружения, повышение селективности, быстродействия, точности измерений, мобильности и надежности приборов.

Хромато-масс-спектрометрия.

Мобильный хромато-масс-спектрометр «Навал»

Улучшение селективности полевых анализаторов, расширение перечня анализируемых веществ, экспрессность их идентификации в присутствии сопутствующих веществ-помех — это основные задачи на пути повышения эффективности средств и систем оперативного обнаружения химически опасных веществ и экологического химического мониторинга. Проблема создания таких анализаторов наиболее полно решается путем реализации метода хромато-масс-

спектрометрии. В КТИ ГЭП СО РАН на основе этого метода разработан многофункциональный мобильный хромато-масс-спектрометр «Навал», удовлетворяющий условиям полевых анализов [10, 11]. В состав прибора входят магнитный статический масс-анализатор с двойной фокусировкой, скоростное термодесорбционное устройство ввода, многоканальная хроматографическая система с короткими капиллярными колонками, компактная вакуумная система на базе двух турбомолекулярных насосов и одного форвакуумного насоса. Вакуумная система полностью размещается в аналитическом блоке прибора и допускает напуск газа-носителя до $8 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Скоростное устройство ввода существенно повышает аналитические возможности прибора, о чем свидетельствуют следующие показатели: узкая начальная хроматографическая зона пробы, поступающей непосредственно в колонку; без дополнительной стадии «термодесорбция — фокусировка»; максимальная производительность анализа до 50 проб за один час в автоматическом режиме; возможность ввода газообразных и жидких проб; функционирование при атмосферном давлении на входе в колонку; коэффициент обогащения при анализе примесей в воздухе — до 10^4 ; минимальное время пребывания пробы в условиях воздействия высокой температуры и отсутствие контакта с конструктивными элементами; отсутствие последствия, в том числе при анализе сильно загрязненных проб.

В многоканальной хроматографической системе реализован способ подключения колонок, который в зарубежных публикациях получил название «transfer line». Он заключается в том, что используются короткие (3—10 м) капиллярные колонки, выходная часть которых соединена непосредственно с источником ионов масс-спектрометра и находится в вакууме, а входная

Таблица 3

Основные технические характеристики мобильного хромато-масс-спектрометра «Навал», VIKING 573 (Viking Instruments, США), EM640 (Bruker, ФРГ)

| Техническая характеристика | Хромато-масс-спектрометра «Навал» | VIKING 573 | EM640 |
|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Предел обнаружения летучих веществ в воздухе, мг/л | $1 \cdot 10^{-7}$ (объем пробы 0,1 л) | $1 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| Производительность, проб/сутки | 250 | 50 | 100 |
| Время подготовки к работе, мин | 20 | 30 | 60 |
| Возможность анализов веществ различных классов | Обеспечивается в одном цикле анализа | С заменой хроматографических модулей | С заменой хроматографических модулей |
| Диапазон измерения масс, а.е.м. | 25—350 обзорный 12—600 | 2—600 | 1—640 |
| Частота регистрации масс-спектров | 4 спектра/с | 2000 а.е.м./с | 2000 а.е.м/с |
| Потребляемая мощность, Вт | 300 | 650 (максимальная 1200) | 600 (максимальная 1100) |
| Масса, кг | 90 | 39 | 62 |
| Стоимость | Менее 60000 долл. | 145000 долл. | 185000 долл. США |

часть находится при давлении, близком к атмосферному. Образующийся перепад давления между входом и выходом колонки, равный 1 атм, обеспечивает поток газа-носителя через колонку.

Многоканальная хроматографическая система разделения [12] состоит из нескольких параллельно соединенных хроматографических колонок, при этом каждая колонка расположена в своем термостате с регулируемой температурой. Все колонки с одной стороны подключены к источнику ионов масс-спектрометра, а с другой стороны они могут быть подключены к одному устройству ввода, либо к разным. Режим работы изотермический. Рабочие параметры колонок (тип неподвижной жидкой фазы, геометрические размеры, температура) различны и определяются в соответствии с перечнем контролируемых веществ. Такая концепция системы обеспечивает условия для быстрого разделения веществ, сильно различающихся по температурам кипения, без программирования температуры, что является важным моментом для полевых приборов и приборов автоматического контроля.

Для интерпретации масс-спектров используется база данных NIST/EPA, включающая до 120 тысяч веществ. Функции управления, сбора и обработки данных выполняет внешний персональный компьютер.

Габариты прибора 710x435x320 мм, масса 90 кг, потребляемая мощность 300 Вт.

Основные режимы работы хромато-масс-спектрометра «Навал»:

— автоматическое обнаружение заданных веществ в пробе;

— измерение концентрации вещества в пробе;

— установление вида неизвестного вещества в пробе с помощью базы данных масс-спектров.

Аналитические возможности прибора исследовались при анализе отравляющих и наркотических веществ. Средний порог обнаружения в воздухе: в режиме автоматического непрерывно-циклического контроля 10^{-5} мг/л, в режиме с обогащением $5 \cdot 10^{-9}$ мг/л, порог обнаружения в экстрактах 10^{-5} мг/мл.

Разработанный тип мобильных хромато-масс-спектрометров «Навал» утвержден Госстандартом России и зарегистрирован в государственном реестре средств измерений.

Основные характеристики мобильного хромато-масс-спектрометра «Навал» и зарубежных аналогов приведены в табл. 3 [13, 14]. Сравнительный анализ приборов показывает, что по характеристикам прибор «Навал» в целом находится на уровне зарубежных аналогов, а по ряду существенных параметров превосходит аналоги (чувствительность и производительность при значительно меньшей стоимости).

Спектрометрия приращения ионной подвижности

Этот метод детектирования микропримесей веществ изобретен в России (в Новосибирском академгородке) в 1982 г. [15] и первоначально предназначался для быстрого обнаружения взрывчатых веществ.

В данном методе осуществляется разделение ионов разных типов в соответствии с величиной приращения их коэффициента подвижности, зависящего от напряженности электрического поля. В ряде работ этот метод называется спектрометрией нелинейного дрейфа ионов [16, 17]. Метод спектрометрии приращения ионной подвижности конкурирует с известным методом спектрометрии ионной подвижности, или плазменной хроматографией, так как имеет более низкие пороги обнаружения и более высокую селективность [17].

Прямочная схема с таким спектрометром реализована в портативном обнаружителе взрывчатых веществ М-02 и Шельф-ДС (Россия). Время анализа нескольких веществ составляет 2—3 с, порог обнаружения паров тринитротолуола в воздухе находится на уровне 10^{-13} г/см³.

В методе спектрометрии приращения ионной подвижности осуществляется ионизация при атмосферном давлении. Как известно, в этом случае эффективность образования ионов зависит от различных факторов внешней среды (температура, влажность, атмосферные

примеси), что снижает чувствительность определения. Имеющиеся портативные обнаружители не лишены этого недостатка. В работе [17] показаны пути эффективной стабилизации отклика спектрометра.

Технология спектрометрии приращения ионной подвижности развивается в КТИ ГЭП. Показана возможность регистрации следовых количеств 2,4,6-тринитротолуола, диоксида азота, аммиака, бензола, несимметричного диметилгидразина, толуола и др. Проведены испытания этого метода на анализ паров отравляющих веществ в воздухе. Показана (И. А. Буряковым, Ю. Н. Коломийцем) возможность определения зарина на уровне нескольких ПДК воздуха рабочей зоны, люизита – на уровне 10 ПДК.

В настоящее время метод спектрометрии приращения ионной подвижности — это интенсивно развивающееся направление экспрессного химического анализа. Метод может применяться как самостоятельно, так и для детектирования в газовой хроматографии.

Созданный в фирме «Mine Safety Appliances» (США) при сотрудничестве с КТИ ГЭП спектрометр приращения ионной подвижности — прибор FIS — имеет предел обнаружения по таким взрывчатым веществам, как тринитротолуол, тетрил и гексоген, на уровне пикограмм [18]. Цена прибора — 30 тыс. долларов.

Заключение

К настоящему времени достигнуты высокие характеристики портативных газоаналитических приборов, включая чувствительность, селективность определения, быстродействие (на уровне единицы-десятиков секунд), приемлемые габариты и энергопотребление.

Оценивая тенденцию развития полевых аналитических приборов авторы работы [19] в 1995 г. прогнозировали повышение темпов реализации их аналитических возможностей от анализа 5—20 компонентов за 5—10 мин в 1980 г. до 50—100 компонентов за 5—15 с в 2000 г. Авторы оказались недалеко от истины, особенно в прогнозе быстродействия. Прогноз по числу разделяемых компонентов несколько завышен. По этому поводу можно сказать, что для экспрессных полевых приборов представляется рациональной способностью разделять 15—20 компонентов, что характерно для массовых анализов, которые порождают специализацию прибора, т.е. отказ от избыточных аналитических возможностей и, как следствие этого, удешевление приборов.

Для проведения экологического контроля в подавляющем большинстве случаев вполне достаточно достигнутых характеристик. Слабый темп внедрения этих достижений в повседневную эколого-аналитическую практику можно объяснить относительно высокой стоимостью приборов. Одним из путей снижения стоимости является уход от универсальности, повышение специализации приборов.

Для целей обнаружения достигнутые значения предела обнаружения (около 10^{-14} г/см³) обеспечивают достаточно высокую эффективность работы соответствующей аппаратуры, о чем свидетельствует успешное применение, например, приборов ЭХО-М для контроля следовых количеств взрывчатых веществ [20, 21]. Дальнейшее повышение чувствительности средств обнаружения не столь актуально, как достижение высокой селективности, поскольку в реальных условиях приходится работать при наличии больших концентраций

мешающих анализу веществ-помех. Очевидно, что и концентрирование, и хроматографическое разделение увеличивают продолжительность цикла аналитических определений. Дальнейшее повышение селективности и быстродействия портативной аппаратуры в значительной мере может быть связано с развитием спектрометрических детекторов.

Авторы благодарят И.А.Бурякова и А.Л.Макася за полезные советы при подготовке статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. B. Overton, U. Ehrmann, K. R. Carney. Field Analytical Chemistry and Technology, 1996, v. 1, issue 2, p. 87—92.
2. Поликапиллярные хроматографические колонки. Новосибирск: ООО «Сиббертех». 1997.
3. Патент РФ №2114427; приоритет 27.09.98, Бюл. изобр. №18.
4. Jenkins A., McGann W., Ribeiro K. Proc. of the first Intern. Symp. On Explosive Detection Technology. Atlantic city, 1991, p. 532—551.
5. Руденко Б.А., Авгуль Т.В., Чурилик В.С. Ж. аналит. химии, 1996, т.51, №6, с. 596—599.
6. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Там же, 1999, т. 54, №11, с. 1134—1139.
7. Грузнов В.М., Филоненко В.Г. Шишмарев А.Т. Теплофизика и аэромеханика, 2000, т. 7, №4, с. 617—620.
8. Оперативное детектирование взрывчатых веществ и скоростные полевые количественные измерения (состояние и перспективы развития газовой хроматографии): Сб.статей. Под ред. В.М. Грузнова. Новосибирск: изд. Новосиб. ун-та, 1998, 224с.
9. Portable gas chromatographs for field measurements of hazardous chemical pollutants. International Recommendation, OIML R 113, 1994.
10. Макасы А., Трошков М. Тез. Докл. 5-й Межрег. конфер. «Полевые аналитические методы и приборы». СО РАН, Новосибирск, 1998.
11. Makas A., Troshkov M. Proceedings of the Seventh Intern. Symp. on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents, Stockholm, Sweden 2001.
12. Makas A., Troshkov M. Abstracts of PITCON'97, Atlanta, Georgia, 1997.
13. Eckenrode B.A. Field Analytical Chemistry and Technology, 1998, v. 2, issue 1, p. 3-20.
14. Росин И.В. Федеральные и региональные проблемы уничтожения химического оружия. Вып. 2, М., ВИНТИ, 2000, с. 149—161.
15. Авт. свид. СССР №966583, 1982, бюл. изобр. №38.
16. Louppi V., Kolomiets Y., Gruznov V. Proc. 3rd Int. Symp. «Chromatography and Spectroscopy in Environmental Analysis and Environmental Toxicology». Duesseldorf, Germany, 1998, p. 346.
17. Буряков И.А., Коломиец Ю.Н., Луппу В.Б. Ж. аналит. химии, 2001, т. 55, №4, с. 381—385.
18. Rhykerd C.L., Hannum D. W., Murray D. W., Parmeter J.E. Guide for the Selection of Commercial Explosives Detection Systems for Law Enforcement Applications, p.32, 1999, U.S. Department of Justice.
19. Overton E.B., Dyarmasena H.P., Ehrmann U., Carney K.R. Technology, 1996, v. 1, issue 2, p. 87—92.
20. Грузнов В.М. Безопасность, достоверность, информация. С.-Петербург, 1997, №1, с. 26—30.
21. Обнаружение взрывчатых веществ с использованием аппаратуры газового анализа (Учебное пособие). Под общей ред. В.А.Химичева. Новосибирск, 2001, 44 с.