

На правах рукописи

ВИКТОРОВА ОЛЬГА СЕРГЕЕВНА

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С
МЕМБРАННЫМ ВВОДОМ ПРОБ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

**Санкт-Петербург
2003 г.**

Работа выполнена в Российском государственном педагогическом университете.

Научный руководитель –
Доктор химических наук, профессор

Батяев
Игорь Матвеевич

Официальные оппоненты –
Доктор химических наук,
профессор

Пронкин
Алексей Алексеевич

Доктор химических наук,
профессор

Зенкевич
Игорь Георгиевич

Ведущая организация

– ЗАО ЦФТИ «Аналитик»,
Санкт-Петербург.

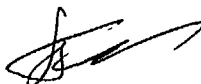
Защита состоится « 11 » декабря 2003 г. в 15³⁰ ч., ауд.61 на заседании диссертационного совета Д 212.230.07 при государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке СПбГИ (ТУ).

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. д.26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет.

Автореферат разослан « 10 » ноября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.т.н., доцент



Пантелеев И.Б.

2003-A
21116

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

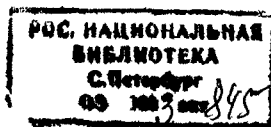
Актуальность темы. Одной из важнейших задач экологии, химии и прикладной химии является количественное определение природных и техногенных летучих органических веществ в масштабе реального времени в потоках нижних и верхних слоев атмосферы, включая полярные области, в выбросах тектонических разломов в горных районах и на дне мирового океана, в сопутствующем газе при проведении геофизической разведки полезных ископаемых в жестких условиях эксплуатации. Прогресс в области масс-спектрометрии позволяет создавать портативные приборы для определения химического состава разнообразных проб в экстремальных условиях. Однако и в настоящее время остаются нерешенными проблемы экспрессного масс-спектрометрического анализа многокомпонентных смесей. Их решение целесообразно искать в применении современных мембранных материалов, позволяющих радикально снизить пределы определения летучих органических соединений портативными анализаторами за счет высокой селективной проницаемости мембран.

Данные о химическом составе веществ, полученные из прямого анализа в экстремальных условиях, являются ключевыми для построения теоретических моделей прогнозирования концентраций веществ в объектах окружающей среды.

Цель работы: экспериментальное и теоретическое исследование диффузии летучих органических соединений через мембранную систему в дискретном режиме напуска и применение полученных результатов при построении алгоритма расчета масс-спектрометра высокой чувствительности с мембранным вводом проб для анализа воздушных и водных образцов, обеспечивающего низкие пределы определения целевых компонентов.

Для достижения поставленной цели

-исследовано влияние свойств силиконовой мембраны на выбор режимов масс-спектрометрического анализа и на выбор параметров систем ввода проб, обеспечивающих максимальное быстродействие и минимальные пределы определения летучих органических соединений в модельных многокомпонентных смесях;



-предложена и разработана физико-химическая модель относительного обогащения воздушных проб летучими органическими компонентами в процессе дискретного введения их в масс-спектрометр,

-рассчитана принципиальная схема масс-спектрометра с мембранным вводом пробы для анализа воздушных и водных образцов, отвечающего требованиям портативности, экспрессности и высокой чувствительности.

Научная новизна. Предложена физико-химическая модель прохождения многокомпонентной смеси через мультимембранную систему ввода проб. Создан алгоритм расчета систем мембранного ввода с учетом свойств материала мембраны и модельных соединений. Разработан способ введения образцов через трехмембранную систему ввода. На примере серий n-алканов и ароматических углеводородов экспериментально определены степени обогащения образцов. Показана возможность применения дискретного режима анализа проб, содержащих летучие органические соединения с температурами кипения до 150°C, обеспечивающая степень обогащения проб этими соединениями до 10⁵ раз. Создана оригинальная ионно-оптическая схема портативного масс-спектрографа с мембранным вводом пробы, совместимая с дискретным вводом образцов и расширяющая диапазон измеряемых масс в три раза по сравнению с аналогичными секторными инструментами.

Практическая значимость. Разработан и создан масс-спектрометр с мультимембранной системой ввода образцов. Его испытания проводились в лаборатории Ядерной космической физики ФТИ им. А.Ф. Иоффе и в ЗАО ЦФТИ "Аналитик", осуществляющем экологический и технологический контроль предприятий металлургической промышленности. Результаты показали, что мембранная система ввода позволяет обеспечивать эффективное относительное обогащение воздушных проб модельными органическими соединениями в ~10⁵ раз по сравнению с прямым вводом проб, и уменьшить пределы определения портативного анализатора по этим компонентам с ~100 до ~0,01 ppm. Предложенная в работе оригинальная ионно-оптическая схема масс-спектрографа позволяет повысить экспрессность процесса измерения в 10-100 раз по сравнению с аналогичными секторными инструментами.

Положения, выносимые на защиту

1. Физико-химическая модель процесса дискретного введения образцов в масс-спектрометр через мультимембранную систему ввода.
2. Алгоритм численного моделирования процесса прохождения компонентов через трехмембранную систему при дискретном режиме введения проб. Обоснование выбора параметров мультимембранной системы ввода воздушных проб в масс-спектрометр.
3. Принципиальная схема портативного масс-спектрографа с мембранной системой ввода образцов, обеспечивающая высокое быстродействие и низкие пределы определения летучих органических соединений.
4. Аналитическое использование разработанного мембранного дискретного ввода проб при экспрессном определении органических соединений с температурами кипения до 150 °С, что показано на примерах соединений таких классов, как n-алканы, ароматические углеводороды и их галогенпроизводные.

Апробация работы. Результаты работы представлены в докладе на 1-ой Всесоюзной Конференции по Аналитическому Приборостроению (17-21 июня 2002), Санкт-Петербург, СПбГУ, в 2-х докладах на 3-ей Конференции "Harsh-Environment Mass Spectrometry" (25-28 марта 2002 года), JPL-NASA, Pasadena, California, USA, в 2-х докладах на 4-ой Конференции "Harsh-Environment Mass Spectrometry" (8-11 октября 2003 года), USF, Florida, USA, на международной школе-семинаре "Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии" (25-26 апреля, 2002г.), Звенигород, Россия, на конференции "Охрана окружающей среды" (7 декабря 2001 года), прошедшей в рамках VI-ой Санкт-Петербургской ассамблеи молодых ученых и специалистов, на конкурсе лучших работ Физико-Технического Института им. А.Ф.Иоффе РАН (27 ноября 2001 года), на семинарах кафедры физической химии Российского Государственного Педагогического Университета им. А.И.Герцена, на семинаре лаборатории Ядерной космической физики Физико-технического Института им. А.Ф.Иоффе.

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 9 научных работах.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 129 страниц текста, включая 5 таблиц, 24 рисунка. Библиография содержит 120 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Аппаратура, стандарты

В работе был использован портативный масс-спектрометр с двойной фокусировкой (Коган В.Т., Павлов А.К., Чичагов Ю.В. и др., 1997). В качестве материала мембран был использован диметилполисилоксан (SSp-M100, Specialty Silicone Products Inc. Ballston Spa, NY, USA). В качестве объектов исследования использовали газовые смеси, содержащие заданные микроколичества органических соединений, приготовленные в ФГУМ ВНИИМ им.Д.И.Менделеева, Санкт-Петербург.

Во введении обосновывается актуальность и перспективность темы исследования, сформулирована цель работы, перечислены ее основные результаты, обсуждается их новизна и практическая значимость. Дано краткое изложение содержания глав диссертации.

Первая глава диссертации является обзорной. В ней отмечено, что к наиболее эффективным методам анализа компонентного состава проб, содержащих летучие органические соединения, сейчас относятся различные виды спектроскопии, хроматографии, масс-спектрометрии и их комбинации. Самым универсальным, чувствительным и избирательным признан метод хромато-масс-спектрометрии. Применение таких анализаторов в портативном исполнении, однако, ограничено их конструктивными сложностями и продолжительностью анализа (минуты). В то же время появление новых мембранных материалов, используемых при введении образца в прибор, позволило существенно улучшить аналитические характеристики масс-спектрометра, практически не усложняя его конструкции и сохраняя при этом основное его преимущество - экспрессность анализа (секунды). Масс спектрометры с мембранными системами ввода образцов позволяют эффективно решать широкий круг исследовательских задач,

особенно в той части, где требуется высокая скорость проведения анализа и портативность прибора.

В главе дано описание основ масс-спектрометрического метода анализа и основных узлов масс-спектрометрических систем. Рассмотрены методы ионизации, применяемые при исследовании органических соединений, способы разделения ионов и типы масс-анализаторов. Показано, что одним из наиболее перспективных направлений масс-спектрометрии является создание портативных приборов для определения состава проб, поступающих непосредственно от объекта исследования, то есть для *in-situ* анализа. Это направление применяется при анализе окружающей среды, мониторинге технологических процессов, контроле эмиссии токсичных соединений, определении следов химических и биологически активных реагентов в режимах быстрого сканирования и реального времени, а также при количественном анализе отдельных соединений и многокомпонентных смесей. Рассматриваются системы ввода образца в масс-спектрометр. Большое внимание уделено быстро развивающемуся методу масс-спектрометрии с мембранным вводом исследуемых образцов в анализатор, обеспечивающему высокую степень их обогащения измеряемыми примесями. В этом направлении, появившемся еще в 1960-е годы, в последнее время достигнут заметный прогресс, благодаря созданию новых совершенных мембранных материалов. Обсуждаются особенности спектров органических веществ и возможные направления фрагментации молекулярных ионов. Рассмотрено применение масс-спектрометрии для *on-line, in-situ* мониторинга воздушных и водных образцов.

Вторая глава диссертации посвящена исследованию физико-химических свойств диметилполисилоксановых мембран на примере ряда модельных соединений и построению физико-химической модели дискретного введения образцов в портативный масс-спектрометр. Здесь же проведен расчет оригинальных мембранных инжекторов для масс-спектрометрического анализа органических примесей в воздушной и водной средах. Детальный расчет характеристик мембранных систем ввода приведен в тексте диссертации.

Проницаемость материала мембраны для разных по химическому составу и структуре компонентов может отличаться на несколько порядков (Maden A.J., Hayward M.J., 1996; LaPack M.A., Tou J.C., Enke C.G., 1990). Это свойство в

сочетании с простотой конструкции мембранного инжектора и возможностью проведения автоматизированного напуска в высоковакуумную систему масс-спектрометра особенно важно при анализе органических примесей в неорганической матрице с помощью портативных приборов.

Большие величины и различия скоростей диффузии отдельных компонентов через мембрану, а также ограниченная скорость диффузии компонентов при атмосферном давлении в смеси перед мембраной могут приводить к искажению результатов измерений. Чтобы уменьшить эти искажения, в предварительной серии измерений исследуемые образцы подавали на инжектор при пониженном давлении <10 торр. По масс-спектрам исследуемых веществ на выходе инжектора проводили сравнение проницаемостей мембраны для разных компонентов с проницаемостью для азота.

Чтобы убедиться в преимуществе мембранных систем, были проведены прямые определения органических компонентов в потоке газа с помощью мембранного и пьезокерамического инжекторов одновременно. Поток газа перед входом в мембранный инжектор при атмосферном давлении составлял 5мл/мин (экспериментально подобранная величина, обеспечивающая постоянство потока компонентов в масс-спектрометр). В качестве образца использовали воздух с известной концентрацией примесей *n*-алканов C₁- C₆. Для того, чтобы, полученные в настоящей работе результаты сопоставить с результатами других авторов, дополнительно проведены измерения для паров бензола. На рисунке 1 представлены сравнительные спектры бензола, полученные с использованием пьезокерамического и мембранного инжекторов, свидетельствующие о преимуществе мембранного ввода проб.

В таблице 1 представлены основные характеристики мембраны: времена установления стационарного потока через мембрану, относительная и абсолютная проницаемости, а также определенные экспериментально коэффициенты диффузии и растворимости ряда органических компонентов в материале мембраны.

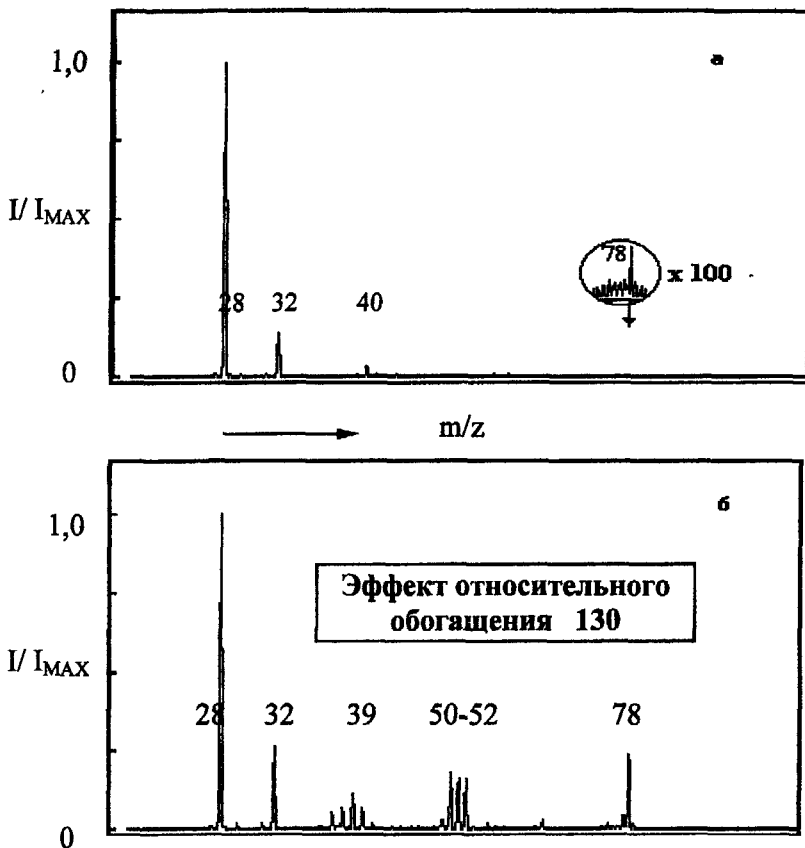


Рис.1. Масс-спектры бензола (1000 ppm) в воздухе: а. диафрагменный инжектор, б. мембранный инжектор. Ввод образца осуществляли при температуре 45°C .

Увеличить относительное обогащение пробы летучими органическими соединениями, полученное с помощью одиночной мембраны, используя различия коэффициентов диффузии компонентов, достаточно сложно как в режиме непрерывного измерения, так и при переходе к дискретному режиму анализа. Это объясняется тем, что более высокая проницаемость мембраны ($\sigma = \text{const} \times S \times D$) для летучих органических компонентов относительно вещества матрицы, как правило, связана с существенным преобладанием величины растворимости (S),

которая обеспечивает значительный эффект их обогащения и оптимальность стационарного режима перетекания сложных смесей через мембрану, несмотря на меньшую величину коэффициента диффузии (D).

Применение последовательно расположенных диафрагменных или мембранных барьеров (двух и более) между атмосферой и вакуумной зоной масс-спектрометра, позволяет добиваться более высокой чувствительности по органическим компонентам (W.McFadden, 1973) особенно, если последние находятся в неорганической матрице (например, воздушная среда) или в органической матрице с низкой проникающей способностью через мембрану (например, метан).

Таблица 1. Характеристики диметилполисилоксановой мембраны толщиной 100 мкм.

Компоненты , ионы: m/z	N ₂ 14;28	O ₂ 32	CH ₄ 15	C ₂ H ₆ 30	C ₃ H ₈ 44	C ₄ H ₁₀ 58	C ₅ H ₁₂ 72	C ₆ H ₁₄ 86	C ₆ H ₆ 78
P ₁₀ , торр			10	10	5	3	0,1	0,1	0,1
время задержки: τ _{10%} , сек	1	1	1	1,5	2	3	4	6	6
время нарастания: τ _{10%-90%} , сек	5	4	5	7	8	11	14,5	20	16
коэфф. диффузии: D, см ² /сек ·10 ⁻⁶	4,7	5,9	4,7	3,4	3	2,2	1,6	1,2	1,5
растворим.: моль·10 ⁷ см ³ торр	2,6	3,7	4,9	17,6	80	218	~600	~1000	~1000
относит. проницаем.	1	1,7	1,8	5	20	40	~80	~100	~130
абсолют. проницаем.: моль·10 ¹² см торр сек	1,2	2,1	2,3	6,0	24	48	~96	~120	~150

Разработан метод дискретного анализа сложных смесей органических соединений с помощью мультимембранной системы ввода проб. Система ввода проб для проведения дискретного масс-спектрометрического анализа, включающая затвор и N последовательно расположенных мембран, позволяет обогащать прошедший через неё поток газа органическими компонентами j , для которых проницаемость мембраны k_j выше, чем для газа носителя k_m (матрица). При определении его параметров были использованы данные Таблицы 1.

Так как удаление органических компонентов из пробы через мембрану приводит к уменьшению их концентраций в образце, то для поддержания высокой эффективности обогащения проб необходимо поддерживать однородность их состава за счет высокой скорости потока образца перед системой ввода. Впервые установлено, что максимальное обогащение достигается при условии проведения анализа на выходе инжектора в интервале времени между подачей исследуемого образца на его вход и моментом времени t , меньшим, чем время установления стационарного процесса перетекания компонента по которому проницаемость мембраны максимальна и большим, чем время установления стационарного процесса перетекания образца через одиночную мембрану.

Из рассмотрения конструкции, в которой одинаковыми являются все N мембран (площадь S , толщина d , материал) и разделяющие их объёмы (V), следует, что в дискретном режиме измерения относительное обогащение смеси компонентами определяется соотношением

$$(I_j / P_{0j}) / (I_m / P_{0m}) \cong (k_j / k_m)^N, \quad (1)$$

где I - интенсивности потоков на выходе инжектора, P_{0m} - исходные парциальные давления на входе инжектора.

Следовательно, эффективность применения такого инжектора для повышения уровня концентрации органических примесей высока только при проведении на его выходе масс-спектрометрического анализа до момента установления в нем стационарного режима перетекания анализируемых компонентов. В этом случае зависимость обогащения от числа мембран в системе приближается к степенной.

В то же время изменения парциальных давлений исследуемых компонентов в объеме V_{N-1} происходят в соответствии с соотношением:

$$P_{j(N-1)} = P_0 (k_j S/V)^{N-1} t^{N-1}/(N-1), \quad (2)$$

из которого следует, что скорость нарастания давления за очередной мембраной существенно зависит от её порядкового номера (рис.2).

Экспериментальная проверка дискретного режима введения образца в масс-спектрометр подтвердила эффективность применения мультимембранного инжектора. Его результаты совместно с результатами численного моделирования, учитывающего время установления стационарного потока через мембрану, представлены на рис.3. Обогащение компонентов исходной смеси трехмембранным инжектором относительно азота составляет: по кислороду -7, по аргону -13, по углекислому газу - 650, по пропану - 6000, по толуолу $\sim 10^5$.

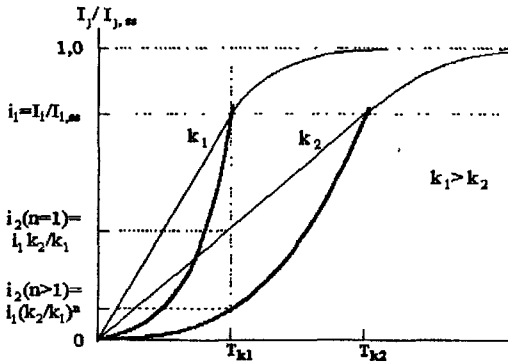


Рис.2 Нарастание потока компонентов $j=1$ и 2 на выходе инжектора, — $N=2$ ($n=N-1$), - - $N>2$.

Такие результаты позволяют обеспечить предел определения значительной группы летучих органических веществ портативным масс-спектрометром на уровне ~ 1 ppb и ниже (даже если не принимать во внимание возможность создания инжектора с количеством мембран $N>3$).

Предложенный способ имеет хорошие перспективы для проведения высокочувствительного анализа именно портативными инструментами,

благодаря существенному ограничению доступа в вакуумную систему масс-спектрометра малоинформативного потока вещества матрицы.

В третьей главе приведены результаты расчета параметров портативного магнитного масс-спектрографа с двойной фокусировкой по углу и по энергии, с последовательно расположенными секторными электростатическим цилиндрическим и однородным магнитным полями.

Портативные статические магнитные масс-спектрометры, собранные по схеме Маттауха-Герцога (Маттаух и Герцог, 1934; Nier A.O., 1985) допускают работу в режиме масс-спектрографа, то есть одновременной регистрации полного спектра масс исследуемого вещества. Однако построение анализатора по такой схеме приводит к значительным размерам и весу конструкции.

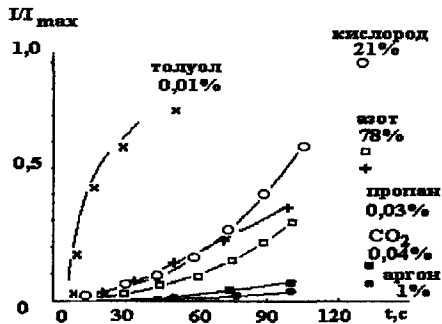


Рис.3. Нарастание потоков измеряемых компонентов на вакуумной стороне трехмембранной системы ввода после подачи образца на её вход по результатам масс-спектрометрического анализа и численного моделирования. (Состав пробы: пропан и толуол в воздухе. Приведены исходные концентрации компонентов измеряемой смеси)

————— - результаты численного моделирования,

○, ●, □, ■, x, + - результаты эксперимента.

В работах (Коган В.Т., Павлов А.К., Чичагов Ю.В. и др., 1997; Коган В.Т., Павлов А.К., Савченко М.И. и др., 1999) предложены ионно-оптические схемы, дающие возможность проводить одновременную регистрацию нескольких участков диапазона масс. Эти схемы при тех же размерах и весе магнитной системы, позволяют существенно увеличить диапазон измеряемых масс (в ~ 2-3 раза). Их

недостатком является жесткая привязка отношений одновременно измеряемых масс исследуемых ионов и малое допустимое количество таких каналов.

Учитывая, что решение множества задач химического анализа связано с необходимостью определения состава широкого спектра веществ в реальном масштабе времени с шагом ~ 1 секунда и менее, переход к масс-спектрографическому режиму дает возможность статическим масс-анализаторам успешно конкурировать с анализаторами динамического типа. Для определения параметров схемы, которая позволяет обеспечить двойную фокусировку частиц по углу и по энергии в широком диапазоне масс и при этом имеет малый секторный угол магнитного анализатора, была использована программа численного расчета, описанная в работе (Коган В.Т., Павлов А.К., Гладков Г.Ю., 2000). Расчет проводили отдельно для каждого диапазона масс. Сначала определяли характеристики схемы с наибольшим радиусом движения частиц в магнитном поле, для которой выполнялись оптимальные условия двойной фокусировки первого порядка по углу и по энергии. Далее фиксировали параметры схемы в той её части, которая предшествует магниту, и определяли условия фокусировки, не являющиеся оптимальными для ионов с меньшими магнитными радиусами. Программа позволила варьировать параметры масс-спектрографа и для каждой выбранной конструкции определять разрешающую способность, фокусное расстояние, положение области фокусировки и её размеры для частиц в широком диапазоне масс.

Анализ расчетных данных позволил определить предпочтительные диапазоны выбираемых для рассматриваемой схемы значений следующих параметров:

$$\begin{aligned} \pi / 3 \geq \gamma_{\max} \geq \pi / 4, \quad (R_{\max}^2 / R_0) \operatorname{tg} (3\gamma_{\max} / 2) \geq r \geq R_{\max}, \quad (3) \\ R_{\max} / 3 \geq d_1 \geq 0, \quad R_{\max} / 2 \geq d_2 \geq 0, \quad \gamma_{\max} / 2 + \pi / 8 \geq \Phi \geq \gamma_{\max} / 2 + \pi / 8 - \pi / 18, \end{aligned}$$

где: R_{\max} - радиус траектории ионов наибольшей измеряемой массы, R_0 и Φ - средний радиус и секторный угол цилиндрического конденсатора соответственно, r - радиус кривизны выходной границы магнита, d_1 - расстояние между источником ионов и электростатическим конденсатором, d_2 - расстояние между конденсатором и магнитом, γ - угол магнитного сектора.

В соответствии с описанной выше методикой расчета определены значения параметров ионно-оптической схемы: $d_1=18\text{мм}$, $R_0=125\text{мм}$, $\Phi = 42^\circ$, $d_2= 21\text{мм}$, $\gamma_{\text{max}} = 52^\circ$, $R_{\text{max}} = 90\text{мм}$, $r = 90\text{мм}$ и создан макет масс-спектрографа. С его помощью проведен анализ различных компонентов в диапазоне значений их молекулярных масс $10^1\text{-}10^2$ (от метана до хлорбензола). Разрешающая способность прибора для наибольшей массы измеряемого диапазона по результатам численного расчета составила ~ 350 , а по результатам эксперимента – 300. Для разделения более тяжелых ионов, вплоть до 500 Da , разрешающая способность прибора может быть увеличена за счет ограничения входной апертуры масс-анализатора или эмиттанта ионного источника.

Масс-спектрограф позволяет обеспечить достоверность результатов измерений широкого спектра веществ, концентрации которых быстро изменяются во времени, увеличить экспрессность анализа в 10-100 раз по сравнению с аналогами, в зависимости от количества одновременно определяемых компонентов, и увеличить точность результатов анализа за счет одинаковых условий эксплуатации при одновременных измерениях.

В четвертой главе представлены результаты проведенных исследований мембранных систем ввода проб воздушных и водных образцов с помощью портативного масс-спектрометра и определены возможности их аналитического использования.

Применение одномембранной системы ввода в составе портативного масс-спектрометра позволило существенно увеличить чувствительность прибора (до 100 раз) по органическим компонентам в воздухе. Преимущества такой системы особенно существенны при анализе водных образцов (до 1000 раз) в процессе экологического мониторинга токсичных органических веществ.

Дискретный режим ввода пробы, описанный во второй главе, за счет применения последовательно расположенных мембранных барьеров позволил существенно снизить пределы определения и повысить чувствительность масс-спектрометра по летучим органическим примесям в неорганической матрице. По результатам анализа воздушных смесей с помощью трёхмембранной системы ввода, в которой в качестве материала использовался диметилполисилоксан, оптимальные параметры составили: $V_1=1\text{см}^3$, $V_2=1\text{см}^3$, $S_1=S_2=S_3=30\text{мм}^2$, $l_1=l_2=l_3=30\text{мм}$, при продолжительности дискретного режима $50 \pm 0,1\text{секунд}$,

получено обогащение пробы летучими органическими компонентами в $\sim 10^5$ относительно азота.

Определение градуировочных множителей проводили методом внешнего стандарта. При приготовлении градуировочных смесей использовали сертифицированные препараты и мерные стеклянные объемы. Определение этана, пропана и бутана в смеси проводили по пикам с m/z 30, 29 и 58. Вклад каждого компонента определяли с использованием матриц коэффициентов, составленных по спектрам чистых газов. При определении бензола, толуола, стирола и *n*-ксилола использовали парофазный источник газовых смесей (ПИГС). Он позволял поддерживать в потоке (150 мл/мин), состоящем из 95% азота и 5% кислорода (20°C) концентрации бензола, толуола, стирола и *n*-ксилола, равные, соответственно, $7,8 \text{ мг/м}^3$ (2,18 ppm), $7,5 \text{ мг/м}^3$ (1,76 ppm), $5,6 \text{ мг/м}^3$ (1,18 ppm), $5,7 \text{ мг/м}^3$ (1,18 ppm). При определении этих компонентов вклад каждого из них в измеряемые пики 78(бензол), 92(толуол), 104(стирол) и 106(*n*-ксилол) определяли с использованием матрицы коэффициентов, составленной по спектрам чистых газов. Величины градуировочных множителей представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Значения угловых коэффициентов градуировочных зависимостей площадей характерных масс-спектрометрических пиков модельных соединений от их концентрации, полученные методом абсолютной градуировки

Компоненты смеси (пики)	Градуировочные множители
N_2 (28)	$(3,09 \pm 0,04) \cdot 10^2$
O_2 (32)	$(19,31 \pm 0,15) \cdot 10^2$
Ar(40)	$(25,31 \pm 0,93) \cdot 10^2$
CO_2 (44)	$(14,71 \pm 0,39) \cdot 10^4$
этан (30)	$(10,34 \pm 0,81) \cdot 10^3$
пропан (29)	$(9,16 \pm 0,25) \cdot 10^5$
<i>n</i> -бутан (58)	$(2,16 \pm 0,13) \cdot 10^5$
бензол(78)	$(2,77 \pm 0,21) \cdot 10^6$
толуол(92)	$(2,19 \pm 0,25) \cdot 10^6$
стирол(104)	$(0,66 \pm 0,13) \cdot 10^6$
<i>n</i> -ксилол(106)	$(1,16 \pm 0,16) \cdot 10^6$

На рисунке 4 представлены зависимости отклика масс-спектрометра с трехмембранной системой ввода образцов от концентраций анализируемых компонентов. Они демонстрируют линейность градуировочной зависимости

между содержанием компонента в пробе и интенсивностями масс-спектрометрических пиков. На рисунке также приведены экспериментально измеренные значения концентрации компонентов контрольных смесей, полученные с помощью определенных ранее градуировочных коэффициентов.

Значительная погрешность при определении концентраций бензола, толуола, стирола и *n*-ксилола объясняется, прежде всего, малыми интенсивностями регистрируемых сигналов. Этот недостаток предполагается учесть при создании новых систем ввода образца, увеличив площадь мембранных интерфейсов и уменьшив их толщину.

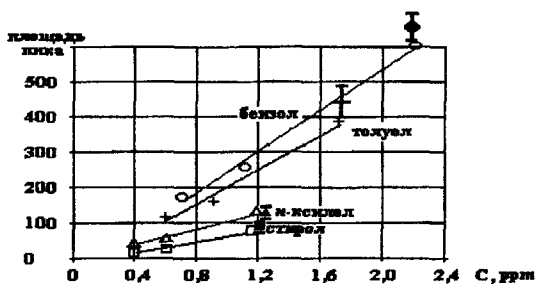


Рис.4 Зависимости отклика масс-спектрометра с трехмембранной системой ввода образцов от концентрации анализируемых компонентов градуировочных смесей. Концентрации компонентов контрольных смесей.

- градуировочные смеси бензола (о), толуола (+), стирола (□) и *n*-ксилола (Δ) в 95% азота и 5% кислорода, контрольная смесь бензола (●), толуола (■), стирола (■) и *n*-ксилола (⬇) в 95% азота и 5% кислорода.

Используя полученные в Таблице 2 коэффициенты, определена воспроизводимость и правильность результатов количественного анализа контрольных смесей (Таблица 3).

Таблица 3. Воспроизводимость и правильность результатов количественного анализа контрольных образцов

Компоненты смеси (<i>m/z</i> , Da)	Задано C_i^0 , %(объемн.) $\times 10^{-4}$	Найдено $C_i \pm (t_{\alpha, n} \cdot S / \sqrt{n})$ %(объемн.); (P=0,95) $\times 10^{-4}$	$\Delta C_i, \%$ $\times 10^{-4}$	$(\Delta C_i / C_i) \%$ $\times 100, \%$
бензол(78)	2,18	2,41±0,16	0,23	10,0
толуол(92)	1,76	1,90±0,19	0,14	8,1
стирол(104)	1,18	1,22±0,22	0,04	4,2
<i>n</i> -ксилол(106)	1,17	1,05±0,17	0,12	9,5

Различия в свойствах одно- двух- и трехмембранных систем ввода для воздушных проб, обогащенных сериями *n*-алканов C₁-C₁₀, показаны на рис.5. Из рисунка видна существенная зависимость степени обогащения от количества используемых мембран. Из него также следует, что максимальные значения коэффициентов относительного обогащения проб органическими компонентами с помощью одиночной мембраны лежат в области более тяжелых углеводородов, чем в случае применения мультимембранного ввода. Это объясняется тем, что в дискретном режиме время диффузии в мембране оказывает особенно сильное влияние на эффект обогащения.

На рисунке 6 показано, что степень обогащения исследуемой примеси существенно зависит от толщины материала мембраны, используемой в мультимембранном инжекторе.

При уменьшении толщины мембраны, степень обогащения увеличивается в несколько раз, с одной стороны, благодаря снижению емкости материала мембраны по компонентам с высоким коэффициентом растворимости, а с другой стороны, благодаря уменьшению времени диффузии компонентов через мембрану.

При анализе водных проб была использована описанная выше одномембранная система ввода. Примеси летучих ароматических углеводородов были определены на уровне единиц ppm.

Установлено, что для обеспечения достоверного и эффективного анализа температура мембранного ввода должна поддерживаться в интервале 40-80⁰ С, при анализе воздушных проб, и 40-60⁰ С, при анализе водных образцов.

Нижнюю границу температурного интервала определяют как эффекты "памяти" мембранного материала, так и необходимость минимизации времени установления стационарного процесса в мембране.

Верхнюю границу - абсолютная величина проницаемости мембраны для летучих органических соединений при анализе воздушных образцов, а также возможность образования пузырьков возле мембраны, изменяющих условия процесса непрерывного анализа и приводящих к ошибке измерения, для водных образцов.

Увеличение чувствительности прибора по ароматическим углеводородам до величины ~10+50 ppm при мониторинге водных образцов достигается за счет

увеличения рабочей площади мембраны в 100-1000 раз без перегрузки системы вакуумной откачки.

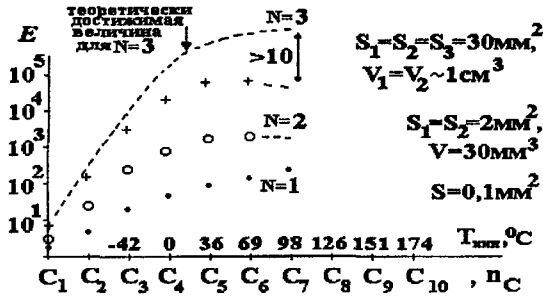


Рис.5. Степень относительного обогащения воздушной пробы *n*-алканами относительно азота после прохождения её через одно- двух- и трехмембранные системы ввода при толщине мембран 30 мкм

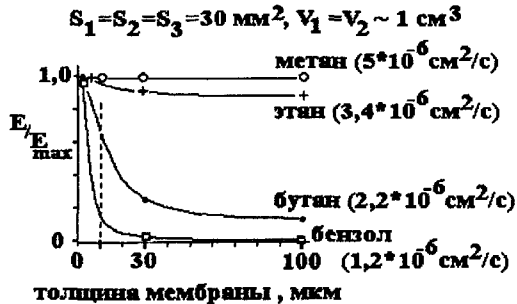


Рис.6. Зависимость относительного обогащения воздушной пробы компонентами с различными коэффициентами диффузии в мембране от её толщины при введении пробы через трехмембранную систему ввода.

Слабая зависимость проницаемости диметилполисилоксановых мембран для модельных соединений от температуры ($\sim 0,3\%$ на 1°C) по сравнению с другими мембранными материалами (тефлон $\sim 1,2\%$ на 1°C , полипропилен $\sim 6\%$ на 1°C), пригодными для использования в инжекторе масс-спектрометра, позволяет получить заданную точность измерения при относительно "мягких" условиях термостабилизации.

С помощью масс-спектрометра с мембранным вводом из одиночной мембраны определена толщина слоя неперемешивающейся жидкости (слоя Нернста) вблизи поверхности мембраны со стороны протекающего исследуемого образца. Выбор конструкции инжектора позволил обеспечить небольшую толщину этого слоя ~ 0,1 мм. Тем не менее, влияние слоя Нернста привело к общему снижению чувствительности по сравнению с расчетной в 5 раз, что учтено в характеристиках анализатора.

Помимо широкого круга научных задач, описанные в работе системы мембранного ввода, могут быть с успехом применены для контроля состава транспортируемого по трубам газа, контроля выхлопных газов автомобильного и водного транспорта, а также для решения других технологических задач. В настоящее время они проходят испытания в составе комплексов масс-спектрометрического экологического и технологического контроля в металлургии и газодобывающей промышленности.

В Таблице 4 приведены оценки пределов определения летучих органических веществ портативным масс-спектрометром с мембранной системой ввода проб, при толщине мембраны 10 мкм. При этом цикл измерений не превышает 1 минуты.

Таблица 4. Оценка пределов определения летучих органических веществ портативным масс-спектрометром с мембранной системой ввода проб

Соединение	формула	Мол. масса Да	ПДК, мг/м ³ воздух(pp10 ²) *	ПДК, мг/л вода(pp10 ²) *	Расчетный предел определения **
1,2-дихлорэтан	CH ₂ ClCH ₂ Cl	98	3,0 (670 ppb)	1 (200ppb)	5ppb
бензол	C ₆ H ₆	78	0,01(4 ppb)	0,1 (25ppb)	2ppb
толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	92	0,01(3 ppb)	0,5 (100ppb)	2ppb
стирол	C ₈ H ₈	104	0,04(10 ppb)	0,1(20ppb)	5ppb
изопропилбензол	C ₆ H ₅ C ₃ H ₇	120	0,014(3,6 ppb)	0,1 (15ppb)	2ppb
этилбензол	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	106	0,02(7 ppb)	0,01 (2ppb)	2ppb
хлороформ	CHCl ₃	118	0,1(25ppb)	0,06(10ppb)	5ppb
винилхлорид	CH ₂ CHCl	62	0,01(50ppb)	0,05(30ppb)	5ppb
1,1,2,2-тетрахлорэтан	C ₂ H ₂ Cl ₄	166	0,06(10ppb)	0,2(30ppb)	2ppb
ксилол	C ₈ H ₁₀	106	0,3(100ppb)	0,05(10ppb)	2ppb
хлорэтан	C ₂ H ₅ Cl	64	0,2(80ppb)	0,2(50ppb)	10ppb
трихлорэтилен	C ₂ HCl ₃	120	4,0 (1ppm)	-	10ppb

*"Гигиенические нормативы", 2.1.5.689-98, Минздрав России, Москва, 1998г.

** С учетом эффекта слоя Нернста для водных образцов

Результаты проведенной работы показывают, что для экологического контроля воздушной среды наиболее эффективным является масс-спектрометр с трехмембранным вводом, позволяющий для подавляющего большинства токсичных компонентов обеспечить высокую чувствительность. При контроле водной среды для решения большого количества экологических и технологических задач чувствительность системы ввода с одиночной мембраной оказывается достаточной. В отдельных же случаях, где предъявляются повышенные требования к результатам анализа водных образцов (пределы определения $< \text{ppb}$), несомненно, перспективным является дальнейшее усовершенствование способа дискретного ввода пробы через мультимембранную систему.

Выводы

1. Предложена физико-химическая модель дискретного ввода проб в масс-спектрометр через трехмембранную систему. Обоснован выбор дискретного режима масс-спектрометрического анализа, а также параметров систем ввода проб, обеспечивающих максимальное быстродействие (< 1 минуты) и минимальные пределы определения ($\sim 10 \text{ ppb}$) для характеристики состава многокомпонентных смесей летучих органических соединений, что подтверждено данными для n -алканов, ароматических углеводородов и некоторых их галогенопроизводных.
2. Разработан алгоритм численного расчета параметров процесса дискретного ввода проб в масс-спектрометр, позволивший описать эффект обогащения компонентов измеряемой смеси как с учетом нестационарности процесса их диффузии через отдельные мембранные интерфейсы, так и с учетом процессов сорбции веществ материалом мембраны. Результаты расчетов подтверждены экспериментально.
3. Рассчитана принципиальная схема масс-спектрометра с мембранным вводом образцов и криволинейной выходной границей магнитной линзы, позволяющая за счет масс-спектрографического режима измерений повысить экспрессность анализа, по сравнению с аналогами, в 10-100 раз.
4. Показана возможность эффективного обогащения воздушных проб n -алканами и ароматическими углеводородами с температурами кипения до 150°C и коэффициентами диффузии, превышающими величину $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, в процессе

дискретного режима их ввода в масс-спектрометр через мультимембранную систему.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Коган В.Т., Викторова О.С., Гладков Г.Ю., Чичагов Ю.В., Тубольцев Ю.В. Мембранный инжектор для портативного масс-спектрометра // Приборы и Техника Эксперимента 2001.Т.44 (1). С.129-132.
2. Коган В.Т., Гладков Г.Ю., Викторова О.С. Ионно-оптическая схема портативного масс-спектрометра // Журнал Технической Физики, 2001. Т.71(4). С.130-132.
3. Коган В.Т., Викторова О.С. Преконцентрация органических примесей инжектором масс-спектрометра, состоящим из последовательно расположенных мембран // Письма в ЖТФ, 2001. т.27. №23. С.9-15.
4. Viktorova O.S., Kogan V.T. , Pavlov A.K. , Ghichagov Yu.V. , Dubenskii B.M., Parinov S.P., Kotiaho T., Ketola R.. Multimembrane Inlet System for Mass Spectrometry Analysis. In Proc. 3rd Conference "Harsh-Environment Mass Spectrometry " (March 25-28, 2002), Pasadena, California, USA, JPL, p.57.
5. Viktorova O.S., Kogan V.T., Manninen S.A. Portable Double-Focus Mass Spectrograph with Multimembrane Inlet. In Proc. 3rd Conference "Harsh-Environment Mass Spectrometry " (March 25-28, 2002), Pasadena, California, USA, JPL, p.67.
6. В.Т.Коган, О.С.Викторова, Б.М.Дубенский, С.П.Паринов, О.В.Смирнов. Мембранные системы ввода образца в масс-спектрометр. Тезисы докладов 1-ой Всесоюзной конференции по аналитическому приборостроению (17-21 июня 2002), Санкт-Петербург, С-ПбГУ, с.115.
7. Викторова О.С., Коган В.Т., Маннинен С.А. Обогащение образца газообразными и летучими органическими компонентами при дискретном введении его в портативный масс-спектрометр через мембранную систему. // Журнал Аналитической Химии, 2003. Т.58. № 10. С.1054-1056.
8. Viktorova O.S., Kogan V.T. Membrane Inlet Systems for Portable Mass Spectrometers, In Proc. 4th HEMS Conf. (Oct. 8-11, 2003), Florida, USA, USA, p.11.
9. Viktorova O.S., Kogan V.T., Manninen S.A., Lebedev D.S. Hoffman J. , Advance of the portable magnetic mass spectrometer to mass spectrograph, In Proc.4th Conference "Harsh-Environment Mass Spectrometry " (October 8-11, 2003), Florida, USA, USA, p.13.

Лицензия ЛР №020593 от 07.08.97.

Подписано в печать *06.11.2003*
Тираж *100*

Объем в п.л. *1,25*
Заказ *568*

Отпечатано с готового оригинал-макета,
предоставленного автором,
в типографии Издательства СПбГПУ
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

Отпечатано на ризографе RN-2000 EP
Поставщик оборудования — фирма "Р-ПРИНТ"
Телефон: (812) 110-65-09 Факс: (812) 315-23-04

#21116

2003-A
21116