

ПОРТАТИВНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ПРЯМОГО КОНТРОЛЯ ГАЗОВ И ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОБАХ ВОЗДУХА И ВОДЫ

© 2011 г. В. Т. Коган, Д. С. Лебедев, А. К. Павлов, Ю. В. Чичагов, А. С. Антонов

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Россия, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26*

Телефон (812)974-00-47

E-mail: viktor.kogan@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 19.10.2010 г.

Портативная автоматизированная масс-спектрометрическая система позволяет проводить прямой контроль газов и летучих веществ как в воздушных, так и в водных пробах в режиме *in situ*, *on-line* и предназначена для исследований в экологии, океанологии, а также для контроля технологических процессов. Описаны параметры, устройство и режимы работы прибора, а также узлы, входящие в его состав. Обсуждается выбор конструкции мембранной системы ввода, обеспечивающей низкие пределы обнаружения целевых соединений (до единиц ppb для толуола и бензола), а также зависимость этого выбора от режима измерения, состояния и состава исследуемой пробы. Приведены результаты тестовых испытаний масс-спектрометра в режимах прямого избирательного и непрерывного контроля.

ВВЕДЕНИЕ

По сравнению с другими методами, преимуществом масс-спектрометрии является то, что она способна обеспечить высокую чувствительность анализа при высокой точности, стабильности и воспроизводимости результатов, а, кроме того, дает возможность полной автоматизации эксперимента [1, 2]. Перспективы проведения научных исследований, а также технологического контроля в значительной степени связывают с широкими возможностями лабораторных масс-спектрометрических инструментов. В то же время существует множество задач, решение которых может быть получено только при проведении исследования интересующего явления в режиме реального времени в естественных условиях его протекания. К ним, прежде всего, относятся задачи определения в воздухе и воде загрязняющих веществ от естественных или техногенных источников при проведении избирательного или долговременного экологического контроля, задачи определения летучих соединений и газов при разведке полезных ископаемых, задачи определения концентрации газов и летучих соединений в морской воде на разных глубинах, решение которых дает возможность океанологам и экологам изучать их разнонаправленное диффузное движение, задачи предсказания землетрясений и вулканической активности по изменению концентрации

некоторых газов в воде или атмосферном воздухе в сейсмоопасных районах и др.

Очевидно, что проводить такого рода исследования можно лишь с помощью портативных селективно ориентированных измерительных систем, вынужденно ограничивая некоторые характеристики инструмента, в том числе его разрешающую способность и диапазон масс измеряемых соединений, но поддерживая высокую чувствительность инструмента.

До настоящего времени не создано промышленной автоматизированной портативной масс-спектрометрической системы, способной определять газы и летучие вещества как в воздушных, так и в водных пробах в масштабе реального времени в естественных условиях [3]. Это, прежде всего, объясняется трудностями устройства системы ввода пробы и проблемами совмещения в едином приборе таких особенностей, как высокая чувствительность, универсальность, компактность, малое энергопотребление, возможность проведения автономных исследований.

Попытки осуществить прямое определение газов и летучих соединений непосредственно в воде масс-спектрометрическим способом в настоящее время проводится лишь в университете Южной Флориды (США) и в Институте полярных исследований (Германия) [4, 5] на практически одинаковых инструментах. Инструмент, который они

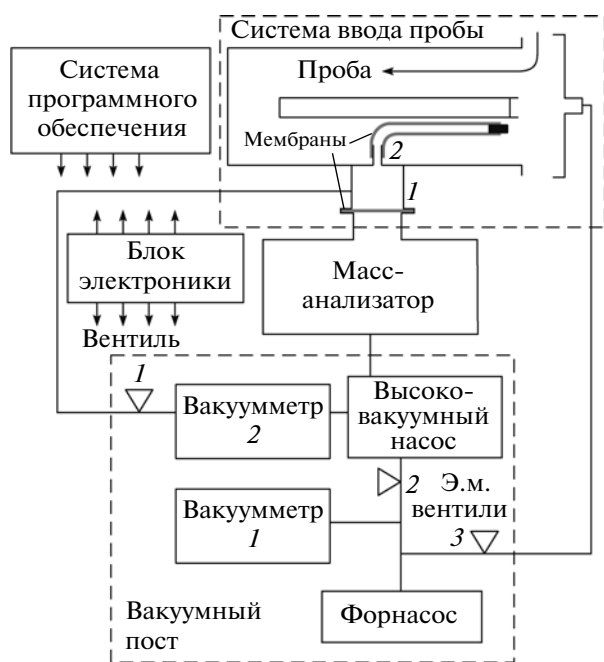


Рис. 1. Блок-схема портативного масс-спектрометрического комплекса.

используют, включает квадрупольный масс-анализатор. Тем не менее известно, что по своим конструктивным особенностям квадрупольная система, несмотря на внешнюю простоту фильтра масс, уступает статической магнитной масс-спектрометрической системе по ряду параметров, особенно важных в случае портативного исполнения инструмента [2, 6].

Отметим основные преимущества статического прибора в случае применения его в автономных исследованиях:

- меньшее энергопотребление, благодаря тому, что масс-анализатор в квадрупольном или времяпролетном приборе должен быть оснащен, соответственно, генератором в.ч.-сигнала или генератором импульсов значительной амплитуды, тогда как в статическом приборе масс-анализатор содержит лишь постоянный магнит, не требующий питания, что особенно важно при длительном мониторинге, проводимом в труднодоступных местах при автономном питании прибора;

- меньшая аппаратная погрешность результатов измерений в статических системах по сравнению с динамическими системами, это особенно важно при проведении долговременного автономного мониторинга.

Настоящая работа посвящена прототипу малогабаритного высокочувствительного статического масс-спектрометра для прямого автоматизи-

рованного контроля летучих соединений и газов в окружающей среде в режиме реального времени.

ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

Портативный масс-спектрометрический комплекс предназначен для прямого определения концентрации в воздухе и воде ряда алифатических и ароматических углеводородов, в том числе и галогенсодержащих, инертных газов, основных компонентов атмосферного воздуха и некоторых других соединений, молекулярные массы которых не превышают 90 а.е.м. Блок-схема инструмента представлена на рис. 1 и включает вакуумный пост с двухступенчатой системой откачки, мембранную систему ввода пробы, магнитный статический масс-спектрометр с электронной ионизацией, блок электроники и программное обеспечение. Масса прибора 20 кг, средняя потребляемая мощность <math><50\text{ Вт}</math>, размеры $\sim 20 \times 40 \times 45$ см. Управление прибором оператор осуществляет с помощью компьютера через последовательный или USB-порт.

Вакуумный пост (рис. 1) содержит высоковакуумный турбомолекулярный насос (ATH 31+, ALKATEL), безмасляный форвакуумный насос (XDD1, BOC EDWARDS), два вакуумных датчика (PIRANI, BOC EDWARDS) и вакуумные вентили (игольчатый с ручным управлением и электромагнитные BOC EDWARDS и BURKERT). Пост обеспечивает давление в камере масс-спектрометра $<10^{-6}$ Торр.

Система ввода пробы. В последних опытных разработках портативных масс-спектрометрических инструментов, предназначенных для анализа летучих соединений, для ввода пробы используют мембранные системы, позволяющие существенно увеличивать чувствительность прибора, не усложняя его конструкцию [7]. В рассматриваемом приборе ввод пробы осуществляется с помощью одной или двух мембран (рис. 1) из полидиметилсилоксана (PDMS): плоской (SSP-M100) толщиной 0.1 мм и трубчатой (Technical Products Inc.) с $\varnothing_{\text{внут}} 0.6$ мм и $\varnothing_{\text{внеш}} 1.2$ мм. Материал мембраны позволяет осуществлять прямой напуск целевых соединений из окружающей среды непосредственно в ионный источник масс-спектрометра. Выбор конструкции системы ввода и формы мембраны определялся составом пробы и требованиями, предъявляемыми к скорости проводимого анализа.

В процессе напуска проб атмосферного воздуха через мембрану в масс-спектрометр относительная концентрация содержащихся в нем при-

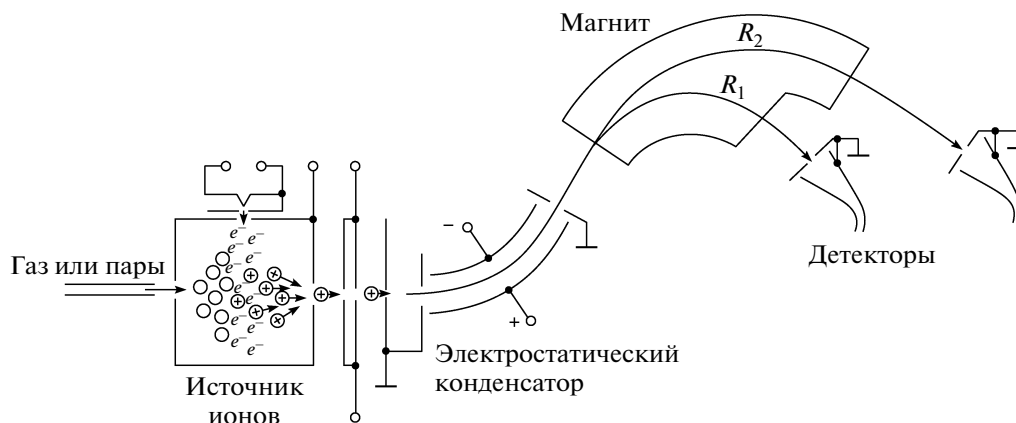


Рис. 2. Ионно-оптическая схема масс-спектрометра.

месей газов и летучих веществ может увеличиваться до тысячи раз, и, следовательно, столь же эффективно могут понижаться пределы их обнаружения. Это происходит за счет различия проницаемости материала мембран для целевых компонентов и компонентов среды. Для обнаружения летучих органических соединений в пробах воздуха с максимально высокой чувствительностью целесообразно использовать многомембранные системы ввода [8, 9], но при этом необходимо обеспечить скорость откачки из объема между мембранами (рис. 1), достаточную для поддержания в нем форвакуума. При проведении экспресс анализа применение тонкой одиночной мембраны (толщиной до 20 мкм) является предпочтительным, так как в этом случае время установления стационарного потока пробы в масс-спектрометр, даже для соединений с низкими коэффициентами диффузии через мембрану ($\sim 3 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$) мало ($\sim 1 \text{ с}$).

При прямом анализе содержания газов и летучих соединений в водных пробах важную роль играет свойство гидрофобности материала мембраны. Оно позволяет существенно увеличить относительную концентрацию целевых соединений в поступающем в масс-спектрометр потоке по сравнению с концентрацией этих соединений в исходной пробе.

Схема **масс-спектрометра** представлена на рис. 2. Исходный пучок ионов формируется источником, описанным в работе [10]. Масс-анализ ионов исследуемых соединений проводится с помощью схемы, в которой двойная фокусировка осуществляется последовательно расположенными электростатическим цилиндрическим конденсатором и постоянным магнитом [11].

Радиус равновесной траектории движения ионов в электростатическом конденсаторе и магните, а также секторные углы этих систем выбираются в зависимости от требуемой разрешающей способности прибора. Широкий диапазон измеряемых масс при малом весе прибора обеспечивается одновременной регистрацией ионов, движущихся в окрестностях разных равновесных траекторий. Для этой цели используется два или более детекторов (вторичные электронные умножители ВЭУ-6).

В рассматриваемом масс-спектрометре средний радиус электростатического цилиндрического конденсатора составляет 42 мм, а его секторный угол 53° . Детекторы установлены так, что регистрируют ионы, движущиеся по двум выделенным равновесным траекториям в секторах магнитного поля с углами 55° и 80° по радиусам 36 и 90 мм, соответственно.

РЕЖИМЫ РАБОТЫ

Внешний вид портативного масс-спектрометрического комплекса представлен на рис. 3. Он предназначен, прежде всего, для внелабораторных исследований. Программное обеспечение, помимо основной его задачи — поддержания режимов дискретного или долговременного и непрерывного изучения состава проб, должно обеспечивать автономный контроль состояния инструмента, включающий настройку, калибровку и диагностирование всех его узлов. Оно также выполняет автоматическую блокировку работы узлов в случае возникновения их неисправности.

Контроль состояния прибора. Режим калибровки

После включения прибора все реальные значения подаваемых на масс-спектрометр токов и на-

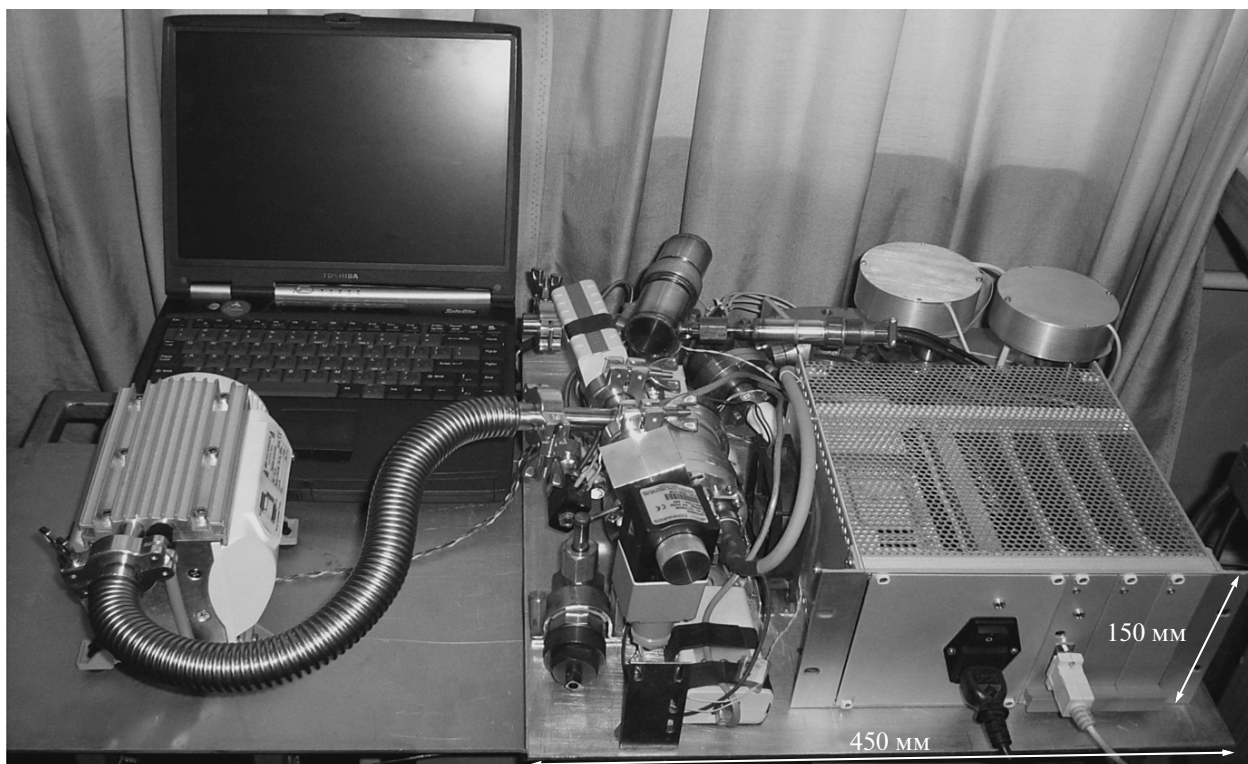


Рис. 3. Внешний вид масс-спектрометра.

пряжений выводятся в рабочее окно монитора и обновляются в заданном оператором режиме. По этим значениям осуществляется автоматическая диагностика состояния систем масс-спектрометра, а ее результатом являются либо информационное сообщение об исправной работе прибора, либо сообщение о неисправной работе прибора, сопровождающееся отключением части или всех его систем.

Корректировка шкалы масс, установленной в окне монитора с помощью программного обеспечения, до ее соответствия массам регистрируемых ионов проводится по характерным пикам остаточного масс-спектра.

Калибровка на соответствие интенсивности пика в спектре масс величине концентрации соединения, для которого этот пик является характерным, проводится с использованием стандартов. Применение диффузионных мембран в системе ввода пробы позволяет (при условии стабилизации потенциалов и токов, подаваемых на источник ионов) проводить абсолютную калибровку чувствительности прибора.

Режимы измерения

Определение концентрации исследуемого соединения проводится как в режиме избирательного анализа отдельных проб, так и в режиме длительного автоматического *in situ, on line* контроля.

При избирательном анализе в случае необходимости определения примесей малых концентраций в многокомпонентных смесях, качественный состав которых не определен, применяется режим “сканирования”. Этот режим позволяет получить масс-спектр любого участка диапазона масс с последующим изучением всех его деталей. При определении количественного состава соединений в смесях с предсказуемым качественным составом используется режим “точного” измерения. В этом режиме проводится регистрация ограниченного количества пиков масс-спектра (до 20), являющихся характерными для всех ожидаемых в исходной смеси соединений. Он позволяет существенно повысить чувствительность и точность измерения при сохранении времени проводимого анализа.

Режим непрерывного контроля состава подаваемой в прибор пробы, или режим “мониторинга”, отличается от режима “точного” измерения тем, что проводится автоматически, без

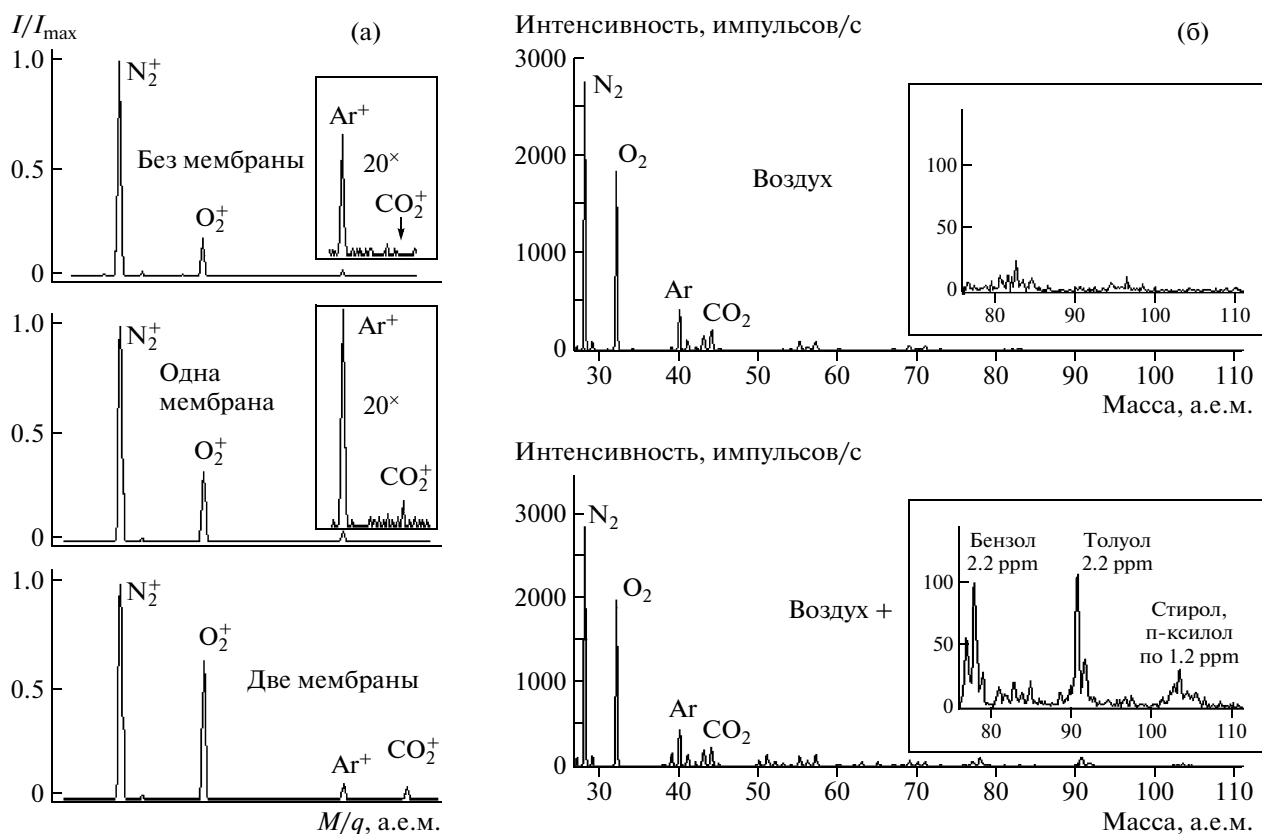


Рис. 4. Фрагменты масс-спектров соединений, полученных в сканирующем режиме измерения: **а** – компонентов воздуха (состав основных компонентов атмосферного воздуха: N_2 – 78.09%, O_2 – 20.95%, Ar – 0.93%, CO_2 – 0.03% по объему) при напряжении ионизации 80 В, где использовались системы ввода пробы без мембраны, а также с одной и двумя мембранами; **б** – проб атмосферного воздуха без примеси и с примесью бензола, толуола, п-ксилола и стирола при напряжениях ионизации 70 В, где использовались система ввода с одной мембраной.

участия оператора. После стартовой настройки и калибровки прибора, выбора и установки параметров режима измерения измерительный комплекс начинает работать по заданной циклограмме, осуществляя измерения, предварительную обработку полученной информации, записывая ее в файл и одновременно предоставляя на экране монитора сведения об изменении во времени концентраций целевых соединений. В этом режиме также предусмотрена автоматическая подстройка шкалы масс прибора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКИ

При проведении испытаний применялись чистые соединения и стандарты, предоставленные ВНИИ метрологии им. Д.М. Менделеева (С.-Петербург).

Схема введения пробы в масс-спектрометр представлена на рис. 1. Фрагменты спектров масс компонентов воздуха, подаваемых в масс-спектрометр через разные системы ввода, представле-

ны на рис. 4а. Различия соотношений интенсивностей пиков в этих спектрах масс объясняются лишь различием проницаемостей мембраны для рассмотренных компонентов, при этом напряжение ионизации в источнике фиксировано (80 В). Из рис. 4а, б следует, что соотношения интенсивностей пиков масс находятся в сильной зависимости от энергии ионизации. Поэтому напряжение ионизации необходимо тщательно выбирать и поддерживать. На рис. 4б представлены фрагменты спектров масс воздуха без примеси и с известной примесью ароматических соединений (использован парофазный источник газовых смесей, ВНИИМ [12]) при напряжении ионизации 70 В, из которых видно, что отношения интенсивностей пиков веществ к их концентрации для летучих органических соединений на два-четыре порядка превышают эту же величину для компонентов воздуха.

Учитывая эти отношения и принимая во внимание различие в эффективности ионизации указанных веществ, можно заключить, что каждый

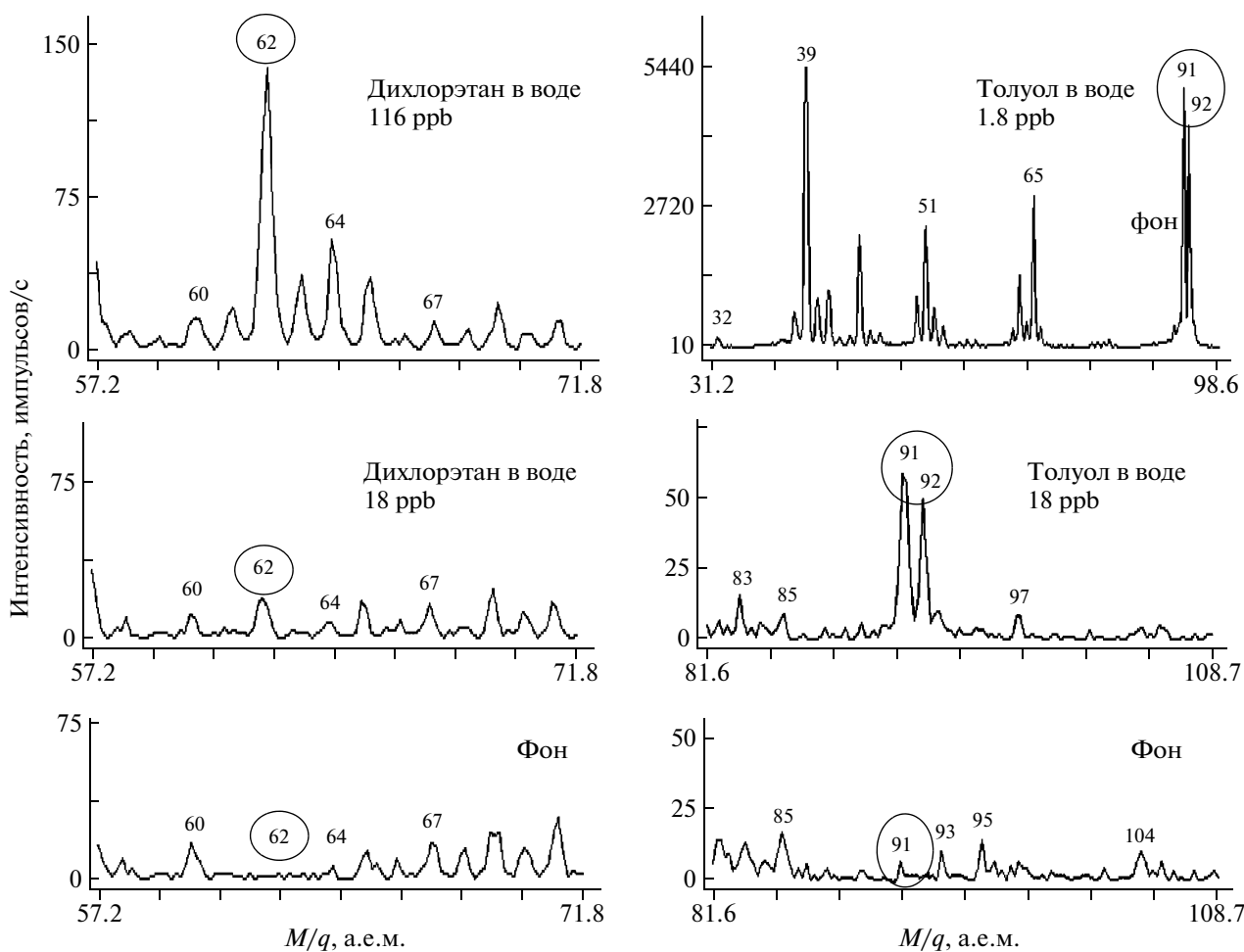


Рис. 5. Фрагменты масс-спектров дихлорэтана (а) и толуола (б) в воде при различных концентрациях.

мембранный интерфейс может обеспечивать относительное обогащение воздушной пробы целевыми компонентами до значения $\sim 10^3$. При проведении анализа водных проб обогащение может увеличиться еще на два порядка за счет гидрофобности мембраны (при условии малой растворимости целевых соединений в воде). На рис. 5 показаны фрагменты масс-спектров дихлорэтана и толуола в воде при различных концентрациях раствора. Особенности отклика прибора для каждого исследуемого соединения учитываются в программе обработки результатов измерений.

В приборе предусмотрен также режим непрерывного контроля состава пробы. На рис. 6а представлен отклик прибора при поочередном введении в прибор атмосферного воздуха, затем аргона с примесью кислорода и вновь воздуха. Результаты измерений показали, что при небольшом дрейфе абсолютных значений отклика погрешности относительных значений сохраняются

на уровне суммы случайных погрешностей соотносимых значений.

Результаты испытаний показали, что обнаружение ароматических соединений в воздухе и воде с помощью системы ввода с одной мембраной можно проводить на уровне единиц ppb. Погрешность проводимых измерений зависит от выбранного режима работы прибора, от вида определяемого соединения и его концентрации. Примером является результат анализа соединений (рис. 6б), полученный при скорости сканирования одного компонента за 1.6 с, токе эмиссии ионного источника 1 мкА, в котором стандартное отклонение при измерении концентраций на уровне единиц ppb составляет $\sim 5\%$ (от уровня сигнала, характеризующего анализируемое соединение).

Возможность обнаружения концентрации примесей на уровне единиц ppb следует из соотношения величин сигнала и шума (верхний и нижний спектры рис. 4б). Повышение точности измерений при обнаружении веществ с низкими

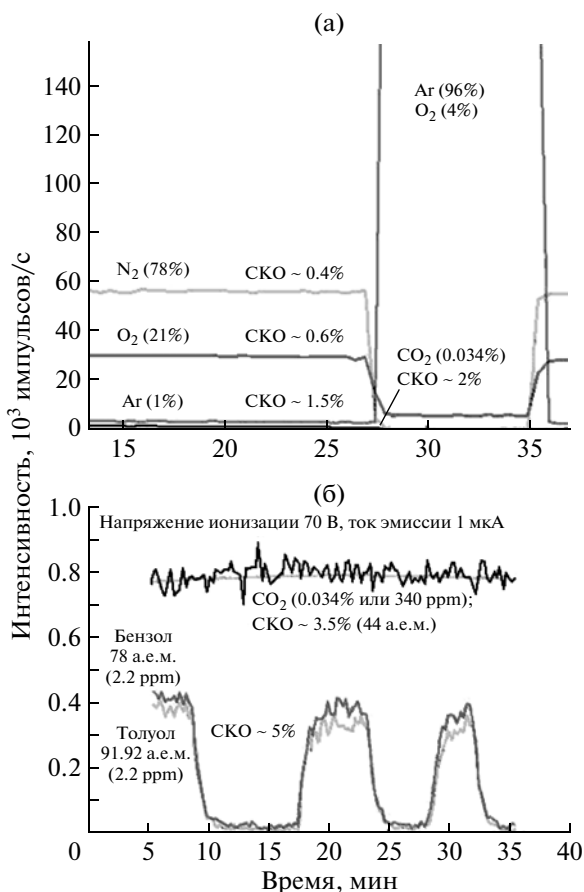


Рис. 6. Представление результатов измерений состава пробы в режиме непрерывного контроля: а – при очередном введении в прибор атмосферного воздуха, затем аргона с примесью кислорода и вновь воздуха; б – при чередовании вводимых в прибор проб чистого воздуха и воздуха с примесью бензола и толуола (бензол и толуол на фоне углекислого газа в атмосферном воздухе).

концентрациями обеспечивается за счет увеличения тока эмиссии ионного источника (до 50 мкА, в зависимости от требований, предъявляемых к анализу) или уменьшения скорости сканирования до величины, обеспечивающей допустимую продолжительность анализа.

Линейная зависимость отклика прибора от концентрации определяемых соединений подтверждается результатами, представленными на рис. 5 и 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен прототип малогабаритного масс-спектрометра, предназначенный для прямого обнаружения газов и летучих соединений в пробах воздуха и воды.

Вес прибора 20 кг (включая насосы), размеры 20 × 40 × 45 см, средняя потребляемая мощность

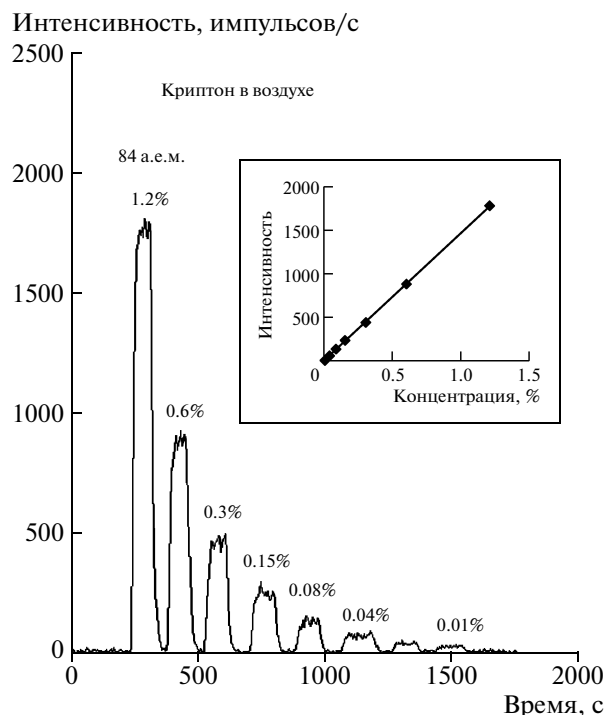


Рис. 7. Соотношение концентрации криптона в пробе воздуха и отклика прибора на этот компонент по пику 84 а.е.м. в спектре масс.

<50 Вт. Он включает статический сепаратор масс, источник с электронной ионизацией и мембранную систему ввода пробы. Используемая в работе мембранная система позволяет обеспечить низкие пределы обнаружения целевых соединений. Управление работой прибора осуществляется с помощью компьютера. Процесс проведения измерений, коррекция параметров прибора, а также диагностика его состояния автоматизированы.

Испытания показали, что предлагаемый в статье масс-спектрометр может применяться для прямого определения содержания газов и летучих соединений в воздухе и воде на уровне единиц ppb, в режиме реального времени для решения задач экологического и технологического контроля.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (договор 11.G34.31.0001 с СПбГУ и ведущим ученым Г.Г. Павловым).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- White F.A., Wood G.M. Mass Spectrometry. Application in Science and Engineering. Chichester: John Wiley & Sons, 1986.
- Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000.

3. Diaz J.A., Gillespie S.R., Arkin C.R. //VI HEMS Workshop. US Cocoa Beach, FL. Sept.17–20, 2007. P. 32.
4. Bell R.J., Toler S.K., Wenner P.G. et al. // Ibid. P. 25.
5. Schlüter M., Gentz T. // Ibid. P. 26.
6. Badman E.R., Cooks R.G. // J. Mass Spectrom. 2000. V. 35. P. 659.
7. Kotiaho T., Lauritsen F.R., Choudhury T.K. et al. // Anal. Chem. 1991. V. 63(18). P. 875A.
8. Коган В.Т., Викторова О.С., Викторов И.В. // ПТЭ. 2005. № 1. С. 101.
9. Viktorova O.S., Kogan V.T., Manninen S.A. et al. // JASMS. 2004. V. 15. P. 823.
10. Коган В.Т., Лебедев Д.С., Чичагов Ю.В. и др. //ЖТФ. 2009. Т. 79. (11). С. 153.
11. Kogan V.T., Pavlov A.K., Chichagov Yu.V. et al. // Field Analytical Chemistry and Technology (FACT). 1997. V. 1. № 6. P. 331.
12. Vitenberg A.G., Kostkina M.I., Ioffe B.V. // Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 2496.