

## МЕМБРАННАЯ СИСТЕМА ВВОДА ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОБ В МАСС-СПЕКТРОМЕТР, ОСНАЩЕННАЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ЗАТВОРОМ

© 2013 г. В. Т. Коган\*, \*\*, А. С. Антонов\*, Д. С. Лебедев\*, А. В. Козленок\*\*\*, С. А. Власов\*, Ю. В. Чичагов\*, И. В. Викторов\*

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

\*\*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет  
Россия, 195251, С.-Петербург, ул. Политехническая, 29

\*\*\*Федеральный Центр сердца, крови и эндокринологии им. В.А. Алмазова  
Россия, 197341, С.-Петербург, ул. Аккуратова, 2

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

Поступила в редакцию 13.11.2012 г.

Описана конструкция мембранной системы ввода проб в масс-спектрометр, оснащенной пьезоэлектрическим затвором с металлическим уплотнением. Мембранный интерфейс обладает избирательным пропусканием летучих целевых соединений, позволяя в экспрессном режиме с высокой чувствительностью обнаруживать их в воздушной среде с помощью автоматизированных портативных или мобильных масс-спектрометров. Система обеспечивает малые времена отклика прибора (~1 с) за счет применения тонкого мембранного материала (десятки микрон) и исключает опасные последствия от его возможного механического разрушения. Управление системой ввода осуществляется подачей напряжения на затвор, позволяя за сотые доли секунды блокировать поступающий в прибор поток газа. Приведены результаты испытаний.

DOI: 10.7868/S0032816213050054

### ВВЕДЕНИЕ

Мембранные системы ввода широко применяются при масс-спектрометрическом определении газов и летучих органических соединений в них [1, 2]. Прежде всего, такие исследования представляют интерес для экологического контроля токсичных веществ в окружающей среде и медицинского мониторинга летучих органических биомаркеров, позволяющих проводить раннюю диагностику ряда заболеваний [3, 4]. Возможность применения рассматриваемых систем обусловлена существенными различиями проницаемости исследуемых соединений при диффузии сквозь мембрану. Материал мембраны выбирается таким, чтобы его проницаемость для компонентов воздушной смеси, являющихся фоновыми, была существенно ниже, чем для целевых соединений, что дает возможность добиваться низкого предела обнаружения последних. В качестве материала мембраны чаще используется полидиметилсилоксан (PDMS). Этот материал по сравнению с другими полимерными материалами, применяемыми для решения аналогичных задач, имеет лучшие механические свойства, обеспечивает для целевых соединений большие ско-

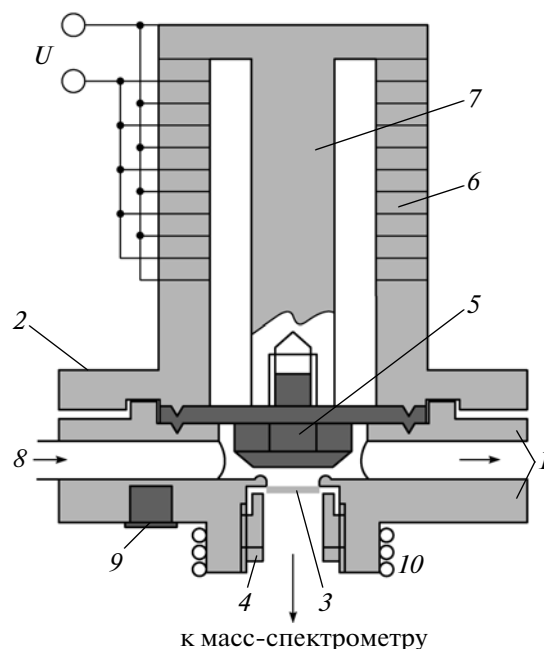
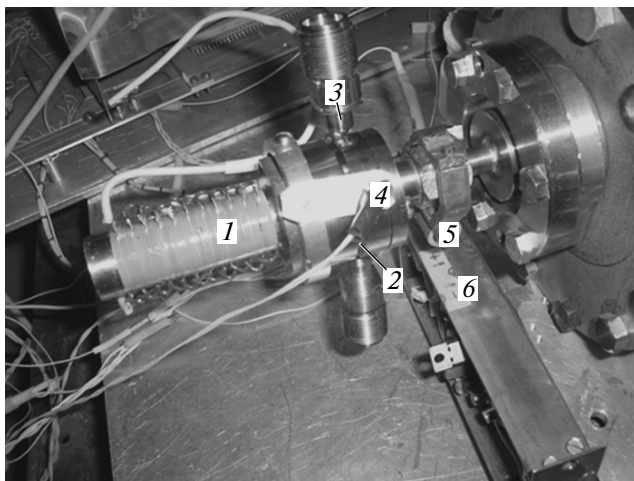


Рис. 1. Схема мембранной системы ввода с пьезоэлектрическим затвором. 1 – корпус; 2 – фланец; 3 – мембранный интерфейс; 4 – уплотняющая гайка; 5 – уплотняющая прокладка; 6 – пьезопакет; 7 – стержень; 8 – трубки газового тракта; 9 – термодатчик; 10 – нагреватель.



**Рис. 2.** Внешний вид мембранной системы ввода с пьезоэлектрическим затвором и его сопряжение с масс-спектрометром. 1 – пьезопакет; 2 – положение мембранного интерфейса; 3 – фланцы газового тракта; 4 – термодатчик; 5 – нагреватель; 6 – система термостабилизации.

рости диффузии и более высокую избирательную проницаемость по отношению к компонентам воздуха [5].

Мембранные системы ввода отличаются простой конструкции, что особенно важно при создании портативных масс-спектрометрических инструментов. Однако известно, что применение мембранного материала связано с рядом проблем: а) задержкой отклика прибора на появление целевого соединения в пробе, обусловленной временем его диффузии в мембране, причем величина этой задержки растет с ростом масс молекул исследуемых соединений; б) возможностью механического разрушения материала мембраны, приводящего к аварийной разгерметизации вакуумной системы; в) трудностью быстрой герметизации прибора из-за большого буферного объема, расположенного перед мембранным интерфейсом.

Существенного расширения возможностей применения рассматриваемой системы можно добиться, используя более тонкий мембранный материал, несколько десятков микрон. Однако такой шаг в используемых ранее конструкциях приводил к опасности выхода прибора из строя из-за возможности механического разрушения тонких мембран.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе описана система мембранно-го ввода пробы, рассчитанная на применение тонких листовых PDMS-мембран, позволяющих в значительной мере решить перечисленные выше проблемы при проведении рутинных измерений. В таких мембранах время задержки момента попадания исследуемого соединения в масс-

спектрометр относительно его появления в пробе перед мембраной в зависимости от свойств соединения может составлять от десятых долей до единиц секунд, что позволяет проводить экспресс-анализ состава газов.

**Конструкция** мембранной системы ввода с пьезоэлектрическим затвором представлена на рис. 1. Система состоит из двух основных блоков: корпуса 1 и пьезоэлектрического затвора. В корпус с помощью гайки 4 с уплотнением встроен расположенный на армирующей подложке мембранный интерфейс 3. Пьезоэлектрический затвор обращен к корпусу фланцем 2 и медной уплотняющей прокладкой 5, закрепленной на стержне 7. Фланец 2 обеспечивает постоянное герметичное сопряжение двух блоков благодаря тонкой дисковой части медной уплотняющей прокладки. Положение сердцевины прокладки, закрепленной на стержне, зависит от напряжения  $U$  на пьезокерамическом пакете 6, что позволяет электрически управлять подачей пробы из газового тракта 8 к мембране. Величина буферного объема между мембраной и уплотняющим элементом составляет  $\sim 1 \text{ мм}^3$ . Площадь мембранного интерфейса  $\sim 3 \text{ мм}^2$ . Контроль и поддержание температуры интерфейса обеспечивается с помощью термодатчика 9 и нагревателя 10. Внешний вид системы показан на рис. 2.

**Экспериментальная проверка** мембранной системы ввода проводилась с помощью портативного масс-спектрометра [6]. В качестве материала мембраны в системе ввода использована пластина из полидиметилсилоксана SSP-M толщиной 30 мкм.

Конструкция системы ввода выполнена так, что при отсутствии напряжения на пластинах пьезопакета ( $U = 0$ ) стержень с медным уплотне-

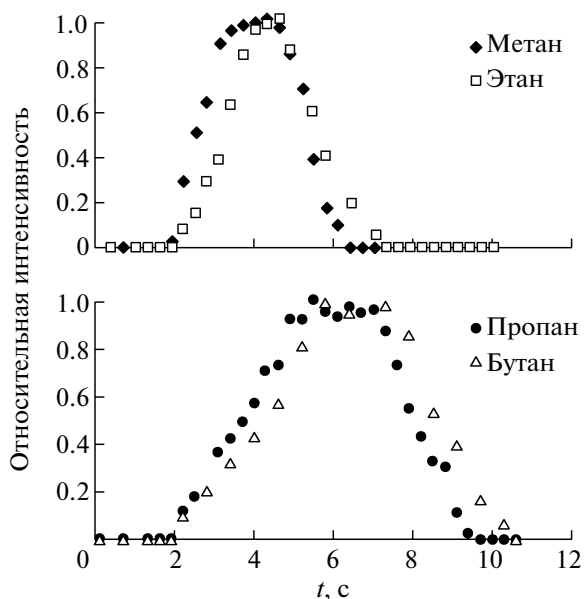


Рис. 3. Отклик прибора при ступенчатом изменении содержания различных газов в пробе при температуре прогрева системы ввода  $34^{\circ}\text{C}$ .

нием отсекает поток газа, проходящего по каналу  $\delta$ , от мембранного интерфейса. Подача напряжения на пьезозатвор открывает доступ исследуемой газовой смеси к мембранному интерфейсу. При этом величина напряжения, подаваемого на сборку пьезокерамических пластин, может варьироваться от 0 В до 3 кВ. Приложение напряжения  $U = 3$  кВ вызывает удлинение пьезоэлемента на  $\sim 30$  мкм, что достаточно для обеспечения доступа газовой пробы к интерфейсу и ротации потока газа в объеме перед мембраной. После диффузии через мембрану компоненты газовой смеси попадают в масс-спектрометр, где и определяется ее состав. В результате получены основные характеристики описываемой системы ввода.

По времени задержки отклика масс-спектрометра определено время запаздывания изменения концентрации метана, этана, пропана и бутана на выходе мембранного интерфейса относительно изменения концентрации в исследуемой пробе. На рис. 3 показан отклик прибора при ступенчатом изменении содержания соединений в пробе при температуре прогрева системы ввода  $34^{\circ}\text{C}$ . Времена задержки отклика при указанной температуре составили:  $\sim 1.1$  с для метана,  $\sim 1.6$  с для этана,  $\sim 2.5$  с для пропана,  $\sim 3$  с для бутана. При снижении температуры системы до  $20^{\circ}\text{C}$  задержка отклика указанных соединений увеличивается на 1–2 с. С учетом известных значений коэффициентов диффузии соединений в PDMS-мембране [7] расчетное время задержки из-за диффузии в материале толщиной 30 мкм [8] при нормальных условиях составило 0.2–0.8 с. Это означает, что указанные соединения достигают мембраны при температуре  $34^{\circ}\text{C}$  за время  $\sim 1$ –2 с и оно увеличивается при уменьшении температуры.

Зависимость подаваемого в масс-спектрометр потока воздушной смеси от напряжения на пьезоэлементах определялась по пику кислорода в спектре масс воздушной смеси. При этом наблюдения проводились как при нарастании напряжения, так и при его спаде в диапазоне 1400–3000 В при температуре  $27^{\circ}\text{C}$ . Из графика (рис. 4а) видно, что даже разнонаправленные изменения подаваемого на пьезоэлемент напряжения в интервале 2500–3000 В не сказываются на величине потока пробы через мембрану.

Зависимость дозируемого системой ввода потока воздуха от температуры определялась также по пику кислорода в интервале значений 16–36  $^{\circ}\text{C}$  при полностью открытой системе ввода ( $U = 3$  кВ). Поскольку эта зависимость оказалась существенной (рис. 4б), для увеличения точности проводимых измерений была введена стабилизация температуры системы ввода. Стабилизация по температуре в

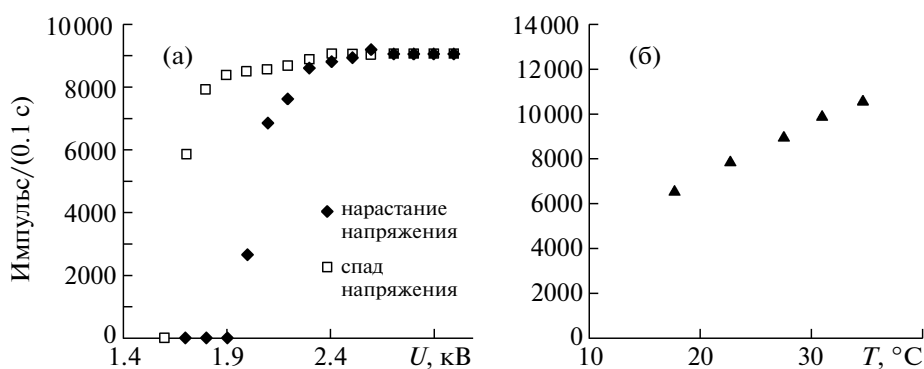
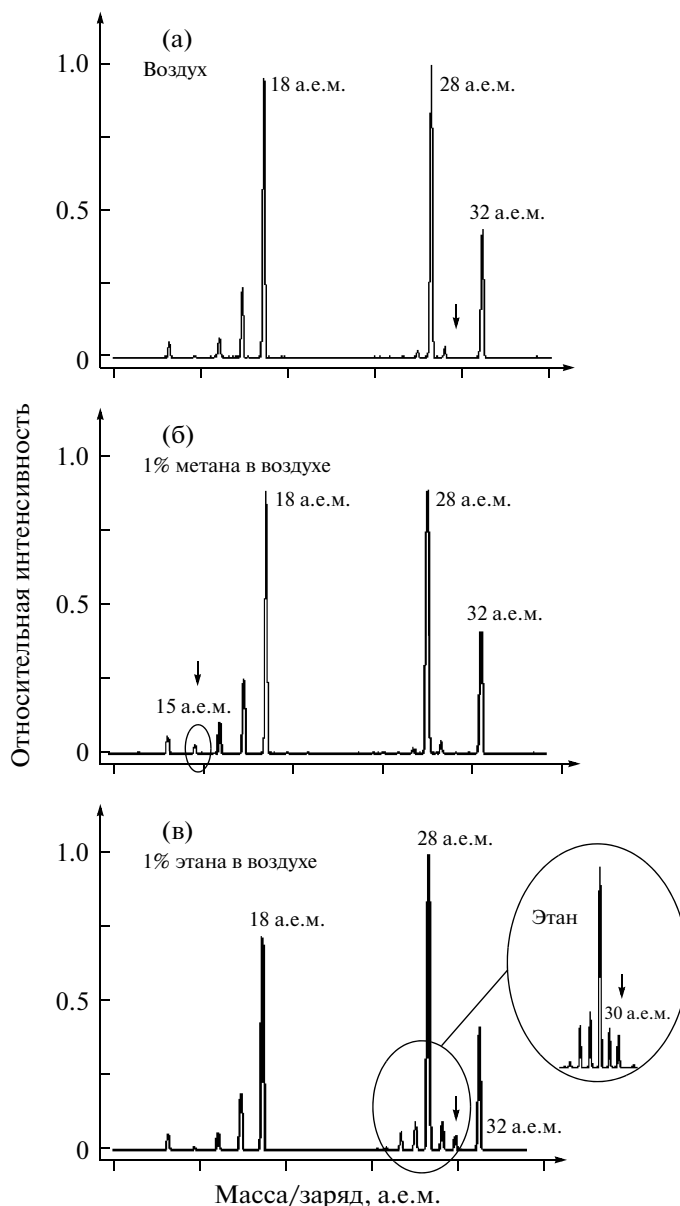


Рис. 4. Зависимость потока кислорода через мембранную систему ввода: а — от напряжения на пьезозатворе при постоянной температуре  $27^{\circ}\text{C}$ ; б — от температуры при напряжении 3 кВ на пьезозатворе.



**Рис. 5.** Масс-спектры воздуха (а), воздушной смеси с примесью метана (б) и этана (в) при вводе пробы в масс-спектрометр через мембрану.

пределах 0.5°C позволила ограничить погрешность результатов измерений величиной 1.5%.

Избирательные свойства мембранной системы ввода для метана и его гомологов представлены на рис. 5 и рис. 6. Можно отметить изменение соотношений пиков в спектрах масс на входе и выходе системы ввода, даже между основными компонентами воздушной смеси. При этом относительное обогащение воздушной пробы метаном и этаном (см. рис. 5) составляет соответственно ~4 и ~10. Для бутана (рис. 6а) и пентана (рис. 6б) этот эффект более существен, а обогащение составляет соответственно порядка ~30 и ~100. Для лету-

чих ароматических соединений этот эффект может достигать нескольких сотен.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена система ввода проб в масс-спектрометр, в которой использован мембранный интерфейс из полидиметилсилоксана толщиной 30 мкм. Он позволяет обеспечить малое время запаздывания регистрации изменения состава пробы на выходе относительно изменения ее состава на входе. Запаздывание составляет 1–3 с и, следо-

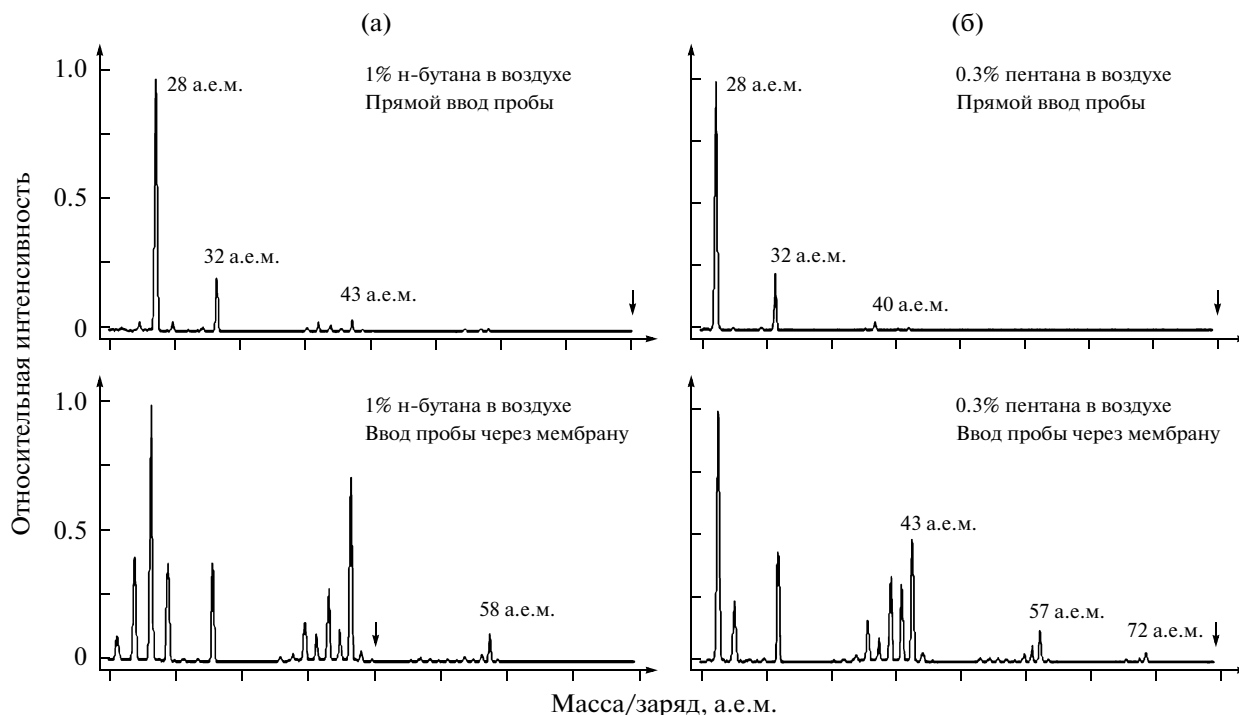


Рис. 6. Масс-спектры воздушной смеси с примесью бутана (а) и пентана (б): сверху – при прямом вводе пробы, внизу – при вводе пробы через мембранный интерфейс.

вательно, дает возможность проводить экспрессные исследования в экологии и медицине.

В конструкции системы ввода предусмотрена возможность быстрой автоматической блокировки потока дозируемой пробы в малом буферном объеме,  $\sim 1 \text{ мм}^3$ , перед мембраной с помощью пьезоэлектрического затвора, позволяющего предотвратить аварийную разгерметизацию вакуумной камеры масс-спектрометра. Это важно при работе с тонкими мембранами из-за возможности их механического разрушения, а также при появлении в пробе значительной концентрации веществ с высокой проникающей способностью. Возможность быстрой герметизации прибора важна и при эксплуатации системы ввода в составе портативных или мобильных приборов при проведении рутинных измерений вне лаборатории в жестких условиях эксплуатации.

Показано, что для поддержания постоянства величины дозируемого потока пробы в пределах 1.5% необходимо обеспечить тепловую стабилизацию системы в пределах  $0.5^\circ\text{C}$ . При этом величина дозируемого потока слабо зависит от напряжения на пьезокерамическом затворе в широком интервале его значений.

Применение в системе ввода интерфейса из полидиметилсилоксана обеспечивает возможность

обогащения пробы рядом летучих соединений и газов в процессе ее подачи в масс-спектрометр. Эффект относительного обогащения воздушной смеси метаном и его летучими гомологами составляет от 4 до 100, а для летучих ароматических соединений может достигать нескольких сотен.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ketola R.A., Kotiaho T., Cisper M.E., Allen T.M. // *J. Mass Spectrom.* 2002. V. 37. P. 457.
2. Sysoev A.A., Ketola R.A., Mattila I. et al. // *International Journal of Mass Spectrometry.* 2001. V. 212. P. 205.
3. Lauritsen F.R., Lloyd V. // *ACS Symp. Ser. 541: Mass Spectrometry for the Characterization of Microorganisms.* Fenselau. C. Washington DC: American Chemical Society, 1994. P. 91.
4. Степанов Е.В. // *Труды института общей физики им. А.М. Прохорова.* 2005. Т. 61. С. 5.
5. Maden A.J., Hayward M.J. // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 1805.
6. Kogan V.T., Pavlov A.K., Chichagov Yu.V. et al. // *FACT.* 1997. V. 1. Issue 6. P. 331.
7. LaPack M.A., Tou J.C., Mc Guffin V.L., Enke C.G. // *Journal of Membrane Science.* 1994. V. 86. P. 263.
8. Overney F.L., Enke C.G. // *American Society for Mass Spectrometry.* 1996. V. 7. P. 93.