



**“Fizika-2005”
Beynəlxalq Konfrans
International Conference
Международная Конференция**

7 - 9 İyun June 2005 №139 531-533
İyün İyün İyün **səhifə page str.**

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан



ПЕРЕДВИЖНОЙ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ АТТЕСТАЦИИ РАБОЧИХ МЕСТ В НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ

НУРИЕВ К.З., КОЛЕСНИКОВА Ю.П., БАЛАЕВА А.Я.

*Азербайджанское Национальное Аэрокосмическое Агентство, Баку
Az1106, ssddb@azerin.com, 462-19-91*

В работе представлен малогабаритный хроматомасс-спектрометр (ХМС), предназначенный для определения химического состава атмосферного воздуха в открытом и закрытом помещениях с целью аттестации рабочих мест нефтегазоперерабатывающих заводов. Даны и обоснованы характеристики и параметры всех узлов ХМС, играющих ведущую роль в реализации данного прибора. Приведены расчеты и конструктивные параметры конкретного ХМС и технические показатели разработанного прибора.

Аттестация рабочих мест на предмет определения загрязненности окружающего воздуха, воды, почвы вредными для здоровья человека веществами является обязательной составляющей заботы о здоровье и сохранении трудоспособности любого цивилизованного общества. Среди существующих методов контроля загрязненности воздуха (атмосферы и закрытого помещения) наиболее универсальным является симбиоз хроматографического и масс-спектрометрического методов. Действительно масс-спектрометрический метод обладает уникальными возможностями по идентификации неизвестных веществ и их структуры, что делает его предпочтительным по сравнению с другими. Однако это достоинство нередко превращается в недостаток из-за наложения масс-спектров различных компонентов смеси. Выход из затруднительного положения обеспечивается соединением в систему хроматографа и масс-спектрометра (хроматомасс-спектрометр). Благодаря хорошим разделительным свойствам хроматографа, снимается в значительной степени проблема наложения масс-спектров сложных компонентов, а идентифицирующие свойства масс-спектрометра нивелируются в этом отношении недостатки хроматографа. Как в газовой хроматографии, так и в масс-спектрометрии для анализа используются малые пробы в количестве микрограммов и их долей. Объединение этих методов не является неразрешимым, а комбинация газовой хроматограф-масс-спектрометр (ГХ-МС) дает простой, чувствительный и удобный прибор для разделения и идентификации сложных смесей. Возможность метода такова, что по отдельным компонентам чувствительность достигает 10^{-10} - 10^{-11} % [1].

При проектировании системы (ГХ-МС) учитывались с одной стороны, те конкретные требования, которые поставлены к данной работе, с другой - с учетом уникальных возможностей хроматомасс-спектрометрии (ХМС), перспективы развития их экологического назначения. В табл. 1. дан перечень веществ, содержание которых нужно контролировать в атмосфере и в воздухе закрытых помещений. Отметим, что этот перечень не является ограничительным, его можно расширить до нескольких десятков, а при определенных условиях и до нескольких сотен.

При разработке и проектировании ХМС выявлена возможность расширения его функций, в частности, при определенных методических дополнениях он может быть использован для контроля водной среды, почвы. В этом случае нет необходимости применять предварительное разделение с помощью хроматографа (например, контроль наличия бериллия в воздушной, водной средах и почве). Поэтому целесообразно обеспечить автономную работу масс-спектрометра.

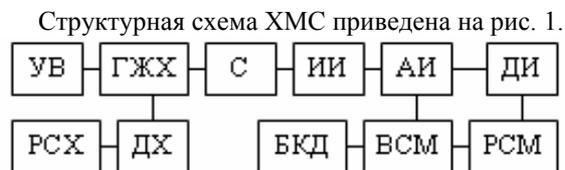
Таблица 1 Перечень контролируемых веществ

Вещество	Определяемая концентрация	Значение ПДК, мг/м ³
NO ₂	5 ПДК	0,1
SO ₂	3 ПДК	0,012
CO	5 ПДК	0,05
HF	3 ПДК	0,15
H ₂ SO ₄	3 ПДК	1,0
CH ₂ O	3 ПДК	0,01
C ₅ H ₄ O ₂	3 ПДК	0,01

Основными характеристиками ХМС, предназначенного для контроля воздушной среды (особенно закрытого помещения) является высокая разрешающая способность и высокая чувствительность.

Так например. Расчеты показывают, что для удовлетворительной записи масс-спектров веществ, перечисленных в табл. 1, достаточно иметь разрешающую способность $R \approx 200-250$. на втором этапе, при расширении списка анализируемых компонентов разрешающую способность целесообразно увеличить до 400-500. Чувствительность ХМС однозначно определяется требованиями по определению веществ, указанных в табл. 1. Заметим, что эти требования являются достаточно жесткими, даже в отношении такого высокочувствительного прибора, как масс-спектрометр.

В связи с тем, что разработанный ХМС предназначен для установки на борту передвижного средства к прибору предъявлен ряд требований, к числу которых относятся ограничения на массогабаритные характеристики и энергопотребление. Прибор должен быть достаточно экспрессным и обеспечивать полный анализ за время не более 30 минут.



Принцип действия и назначение элементов прибора следующее. Устройство ввода (УВ) проб вводит в газожидкостный хроматограф пробы воздуха равного объема. Введенная проба переносится газом-носителем через колонку газожидкостного хроматографа (ГЖХ) разделяясь по фракциям. Разделенные во времени фракции с помощью сепаратора (С) отделяются от газа-носителя и поступают в источник ионов (ИИ) масс-спектрометра (МС). Проба в источнике ионов ионизируется и формируется в короткие ионные пакеты. Далее в анализаторе ионов (АИ) ионные пакеты разделяются по массам и детектируются в детекторе ионов (ДИ). На выходе ДИ возникает последовательность импульсов (масс-спектр), которая фиксируется регистрирующей системой (РС). Система регистрации в течении короткого времени (несколько десятков мкс), фиксируя масс-спектр передает его в вычислительное устройство (ВУ).

В ХМС предусмотрена установка для фиксации хромато-спектров (ДХ). Вакуумная система масс-спектрометра выполняет две функции: необходимое разряжение (до 10^{-4} Па) в аналитической части МС и реализацию интерфейсных функций при соединении хроматографа с МС. Необходимое напряжение и токи прибора обеспечиваются с помощью блоков питания. На элементы масс-спектрометра, как правило, подаются высокостабилизированные потенциалы.

Предложенный ХМС предназначен для анализа газов, что ограничивает выбор хроматографа теми, которые предназначены для анализа газообразных веществ (газовые, газожидкостные). Широко используемые в последнее время газоанализаторы различных фирм способны анализировать не только вещества перечисленные в табл. 1, но и ряд других включая углеводороды. В этом отношении хорошо зарекомендовали себя портативные хроматографы

серии МХ «Цвет» фирмы Photovac (Голландия), «SnapShot» и Voyager, Comp Varian.

Удобство использования портативных хроматографов состоит еще и в том, что при отборе пробы не нужно входить в зону, содержащую загрязнители, поскольку все они снабжены устройствами для дистанционного отбора проб.

Поскольку в ХМС приходится решать задачу снижения давления от атмосферного (на выходе колонки) до рабочего давления в анализаторе ионов в МС (не хуже 10^{-4} Па) становится актуальным снижение расхода газа в разделительной колонке. С этой целью использованы капиллярные колонки вместо насадочных. Потоки газа через насадочную колонку ($Q \approx 0,25$ л мм рт. ст. C^{-1}) и капиллярную ($Q \approx 6 \cdot 10^{-3}$ л мм рт. ст. C^{-1}) отличаются примерно в 40 раз. Диаметр капилляра выбирается в диапазоне 0,1-1,0 мм длина несколько десятков метров.

В качестве анализатора ионов (АИ) в разработанном МС выбран времяпролетный масс-спектрометр с временной фокусировкой ионов по трем параметрам (начальным энергиям, углом радиальной расходимости и координатам выхода ионов из источника) [2]. В составе ионно-оптической системы использован участок с аксиально-симметричным полем, создаваемым между электродами цилиндрического конденсатора со следующими геометрическими параметрами [3], угол отклонения в анализаторе - $254^\circ 34'$, радиус средней траектории в поле - $r_0 = 100$ мм, входное и выходное плечи анализатора - $l_1 = l_2 = 222$ мм. Энергия ионов выбрана равной $eV_0 = 1000$ эВ (V_0 - ускоряющее напряжение). При данной энергии ионов и ширине зазора между полежающими электродами цилиндрического конденсатора 40 мм, разность потенциалов на них составляет $U = 821$ В. При этом на внутреннем электроде $U_1 = 446$ В, на внешнем электроде $U_2 = 366$ В. Потенциалы на электродах даны относительно средней траектории ионов.

Полный путь пролета ионов в масс-анализаторе составляет 886 мм. Время пролета ионов разных масс при энергии $eV_0 = 1000$ эВ приведено в табл. 2. При формировании в источнике ионов пакетов длительностью $\delta t_n \leq 30$ нс разрешающая способность во всем диапазоне масс определяется формулой $R \geq 10t$. В частности для $M = 250$ а.е.м. $R \approx 300$.

Таблица 2 Значения времен пролета ионов в анализаторе для различных масс ионов

M, а.е.м.	t, мкс
1	2,016
12	6,982
28	10,668
50	14,255
100	20,160
150	24,691
200	28,691
250	31,876

Используемый в ХМС тип времяпролетного анализатора имеет ряд преимуществ. По сравнению с прямопролетными анализаторами он обладает возможностью временной фокусировкой ионов имеющих разброс по начальным энергиям. Отсюда имеем с одной стороны более высокую разрешающую способность [3] при тех же габаритах, с другой - лучшую

стабильность аналитических характеристик масс-спектрометра при передвижном варианте прибора.

Исследования показали, что для решения поставленной задачи удобно использовать один из следующих методов получения ионов: ионизация электронным ударом, ионизация излучением лазера и фотоионизация. С учетом бортового использования прибора и требуемой надежности метода, на наш взгляд, предпочтительным является применение источников с электронным ударом. Преимущество ударной ионизации заключается еще и в том, что состав ионов с удовлетворительной степенью точности соответствует составу исследуемой пробы.

При оценке чувствительности ХМС были сделаны следующие предположения. В качестве газ-носителя хроматографе используется гелий (He). Объем пробы, поступающей в хроматограф равен 0,1 мл. При этом считаем, что в хроматографе потерь пробы не происходит, а потери в сепараторе составляют 0,5, обогащение принято равным 10. Сечение ионизации заданных компонентов рассчитывалось по аддитивному закону [4]. При оценке локального давления в области ионизации учитывалось расширение газа, протекающего через сопло сепаратора в источник. Продольная составляющая газа считалась равной скорости потока на выходе колонки, поперечная - принималась с равной скорости звука, рассчитываемая по формуле

$$a^2 = \gamma \frac{RT}{\mu}, \quad (1)$$

где $\gamma = C_p/C_v$ (для гелия $\gamma=5/3$), μ - молярная масса, T - температура, R - газовая постоянная. Результаты ориентировочных оценок сведены в табл. 3. Длина пути электронов в источнике ионов принималась равной $S=20$ мм.

В качестве детектора ионов в МС использован стандартный вторично-электронный умножитель типа ВЭУ-7. коэффициент, усиления 10^7 , временное разрешение 3-5 нс. ВЭУ имеет небольшую массу и габариты и не требует мощного источника питания. Потребляемая мощность не превышает 0,3 Вт.

Вакуумная система является важной вспомогательной составляющей масс-спектрометра. От нее в значительной степени зависят массогабаритные и энергетические характеристики прибора. Поэтому задача оптимизации вакуумной системы ХМС является весьма актуальной. Для обеспечения в камере анализатора рабочего давления

не хуже 10^{-4} Па выбран высоковакуумный диффузионный насос Н-100/350 со скоростью откачки 350 л/с.

Таблица 3 Оценка параметров ионизации пробы в источнике

Вещество	Молярная масса, г/моль	Концентрация молекул пробы, см ³	
N ₂	48	1,3·10 ¹¹	
SO ₂	64	1,4·10 ¹¹	
CO	28	20·10 ¹¹	
HF	20	0,3·10 ¹¹	
H ₂ SO ₄	98	0,6·10 ¹¹	
CH ₂ O	30	0,24·10 ¹¹	
C ₃ H ₄ O ₂	96	0,3·10 ¹¹	
Вещество	Сечение ионизации, см ²	Вероятность образования ионов	Кол-во ионов в пакете
N ₂	4,6·10 ⁻¹⁶	4,4·10 ⁻⁷	8,4·10 ⁴
SO ₂	7,8·10 ⁻¹⁶	8,8·10 ⁻⁷	1,7·10 ⁵
CO	3,6·10 ⁻¹⁶	58·10 ⁻⁷	1,1·10 ⁶
HF	1,2·10 ⁻¹⁶	0,29·10 ⁻⁷	5,5·10 ³
H ₂ SO ₄	12·10 ⁻¹⁶	5,8·10 ⁻⁷	1,1·10 ⁵
CH ₂ O	4,8·10 ⁻¹⁶	0,93·10 ⁻⁷	1,8·10 ⁴
C ₃ H ₄ O ₂	15,6·10 ⁻¹⁶	3,8·10 ⁻⁷	7,2·10 ⁴

Одним из важнейших узлов электромагнитных установок, в том числе ХМС, является система предварительной обработки и регистрации масс-спектрометрической информации на выходе ВЭУ. Именно от электронных устройств в значительной степени зависят аналитические характеристики прибора. От стабильности напряжений и токов, вырабатываемых ими, зависят как разрешающая способность, так и погрешность определения концентрации. Поэтому стабильность напряжений подаваемых на источник ионов и анализатор (по пульсациям) рассчитывалась исходя из соотношения

$$\frac{\delta V}{V} \leq \left(\frac{1}{10R} \div \frac{1}{20R} \right), \quad (2)$$

где R - разрешающая способность.

Важную роль в приборе играют электронные устройства, выполняющие функции измерений, обработки информации и автоматизации. Для усиления сигналов с выхода ВЭУ использован импульсный усилитель со следующими параметрами: коэффициент усиления 10^3 , полоса пропускания 200 МГц, шумы - не более 50 мкВ. Система регистрации обеспечивает оперативное запоминание масс-спектров для каждой точки хроматографа объемом не менее 1,5 килобайт.

[1]. Хмельницкий Р.А, Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия, М., Химия, 1984, 324 с.
 [2]. Олейников В.А., Сысоев А.А. Методика расчета секторных аксиально-симметричных статических полей, 1980, Препринт 06.08.80, ВИНТИ, 32 с.

[3]. Нуриев К.З., Гурбанов К.Б., Нурубейли Т.К. Препринт, 1999, АНАКА, 242 с.
 [4]. Сысоев А.А. Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок, М., Энергоатомиздат, 1983, 256 с.