

01;03;12

Прекоцентрация органических примесей инжектором масс-спектрометра, состоящим из последовательно расположенных мембран

© В.Т Коган, О.С. Викторова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

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

Поступило в Редакцию 21 июня 2001 г.

Рассмотрена возможность повышения степени прекоцентрации органических примесей в исследуемом образце перед введением его в масс-спектрометр за счет последовательного расположения мембран в инжекторе, при условии прохождения через него нестационарного потока. Расчетный эффект прекоцентрации в приближении малого времени диффузии веществ через мембрану пропорционален отношению проникающих способностей примеси и матрицы в степени числа мембран в инжекторе $(k_j/k_m)^N$. Для примеси бутана в воздухе применение двух мембран в инжекторе по сравнению с одной дает расчетную оценку эффекта ~ 40 , а экспериментальная проверка с применением мембран толщиной 0.1 mm — ~ 14 . Приблизиться к расчетному значению можно, снижая время диффузии через мембрану за счет уменьшения ее толщины. Особенно эффективным ожидается применение полимембранного инжектора для экологических исследований, где требуется проведение высокочувствительного анализа токсичных органических веществ, имеющих значительно большую величину отношения k_j/k_m , чем у бутана.

Введение. Проницаемость материала мембраны, используемого в инжекторах масс-спектрометров, для компонентов разного химического состава может различаться на несколько порядков, что позволяет проводить избирательный напуск веществ [1,2]. Это свойство, например, дает возможность повысить чувствительность анализа органических примесей в неорганической матрице с помощью мембраны из диметилполисилоксана. Сочетание простоты конструкции мембранного инжектора и возможности проведения автоматизированного напуска в высоковакуумную систему масс-спектрометра позволяет существенно

снизить требования к системе вакуумной откачки, что особенно важно для портативных приборов [3].

При сопоставлении свойств непористых мембран помимо проницаемости в режиме квазистатического напуска существенными являются также времена их отклика на изменение концентрации соответствующего компонента в измеряемой смеси. Для описания этой динамической характеристики используют величину интервала времени (τ) нарастания интенсивности потока через мембрану (обычно от 10 до 90% к установившемуся впоследствии максимальному потоку) вслед за скачком парциального давления или концентрации на ее входе [4].

Учет динамических параметров важен для любых мембранных систем ввода. Так, в инжекторах, включающих одну мембрану, толщина последней часто выбирается исходя из требований низкой инерционности системы, что позволяет успешно проводить прямой мониторинг биохимических и технологических процессов [5–7] или осуществлять непрерывный контроль экологических процессов [5,8,9].

Если определение состава образца можно проводить путем дискретного анализа, то более эффективными оказываются многоступенчатые системы ввода, допускающие значительную инерционность [10,11]. Однако и здесь, чтобы добиться повышения чувствительности, также необходимо учитывать динамические свойства мембраны.

Устройство и выбор параметров. На рис. 1 представлена схема инжектора для дискретного масс-спектрометрического анализа, включающего затвор и N последовательно расположенных мембран, разделенных объемами, что позволяет разнести во времени процессы диффузии образца в материале мембраны и процессы, связанные с заполнением промежуточных объемов веществом образца. Задавать параметры многоступенчатых конструкций следует с соблюдением соотношения $t_{ss}/\tau \gg 1$, где t_{ss} — время установления стационарного потока компонента смеси через инжектор в целом. При скачкообразном нарастании давления образца на входе инжектора система позволяет в прошедшем сквозь мембраны потоке газа преконцентрировать компоненты j с проникающей способностью k_j более высокой, чем у газа носителя k_m (матрица). При этом должны выполняться условия однородности состава смеси в исходном образце и в промежутках между мембранами. Первое из них обеспечивается прокачкой образца перед инжектором, второе — низким давлением в объемах между мембранами. Вентили обеспечивают восстановление вакуума в инжекторе после

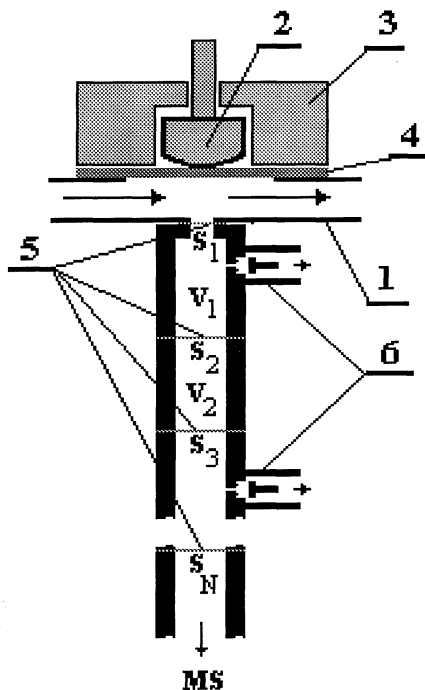


Рис. 1. Мембранный инжектор-преконцентратор: 1 — трубка с исследуемой смесью, 2 — затвор, 3 — корпус, 4 — вакуумное уплотнение, 5 — мембраны, 6 — вентиль.

измерения. Очевидно, что прекоцентрация становится существенной при условиях:

- а) $k_j \gg k_m$;
- б) проведения масс-анализа на выходе инжектора в интервале времени между подачей исследуемого образца на его вход и моментом времени $t \ll t_{ss}$ по компоненту с наибольшей проникающей способностью;
- в) $\tau \ll t_{ss,n}$ для каждой ячейки n инжектора, включающей две соседние мембраны и промежуточный объем.

Для рассмотрения предлагаемого способа прекоцентрации используем наиболее простую конструкцию с одинаковыми мембранами (площадь S , толщина d , материал) и разделяющими их объемами (V).

Изменение парциального давления в ячейке n после подачи образца на вход системы и до момента t при соблюдении указанных выше условий, а следовательно, и при выполнении неравенства $P_{j,n-1} \gg P_{j,n+1}$ можно описать уравнением

$$\partial P_{j,n} / \partial t \cong k_j S / V (P_{j,n-1} - 2P_{j,n}). \quad (1)$$

Его решение можно представить в виде:

$$P_{j,n} = k_j S / V \left(\int P_{j,n-1} \exp(2k_j S t / V) dt + C \right) \exp(-2k_j S t / V), \quad (2)$$

где C — константа интегрирования.

Перед инжектором в исследуемой смеси, находящейся при атмосферном давлении, парциальное давление компонентов составляет величину $P_{0,j}$, на выходе инжектора со стороны масс-спектрометра 0. Выполняя условие $t \ll V / (2k_j S)$ (задолго до установившегося процесса), найдем зависимость $P_{j,n}$ от времени:

$$P_{j,n} = k_j S / V \int P_{j,n-1} dt + C = P_{0,j} (k_j S / V)^n t^n / n!. \quad (3)$$

Задавая отношение k_j / k_m равным M_j и учитывая, что поток I_j компонента j на выходе инжектора пропорционален его парциальному давлению перед последней мембраной, решаем систему (3) и получаем обогащение смеси этим компонентом по сравнению с исходной концентрацией ($P_{0,j} / P_{0,m}$):

$$(I_j / P_{0,j}) / (I_m / P_{0,m}) \cong (M_j)^N. \quad (4)$$

Из выражения (3) следует, что, после подачи смеси на вход инжектора при выполнении условий $t \ll t_{ss}$ и $\tau \ll t_{ss,n}$, на его выходе рост потока каждого компонента происходит по закону t^n , а характерный временной масштаб этого роста зависит от величины k_j (рис. 2, а), что позволяет даже при малом различии проникающих способностей компонентов за счет увеличения числа мембран N добиться значительного обогащения компонентов с большими значениями k_j (4).

Переход к стационарному режиму перетекания сопровождается снижением эффективности анализа до величины, соответствующей системе с одной мембраной.

Эксперимент и обсуждение. В процессе измерений использовался портативный масс-спектрометр, описанный в работе [12]. В качестве

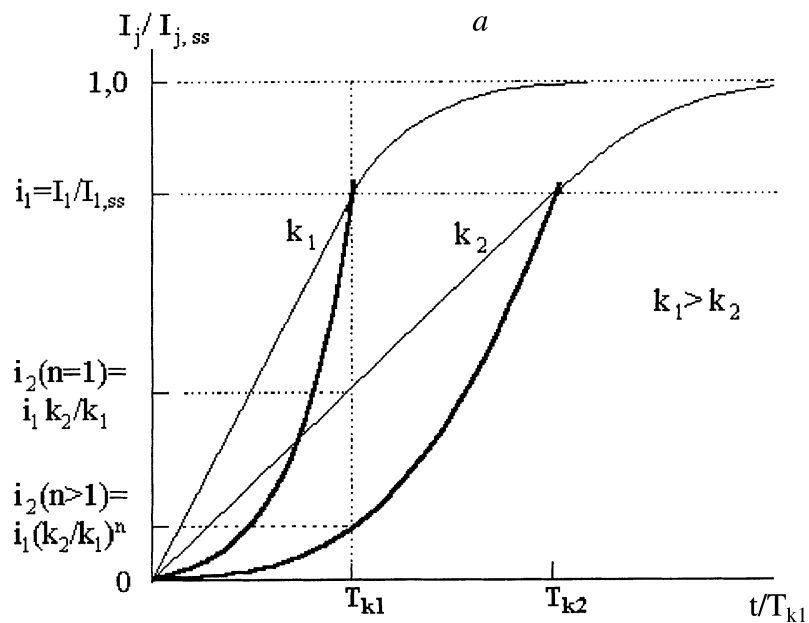


Рис. 2. *a* — нарастание потока компонентов $j = 1$ и 2 на выходе инжектора. — $n = 1$ ($N = 2$), — $n > 1$. *b* — зависимость эффективности инжектора-преконцентратора, состоящего из двух мембран толщиной 0.1 mm , по бутану в воздушной матрице, от соотношения t_{ss}/τ .

материала мембраны выбран листовый диметилполисилоксан толщиной d , равной $100 \text{ }\mu\text{m}$. Газовые стандарты приготовлены с помощью калиброванных объемов. В качестве образца использовалась смесь *n*-бутана (0.01%) и воздуха. Выбор бутана объясняется, с одной стороны, сравнительно высокой проникающей способностью [3], с другой стороны, — нахождением в газовой фазе при нормальных условиях, что существенно упрощает экспериментальную часть.

Для экспериментальной проверки такой системы был выбран инжектор, состоящий из двух мембран: $S = S_1 = S_2 = 0.78 \text{ mm}^2$, $V = 30 \text{ mm}^3$. Через интервал времени t , равный 3 min ($t_{ss} \cong 5 \text{ min}$ для выбранного инжектора по бутану), после подачи образца на вход инжектора концентрация бутана за второй мембраной увеличилась

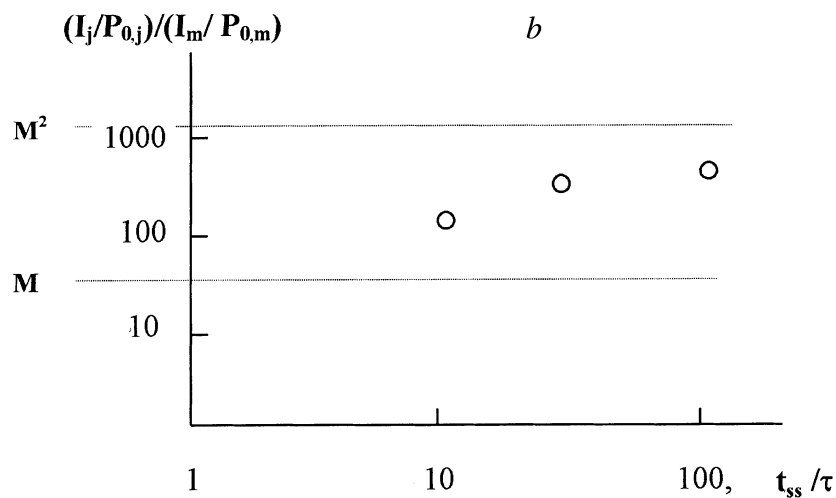


Рис. 2 (продолжение).

в 560 раз (относительно азота) по сравнению с исходной. Учитывая, что отношение коэффициентов проникающей способности бутана и азота через одиночную мембрану [3] составляет величину $M_b \cong 40$, в соответствии с выражением (4) следовало ожидать обогащения смеси бутаном относительно азота в $40^2 = 1600$ раз. Различие между расчетным и экспериментальными значениями объясняется прежде всего существенным различием τ для носителя и примеси при нестрогом выполнении неравенств $\tau \ll t$ и $t \ll V(2k_j S)$. Зависимость эффективности инжектора-преконцентратора, состоящего из двух мембран, для бутана в воздушной матрице от соотношения t_{ss}/τ представлена на рис. 2, *b*. Попытка уменьшить время анализа, сохраняя толщину мембраны, приводит к уменьшению t_{ss} системы по бутану, а следовательно и к уменьшению эффекта обогащения. Для ускорения анализа при сохранении свойств концентратора следует использовать мембраны с меньшей толщиной (так как $\tau \sim 1/d^2$).

Заключение. Инжектор, включающий несколько последовательно расположенных мембран, позволяет обеспечить высокую чувствительность анализа органических примесей в неорганической матрице в составе масс-спектрометра, если использовать нестационарный режим

натекания образца. Его применение имеет хорошие перспективы для проведения высокочувствительного анализа по ароматическим и галогенопроизводным углеводородам, гетероциклическим и другим соединениям (проникающая способность которых выше, чем у бутана) при решении широкого круга экологических и технологических задач. Благодаря существенному ограничению малоинформативного потока вещества матрицы в вакуумную систему масс-спектрометра, такой инжектор особенно эффективен в составе портативных инструментов.

Список литературы

- [1] *Maden A.J., Hayward M.J.* // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 1805.
- [2] *LaPack M.A., Tou J.C. McGuffin V.L., Enke C.G.* // *J. Membr. Sci.* 1994. V. 86. P. 263.
- [3] *Коган В.Т., Викторова О.С., Гладков Г.Ю., Чичагов Ю.В., Тубольцев Ю.В.* // ПТЭ. 2001. В. 1.
- [4] *Ketola R.A., Ojala M., Sorsa H., Kotiaho T., Kostianen R.K.* // *Anal. Chim. Acta.* 1997. V. 349. P. 359.
- [5] *Kotiaho T., Lauritsen F.R., Choudhury T.K., Tsao G.T., Cooks R.G.* // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 875A.
- [6] *Degn H.J.* // *Microbiol. Methods.* 1992. V. 15. P. 185.
- [7] *Lauritsen F.R., Lloyd D.* *Mass Spectrometry for the Characterization of Microorganisms*; Ed. C. Fenselau. ACS Symposium Series 541; American Chemical Society; Washington DC, 1994. P. 91–106.
- [8] *Cooks R.G., Kotiaho T.* *Pollution prevention in industrial processes* / J.J. Breen, M.J. Dellarco, Eds; ACS Symposium Series 508; American Chemical Society; Washington DC, 1994. P. 126–154.
- [9] *Bauer S.J., Cooks R.G.* // *Am. Lab.* 1993. V. 25. P. 36.
- [10] *Dejarne L.E., Bauer S.J., Cooks R.G., Lauritsen F.R., Kotiaho T., Graf T.* // *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 1993. V. 7. P. 935.
- [11] *Cisper M.E., Gill C.G., Townsend L.F., Hemberger P.H.* // *Anal. Chem.* 1995. V. 67. P. 1413.
- [12] *Коган В.Т., Павлов А.К., Чичагов Ю.В.* и др. // *Field Anal. Chem. and Technol.* 1997. V. 1(6). P. 331.