

УДК 543.27

© А. Ф. Кузьмин

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ УСТРОЙСТВО СЕЛЕКТИВНОЙ ОСУШКИ ГАЗОВЫХ ПРОБ

Рассмотрена конструкция, принцип действия и эффективность работы селективного осушителя влаги в газовых пробах либо иных газовых средах, выполненного на основе материала типа Nafion. Показано, что осушитель удаляет из газовых сред 98 % влаги, сохраняя при этом в пробах микропримеси на уровнях 1 ppт и менее.

ВВЕДЕНИЕ

В конце 90-х годов Институтом аналитического приборостроения РАН совместно с Научно-техническим центром "Центротех" Минатома России был предложен, разработан, опробован и запатентован метод анализа микроконцентраций примесей в газовых пробах, не имеющих мировых аналогов [1–4]. Метод основан на предварительной концентрации микропримесей на 3–4 порядка в газовой ультрацентрифуге и непрерывном вводе и анализе обогащенной пробы масс-спектрометром в реальном масштабе времени. В 2001–2005 годах аналитический комплекс "Концентрирующая центрифуга—масс-спектрометр" (КЦ-МС) был опробован для обнаружения ранних стадий заболеваний человека по наличию в выдохе пациентов микрокомпонент — маркеров тех или иных заболеваний. Ряд крупных зарубежных ученых, разрабатывающих на Западе метод дыхательной диагностики, предсказывают, что этот метод в 21 веке войдет в медицинскую практику наравне с рентгеновским методом, т. к. выдох содержит более 400 микрокомпонентов, многие из которых несут информацию о состоянии систем и отдельных органов человека [5].

В связи с тем что уровень концентрации этих компонентов в выдохе лежит в пределах от 1 ppт до ppб- и ppт-долей, работа с ними затруднена и требует особо высокой чувствительности аналитической аппаратуры. Метод дыхательной диагностики привлекателен своей комфортностью (неинвазивен, т. е. не требует вторжения в тело человека), одновременно обеспечивая выдачу комплексной информации по многим компонентам выдоха.

В упомянутых работах ИАнП РАН возможности комплекса КЦ-МС для ранней диагностики проверялись на таких заболеваниях, как сахарный диабет (способ экспресс-диагностики сахарного диабета в настоящее время патентуется) и заболевания печени. Известно, что сахарный диабет име-

ет скрытую, единственную излечимую форму, которая также обнаруживается комплексом КЦ-МС. Биомаркером на все формы диабета является ацетон, появляющийся в выдохе, составляя миллионные доли от общего выхода.

При отборе проб выдоха у больных в Санкт-Петербургской государственной медицинской академии им. И.И. Мечникова на кафедре эндокринологии в индивидуальные пробоотборники (полимерная трубка Ø10 мм с открытыми концами, погруженная в смесь вода—лед) было установлено, что за 15–20 мин выдоха в такую трубку в ней скапливается конденсат в объеме до 10 мл, в котором и растворен биомаркер (т. к. ацетон растворяется в воде абсолютно).

При вводе пробы из такого пробоотборника в комплекс КЦ-МС, что осуществлялось нагревом пробоотборника с конденсатом до +80°C, в ультрацентрифугу поступала практически одна влага конденсата, что недопустимо в таких количествах, т. к. нарушает балансировку ротора центрифуги, что ведет к ее разрушению.

Возникла задача селективного удаления влаги из анализируемых проб без потерь микроконцентраций ацетона.

КОНСТРУКЦИЯ ОСУШИТЕЛЯ

С целью удаления влаги из проб выдоха был разработан осушитель, схема которого представлена на рис. 1. Осушитель состоит из 50 полимерных капилляров 1, выполненных из отечественного фторсополимера (фторопласт-4-сульфофторид), являющегося аналогом полимерного материала Nafion 811 фирмы "Дюпон", США. Капилляры имеют длину 37 мм каждый, диаметр 0.5 мм с толщиной стенки 0.1 мм. Открытые концы капилляров герметично заделаны во входном и выходном дисках 2, расположенных в герметичном корпусе 3. Ввод пробы осуществляется через штуцер 4, отбор —

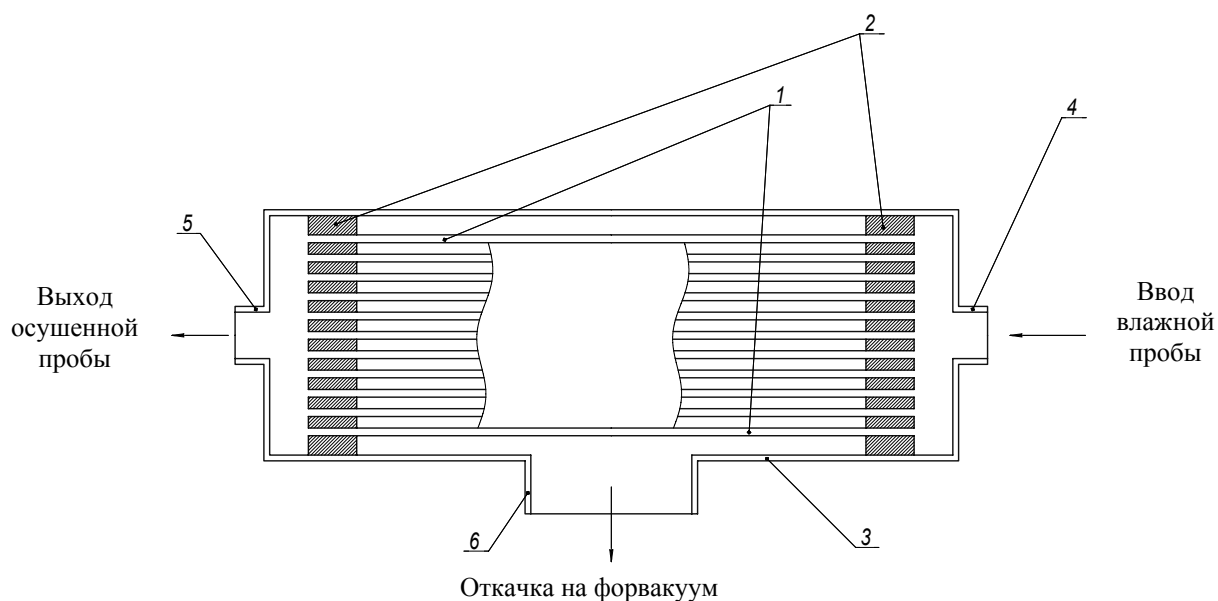


Рис. 1. Схема осушителя.

1 — полимерные капилляры; 2 — входной и выходной диски; 3 — корпус; 4, 5 — штуцеры; 6 — патрубок

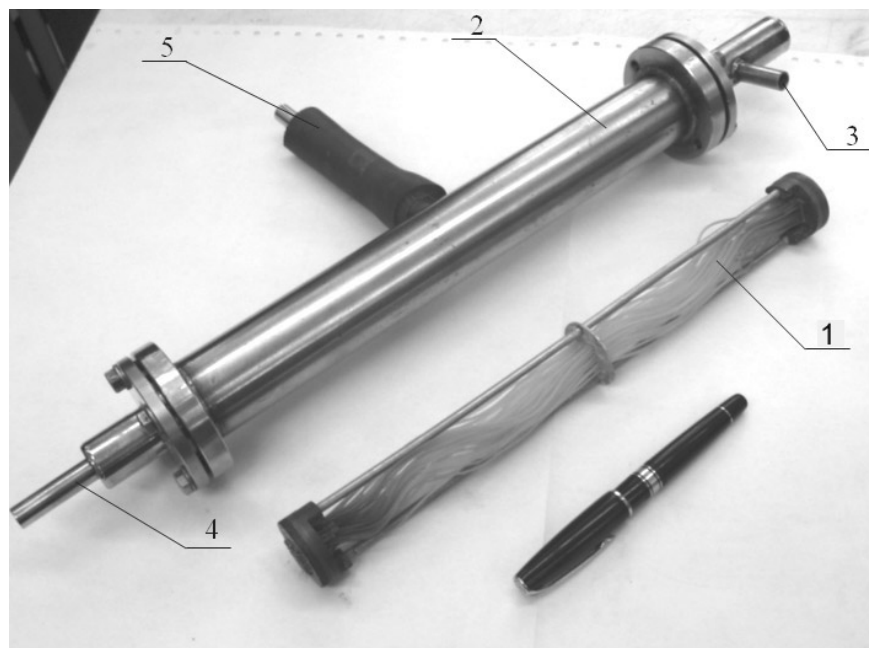


Рис. 2. Внешний вид осушителя в целом и блока капилляров.

1 — блок капилляров с входным и выходным дисками, в которых герметично закреплены капилляры; 2 — герметичный корпус осушителя; 3 — входной штуцер; 4 — выходной штуцер; 5 — патрубок откачки

через штуцер 5, откачка наружных стенок капилляров осуществляется через патрубок 6. На рис. 2 показан блок капилляров 1 и корпус осушителя 2, внутри которого герметично закрепляется блок капилляров.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ ОСУШИТЕЛЯ

Осушка проб осуществляется за счет особых свойств материала, из которого изготовлены капилляры. Попадая на поверхность этого материала молекулы воды диффундируют в этом материале из области большей концентрации влаги в область меньшей ее концентрации, т. е. в нашем случае перпендикулярно потоку пробы, проходящей через область капилляров.

Поскольку на входе центрифуги давление составляет несколько миллиметров ртутного столба, а на входе осушителя давление равно атмосферному, проба естественным образом протекает от входа осушителя к его выходу, а наружные стенки непрерывно осушаются за счет откачки.

Эффективность осушки определялась прямым экспериментом, для чего на вход осушителя подключалась ампула, содержащая 10 мл дистиллированной воды, а на выход — пустая малая ампула, погруженная в раствор, представляющий ледяную кашу, т. е. смесь льда с небольшим количеством воды. После полного испарения воды из первой ампулы во второй ампуле осталось около 0.2 мл влаги. Таким образом, эффективность осушки составляла 98 %. Оставшееся количество влаги (0.2 мл) оказывалось допустимым для центрифуги и не нарушало ее работу. Поскольку во время работы центрифуга откачивала сама себя, отбирая обедненную микропримесями фракцию, эта влага не накапливалась в центрифуге при анализе десятков проб подряд (время анализа одной пробы составляло примерно 15–20 минут).

Была проверена селективность осушки проб. В связи с тем что дрейф молекул воды поперек стенок капилляров в данном материале обусловлен полярностью молекул воды, а молекула ацетона также слабополярна, был изучен эффект частичной потери ацетона при прохождении через осушитель. Ацетон и вода смешивались в объеме 1:1 (ацетон абсолютно растворим в воде) по 25 мл каждый. Ампула со смесью подключалась на вход осушителя. На выходе осушителя измерялось количество ацетона, собранного в охлажденную ампулу (с учетом доли прошедшей воды). Потери ацетона составили ~15 %, что практически не влияло на интерпретацию результатов диагностики заболевания диабетом, т. к. концентрации ацетона в пробах пациентов имели порядок единиц или долей ppm, а наличие заболевания определя-

лось не по абсолютной величине концентрации ацетона в выходе, а по динамике изменения этой концентрации до еды и через определенное время после еды. Таким образом, даже слабополярное вещество практически не терялось при прохождении осушителя, что подтверждалось прямыми измерениями проб, взятых у пациентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный осушитель может быть использован при осушке любых проб не только в комплексе КЦ-МС, но, например, ЖСР-масс-спектрометрии при анализе водных растворов анализируемых веществ, для удаления примесной воды, мешающей получению устойчивой плазмы в плазменной горелке ЖСР-масс-спектрометра, а также в любых других задачах, где из газовой фазы требуется удалить воду, сохранив остальные компоненты газовой смеси. Достоинством рассмотренного осушителя является его способность осушать большие газовые потоки (10 см³ воды за 15 минут). Другим достоинством осушителя является простота конструкции и легкость его изготовления. Эксплуатация осушителя в течение нескольких лет показала полное сохранение работоспособности и сохранение эффективности селективной осушки проб. В период разработки осушителя серийных осушителей на основе Nafion не выпускалось. В настоящее время в США фирма Perma Pure Inc. приступила к выпуску таких осушителей, более сложных конструктивно и весьма дорогостоящих (от \$1000 и выше) по сравнению с рассмотренным обогатителем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калитеевский А.К., Кузьмин А.Ф., Николаев В.И., Сергеев В.И.* Масс-спектрометр для анализа примесей в газах и парах. Патент РФ № 2064205.
2. *Kaliteevsky A.K., Sergeev V.J., Kuzmin A.F., Godisov O.N.* The Elaboration and Investigation of Mass-Spectrometry Method with Previously Enrichment by Centrifuge-Concentrator for Control Microimpurities in the Super Pure Gases // Problems of materials technology and media purification in conversion programs of Russian Federation Minatom. Minatom, 1994. P. 48.
3. *Калитеевский А.К., Кузьмин А.Ф., Луцейкин В.П., Годисов О.Н.* Микропримеси под колпаком. // Наука в России. 1997. № 6, С. 40.
4. *Кузьмин А.Ф., Арсеньев Д.И., Белов Н.С. и др.* Приборный комплекс: Концентрирующая центрифуга—масс-спектрометр // Научное приборостроение. 1999. Т. 9, № 3. С. 111–115.

5. *Krotoszynski B., Gabriel G., Neil N.O. // J. of Chromatographic Science. V. 15, July 1977. P. 244.* *Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 21.05.2008.

THE HIGHLY EFFECTIVE DEVICE FOR THE SELECTIVE DRYING OF GAS SAMPLES

A. F. Kuzmin

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The construction, principle of activity and overall performance of the selective dehumidifier of moisture in gas tests or other gas media, made on the basis of Nafion material is discussed. The dehumidifier is shown to remove 98 % of moisture from gas media, thus maintaining in the samples microimpurities at the levels of 1 ppm and less.