

---

**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРИБОРОВ  
И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МЕТОДИК**

---

УДК 543.51

© И. А. Громов, Д. О. Кулешов, О. А. Беляева, Н. Р. Галль, 2020

**УСТРОЙСТВО ПОЛУАВТОМАТИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ  
ДЛЯ АНАЛИЗА СЛЕДОВ БЕРИЛЛИЯ В ВОЗДУХЕ  
РАБОЧЕГО ПОМЕЩЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ЭРИАД (ЭЛЕКТРОСПРЕЙ)**

Статья посвящена описанию разработанного устройства полуавтоматической пробоподготовки для анализа следов бериллия в воздухе рабочего помещения с помощью масс-спектрометрии ЭРИАД (электроспрей). Принцип его работы основан на адсорбции пыли, содержащей бериллий, заряженными каплями растворителя, образующимися при пневмораспылении в электрическом поле, и последующем сборе пробы с орошаемого фильтра, ее разбавлении протонирующим раствором и анализе в масс-спектрометре. Устройство позволяет проводить экспрессный анализ со временем пробоподготовки менее 20 мин. В процессе пробоподготовки сводятся до минимума ручные операции, за исключением финального разбавления пробы для электрораспыления.

*Кл. сл.:* бериллий, пробоподготовка, масс-спектрометрия ЭРИАД

**ВВЕДЕНИЕ**

С 2014 г. в России активно развиваются технологии по производству бериллия. Он, благодаря своим особым химическим и физическим свойствам, широко применяется в ядерной технике, электронике и металлургии [1]. Открытие новых возможностей использования бериллия и его соединений [2, 3] с каждым годом увеличивает потребность в нем. В настоящее время в России потребление бериллия возросло до нескольких десятков тонн в год.

Одной из проблем работы с бериллием является его высокая токсичность. Дозы бериллия в органах тела человека не должны превышать доли микрограмма на 1 г веса тела [4]. Превышение показателей приводит к сильному вреду здоровью человека, поэтому допустимые содержания бериллия в воздухе рабочих помещений, где он обычно существует в виде гидроксида или солей, адсорбированных на частичках пыли, очень малы. В нашей стране это значение не должно превышать  $10^{-6}$  г/м<sup>3</sup>. Соблюдение этих норм возможно только при своевременном контроле.

На сегодняшний день традиционными методами анализа концентрации бериллия в воздухе являются химические методы, требующие длительного концентрирования пробы, или методы оптической абсорбции. Эмиссионные оптические методы, базирующиеся на возбуждении атомов в индуктивно связанной плазме, относительно неэффективны для бериллия. т.к. его линии перекрываются с полосами поглощения воды [4]. Эти

ограничения не позволяют в практике проводить экспрессный анализ бериллия, что приводит к опасности для жизни и здоровья персонала при авариях и крупных выбросах бериллия в рабочую зону.

Хорошей альтернативой традиционным методом является использование масс-спектрометрии ЭРИАД (электроспрей с атомизацией в источнике) [5, 6]. Данный подход позволяет анализировать следы бериллия в воздухе рабочего помещения быстро и с высокой чувствительностью. Само измерение составляет 2–3 мин, при этом концентрация целевого компонента может составлять не более  $10^{-7}$  моль/л [7].

Однако процедура пробоподготовки по-прежнему остается наиболее времяземкой стадией измерения. При использовании подготовки пробы по традиционному методу накопленная на фильтре проба озоляется мокрым или горячим способами, продукты озоления растворяются в кислоте, и затем полученный раствор разбавляется протонирующим растворителем, например метанолом. Такой способ подготовки пробы включает ряд ручных операций, таких как снятие фильтра, его растворение в смеси кислот, подготовку конечного раствора, пригодного для анализа методом ЭРИАД.

Целью данной работы было разработать и изготовить устройство полуавтоматическое пробоподготовки для анализа следов бериллия в воздухе рабочего помещения с помощью масс-спектрометрии ЭРИАД, позволяющее исключить большинство ручных операций и ускорить сбор пробы.

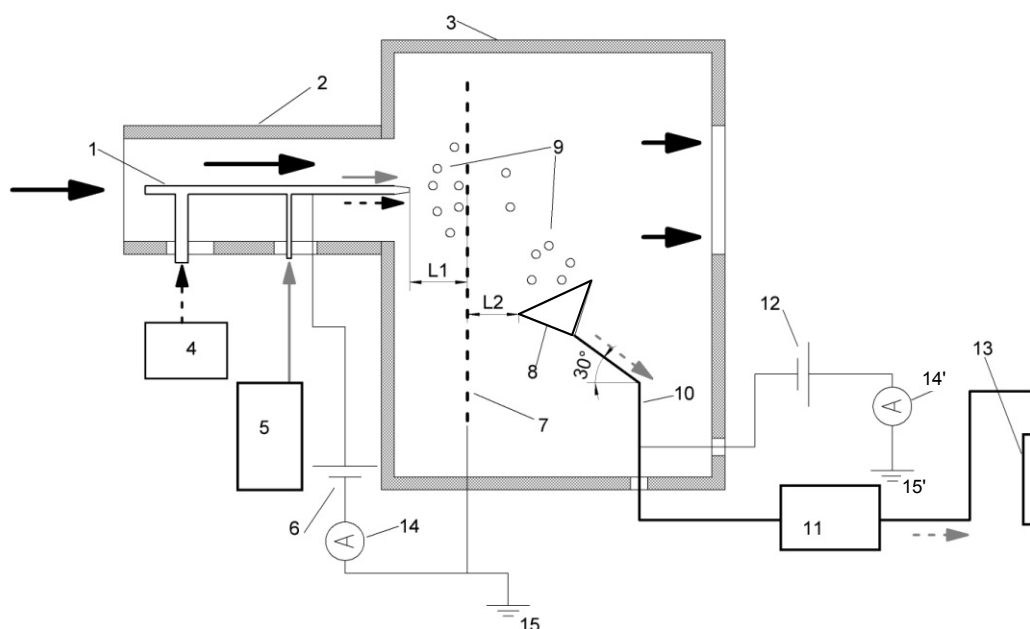


Схема устройства пробоподготовки для полуавтоматического анализа следов бериллия в воздухе рабочего помещения с помощью масс-спектрометрии ЭРИАД.

1 — пневмораспылитель; 2 — входной патрубок; 3 — микрореактор; 4 — компрессор JAS-1208; 5 — химический стакан объемом до 100 мл; 6 — регулируемый блок высоковольтного питания Sh-0105 до 5 кВ; 7 — металлическая сетка с шагом  $5 \times 5$  мм; 8 — металлическая воронка; 9 — заряженные капли; 10 — металлическая трубка диаметром 2 мм; 11 — перистальтический насос bt50s; 12 — регулируемый блок высоковольтного питания Sh-0105 до  $-30$  кВ; 13 — химический стакан объемом 25 мл; 14, 14' — мультиметры цифровые; 15, 15' — электрическая земля; L1 — расстояние между соплом пневмораспылителя и металлической сеткой; L2 — расстояние между металлической сеткой и воронкой.

Большими черными стрелками показан поток воздуха с пылью рабочего помещения; черными пунктирными стрелками — поток воздуха от компрессора; серыми стрелками — поток растворителя; серыми пунктирными стрелками — поток собранной пробы

### ОПИСАНИЕ УСТРОЙСТВА ПОЛУАВТОМАТИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Схема устройства пробоподготовки представлена на рисунке. Принцип сбора пробы основан на адсорбции пылинок, содержащих бериллий, его оксид и гидроксид, на заряженные капли, образованные из раствора кислот. При этом бериллий смывается с поверхности пылинок путем растворения в капле, а жидкость осаждается на подходящем орошаемом фильтре, что позволяет собрать раствор с бериллием для последующего анализа с помощью масс-спектрометрии ЭРИАД.

В предложенное устройство через патрубок 2 подается воздух из рабочего помещения (рабочий газ), содержащий анализируемую пыль; поток ра-

бочего газа составляет 300–400 л/мин. В качестве побудителя расхода используется промышленный пылесос со снятым фильтром. Далее пыль вместе с рабочим газом попадает в микрореактор 3, где входит в соприкосновение с факелом движущихся заряженных капель и захватывается ими.

Микрореактор 3 представляет собой замкнутый объем размером  $180 \times 200 \times 200$  мм, выполненный из оргстекла. Входной патрубок для подачи рабочего газа и капель располагается в его левой стенке, а в правой стенке имеется выходной патрубок, обеспечивающий выход воздуха и захват непрореагировавших капель жидкости.

Капли образуются с помощью пневмоэлектрораспылителя 1. На вход распылителя одновременно производится подача распыляющего воздуха, поток которого составляет 18–20 л/мин

при давлении 2–2.5 атм, а также раствора серной либо азотной кислот, поток которого составляет 2–5 мл/мин. Кислота вытягивается из химического стакана 5 объемом 100 мл. Оба потока движутся в пневмораспылителе по разным каналам; объединение потока воздуха и потока жидкости происходит вблизи выхода из устройства, около сопла с выходным диаметром 0.5 мм. Жидкость закачивается за счет локального снижения давления (эффект Вентури), которое создает воздух в суженной части сопла. На выходе пневмораспылителя за счет этого сжатия жидкость дробится воздушной струей на капли, которые вылетают из сопла в виде факела. Распылитель располагается внутри патрубков, через который проходит рабочий газ, и факел каплей изначально движется коаксиально с потоком этого газа. Такая схема уменьшает турбулентные неустойчивости в потоке и обеспечивает хорошее перемешивание каплей и рабочего газа.

Для отделения каплей от потока воздуха используется их зарядка с последующей экстракцией высоким напряжением. Для этого на пневмораспылитель подается высокое напряжение +5 кВ от регулируемого высоковольтного блока 6, земляной провод которого подключается к металлической сетке 7 (сетка с шагом  $5 \times 5$  мм), установленной поперек потока воздуха и каплей и выполняющей роль противоиэлектрода в распылительной цепи. Положительно заряженные капли проносятся потоком воздуха через ячейки сетки и оказываются внутри объема микрореактора.

В качестве орошаемого фильтра используется металлическая воронка 8 с наружным диаметром 20 мм, широкая часть которой располагается на расстоянии 30 мм от оси потока под углом  $30^\circ$  к нему. Узкая часть воронки была выведена за пределы объема микрореактора для сбора пробы. На воронку подается экстрагирующее напряжение в интервале  $-10 \dots -30$  кВ от регулируемого источника, земляной провод которого также привязан к сетке. Капли захватываются электрическим полем, созданным отрицательно заряженной воронкой и заземленной сеткой, притягиваются и попадают в рабочую часть воронки, воздух же уходит через выходной патрубок микрореактора в вентиляцию. Попавшая в воронку жидкость откачивается через ее металлическую трубку 10 с помощью перистальтического насоса 11 и через силиконовый шланг попадает в химический пробосборный стакан 13 объемом 25 мл.

#### ОЦЕНКА РАБОТОСПОСОБНОСТИ УСТРОЙСТВА

В процессе тестирования установки измерялись токи в цепях обоих высоковольтных блоков: распылительного и экстрагирующего (мультиметры

14, 14'), т.е. общий ток в системе и ток на воронку. Систему также можно было юстировать механически, изменяя положение сетки (расстояние L1), воронки (расстояние L2), а также угол между воронкой и осью пневмоэлектрораспылителя. Эксперименты показали, что наилучший сбор пробы с воронки наблюдается при угле  $30^\circ$  и в двух комбинациях расстояний L1 и L2: 4 и 7 см; 2 и 5 см соответственно. Напряжение на пневмораспылителе было +5 кВ, а на воронке –12 кВ. Максимальный общий ток заряженных каплей составлял 500 нА, на воронке собиралось порядка 200 нА. Скорость сбора пробы составляла 10 мл за 20 мин накопления при максимальной скорости подачи раствора кислот 5 мл/мин.

Рассчитаем полученную концентрацию раствора в проведенных экспериментах. Напомним, что бериллий в конечной пробе возникает за счет захвата пылинок каплями (или наоборот) и растворения бериллия в кислоте. Сначала качественно оценим долю пылинок, содержащих бериллий, захваченных заряженными каплями. Затем непосредственно проведем оценку ожидаемой концентрации раствора в получаемой пробе.

Согласно ГН 2.2.5.686-98 ПДК концентрация бериллия в воздухе рабочего помещения должна составлять не более  $10^{-6}$  г/м<sup>3</sup>. Средний размер пылинок будем считать равным 2 мкм, плотность бериллия — 1.848 г/см<sup>3</sup>. Если пылинки состоят целиком из бериллия, то в 1 м<sup>3</sup> воздуха рабочего помещения будет содержаться порядка 135 тыс. пылинок. Это значение хорошо согласуется со средними данными о запыленности лабораторных и промышленных помещений. Таким образом, при прокачиваемом потоке, составляющем ~300–400 л/мин, или 5–7 л/с, через зону микрореактора за 1 с будет проходить порядка 900 пылинок.

При пневмоэлектрораспылении скорость подачи раствора можно было изменять в пределах от 2 до 5 мл/мин. Учитывая, что диаметр каплей образующегося аэрозоля меняется в широких пределах от 6 до 50 мкм, рассчитаем их число, проходящее за 1 с через микрореактор. За это время через микрореактор проходит порядка  $10^4$ – $10^7$  каплей. С учетом среднего диаметра сечения факела аэрозоля, равного 30 мм, расстояние между каплями соответственно составит от 1 до 6 мм. Из этих оценок видно, что число каплей по сравнению с числом пылинок, скорее всего, больше на несколько порядков: соотношение между их количествами лежит в интервале от 1/10 до 1/10 000. Это означает, что среднее расстояние между каплями и пылинкой будет примерно равно расстоянию между каплями.

Расчеты показали, что средняя диффузионная длина для пылинок, рассматриваемых ранее (диаметром 2 мкм), в воздухе составляет порядка

0.5 мм за полное время накопления пробы, равное 20 мин. Коэффициент диффузии был рассчитан из формулы Стокса—Эйнштейна, которая позволяет оценить его по порядку величины. Таким образом, видно, что в чисто диффузионном приближении большая часть пылинок не успеет провзаимодействовать с каплями и тем самым передать бериллий в раствор.

Однако, поскольку капли заряжены, то, кроме чисто диффузионного взаимодействия, имеет место еще электростатическое притяжение диэлектрических пылинок к заряженным каплям. Качественная оценка этого эффекта лежит за пределами содержания данной статьи. Можно лишь сказать, что с добавлением электрического притяжения пылинки к заряженной капле длина захвата будет в разы выше, что по порядку величины соответствует расстоянию между заряженными каплями. Так, при одинаковых размерах факела рабочего газа и факела заряженного аэрозоля растворителя ожидается 100 % захват пылинок, содержащих бериллий, заряженными каплями аэрозоля за счет диффузии и их электрического притяжения к ним. В предложенной установке расчетный объем получаемых факелов отличается в 4 раза, что может пропорционально снизить долю захваченных пылинок. Таким образом, их доля, скорее всего, будет лежать в диапазоне от 25 до 50 %.

Теперь рассчитаем диапазон концентраций раствора, получаемого при пробоподготовке на предложенной установке. За 20 мин промышленный пылесос прокачивает через микрореактор порядка 8000 л рабочего газа, который несет пыль, содержащую  $8 \times 10^{-7}$  г бериллия (с учетом ПДК). Далее, согласно ранее представленной оценке, на капли будет адсорбироваться порядка 25–50 % пылинок. За 20 мин распыляется 100 мл раствора, в котором данный бериллий оказывается растворен, его концентрация при этом составит не более  $2 \times 10^{-6}$  г/л, или  $2 \times 10^{-7}$  моль/л. После подготовки пробы к электрораспылению итоговые концентрации бериллия в пробе будут порядка  $2 \times 10^{-8}$  моль/л. С помощью масс-спектрометрии ЭРИАД за время порядка 5 мин можно с достаточно высокой чувствительностью и точностью измерить концентрация такого порядка за счет накопления сигнала.

Таким образом, данная установка пригодна для решения задачи анализа следов бериллия в воздухе рабочего помещения с помощью масс-спектрометрии ЭРИАД (электроспрей). Ее экспериментальное тестирование будет проведено в близкое время.

#### КРАТКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе представлена установка, позволяющая в полуавтоматическом режиме подготовить пробу

для анализа следов бериллия в области рабочего помещения масс-спектрометрическим методом ЭРИАД. По сравнению с предложенными ранее методами данный подход позволяет исключить ряд ручных операций, а также сделать пробоподготовку более экспрессной и менее трудоемкой.

Дальнейшее усовершенствование предложенного устройства позволит увеличить концентрации бериллия в получаемой пробе, а также полностью отказаться от ручных операций, сделав пробоподготовку полностью автоматической.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силина Г.Ф., Зарембо Ю.И., Бертина Л.Э. Бериллий, химическая технология и металлургия. М.: Атомиздат, 1960. 120 с.
2. Черный А.Н., Дружинин В.Н., Ратобильский Г.В., Шеллина Н.В., Шутихина И.В., Малов В.А. Рентгеновская терапевтическая трубка Патент на полезную модель RU 188670, 19.04.2019.
3. Лятун И.И., Еришов П.А., Козлова Е.В. и др. Устройство для подавления спекл-структуры рентгеновских изображений на основе высокодисперсного бериллия. Патент на полезную модель RU 189616, 29.05.2019.
4. Новоселова А.В., Бацанова Л.Р. Аналитическая химия бериллия. М.: Наука, 1966. 226 с.
5. Дьяченко А.А., Блащенко Н.М., Самсонова Н.С., Галль Л.Н., Семенов А.А., Лизунов А.В., Галль Н.Р. Масс-спектрометрическое наблюдение иона  $C^+$  при электрораспылении с атомизацией в источнике // ПЖТФ. 2019. Т. 45, № 18. С. 52–54. DOI: 10.21883/PJTF.2019.18.48240.17899
6. Галль Л.Н., Баженов А.Н., Шкуров В.А., Бабаин В.А., Галль Н.Р. Масс-спектрометрия ЭРИАД как новый метод изотопного и элементного анализа // Масс-спектрометрия. 2007. Т. 4, №1. С. 11–18.
7. Баженов А.Н., Фомина Н.С., Галль Н.Р., Галль Л.Н., Семенов А.А., Кудрявцев В.Н., Лизунов А.В., Лесина И.Г. Аналитические возможности детектирования следовых количеств бериллия с помощью масс-спектрометрии ЭРИАД // Атомная энергия. 2015. Т. 118, № 1. С. 34–37.

*Институт аналитического приборостроения РАН,  
Санкт-Петербург (Громов И.А., Кулешов Д.О., Галль Н.Р.)*

*ООО "Технан", Санкт-Петербург (Беляева О.А.)*

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург (Галль Н.Р.)*

Контакты: Громов Иван Александрович,  
gromov-24-2@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 17.01.2020

## SEMI-AUTOMATIC SAMPLE PREPARATION DEVICE FOR ANALYZING BERYLLIUM TRACES IN THE AIR OF A WORKING ROOM USING ERIAD MASS SPECTROMETRY (ELECTROSPRAY)

I. A. Gromov<sup>1</sup>, D. O. Kuleshov<sup>1</sup>, O. A. Belyaeva<sup>2</sup>, N. R. Gall<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*TEKHMAN LLC, Saint Petersburg, Russia*

<sup>3</sup>*Ioffe Physical Technical Institute of RAS, Saint Petersburg, Russia*

The article is devoted to the description of the developed device for semi-automatic sample preparation for analyzing traces of beryllium in the air of the working room using ERIAD mass spectrometry (electrospray). The principle of its operation is based on the adsorption of dust containing beryllium by charged droplets of solvent formed during pneumatic atomization in an electric field, and the subsequent collection of a sample from an irrigated filter, its dilution with a protonating solution and analysis in a mass spectrometer. The device allows to conduct rapid analysis with a sample preparation within less than 20 minutes. During the process of sample preparation manual operations are minimized with the exception of the final dilution of the sample for electro-spray.

*Keywords:* beryllium, sample preparation, mass spectrometry ERIAD

### REFERENCES

1. Silina G.F., Zarembo Yu.I., Bertina L.E. *Berilliy, himicheskaya tekhnologiya i metallurgiya* [Beryllium, Chemical Technology and Metallurgy]. Moscow, Atomizdat Publ., 1960. 120 p. (In Russ.).
2. Cherniy A.N., Druzhinin V.N., Ratobylskiy G.V., Shelina N.V., Shutihina I.V., Malov V.A. *Rentgenovskaya terapevticheskaya trubka*. Patent for useful model RU 188670. [Patent for Useful Model X-ray Therapy Tube]. Prioritet 19.04.2019. (In Russ.).
3. Lyatun I.I., Ershov P.A., Kozlova E.V., et al. *Ustrojstvo dlya podavleniya spekl-struktury rentgenovskih izobrazhenij na osnove vysokodispersnogo berilliya*. Patent for useful model RU 189616. [Patent for useful model Device for suppression of speckle structure of X-ray images based on highly dispersed beryllium]. Prioritet 29.05.2019. (In Russ.).
4. Novoselova A.V., Bacanova L.R. *Analiticheskaya himiya berilliya* [Analytical chemistry of beryllium]. Moscow, Nauka Publ., 1966. 226 p. (In Russ.).
5. D'yachenko A.A., Blashenkov N.M., Samsonova N.S., Gall L.N., Semenov A.A., Lizunov A.V., Gall N.R. [Mass-Spectrometric Observation of C<sup>+</sup> Ions during Electrospray with In-Source Atomization]. *PZHTF* [Technical Physics Letters], 2019, vol. 45, no 18, pp. 52–54. DOI: 10.21883/PJTF.2019.18.48240.17899
6. Gall L.N., Bazenov A.N., Shkurov V.A., Babain V.A., Gall N.R. [ERIAD (ESI) mass spectrometry as a new method for isotopic and elemental analysis]. *Mass-spektrometriya* [Mass spectrometry], 2007, vol. 4, no 1, pp. 11–18. (In Russ.).
7. Bazenov A.N., Fomina N.S., Gall N.R., Gall L.N., Semenov A.A., Kudryavcev V.N., Lizunov A.V., Lesina I.G. [Analytical capabilities for detection of trace amounts of beryllium by mass spectrometry ERIAD (ESI)]. *Atomnaya energiya* [Atomic energy], 2015, vol. 118, no 1, pp. 34–37. DOI: 10.1007/s10512-015-9954-0 (In Russ.).

Contacts: *Gromov Ivan Alexandrovich*,  
gromov-24-2@yandex.ru

Article received by the editorial office on 17.01.2020