

Получение градуировочных газовых смесей хромато-десорбционным способом для повышения точности количественного определения биогенного пентана в выдыхаемом воздухе

И. А. ПЛАТОНОВ, И. Н. КОЛЕСНИЧЕНКО, Е. А. НОВИКОВА, Л. В. ПАВЛОВА,
М. С. ЛОБАНОВА, А. Э. МИХЕЕНКОВА

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королёва,
Самара, Россия, e-mail: imiks@mail.ru; pia@ssau.ru

Исследовано повышение точности приготовления градуировочных газовых смесей н-пентана за счёт использования хромато-десорбционных микросистем инъекционного типа. Показана возможность получения градуировочных газовых смесей в диапазоне концентраций 4–12 мг/м³ ($\delta_{\max} = 16\%$). Установлено, что изменение состава смеси при хранении в течение трёх месяцев составляет не более 7 %.

Ключевые слова: газовая хроматография, неинвазивная диагностика, анализ выдыхаемого воздуха, градуировочные газовые смеси, хромато-десорбционные микросистемы.

The results of investigation of possibility of accuracy increase of calibration gas mixtures n-pentane preparation due to using gas chromato-desorption microsystems of injection type. The possibility of obtaining the calibration gas mixtures in a concentration range of 4–12 mg/m³ ($\delta_{\max} = 16\%$) is shown. Experiments proved that a change in composition after storage for 3 months is not more than 7 %.

Key words: gas chromatography; non-invasive diagnosis; analysis of expired air; calibration gas mixtures; chromato-desorption microsystems.

Анализ выдыхаемого воздуха как метод неинвазивной диагностики ранних стадий заболеваний в настоящее время широко распространён. При этом анализ сопряжён с рядом трудностей, обусловленных сложностью объекта анализа и необходимостью определения аналитов на уровне микропримесей. В выдыхаемом воздухе содержится порядка 20 биогенных веществ – селективных биомаркеров функциональных нарушений здоровья [1–6]. Биогенный н-пентан, образующийся в ходе перекисного окисления ненасыщенных жирных кислот, является биомаркером оксидативного стресса и предикатором функциональных нарушений деятельности сердечно-сосудистой системы. У больных с инфарктом миокарда концентрация н-пентана в выдыхаемом воздухе повышается до 0,357 мг/м³ [5, 6]. Точность количественного анализа микропримесей определяется точностью приготовления градуировочных растворов [7–10]. В связи с этим целью настоящей работы является разработка методических приёмов и способов, позволяющих повысить точность и адекватность приготовления градуировочных газовых смесей для последующего количественного определения н-пентана в выдыхаемом воздухе.

Материалы и методы. Градуировочные газовые смеси получали с использованием разработанных устройств, представляющих хромато-десорбционные микросистемы (ХДМС). Сущность метода заключается в равновесном насыщении потока инертного газа летучими органическими соединениями (ЛОС) при его прохождении через ХДМС [11, 12]. Система имеет вид медицинской иглы, заполненной сорбентом с известным количеством ЛОС.

На рис. 1 представлена схема ХДМС для получения градуировочных газовых смесей н-пентана. Важным достоинством ХДМС является возможность получения многоточечных калибровок без дополнительного разбавления потока инертного газа путём варьирования температуры. В качестве сорбентов были выбраны: полимерный сорбент MN-202, Al₂O₃, инертный носитель Chromaton N-AW-DMCS модифицированный 15 % PMS-1000.

Лимитирующими факторами, определяющими точность и скорость выполнения измерений, являются пробоотбор и концентрирование, поэтому была реализована схема оценки точности количественного определения н-пентана, состоящая из трёх стадий. Насыщение сорбента (стадия 1) проводили при T=120 °C капельным методом (объём аналита 0,1 мкл), затем систему дискретно продували инертным газом (объём газа 1,5 мл, время индукции 3 дискретных цикла). При этом механизм распределения летучего вещества в объёме сорбента аналогичен описанному в [13–15] и соответствует системе с большим (более 25 %) градиентом концентрации аналита в начальной секции системы. При дискретном продувании ХДМС инертным газом осуществляется многократное перераспределение аналита в объёме сорбента, после чего на этапе эксплуатации достигается незначительный градиент концентрации аналита в начальной секции системы. Это обеспечивает буферный эффект, за счёт которого поддерживается квазипостоянство состава газовой смеси на выходе системы. Закономерности хромато-десорбционного способа описаны в рамках теории метода адсорбционного равновесного концентрирования [16].

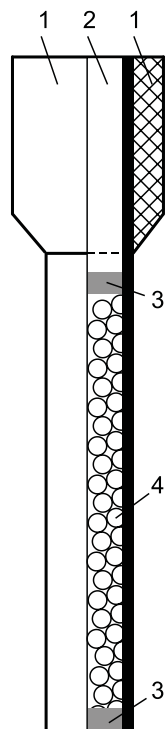


Рис. 1. Схема хромато-десорбционной микросистемы: 1 – головка иглы; 2 – внутренний канал иглы; 3 – заглушка; 4 – сорбент

Стадии 2, 3 аналогичны стандартным процедурам [12, 15]. На стадии 2 получают градуировочные смеси десорбцией при температурах менее температуры насыщения сорбента. Стадия 3 – градуировка с использованием полученных смесей методом абсолютной калибровки.

Результаты и обсуждение. Для прогнозирования сорбционного поведения гетерогенных газоадсорбционных и газожидкостных систем оценивали однородность набивки и микроструктуру поверхности зёрен сорбентов с помощью сканирующего электронного микроскопа (Tescan Vega SB). Анализ микроструктуры поверхности зерна сорбента показал, что в микросистемах исследуемой конфигурации следует ожидать проявление поверхностных эффектов для сорбента марки Chromaton N-AW-DMCS / 15 % PMS-1000, которые не наблюдаются в случае макросистем. Сорбент Chromaton N-AW вследствие модификации 15 % PMS-1000 приобретает развитую поверхностную структуру, что значительно увеличивает его удельную поверхность. Кроме того, частицы сорбента малы и имеют неправильную геометрическую форму, из-за чего плотность набивки в ХДМС увеличивается и сокращается мёртвый объём. Совокупное действие указанных факторов позволяет прогнозировать увеличение сорбционной ёмкости системы. Аналогичные эффекты проявляются и для Al_2O_3 . Поверхность полимерного сорбента MN-202 характеризуется макро- и микропорами, что определяет его высокую сорбционную ёмкость. Однако пристеночный эффект, свойственный конфигурации изучаемой системы ХДМС с сорбентом этого типа и обуславливающий мёртвый объём, будет приводить к увеличению этого объёма и, как следствие, к снижению сорбционной ёмкости системы. Данный факт согласуется с исследованиями об определяющем влиянии геометрических размеров (отношения диаметра канала к диаметру зерна набивки) каналов иглы системы на сорбционные характеристики

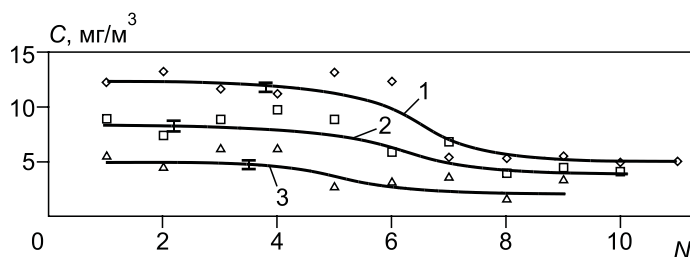


Рис. 2. Зависимость концентрации н-пентана от продолжительности использования хромато-десорбционной микросистемы, заполненной сорбентом Al_2O_3 при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1); $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2); $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3)

систем [17].

В табл. 1 представлены характеристики трёх исследуемых ХДМС, имеющих одинаковые объём $V = 6,28\text{ мм}^3$, длину $l = 32\text{ мм}$ и внутренний диаметр $d_{\text{вн}} = 0,5\text{ мм}$ иглы. Известно, что структура полимерного сорбента MN-202 обеспечивает большую (до $700\text{ м}^2/\text{г}$) удельную поверхность и, соответственно, высокую сорбционную ёмкость по отношению к органическим соединениям различных классов [18]. Сорбционная ёмкость возрастает в ряду Chromaton N-AW-DMCS / 15 % PMS-1000 < Al_2O_3 < MN-202. В связи с этим обстоятельством и при учёте результатов исследования микроструктуры следует ожидать снижение эффективности ХДМС, заполненных MN-202, поскольку мёртвый объём в данном случае составляет 68 % общего объёма ХДМС. Плотность набивки ХДМС, заполненных сорбентом Chromaton N-AW-DMCS / 15 % PMS-1000, наибольшая, однако при такой плотности становится невозможным дискретное дозирование данного сорбента. Таким образом, наиболее целесообразным является применение ХДМС, заполненных Al_2O_3 .

Таблица 1

Характеристики исследуемых хромато-десорбционных микросистем

ХДМС	Сорбент	Объём сорбента, мм ³	Мёртвый объём, %	Масса сорбента, мг
1	Chromaton NAWD-MCS-15 %/ PMS-1000	6,15	2	10,0
2	Al_2O_3	5,32	15	4,4
3	MN-202	2,01	68	4,6

Экспериментально установлено, что при дискретном дозировании газовой смеси ресурс работы ХДМС составляет не менее 5 – 6 циклов при стандартных отклонениях $\delta_1=12\text{ \%}$; $\delta_2=13\text{ \%}$; $\delta_3=16\text{ \%}$ (рис. 2).

Необходимо отметить, что применение жидких градуировочных растворов ограничивается уровнем чистоты растворителя, который в большинстве случаев имеет микропримеси аналита или другие мешающие микропримеси, что делает невозможным прямое определение пентана на уровне 10 ppb (миллионные доли). При использовании ХДМС нижняя граница обусловлена лишь порогом чувствительности детектора, и можно получать градуировочные газовые смеси н-пентана концентрацией 4–12 мг/м³ при работе в температурном диапазоне 50–100 °C. При этом градуировочная смесь не содержит матричные микропримеси, а интервал концентраций можно изменять в зависимости от решаемой задачи.

В табл. 2 представлены характеристики стабильности состава газовой смеси при хранении в условиях герметичности сосудов, обычных атмосферного давления и влажности, $T=(23\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$. Стабильность оценивали как среднее квадратическое отклонение (СКО) концентрации н-пентана в градуировочной смеси в первые сутки после приготовления, через семь дней, через месяц, через три месяца. В качестве эталонной смеси применяли государ-

Таблица 2

Стабильность состава градуировочных смесей при хранении

Градуировочная смесь	Концентрация н-пентана, мг/м ³	СКО, %, в течение			
		24 ч	7 сут	1 мес	3 мес
Жидкие смеси	10000	2,1	2,7	5,6	6,3
	1000	2,4	3,1	5,2	8,2
	100	2,5	8,1	10,8	16,4
	10	3,1	5,2	28,4	32,6
Газовые смеси, приготовленные статическим гравиметрическим методом	100	2,6	17,6	32,5	59,7
	50	3,2	19,2	36,8	67,1
	25	3,6	21,6	43,6	75,2
	10	4,9	25,3	48,6	80,2
Газовые смеси, приготовленные с использованием ХДмС	12	3,2	5,3	5,8	6,2
	8	3,6	5,6	6,2	6,3
	4	3,8	5,8	6,3	6,8

ственные стандартные образцы н-пентана в азоте.

Из данных табл. 2 следует, что наибольшей стабильностью при хранении обладают газовые смеси, приготовленные с использованием ХДмС. Градуировочные жидкие смеси сохраняют высокую стабильность состава при высоких концентрациях аналита в течение всего срока эксплуатации, однако в области низких концентраций при хранении более недели наблюдается значительное отклонение состава. Стоит отметить, что приготовление жидких градуировочных растворов с концентрацией менее 10 мг/м³ невозможно ввиду мешающих микропримесей в матрице растворителя. Это искажает результаты градуировки даже в случае применения метода вычитания фона. Градуировочные газовые смеси, приготовленные статическим гравиметрическим методом, позволяют осуществлять градуировку с коэффициентом корреляции $K=0,99$, однако такие смеси стабильны только в течение 24 ч, затем их применение становится нецелесообразным. Кроме того, приготовление растворов с концентрацией ниже 10 мг/м³ сопряжено с потерей точности приготовления, поскольку при статическом методе концентрация аналита уменьшается последовательным разбавлением исходной смеси. Для этих целей целесообразно использовать ХДмС, так как, варьируя температуру десорбции, можно получать газовые смеси с различным содержанием аналита. Однако ХДмС рассматриваемой конфигурации непригодны для получения газовых смесей с концентрацией аналита более 12 мг/м³ ввиду малой ёмкости системы. В этом случае целесообразно увеличивать габаритные размеры системы и применять полимерные сорбенты MN-202 с зернением менее 0,3 мм.

Заключение. Экспериментально подтверждено, что ХДмС представленной конфигурации позволяют получать градуировочные газовые смеси с нормируемым содержанием н-пентана. Установлено, что указанные смеси устойчивы при хранении н-пентана в диапазоне концентраций 4–12 мг/м³. Использование ХДмС отвечает принципам зелёной химии, поскольку позволяет значительно сокращать потребление ресурсов и реактивов, а при осуществлении термодесорбции полностью исключается применение органических растворителей.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, в рамках государственного задания на выполнение работ (проект № 4.6875.2017/8.9).

Л и т е р а т у р а

1. Копылов Ф. Ю., Сыркин А. Л., Чохамидзе П. Ш. Перспективы диагностики различных заболеваний по составу выдыхаемого воздуха // Клиническая медицина. 2013. № 10. С. 16–21.
2. Kneepkens C. M. F., Lepage G., Clauie C.R. The potential of the hydrocarbon breath test as a measure of lipid peroxidation//FreeRadicalBiology&Medicine. 1994. V. 17. No2. P. 127–160.

3. Лапицкий Д. В., Маничев И. А., Щербицкий В. Г. Возможности анализа газов выдыхаемого воздуха в клинической практике // Медицинская панорама. 2009. № 12. С. 45–46.

4. Capodicasa E., Trovarelli G., De Medio G.E., Pelli M.A., Lippi G., Verdura C., Timio M. Volatile alkanes and increased concentrations of isoprene in exhaled air during hemodialysis // Nephron. PubMed–NCBI. 1999.

5. Mendis S., Sobotka P. A., Euler D. E. Expired hydrocarbons in patients with acute myocardial infarction // Free Radic. Res. 1995. V. 23(2). P. 117–122.

6. Larstad M., Lon C., Olin A. C., Toren K. Determination of ethane, pentane and isoprene in exhaled air using a multi-bag adsorbent and end-cut gas-solid chromatography // Analyst. 2002. V. 127(11). P. 1440–1445.

7. Jardine K. J., Henderson W. M., Huxman T. E., Abrell L. Dynamic Solution Injection: a new method for preparing ppt_v–ppb_v standard atmospheres of volatile organic compounds // Atmos. Meas. Tech. 2010. No 3. P. 1569–1576.

8. Витенберг А. Г., Конопелько Л. А. Парофазный газохроматографический анализ: метрологические приложения // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 452–472.

9. Бегунов А. А. Прецизионное измерение массы газов // Измерительная техника. 2014. № 1. С. 31–35.

10. Платонов И. А., Исмаилов Д. Р., Кудряшов С. Ю., Смыгина И. Н., Онучак Л. А., Березкин В. Г. Получение газовых потоков с постоянной микроконцентрацией сероводорода // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61. № 1. С. 59–64.

11. Березкин В. Г., Платонов И. А., Смыгина И. Н. Хромато-десорбционный способ получения потока газа, содержащего микропримеси летучих соединений // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. № 8. С. 22–24.

12. Платонов И. А., Колесниченко И. Н., Ланге П. К. Хромато-десорбционный способ приготовления градуировочных газовых смесей летучих органических соедине-

ний // Метрология. 2016. № 4. С. 29–36.

13. **Платонов И. А.** Многоступенчатые барботажные способы и устройства для получения газовых смесей с постоянной концентрацией // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 5. С. 833–843.

14. **Пат. 2324173 РФ.** Метод получения градуировочных смесей летучих компонентов и устройство для его осуществления / Берёзкин В. Г., Арутюнов Ю. И., Платонов И. А., Смыгина И. Н., Никитченко Н. В. // Изобретения. Полезные модели. 2008. № 13.

15. **Пат. 2465584 РФ.** Способ получения постоянных концентраций летучих органических соединений в потоке газа и устройство для его осуществления / Берёзкин В. Г., Платонов И. А., Арутюнов Ю. И., Колесниченко И. Н., Никитченко Н. В. // Изобретения. Полезные модели.

2012. № 30.

16. **Vitenberg A. G.** Methods of equilibrium concentration for the gas chromatographic determination of trace volatiles // J. Chromatography A. 1991. V. 556 (1-2). P. 1–24.

17. **Берёзкин В. Г., Святошенко А. Т., Клементьевская Л. Н.** Влияние отношения диаметра колонки к диаметру частиц сорбента на размывание хроматографических зон в капиллярной наполненной колонке // Доклады АН СССР. 1968. Т. 181. № 4. С. 867–869.

18. **Новикова Е. А.** Совершенствование эколого- и технологического контроля производств капролактама и нитробензола с использованием сверхшироких полистирольных сорбентов: Автореф. дис. на соиск. учёного степеней. канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2011.

Дата принятия: 13.02.2017.

53.082.7+645.949

Разработка и исследование бортового газоанализатора парциального давления кислорода

Т. С. ВОРОНОВА, Ю. А. ЛИПНИН, В. Г. МАЗУР, А. Д. ПУДАЛОВ

Ангарский государственный технический университет, Ангарск, Россия,
e-mail: puddim@rambler.ru

Разработана и исследована кислородная аналитическая твёрдозлектролитная ячейка с герметизированной газовой сравнительной средой. Ячейка может входить в состав бортового газоанализатора парциального давления кислорода. Представлены основные этапы исследовательских и конструкторских работ. Выполнены градуировка газоанализатора и юстировка содержащегося в его составе датчика. Изготовлена и внедрена малая серия газоанализаторов с применением метода измерений на основе твёрдозлектролитной ячейки.

Ключевые слова: газоанализатор, кислород, парциальное давление, твёрдозлектролитная ячейка, датчик, поверочная газовая смесь.

The description of investigation of the analytical oxygen solid electrolyte cell with pressurized gas relative medium that can be successfully used in the oxygen gas analyzer is presented. The main stages of research and design are shown. Calibration and adjustment of the gas analyzer sensor have been described. The proposed method was assumed as the basis for construction of serial gas analyzers.

Key words: gas analyzer, oxygen partial pressure, solid electrolyte cell, sensor, calibration gas mixture.

Для создания дыхательной смеси в системах жизнеобеспечения экипажей современных высотных летательных аппаратов применяются кислородные установки. Работоспособность таких установок контролируется бортовыми газоанализаторами парциального давления кислорода. При разработке отечественного газоанализатора подобного назначения авторами настоящей статьи были исследованы различные методы измерения парциального давления кислорода на основе твёрдозлектролитных ячеек (ТЭЯ) [1–3].

Существует значительное число методов и приборов для определения концентрации кислорода в газовых смесях, однако использование большинства устройств для измерения парциального давления кислорода различными

методами связано с необходимостью непрерывного измерения общего давления газовой смеси. Это существенно усложняет измерительную схему, приводит к увеличению массогабаритных характеристик прибора, уменьшению его быстродействия [4]. От данного недостатка свободен метод на базе измерительной потенциометрической ТЭЯ. Потенциометрическая ячейка отличается от подобных ТЭЯ тем, что в ней в качестве сравнительной среды применяется газовая смесь с известным парциальным давлением кислорода, находящаяся в герметичной сравнительной камере. Причём сравнительная среда готовится с использованием той же электролитной ячейки, работающей при этом в кулонометрическом режиме. Сравнительная среда периодически возобновляется. На описанном методе