

УДК 545.81 : 623.459.44

Аналитические возможности детектора молекулярных ядер конденсации для мониторинга атмосферы производств по переработке и уничтожению химического оружия

Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ГУП «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика» **Р. А. Кянджециан**, начальник лаборатории ГУП «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика» **В. Я. Кателевский**, доктор технических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного технического университета, директор ООО «НПО «РИОС» **В. П. Валюхов**, заведующий лабораторией НТЦ при Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН **С. В. Демин**, доктор технических наук, член-корреспондент Российской инженерной академии **В. П. Капашин**, заместитель начальника научно-исследовательского управления НТЦ ФУ БХУХО **А. Б. Полков**, научный сотрудник Института криминалистики ФСБ России **А. В. Майоров**

Подписание Россией международной Конвенции по уничтожению химического оружия и создание производств по переработке и уничтожению боевых отравляющих веществ делают весьма актуальной проблему мониторинга атмосферы таких производств, а также окружающих населенных пунктов на наличие отравляющих веществ, в первую очередь — люизита и иприта (в соответствии с программой уничтожения химического оружия).

Для этой цели требуются высокочувствительные автоматические приборы с циклом измерения менее 10 мин и с пределом детектирования на уровне ниже ПДК: $2 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ для рабочей зоны и $2 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ для населенных мест по люизиту и иприту. Таких приборов на момент начала нашей работы не существовало ни в России, ни за рубежом. Требованиям мониторинга по чувствительности отвечает разработанная в России методика газохроматографического определения люизита с предварительной его конверсией в ацетилен, которая позволяет измерять концентрацию люизита в воздухе на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ мг/м³. Но поскольку эта методика включает ручную операцию пробоподготовки (требующую более 10 мин), процесс анализа вряд ли может быть автоматизирован. Что касается определения в воздухе на уровне ПДК паров иприта, то мы не нашли в литературе соответствующих методик.

Для решения поставленной задачи мы остановили свой выбор на высокочувствительном детекторе молекулярных ядер конденсации (де-

тектор МоЯК). Этот детектор реализует метод, основанный на явлении образования аэрозольных частиц из отдельных активных молекул в среде пересыщенного пара труднолетучих органических веществ с большой молекулярной массой. Данное явление впервые наблюдал Я.И. Коган в 1965 году [2] и оно послужило принципом для создания метода определения ультрамалых концентраций примесей в газах [3—16], названного автором методом молекулярных ядер конденсации (метод МоЯК).

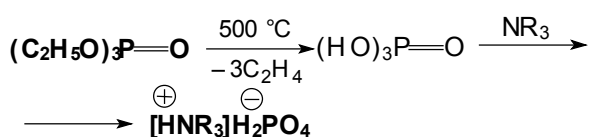
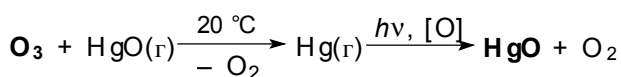
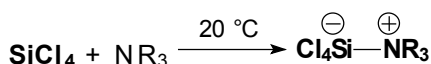
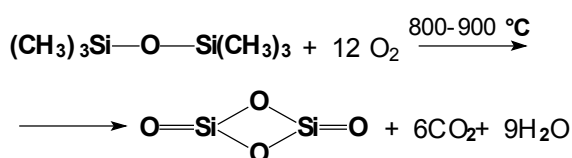
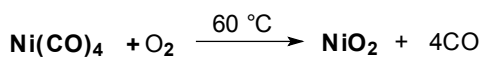
Чрезвычайно низкий предел определения детектора МоЯК обусловлен соблюдением условий, обеспечивающих достаточно высокую вероятность образования аэрозольной частицы на молекулярном ядре [4, 16], а также высокой чувствительностью примененного нефелометрического метода регистрации аэрозольных частиц [17].

Техника метода МоЯК

Техника исполнения метода МоЯК складывается из ряда последовательных воздействий на непрерывный поток газа, содержащий подлежащие определению примеси [16]. Процесс измерения включает стадии образования из молекул примеси аэрозольных частиц с последующим их определением.

1. *Конвертирование молекул примеси в ядра конденсации.* Способностью образовывать ядра конденсации обладают, как правило, молекулы

либо чрезвычайно труднолетучих веществ (оксиды металлов, кремния и т.д.), либо координационно ненасыщенных соединений, например SiCl_4 [16]. Молекулы большинства наиболее распространенных газовых примесей в обычных условиях таких свойств не имеют. Для превращения их в ядра конденсации применяют различные физико-химические воздействия: УФ-облучение [16], действие высокой температуры [9], электрического разряда [15], обработка химическими реагентами (в том числе проведение гомогенных [18] и гетерогенных [14] реакций) и другие. Примеры подобных реакций приведены ниже (в уравнениях шрифтом выделены: слева — химические соединения, подлежащие определению, а в правой части — частицы, которые, по всей вероятности, являются ядрами конденсации):



2. *Активация молекулярных ядер конденсации.* В некоторых специальных случаях для получения наивысшей чувствительности метода МоЯК поток газа с ядрами конденсации перед их проявлением (см. ниже) подвергают воздействию паров веществ-активаторов, например щавелевой кислоты. Несколько молекул таких веществ равновесно присоединяются к ядрам конденсации (полученным, например, из гексакарбониллов Cr, Mo, W), увеличивая на несколько порядков вероятность их дальнейшего превращения в аэрозольные частицы [19].

3. *Проявление молекулярных ядер конденсации* — воздействие на ядра конденсации пересыщенных паров так называемого проявителя

(весьма труднолетучего органического вещества, способного специфически взаимодействовать с ядрами конденсации), приводящее к образованию необратимо растущих зародышей аэрозольных частиц ($r \approx 0,02$ мкм).

4. *Укрупнение зародышей конденсации.* Эта стадия протекает в пересыщенном паре диизобутилфталата с образованием частиц монодисперсного аэрозоля радиусом $\sim 0,25$ мкм, удобных для последующих измерений методом светорассеяния.

5. *Измерение светорассеяния аэрозоля фотоэлектрическим нефелометром.* Сигнал нефелометра пропорционален концентрации определяемой примеси на входе в детектор. Уравнение, связывающее концентрацию молекул примеси с фототоком, имеет вид:

$$J = n \cdot j = A \cdot m \cdot j = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot m \cdot j \quad (1)$$

где J — фототок нефелометра; n — счетная концентрация (число частиц в единице объема) аэрозольных частиц, полученных на ядрах конденсации, см^{-3} ; j — фототок светорассеяния аэрозольных частиц с концентрацией 1 см^{-3} ; m — счетная концентрация молекул примеси, см^{-3} ; A — безразмерный коэффициент, численно равный доле всех молекул примеси, превращенных в аэрозольные частицы (так называемый общий коэффициент проявления): $A = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3$; a_1 — выход реакции конвертирования; a_2 — коэффициент доставки молекулярных ядер конденсации в зону проявления; a_3 — истинный коэффициент проявления, равный вероятности образования аэрозольной частицы на ядре конденсации, достигшем зоны проявления.

Чувствительность и избирательность детектора МоЯК определяются условиями реализации первых трех стадий процесса детектирования; на четвертой стадии требуется обеспечить лишь достаточный размер частиц монодисперсного аэрозоля ($r \geq 0,2$ мкм), а на пятой — достаточные чувствительность фотоприемника и мощность источника света.

Ключевыми, наиболее ответственными за чувствительность элементами детектора МоЯК (в которых реализуется третья и четвертая стадии процесса детектирования) являются конденсационные устройства, где в непрерывном потоке газа, содержащем молекулярные ядра конденсации, образуется пересыщенный пар проявляющего (укрупняющего) вещества. Пересыщение создается путем турбулентного [20, 21] или

* Часть ядер конденсации необратимо прилипает к стенкам коммуникаций между конвертором и «проявляющим» прибором, в результате чего в зону проявления попадают не все образовавшиеся в конверторе молекулярные ядра конденсации, а только некоторая их доля, равная a_2 .

ламинарного [22] смешения малого потока, несущего насыщенный при высокой температуре пар проявляющего (укрупняющего) вещества, с холодным потоком, содержащим ядра конденсации. Другой способ создания пересыщения — термодиффузия паров проявителя (укрупнителя) от нагретой поверхности, покрытой проявляющим (укрупняющим) веществом, к охлаждаемой поверхности [23].

Сравнение метода МоЯК с другими инструментальными методами анализа

Формально по принципу детектирования (превращение потока газовых примесей в аэрозоль и последующее измерение концентрации полученных аэрозольных частиц) детектор МоЯК может быть отнесен к аэрозольным газоанализаторам [24]. Принципиальное отличие детектора МоЯК от других аэрозольных газоанализаторов заключается в том, что если в других приборах аэрозольная частица получается путем коагуляции нескольких молекул примеси, то в детекторе МоЯК каждая аэрозольная частица образуется из одной молекулы примеси. Следствием этого является уникальная чувствительность детектора МоЯК и большой диапазон линейности отклика.

Следует отметить, что строгие доказательства наличия эффекта МоЯК, т.е. того факта, что каждая частица аэрозоля образуется в конечном итоге из одной молекулы примеси, получены лишь для карбониллов металлов [2, 4] и атомов свинца [8]. В остальных случаях термин «метод МоЯК» и «детектор МоЯК» используются с определенной долей условности. Подразумевается, что применяется та же техника (конверторы, конденсационные устройства) и те же или подобные детектирующие вещества-проявители и вещества-укрупнители что и в случаях, когда эффект проявления МоЯК доказан.

Расчет числа аэрозольных частиц, содержащих не менее i молекул, образовавшихся за 1 секунду* в результате коагуляции молекулярного пара (в предположении, что молярная масса вещества $M = 100$ г/моль, сумма радиусов коагулирующих частиц $8 \cdot 10^{-8}$ см, $T = 290$ К), в зависимости от концентрации привел к следующим результатам. Для аэрозольных газосигнализаторов с пределом детектирования в одну аэрозольную частицу (содержащую не менее i молекул) в 1 см^3 относительные пределы детектирования молекулярного пара изменяются таким образом:

Число молекул i в регистрируемых частицах	1 (МоЯК)	2	3	4	5
Предел детектирования (отн. ед.)	1	21000	57000	350000	850000

Как видно из приведенных данных, даже по сравнению со случаем, когда регистрируемые ядра конденсации содержат всего две молекулы, предел детектирования метода МоЯК более чем на четыре порядка ниже. Зависимость величины сигнала от концентрации молекул m_0 для метода МоЯК линейна в диапазоне семи порядков, тогда как приборы, регистрирующие ядра конденсации из пяти молекул, могут служить лишь газосигнализаторами, срабатывающими при $m_0 \geq 10^7$.

Теоретический предел детектирования метода МоЯК можно оценить по формуле (1), которую удобно переписать в виде:

$$n = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot m \quad (2)$$

или

$$n_{\min} = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot m_{\min} \quad (3)$$

где n_{\min} — минимальная измеряемая счетная концентрация проявленных ядер конденсации, см^{-3} ; m_{\min} — минимальная измеряемая счетная концентрация молекул примеси, см^{-3} .

Процессы образования частиц аэрозоля в пересыщенном паре в результате спонтанной нуклеации (фон) и инициированной нуклеации на ядрах конденсации имеют схожий характер и связаны с преодолением энергетического барьера. Скорость обоих процессов возрастает с ростом пересыщения, при этом максимальной величине отношения сигнала (т.е. концентрации аэрозольных частиц, выросших на ядрах конденсации) к сигналу фону (т.е. концентрации спонтанно образовавшихся аэрозольных частиц) соответствует некий оптимальный уровень пересыщения и фона спонтанной конденсации (для проявления молекулярных ядер конденсации из карбониллов металлов оптимальная величина счетной концентрации $n_{\text{сп}}$ обычно составляет $\sim 100 \text{ см}^{-3}$).

Кроме того, определенный фон генерирует конвертор. Так, например, в случае регистрации частиц карбониллов металлов, образуемых при фотоконверсии (ртутные лампы среднего давления с фильтром из раствора тиомочевны), имеем $n_{\text{фон}} + n_{\text{сп}} \approx 300 \text{ см}^{-3}$.

Амплитуда колебаний фона $\delta n_{\text{фон}}$ обычно не превышает 5% от средней величины фона:

* Обычное значение времени коагуляции в аэрозольных детекторах.

$$\delta n_{\text{фон}} \leq 15 \text{ см}^{-3}$$

Приняв обычный для хроматографии критерий предела измерения (двойное превышение амплитуды колебаний фона), получаем:

$$n_{\text{min}} = 2\delta n_{\text{фон}} = 30 = a_1 \cdot a_2 \cdot a_3 \cdot m_{\text{min}} \quad (4)$$

Коэффициенты a_1 , a_2 , a_3 доступны экспериментальному определению. Так, для конверсии карбониллов при достаточной мощности источника УФ-света коэффициент $a_1 \geq 0,5$. Коэффициент проявления a_3 для оптимальных проявителей МоЯК в случае проведения стадии активации близок к единице. Наконец, можно добиться значения коэффициента доставки a_2 более 0,1, например, путем снижения диффузионного отсева ядер конденсации на стенках коммуникаций при уменьшении их длины, а также путем уменьшения коэффициента диффузии ядер, что может быть достигнуто при воздействии (присоединении) к ним молекул активатора.

Тогда имеем

$$0,5 \cdot 0,1 \cdot m_{\text{min}} \leq 30 \text{ см}^{-3},$$

или

$$m_{\text{min}} \leq 6 \cdot 10^2 \text{ см}^{-3}$$

Согласно известной универсальной постоянной, в 1 см^3 газа при нормальных условиях содержится $2,69 \cdot 10^{19}$ молекул, отсюда находим:

$$c_{\text{min(мол.дол.)}} \leq \frac{6 \cdot 10^2}{2,69 \cdot 10^{19}} \approx 2 \cdot 10^{-17}$$

Для примеси с молярной массой $M = 100 \text{ г/моль}$ значению $c_{\text{min}} 2 \cdot 10^{-17}$ мол. доли соответствует массовая концентрация $\sim 10^{-13} \text{ мг/л}$, что существенно превосходит чувствительность всех известных хроматографических детекторов [11].

В табл. 1 приведены значения минимальных измеряемых методом МоЯК концентраций химических соединений в сравнении с соответствующими результатами лучших хроматографических детекторов. Как видно из табл. 1, чувствительность детектора МоЯК к ряду химических соединений (в верхней части таблицы) является уникальной, превосходящей чувствительность ближайших конкурентов на много порядков. Существенное снижение чувствительности (по сравнению с теоретическим пределом 10^{-13} мг/л) можно объяснять как малым значением коэффициента проявления a_3 (определение минеральных кислот), так и большим фоном конвертора (определение галогенорганических соединений), либо сочетанием этих двух факторов (фосфорорганические соединения).

Что касается избирательности детектора МоЯК, то в зависимости от способа конверсии примеси в молекулярные ядра конденсации и природы вещества-проявителя он позволяет определять индивидуальные соединения (например, озон по реакции восстановления оксида ртути при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [14]) и группу соединений (в пересыщенном паре триэтанолamina хорошо проявляются сильные минеральные кислоты H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и другие и плохо проявляются, например, ядра конденсации из карбониллов металлов [12]). Наконец, создан специальный вариант универсального детектора МоЯК [27], в котором используется эффект влияния газовых примесей на скорость испарения труднолетучих оксидов с поверхности нагретых твердых тел. К сожалению, чувствительность этого детектора пока не превышает 10^{-4} мг/л .

По сравнению с обычными газохроматографическими детекторами детектор МоЯК имеет повышенный расход газа-носителя (от десятков л/мин в первых образцах приборов на базе смесительных конденсационных устройств до $200\text{—}500 \text{ см}^3/\text{мин}$ в последних моделях с использованием термодиффузионных конденсационных устройств). Дальнейшее снижение расхода газа-носителя приводит к существенному уменьшению чувствительности из-за резкого увеличения флуктуаций пересыщения.

Большой расход газа-носителя несколько ограничивает возможность использования детектора МоЯК в качестве хроматографического детектора. Для обеспечения газохроматографического разделения при расходе $8\text{—}10 \text{ л/мин}$ разработаны специальные колонки на базе нескольких слоев фильтрующих материалов из стеклянных или полимерных волокон с эффективностью до

100 т.т. (колонки устанавливаются перед конвертором). Для газохроматографического разделения пробы при расходах $100\text{—}500 \text{ см}^3/\text{мин}$ мы использовали короткие ($200\text{—}350 \text{ мм}$) поликапиллярные колонки (никелевые с внутренним диаметром трубок $0,45\text{—}0,55 \text{ мм}$ и эффективностью около 1000 т.т./м и кварцевые с внутренним диаметром $0,1 \text{ мм}$ и эффективностью до 8000 т.т./м).

Повышенный расход газа-носителя несколько снижает эффективность концентрирования пробы, поскольку детектор МоЯК является концентрационным детектором, а концентрация десорбированной примеси обратно пропорциональна расходу.

К достоинствам детектора МоЯК следует отнести возможность применения воздуха в качестве газа-носителя. При газохроматографическом разложении пробы, как правило, не происходит разложения компонентов пробы и неподвижной жидкой фазы на колонке в результате окисления воз-

Минимальные измеряемые в чистом газе-носителе инструментальными методами анализа концентрации химических соединений

Соединение или класс соединений	C _{min} , мг/л	
	детектор МоЯК	другие детекторы
Карбонилы металлов	до 10 ⁻¹³	—
Другие металлоорганические соединения	до 10 ⁻¹²	Электронно-захватный до 2·10 ⁻⁸
Галогениды элементов III—V групп периодической системы	до 10 ⁻¹⁰	Пламенно-фотометрический 10 ⁻⁴
Кремний- и оловоорганические соединения	до 10 ⁻¹⁰	Пламенно-фотометрический 5·10 ⁻⁷
Сильные минеральные кислоты	до 10 ⁻⁹	Кулонометрический 10 ⁻⁵
Ртуть	10 ⁻⁹	—
Алкилнитриты и нитроалканы	до 10 ⁻⁹	Электронно-захватный 10 ⁻⁶
Фторированные β-дикетонаты металлов	до 10 ⁻⁹	Электронно-захватный 10 ⁻⁷
Фосфорорганические соединения	10 ⁻⁸	Пламенно-фотометрический 5·10 ⁻⁷
Галогенорганические соединения	до 10 ⁻⁸	Электронно-захватный до 10 ⁻⁷
Хлор	10 ⁻⁸	—
Муравьиная кислота	10 ⁻⁸	—
Диоксид серы	10 ⁻⁸	Пламенно-фотометрический 3·10 ⁻⁶
Алкиламины, гидразины, гуанидины	до 5·10 ⁻⁸	Кулонометрический 5·10 ⁻⁵
Оксид азота	10 ⁻⁷	Хемилюминесцентный [25] 5·10 ⁻⁶
Диоксид азота	10 ⁻⁷	Кулонометрический 1·10 ⁻⁶
Озон	2·10 ⁻⁷	Кулонометрический 2·10 ⁻⁶
Сероводород	10 ⁻⁷	Потенциометрический [26] 6·10 ⁻⁶
Аммиак	3·10 ⁻⁶	Кулонометрический 10 ⁻⁵
Углеводороды	10 ⁻⁶	Пламенно-фотометрический 10 ⁻⁵

духом, поскольку на упомянутых выше типах колонок разделение осуществляется при низких температурах (20—70 °С).

Следует отметить, что кислород воздуха может участвовать в процессах конвертирования, например, при термоокислении кремнийорганических соединений или фотоокислении диокси-

да серы. Таким образом, использование воздуха в качестве газа-носителя в детекторе МоЯК не только допустимо, но в ряде случаев и полезно, поскольку кислород воздуха участвует в образовании ядер конденсации.

Быстродействие собственно детектора МоЯК определяется временем доставки пробы анализи-

руемого воздуха потоком газа-носителя от места ее ввода до камеры нефелометра и составляет от одной до нескольких секунд.

Области применения детектора МоЯК

Детектор МоЯК был введен в практику контроля и анализа вскоре после открытия самого явления и измерение базировалось на уникальной чувствительности метода к карбонилам металлов, используемым в качестве веществ-индикаторов.

С применением веществ-индикаторов, определяемых детектором МоЯК на уровне 10^{-12} — 10^{-9} мг/л, в ГУП «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь) были разработаны не имеющие аналогов в мире методы и аппаратура для неразрушающего контроля высокоэффективных фильтров, а также для контроля изделий высокого класса герметичности (теплообменников атомных реакторов на быстрых нейтронах, кессон-баков в крыльях самолетов, твэлов для АЭС и т.д.). Первые образцы детектора МоЯК (1960—70-е годы) были громоздкими, массой более 200 кг, с энергопотреблением более 1 кВт и расходом газа-носителя 10—20 л/мин. За прошедшие 20 лет, благодаря усовершенствованию всех узлов детектора (конверторов, конденсационных устройств, фотометра и системы управления и обработки информации) удалось снизить массу детектора до 5—20 кг (в зависимости от конфигурации детектора), энергопотребление до 10—100 Вт и расход газа-носителя до 300—500 см³/мин. Это существенно расширяет потенциальные возможности применения детектора в таких областях, как геология [6, 28] и метеорология. В частности, в [11] высказана идея использования карбонила железа в качестве индикатора для изучения процессов массопереноса в атмосфере в глобальных масштабах.

Есть опыт успешного применения детектора МоЯК для определения давления насыщенного пара p_s и теплоты испарения весьма труднолетучих веществ при низких температурах (что не удается осуществить иными методами). Напри-

мер, прямое измерение детектором МоЯК величины p_s нонакарбонила железа при $-20,5$ °С дает значение $5,3 \cdot 10^{-10}$ мм рт.ст. [5], а для октакис(триметилсилиокси)октасилсесквиоксиана при 25 °С — $1,1 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.

Что касается практики применения метода МоЯК для количественного химического анализа, то описана регистрация ядер конденсации из молекул карбониллов металлов [2, 4—7], из атомов свинца ^{211}Pb (полученных в потоке газа при распаде ^{219}Rn) [8], из молекул металлоорганических соединений [7], кремнийорганических соединений [9], а также широкого круга неорганических и органических соединений [10, 11], в том числе минеральных кислот [12], SO_2 и H_2S [13], озона [14], углеводородов [15].

Возможности применения метода МоЯК для целей мониторинга окружающей среды в районе размещения производств по переработке и уничтожению химического оружия рассмотрены в следующем разделе.

Применение детектора МоЯК для определения высокотоксичных веществ

Как видно из табл. 1, в число веществ, определяемых детектором МоЯК с высокой чувствительностью, входят такие высокотоксичные вещества как карбонил никеля и другие карбонилы металлов, тетраэтилсвинец, а также отравляющие вещества, в частности, люизит (замещенный галогенид мышьяка), иприт (представитель галогенорганических соединений), фосфорорганические вещества, токсичные компоненты ракетных топлив (производные гидразина) и т.д. Данные по определению подобных соединений методом МоЯК суммированы в табл. 2.

Метод МоЯК без концентрирования пробы позволяет определять в чистом воздухе многие высокотоксичные соединения на уровне ниже ПДК рабочей зоны. Однако при использовании детектора

Таблица 2

Минимальные измеряемые методом МоЯК концентрации высокотоксичных соединений.

Результаты получены на лабораторной установке; газ-носитель — чистый сухой воздух, расход газа-носителя 10 л/мин

Соединение	C_{\min} , г/м ³	ПДК рабочей зоны, г/м ³
Хлорциан	10^{-8}	$3 \cdot 10^{-4}$
Люизит	$\leq 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Иприт	10^{-7}	$2 \cdot 10^{-7}$
Фосфорорганические вещества	10^{-8}	
Тетракарбонил никеля	10^{-12}	$5 \cdot 10^{-7}$
Тetraэтилсвинец	10^{-10}	$3 \cdot 10^{-6}$
1,1-Диметилгидразин	до 10^{-7}	$1 \cdot 10^{-4}$

МоЯК для определения этих соединений в атмосферном воздухе требуется отделение целевых компонентов от мешающих примесей. Накопленный нами опыт позволяет *a priori* утверждать, что для определения хлорциана мешающими примесями будут хлористый водород, хлор; для иприта и фосфорорганических веществ — галогенорганические соединения, для люизита и тетраэтилсвинца — карбонилы металлов и металлоорганические соединения.

Без концентрирования и последующего газохроматографического разделения пробы детектором МоЯК можно определять в атмосферном воздухе только пары тетракарбонила никеля. Созданы макетные образцы приборов (в том числе автоматического) для определения тетракарбонила никеля в атмосфере с пределом обнаружения на два и более порядка ниже ПДК.

Определение люизита в атмосферном воздухе.

Наибольшие трудности возникли при разработке газоанализатора для определения в атмосферном воздухе паров люизита, что связано с необратимой адсорбцией люизита практически на всех материалах. В ходе этой работы в ГУП «ЭНПО «Неорганика» были созданы макетные образцы малопотоковых детекторов МоЯК на базе новых конденсационных устройств (КУСТ-90 с расходом газового потока 1 л/мин [21] и КУСТ-100 с расходом 0,5 л/мин [23]) и малогабаритного аэрозольного фотометра. Эти детекторы отличаются небольшими габаритами и массой и низким энергопотреблением. Однако сравнение этих образцов с базовым детектором (расход газа-носителя — чистого сухого воздуха 10 л/мин) показало существенное снижение чувствительности определения люизита.

По другим веществам такого резкого снижения чувствительности при уменьшении расхода газа-носителя не наблюдается. Поэтому логично было объяснить это явление необратимой адсорбцией люизита при малых расходах на стенках металлических коммуникаций. Согласно расчету [29], при прохождении газового потока, содержащего пары люизита, через трубку длиной 50 см (при условии необратимой адсорбции вещества) с расходом газа 10; 1 и 0,5 л/мин в потоке на выходе из трубки остается люизита соответственно 60; 7 и 0,6% от содержания его в потоке на входе в трубку, что неплохо согласуется с изменением чувствительности в том же ряду.

Длина коммуникаций газоанализатора, по которым транспортируются пары люизита (с учетом длины воздухопроводов, проходов в коммутирующих устройствах и т.д.) вряд ли может быть менее 50 см, поэтому мы остановили свой выбор на варианте детектора МоЯК с расходом газа-

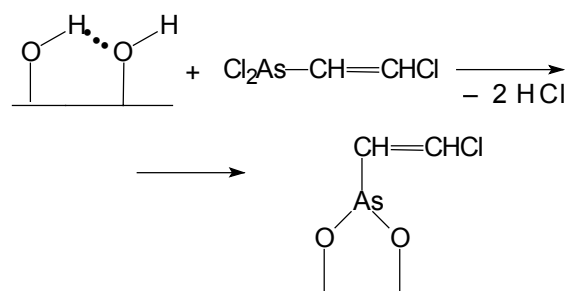
носителя 10 л/мин, при котором достигается наивысшая чувствительность по люизиту.

Адсорбция люизита может отрицательно сказаться на качестве работы или даже сделать невозможной работу таких элементов газоанализатора, как противоаэрозольный фильтр на узле пробоотбора и газохроматографическая колонка в случае использования ее для разделения анализируемой пробы с целью повышения избирательности определения люизита.

Для оценки влияния адсорбции люизита мы изучили проницаемость его паров через различные фильтрующие материалы (которые потенциально могут быть использованы в качестве противоаэрозольного фильтра на входе в газоанализатор и в специальных газохроматографических колонках), а также через трубки из различных материалов (элементы коммуникаций и поликапиллярных колонок). Оказалось, что при концентрации $2 \cdot 10^{-7}$ мг/л (ПДК) люизит не проникает за обозримое время ни через один из опробованных фильтрующих материалов, ни через короткие трубки (120—300 мм). При концентрации $\geq 10^{-5}$ мг/л в течение 5—15 мин при 20 °С люизит проникает через гидрофобные фильтрующие материалы (пористый фторопласт, фильтр-материалы ФПА, РФМ-70 соответственно из ацетилцеллюлозных и перхлорвиниловых волокон), а при 40—60 °С — через трубки с гидрофобной поверхностью из фторопласта и молибденового стекла, силанизированного триметилхлорсиланом. Значительно меньше люизит сорбируется в никелевых трубках и трубках из несиланизированного стекла, на поверхности которых может адсорбироваться вода.

Причиной задержки люизита, скорее всего, является его гидролиз, который катализируется активными центрами на поверхности металлов и стекла.

Интересно отметить, что после длительного продувания воздухом с высокой концентрацией люизита поверхность фильтрующих материалов и трубок дезактивируется, вероятно, за счет образования поверхностных соединений:



В результате после дезактивации фильтры и трубки на некоторое время становятся прони-

чаемыми даже для концентраций люизита на уровне $2 \cdot 10^{-7}$ мг/л. Однако эффект дезактивации неустойчив, и после продувания воздухом постепенно исчезает вследствие гидролиза поверхностных соединений.

Таким образом, при использовании воздуха в качестве газа-носителя газохроматографического разделения проб с люизитом достичь невозможно. Поэтому основная нагрузка по обеспечению избирательности определения люизита падает на концентратор. Были испытаны образцы концентраторов различной конструкции (трубчатые с зернистым сорбентом или проволочными кольцами, а также в виде проволочной спирали, расположенной нормально к потоку) с различными сорбирующими материалами. Для нагрева концентраторов применялись внешние нагреватели из нихромовой проволоки или СВЧ-генератор (трубчатые концентраторы), либо через рабочий элемент концентратора (спираль) непосредственно пропускаться электрический ток.

В качестве критерия оценки эффективности концентратора был выбран параметр, показывающий, во сколько раз высота пика десорбции люизита больше величины сигнала при прямом вводе в детектор пробы люизита. Избирательность работы концентратора оценивали по концентрации мешающей примеси, которая дает пик десорбции такой же высоты, что и люизит (на уровне ПДК).

При содержании в газовом потоке люизита на уровне ПДК (скорость пробоотбора 10 л/мин) зернистые сорбенты не дают проскока люизита, но сорбируют его необратимо (не удастся получить пик десорбции). Наоборот, в проволочных концентраторах имеет место проскок люизита на уровне 90—95%. Несмотря на это, пик десорбции превышает сигнал при прямом измерении люизита (при накоплении вещества в течение 10 мин) в 4—40 раз.

На основании результатов проведенных исследований был создан оптимальный концентратор, обеспечивающий предел детектирования люизита не хуже 10^{-7} мг/л при продолжительности накопления пробы 2 мин (расход газового потока 10 л/мин). Реализуемая при этом зависимость высоты пика десорбции от концентрации люизита в интервале от $2 \cdot 10^{-7}$ мг/л (ПДК) до $2 \cdot 10^{-5}$ мг/л близка к линейной.

Что касается избирательности определения люизита, то практически все органические вещества, а также оксид углерода, аммиак, диоксид серы, оксиды азота не мешают определению люизита на уровне ПДК (не сорбируются на рабочем элементе концентратора). Ложные сигналы могут давать только хлор и его неорганические соединения HCl и AsCl_3 , но и к этим соеди-

нениям чувствительность детектора МоЯК с описанным концентратором в десятки раз ниже, чем к люизиту.

Заметим, что чувствительность детектора МоЯК зависит от многих факторов: температуры двух испарителей («проявляющего» и «укрупняющего» приборов) и охладителя, от расхода воздуха (основного потока и потоков в испарителе), влажности воздуха, чистоты проявляющего вещества и т.д. Поскольку поддерживать все указанные параметры строго на одном уровне в течение длительного времени трудно, то для оперативной проверки чувствительности газоанализатора и формирования опорного сигнала (относительно которого с помощью процессора рассчитывается концентрация люизита в атмосфере) был создан дозатор микроконцентрации паров люизита, основанный на принципе диффузии паров через полимерную мембрану. Технические параметры дозатора (площадь мембраны из пленки, ее материал и толщина) подобраны таким образом, что поступающая в поток с расходом 10 л/мин концентрация люизита близка к значению ПДК.

На базе полученных результатов были сконструированы, изготовлены и опробованы опытные образцы стационарных автоматических газоанализаторов на пары люизита с пределом обнаружения $1 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ (0,5 ПДК). Масса прибора 200 кг, габариты 650×600×1800 мм. Управление режимами работы и обработка информации осуществляется встроенным процессором с выдачей информации о рабочих параметрах узлов и результатах анализа на встроенный дисплей. Предусмотрена также возможность подачи речевой информации о текущей операции и соответствии (несоответствии) концентрации люизита безопасному значению. При превышении уровня ПДК срабатывает световая и звуковая сигнализация, которая может дублироваться на расстоянии до трех километров. Время одного цикла анализа составляет 4 мин. В приборе осуществляется автоматический контроль чувствительности (один раз за 1 ч) с помощью встроенного дозатора микроконцентрации люизита. По выходному сигналу и сигналам, характеризующим работу узлов, прибор имеет сопряжение с ЭВМ IBM PC.

Определение иприта в атмосферном воздухе и растворах. Как показали исследования, оптимальным вариантом для разработки детектора МоЯК на пары иприта является малопотоковое термодиффузное конденсационное устройство. Надо сказать, что термодиффузные конденсационные устройства несколько уступают по чувствительности прямого определения иприта более громоздким и сложным смесительным конденсационным устройством (пределы детектирова-

ния соответственно $1 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-7}$ мг/л), но в случае накопления пробы на концентраторе предел детектирования при использовании термодиффузных устройств составляет менее 10^{-6} мг иприта в пробе, что соответствует отбору всего 5 л воздуха с концентрацией иприта, равной ПДК.

Пары иприта определяются детектором МоЯК в варианте с термоконверсией, которая не обеспечивает высокую избирательность. Поэтому при анализе проб атмосферного воздуха, содержащего пары иприта, обязательными являются стадии концентрирования и газохроматографического разделения.

Для газохроматографического разделения были использованы короткие металлические поликапиллярные колонки с низким аэродинамическим сопротивлением. Время удерживания иприта на них составляет около 100 с при 40—50 °С (в зависимости от типа колонки, толщины пленки и полярности нанесенной неподвижной жидкой фазы) и расходе газа-носителя 0,5 л/мин.

Что касается требований к концентратору, то он должен при комнатной температуре максимально полно и по возможности селективно поглощать пары иприта при низких концентрациях, а при умеренном нагреве (во избежание разложения паров иприта) быстро десорбировать пары иприта в поток газа-носителя.

Нам удалось создать концентраторы, обеспечивающие полную адсорбцию иприта (близкую к 100%) и практически полную десорбцию за один импульс нагрева — не менее 95%. Предел обнаружения иприта на лабораторном макете с использованием концентратора достигал $1 \cdot 10^{-7}$ мг в пробе.

Концентратор практически не сорбирует вещества с температурой кипения до 150 °С, а адсорбированные следы этих веществ легко отделяются от иприта в поликапиллярных колонках. Определению иприта не мешают такие возможные технологические примеси, как хлор, хлористый водород, гексан, дихлорэтан, диметилформамид, диэтиловый эфир и другие вещества в концентрациях не более их ПДК.

Все элементы малопотокового детектора МоЯК — конвертор, конденсационное устройство, хроматографическая колонка, концентратор, коммутирующие устройства — имеют сравнительно небольшие габариты, массу и более низкое энергопотребление. На этом фоне казалось нелогичным для конечной фазы процесса детектирования (регистрация аэрозоля) использовать серийно выпускаемый аэрозольный нефелометр ФАН, масса которого вместе с блоком питания составляет 35 кг, мощность 280 Вт. Для малопотокового детектора МоЯК в ГУП «ЭНПО «Неорганика» совместно с НПО «РИОС» (Санкт-Петербург) был разработан малогабаритный аэрозольный фотометр МАФ, позволяющий из-

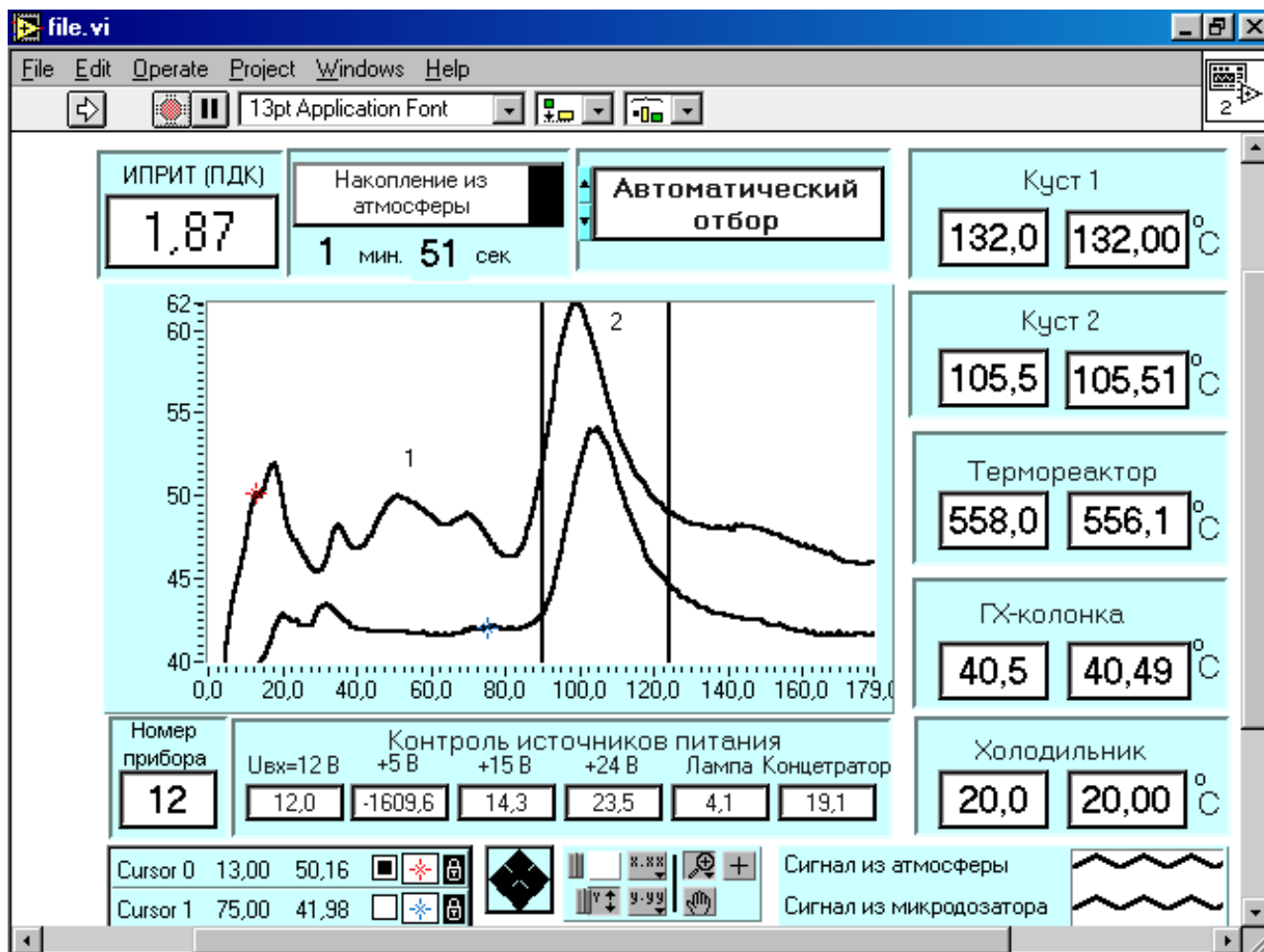
мерять счетную концентрацию укрупненных аэрозольных частиц ($r \sim 0,25$ мкм) от 1 см^{-3} (источник света — галогенная лампа мощностью 15 Вт) или от 10 см^{-3} (источник света — светодиод) с диапазоном линейности в шесть порядков. Потребляемая мощность не более 15 Вт (с лампой) и 1 Вт (со светодиодом). Для регистрации сигнала фототока используется фотоприемное устройство интегрирующего типа на базе кремниевого фотодиода с динамическим диапазоном в семь порядков (разработан в НПО «РИОС»).

На основе полученных результатов сконструирован опытный образец автоматического газоанализатора паров иприта в атмосфере с пределом детектирования $1 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ (0,5 ПДК). Периодичность отбора проб воздуха — не реже одного раза в 5,5 мин. Прибор имеет пожаровзрывобезопасное исполнение. Питание осуществляется от напряжения 220 В, 50 Гц или бортового аккумулятора (12 В).

Прибор имеет встроенный алфавитно-цифровой жидкокристаллический дисплей для отображения информации о режимах работы, которая дублируется выдачей речевых сообщений. Значение концентрации иприта отображается на светодиодном цифровом индикаторе. Управление и настройка прибора осуществляется тремя равноценными способами: по локальной вычислительной сети «Ethernet», через модем по выделенным или коммутируемым телефонным линиям, либо с выносного пульта (специализированного или типовой портативной ЭВМ IBM PC) по инфракрасному порту. Приводим пример файла, отвечающего анализу атмосферного воздуха, содержащего пары диметилформамида ($c = \text{ПДК}$) и имитатора иприта (см. рисунок ниже). На хроматограмме (в центре) вертикальными линиями выделено «окно», в котором процессор «считает» площади пиков. Нижняя кривая соответствует сигналу от встроенного дозатора (2 ПДК иприта), а верхняя — результату анализу пробы атмосферного воздуха.

В плане мониторинга среды обитания на загрязнение отравляющими веществами актуально не только исследование атмосферы, но и водной среды, например, в связи с затоплением в Балтийском море химических снарядов и емкостей с отравляющими веществами после Первой и Второй мировых войн.

Успешное применение детектора МоЯК для определения микроконцентраций иприта в атмосфере побудило нас изучить возможность его использования для анализа ипритных растворов. Непосредственное введение в детектор (точнее в нагретый испаритель) водных растворов нецелесообразно из-за легкой гидролизваемости иприта и связанных с ней потерь. Поэтому требуется перевод иприта в летучие органические растворители. Для экстракции иприта из воды могут



Пример файла, отвечающего циклу анализа атмосферного воздуха, содержащего следы диметилформамида (1) и имитатора иприта (2)

быть использованы пентан, метилхлорид, гексан.

Поскольку для образования ядер конденсации из молекул иприта выбран способ термоконверсии, обладающей низкой селективностью, а в сильно разбавленных растворах масса растворителя превосходит массу иприта на много порядков, прямое введение растворов перед газохроматографической колонкой (со сравнительно невысокой эффективностью) не позволяет выделить слабый пик иприта на фоне избытка растворителя. Для «развязки» системы от паров растворителя было принято пробу предварительно адсорбировать на селективном сорбенте — пенографите (основную массу паров растворителя, проскочивших через пенографит, можно либо сбрасывать, либо поглощать активным углем), с последующей десорбцией в газохроматографическую колонку детектора МоЯК.

Пределы детектирования иприта на лабораторном макете малопотокового детектора МоЯК составляют $1 \cdot 10^{-2}$ мг/л ($1 \cdot 10^{-7}$ моль/л) для раство-

ров в органических растворителях (пентан) и $1 \cdot 10^{-4}$ мг/л для водных растворов [30].

Таким образом, на примере люизита и иприта показано, что детектор МоЯК может быть использован для мониторинга атмосферы (а в случае иприта и водной среды) на загрязнение отравляющими веществами. Что касается фосфорорганических отравляющих веществ, то наш опыт свидетельствует также о возможности их определения детектором МоЯК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Worldwide chemical detection Equipment Handbook, издание «Chemical and Biological Defense Information Analysis Center», oct. 1995, USA.
2. Коган Я.И. Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 2, с. 388.

3. Авт. свид. СССР № 188132, Бюлл. изобрет., 1966, № 21.
4. Коган Я.И., Донецкая Л.Е., Павлов Л.Н., Рыбин Е.Н. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 5, с. 1145.
5. Коган Я.И., Никитин О.Т., Донецкая Л.Е., Горелик Р.Л., Хахалев Э.А., Иванкин В.П. Ж. физ. химии, 1971, т. 45, № 6, с. 1423.
6. Балдин М.Н., Павлов А.Л., Кузнецов В.В. и др. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 2, с. 458.
7. Балдин М.Н., Коденев Г.Г., Кузнецов В.В. и др. В сб.: Химический анализ объектов окружающей среды. Новосибирск: Наука, 1991, с. 134.
8. Коган Я.И. Докл. АН СССР, 1971, т. 197, № 1, с. 121.
9. Авт. свид. СССР № 554483, Бюлл. изобрет., 1977, № 14.
10. Коган Я.И., Кянджециан Р.А. Докл. на Московском семинаре по органическому анализу. 19.06.90, см. Ж. аналит. химии, 1991, т. 46, № 3, с. 632.
11. Коган Я.И. Ж. аналит. химии, 1992, т. 47, с. 1794.
12. Авт. свид. СССР № 262484, Бюлл. изобрет., 1970, № 6.
13. Авт. свид. СССР № 587395, 1976.
14. Авт. свид. СССР № 823274, Бюлл. изобрет., 1981, № 15.
15. Патент РФ № 2035734, Бюлл. изобрет., 1995, № 14.
16. Коган Я.И. Изв. АН СССР, Серия хим., 1998, № 2, с. 208.
17. Коган Я.И. Зав. лаб., 1958, т. 24, с. 215.
18. Авт. свид. СССР № 792095, Бюлл. изобрет., 1980, № 48.
19. Авт. свид. СССР № 231206, Бюлл. изобрет., 1968, № 35.
20. Коган Я.И., Бурнашева З.А. Ж. физ. химии, 1960, т. 34, с. 2630.
21. Патент СССР, № 1741105, 1991.
22. Балдин М.Н., Коденев Г.Г., Кузнецов В.В. Препринт № 19, Институт геологии и геофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1989.
23. Патент РФ № 2061219, Бюлл. изобрет., 1996, № 15.
24. Богорад Г.И., Бродский М.Ф., Дробиз А.М., Медик В.С., Ярмач М.К. В сб.: «Методы определения газообразных соединений в атмосфере». М.: Наука, 1979, с. 155.
25. Субботин И.П., Божевольнов Е.А., Рылов В.А., Степанова А.Г. Там же, с. 181.
26. Альперин В.З., Черных Я.Н. Там же, с. 211.
27. Коган Я.И. Изв. АН СССР, Серия хим., 1996, № 4, с. 808.
28. Балдин М.Н., Кузнецов В.В., Коденев Г.Г. и др. Пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$ в газогидротермах вулканов Камчатки. Тез. Всесоюз. вулканологического совещания «Вулканизм и связанные с ним процессы», Петропавловск-Камчатский, 1985, вып. 3, с. 126.
29. Грин Х., Лейн В. Аэрозоли — пыли, дымы, туманы. Л.: Химия, 1969, с. 178.
30. Kianjecian R., Katelevski V., Valuhov V., Rain B. Abstr. Book of the 3rd International Yearth Environmental Forum of Baltic Countries, St.-Petersburg, 2000, p. 34.