

ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВЫДЫХАЕМОМ ГАЗЕ

Н. И. ИВАНОВА, К. В. СИДОРОВ

*Тверской государственный технический университет, 170026, Тверь, Россия,
E-mail: enatashai19@yandex.ru*

Представлены результаты разработки фотоионизационного генераторного детектора с термоизолирующим цилиндром. Описаны конструкция и принцип действия детектора, рассмотрена возможность его применения в измерительной установке, предназначенной для определения микроконцентрации серосодержащих веществ в выдыхаемом газе. Приведена схема установки, описаны ее элементы и принцип действия. Экспериментально подтверждена возможность использования установки для определения концентрации серосодержащих веществ в диапазоне 0—20 ppb.

Ключевые слова: фотоионизация, ультрафиолетовая лампа, серосодержащие вещества, дыхательная диагностика, разность потенциалов

В настоящее время непрерывно расширяется спектр технических средств и инструментария для контроля выдыхаемого человеком газа. Наряду со сложными и дорогостоящими анализаторами находят применение простые имеющие невысокую стоимость анализаторы, обеспечивающие неинвазивность и возможность выполнения процедуры врачами общей практики.

Нормальный выдох человека представляют собой сложную смесь около шестисот летучих соединений [1]. Спектр веществ, следы которых обнаруживаются в выдыхаемом воздухе, простирается от двухатомных молекул типа водорода, окислов углерода и азота до многоатомных алифатических и ароматических углеводородов. Характерными газообразными веществами, сопутствующими различным заболеваниям, являются аммиак, алканы (бутан, пентан и др.), серосодержащие вещества (меркаптаны, диметилсульфид и др.) и пр. [2].

Знание состава выдыхаемого человеком газа дает возможность получить информацию о состоянии здоровья, степени того или иного заболевания, а также действии того или иного лекарства на течение болезни.

Одними из определяемых веществ в выдыхаемом человеком газе являются серосодержащие соединения. Эти соединения используются при диагностике заболеваний печени, коронарных артерий, десен, кроме того, такие соединения более интенсивно выделяются вместе с пентаном у пациентов при шизофрении [3].

При нормальных условиях концентрация серосодержащих веществ в крови и выдыхаемом газе очень низкая. Нарушение функции печени способствует повышению уровня серосодержащих соединений. При интерпретации данных анализа выдыхаемого газа важно принимать во внимание, что бактерии полости рта также могут влиять на образование серосодержащих соединений.

В общем случае определение биомаркеров в выдыхаемом газовом потоке связано с высокочувствительным измерением концентрации его молекул. В настоящее время для этой цели используются газовые хроматографы, масс-спектрометры, электрические и хемилюминесцентные датчики, а также различные виды спектроскопов. Кроме люминесцентных и электрохимических датчиков, перечисленные средства аналитической техники представляют

собой достаточно сложные измерительные приборы, использование которых в условиях медицинских учреждений затруднительно.

Как показал обзор современных средств измерения микроконцентрации газов [4, 5], наиболее простыми и универсальными являются фотоионизационные детекторы, обладающие, по сравнению с известными детекторами, такими преимуществами, как высокая чувствительность, простота конструкции, быстрое действие, низкая стоимость.

В основу работы известных детекторов, имеющих различные конструкции [6], положен процесс фотоионизации молекул анализируемых веществ ультрафиолетовым излучением. Особый интерес представляет детектор [7, 8], работающий без внешнего источника электрического питания и использующий явление фотоионизации и контактной разности потенциалов между двумя электродами, изготовленными из разных металлов [9]. Такой детектор был назван фотоионизационным генераторным, его конструкция и принцип действия описаны в работе [10]. Однако этот детектор имеет существенный недостаток — относительно небольшую чувствительность к серосодержащим веществам.

Для получения возможности измерения концентрации серосодержащих веществ в газовых средах авторами был создан фотоионизационный генераторный детектор с термоизолирующим цилиндром [11], схема которого представлена на рис. 1.

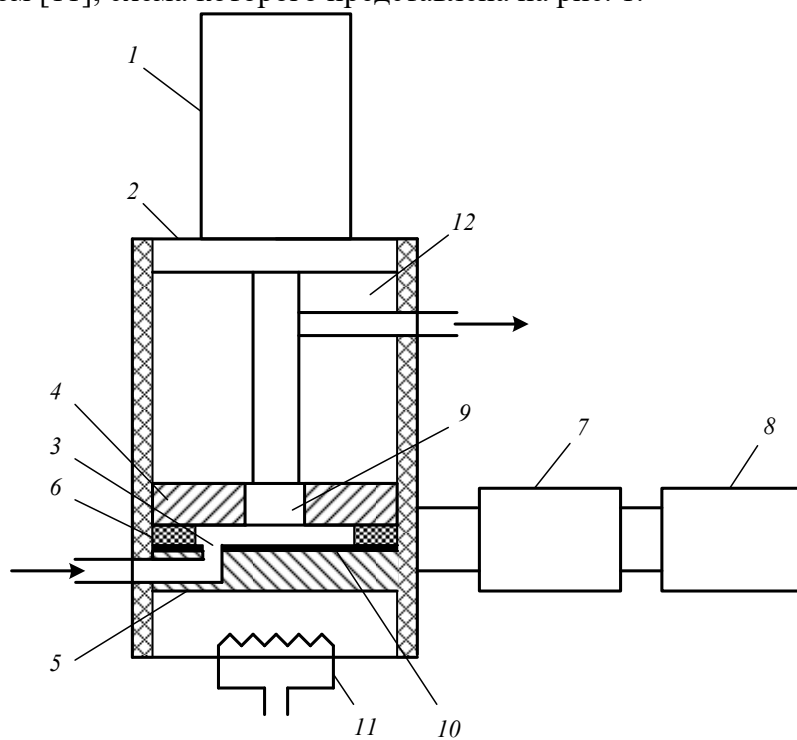


Рис. 1

Детектор содержит ультрафиолетовую лампу 1, снабженную выходным окном 2, проточную камеру 3, образованную двумя электродами 4 и 5, которые разделены фторопластовой прокладкой 6, электрометрический усилитель 7 и регистратор сигнала 8. В верхнем электроде 4 выполнено отверстие 9, в которое вмонтировано окно из кварца, прозрачного для ультрафиолетового излучения. Электрод 5 покрыт слоем 10 из палладийсодержащего материала. Также детектор содержит плоский нагреватель 11 с возможностью теплового контакта с нижним электродом. Для функционирования ультрафиолетовой лампы при высоких температурах используется цилиндр 12 из теплоизоляционного диэлектрического материала.

Работа детектора осуществляется следующим образом. Анализируемый газ непрерывно прокачивается через проточную камеру. В пространстве камеры между верхним и нижним электродами газ ионизируется лучом ультрафиолетовой лампы. Ионный ток, возникающий за счет контактной разности потенциалов между разнородными электродами, измеряется элект-

тронетрическим усилителем, сигнал которого поступает на регистрирующее устройство. Так как детектор содержит нагреватель, то температура проточной камеры может быть равной 200—300 °С для обнаружения серосодержащих веществ, а наличие цилиндра из теплоизоляционного материала позволяет использовать ультрафиолетовую лампу при высоких температурах. Получаемый сигнал пропорционален микроконцентрации определяемых компонентов анализируемого газа.

На основе разработанного фотоионизационного генераторного детектора с термоизолирующим цилиндром авторами была создана измерительная установка (рис. 2), предназначенная для измерения концентрации серосодержащих веществ в выдыхаемом человеком газе.

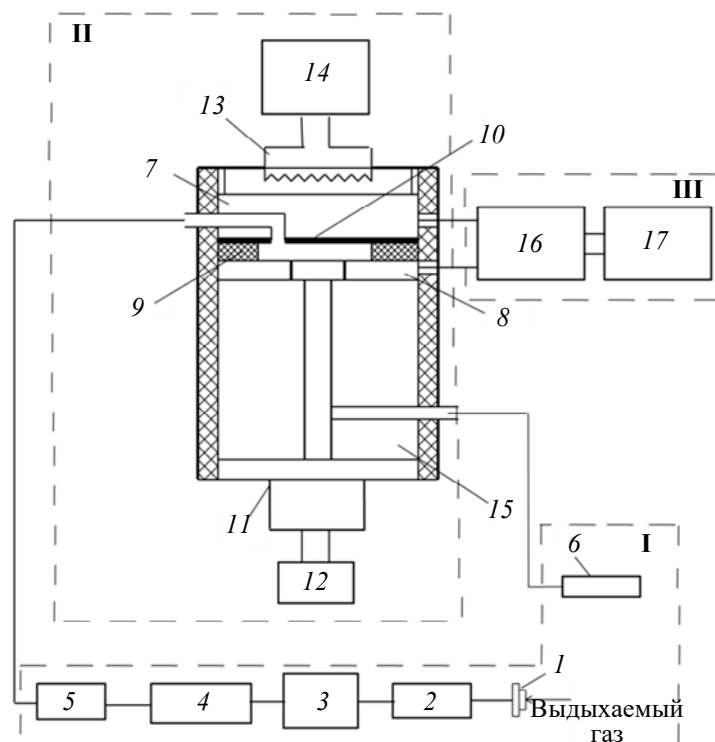


Рис. 2

Установка содержит три блока: I — блок подготовки газов, II — аналитический блок, III — блок обработки информации.

Блок подготовки газов I содержит мундштук 1, соединительную трубку 2, коллектор для сбора слюны и конденсата 3, фильтр для осушки газового потока 4, переменный дроссель 5 и мембранный микрокомпрессор 6.

Аналитический блок II содержит фотоионизационный детектор, образованный кольцевыми электродами 7 и 8, которые разделены фторопластовой прокладкой 9. Верхний электрод 7 изготовлен из никеля, электрохимически обработанного слоем палладия 10, а нижний электрод 8 изготовлен из алюминия. В качестве источника ионизации используется ультрафиолетовая лампа 11 с источником питания 12. Детектор дополнительно содержит нагреватель 13 с источником питания 14 и термоизолирующий цилиндр 15.

Блок обработки информации III включает в себя электрометрический усилитель 16 и регистратор сигнала 17.

Установка работает следующим образом. Анализируемый газ через мундштук и соединительную трубку поступает в коллектор для сбора слюны и конденсата. С помощью микрокомпрессора через проточную камеру фотоионизационного генераторного детектора протекает газовый поток. Малая часть выдыхаемого газа из коллектора поступает в осушитель потока, а затем через переменный дроссель, служащий для обеспечения требуемого расхода анализируемого газа, — в камеру детектора, где происходят следующие процессы. Молекулы

газа ионизируются ультрафиолетовым излучением, создаваемым лампой. За счет различной работы выхода электронов из электродов возникает контактная разность потенциалов, под действием которой происходит сбор ионов, а между электродами протекает ионный ток. Сигнал детектора измеряется электрометрическим усилителем и передается к регистратору.

В соответствии с математической моделью сигнала фотоионизационного генераторного детектора, предложенной в работах [12, 13], концентрация исследуемого компонента определяется из выражения

$$\alpha_i = \frac{\Delta U}{K \sigma_i},$$

где ΔU — сигнал детектора; σ_i — эффективное сечение фотоионизации i -го определяемого компонента; α_i — объемная концентрация i -го определяемого компонента в газе-носителе; K — коэффициент преобразования детектора по концентрации:

$$K = \frac{e S_3 I_e S_d (1 - e^{-\sigma n_0 \delta}) P T_H}{E \sigma S_k P_H T} (1 - e^{-BU}),$$

где e — заряд электрона; S_3 — площадь кольцевого электрода; I_e — интенсивность излучения ультрафиолетовой лампы; S_d — площадь отверстия диафрагмы; σ — общее сечение ионизации; n_0 — число Лосмидта; δ — толщина камеры детектора; T и P — абсолютные значения температуры и давления в камере детектора; T_H и P_H — нормальные значения температуры и давления; E — энергия одного кванта ультрафиолетового излучения; S_k — площадь поперечного сечения камеры; U — контактная разность потенциалов между электродами.

В экспериментах установка использовалась для измерения концентрации этилмеркаптана, по наличию которого диагностируются заболевания печени [3].

В ходе экспериментов расход газового потока через камеру детектора составлял 2 л/ч. Внешний диаметр электродов камеры составлял 20 мм, диаметр отверстия 6 мм и толщина 0,2 мм [14, 15]. Фторопластовая прокладка выполнена с внешним диаметром 20 мм, диаметром отверстия 10 мм и толщиной 0,5 мм. В качестве источника ионизации использовалась резонансная ультрафиолетовая лампа CDL-1050, имеющая две резонансные линии 116,5 и 123,5 нм. Объем камеры детектора ≈ 40 мкл. Коллектор для сбора слюны представлял собой пластиковую трубку длиной 0,5 м и внутренним диаметром 8 мм, заполненную хлоридом кальция. Для измерения сигнала детектора использовался электрометрический усилитель типа ИМТ-05, в качестве регистратора — потенциометр КСП-4. В опытах использовались смеси воздуха с парами этилмеркаптана.

В результате экспериментов выявлено, что установка позволяет измерять микроконцентрации этилмеркаптана порядка долей ppb с погрешностью ± 10 %. Результаты исследований представлены на рис. 3 зависимостью сигнала детектора от объемной концентрации этилмеркаптана.

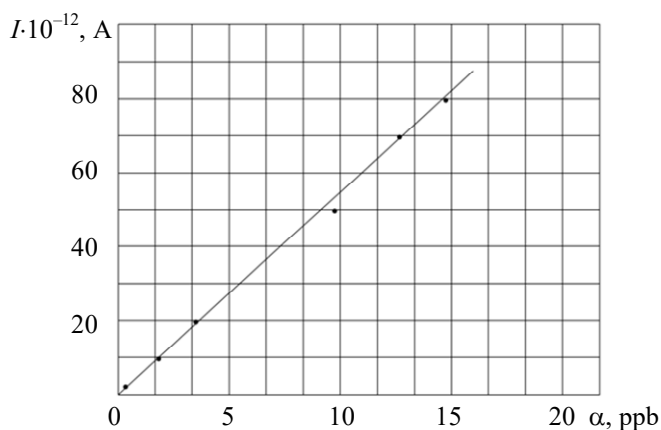


Рис. 3

Таким образом, разработанная установка для определения концентрации серосодержащих веществ в выдыхаемом человеком газе, сочетающая в себе такие характеристики, как высокая чувствительность, неивазивность, надежность и компактность, позволяет определять концентрацию серосодержащих веществ в диапазоне 0—20 ppb, что открывает новые возможности в дыхательной диагностике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов Е. В. Методы высокочувствительного газового анализа молекул-биомаркеров в исследованиях выдыхаемого воздуха // Тр. Института общей физики им. А. М. Прохорова. 2005. Т. 61. С. 5—47.
2. Лукаш С. И. Проблемы диагностики некоторых заболеваний по выдыхаемому воздуху // Комп'ютерні засоби, мережі та системи. 2010. № 9. С. 62—71.
3. Чуйкова К. И., Кистенев Ю. В., Гомбоева С. С. Применение газоанализа в диагностике заболеваний печени // Бюллетень сибирской медицины. 2012. № 6. С. 178—185.
4. Тхоржевский В. П. Автоматический анализ химического состава газов. М.: Химия, 1969. 323 с.
5. Бражников В. В. Детекторы для хроматографии. М.: Машиностроение, 1992. 320 с.
6. Иванова Н. И. Обзор современных фотоионизационных детекторов // Вестн. ТвГТУ. Серия „Технические науки“. 2019. № 3(3). С. 79—88.
7. Пат. 64345 РФ, МПК G 01 N 27/67. Фотоионизационный детектор газов и паров / Н. И. Евланова, Л. В. Илясов. Оpubл. 20.05.2010. Бюл № 14.
8. Пат. 122179 РФ, МПК G01N27/64. Фотоионизационный детектор газов / Н. И. Евланова, Л. В. Илясов. Оpubл. 20.11.2012. Бюл. № 32.
9. Царев Б. М. Контактная разность потенциалов. М.: Гостехтеориздат, 1959. 280 с.
10. Пат. 115072 РФ, МПК G01N27/64. Фотоионизационный детектор для газоаналитической аппаратуры / Н. И. Евланова, Л. В. Илясов. Оpubл. 20.04.2012. Бюл. № 11.
11. Пат. 2523765 РФ, МПК G01N27/64. Фотоионизационный детектор для газоаналитической аппаратуры / Н. И. Евланова, Л. В. Илясов. Оpubл. 20.07.2014. Бюл. № 20.
12. Евланова Н. И., Илясов Л. В. Математическая модель статической характеристики фотоионизационного генераторного детектора // Вестн. ТвГТУ. 2013. Вып. 24, № 2. С. 45—49.
13. Евланова Н. И. Математическая модель сигнала фотоионизационного генераторного детектора // Математические методы в технике и технологиях: Тез. докл. XXIII Междунар. науч. конф. Смоленск, 2010. С. 110—111.
14. Вилесов Ф. И. Фотоионизация газов и паров вакуумным ультрафиолетовым излучением // Успехи физических наук. 1963. Т. LXXXI, вып. 4. С. 669—738.
15. Евланова Н. И., Илясов Л. В. Выбор электродов для фотоионизационного генераторного детектора газов // Вестн. ТвГТУ. 2012. Вып. 20. С. 134—138.

Сведения об авторах**Наталья Игоревна Иванова**

— канд. техн. наук; Тверской государственный технический университет; кафедра биотехнологии, химии и стандартизации; E-mail: enatashai@yandex.ru

Константин Владимирович Сидоров

— канд. техн. наук; Тверской государственный технический университет, кафедра автоматизации технологических процессов; E-mail: bmsidorov@mail.ru

Поступила в редакцию
15.06.2020 г.

Ссылка для цитирования: Иванова Н. И., Сидоров К. В. Измерительная установка для определения концентрации серосодержащих веществ в выдыхаемом газе // Изв. вузов. Приборостроение. 2020. Т. 63, № 8. С. 763—768.

MEASURING DEVICE FOR DETERMINING THE CONCENTRATION OF SULFUR-CONTAINING SUBSTANCES IN EXHALED GAS

N. I. Ivanova, K. V. Sidorov

Tver State Technical University, 170026, Tver, Russia,
E-mail: enatashai19@yandex.ru

A device for measuring micro-concentrations of sulfur-containing substances in gaseous media is developed. The detector is a photoionization generator with a thermo-isolated cylinder. The detector design and principle of operation are described, the possibility of its application in a measuring system intended to determine micro-concentrations of sulfur-containing substances in exhaled gas is considered. The measuring system schematic is given, its elements and practical operation are described. The system efficiency in determining sulfur-containing substances concentrations in the range of 0–20 ppb is confirmed experimentally.

Keywords: photoionization, ultra-violet lamp, sulfur-containing substances, respiratory diagnostics, potential difference

REFERENCES

1. Stepanov E.V. *Trudy IOFAN*, 2005, vol. 61, pp. 5–47. (in Russ.)
2. Lukash S.I. *Komp'yuterni zasoby, mrezi ta systemy*, 2010, no. 9, pp. 62–71. (in Russ.)
3. Chuikova K.I., Kistenev Yu.V., Gomboeva S.S. *Bulletin of Siberian Medicine*, 2012, no. 6, pp. 178–185. (in Russ.)
4. Tkhorzhevskiy V.P. *Avtomaticheskii analiz khimicheskogo sostava gazov* (Automatic Analysis of the Chemical Composition of Gases), Moscow, 1969, 323 p. (in Russ.)
5. Brazhnikov V.V. *Detektory dlya khromatografii* (Chromatography Detectors), Moscow, 1992, 320 p. (in Russ.)
6. Ivanova N.I. *Vestnik Tverskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*, 2019, no. 3(3), pp. 79–88. (in Russ.)
7. Patent RU 64345, G 01 N 27/67, *Fotoionizatsionnyy detektor gazov i parov* (Photoionization Detector of Gases and Vapors), Yevlanova N.I., Ilyasov L.V., Priority 02.02.2010, Published 20.05.2010, Bulletin 14. (in Russ.)
8. Patent RU 122179, G01N27/64, *Fotoionizatsionnyy detektor gazov* (Photoionization Detector of Gases), Yevlanova N.I., Ilyasov L.V., Priority 22.06.2012, Published 20.11.2012, Bulletin 32. (in Russ.)
9. Tsarev B.M. *Kontaktnaya raznost' potentsialov* (Contact Potential Difference), Moscow, 1959, 280 p. (in Russ.)
10. Patent RU 115072, G01N27/64, *Fotoionizatsionnyy detektor dlya gazoanaliticheskoy apparatury* (Photoionization Detector for Gas Analytical Equipment), Yevlanova N.I., Ilyasov L.V., Priority 16.12.2011, Published 20.04.2012, Bulletin 11. (in Russ.)
11. Patent RU 2523765, G01N27/64, *Fotoionizatsionnyy detektor dlya gazoanaliticheskoy apparatury* (Photoionization Detector for Gas Analytical Equipment), Yevlanova N.I., Ilyasov L.V., Priority 24.12.2012, Published 20.07.2014, Bulletin 20. (in Russ.)
12. Yevlanova N.I., Ilyasov L.V. *Vestnik Tverskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*, 2013, no. 2(24), pp. 45–49. (in Russ.)
13. Yevlanova N.I. *Matematicheskiye metody v tekhnike i tekhnologiyakh* (Mathematical Methods in Engineering and Technology), Abstracts of the XXIII International Scientific Conference. Smolensk, 2010, pp. 110–111. (in Russ.)
14. Vilesov F.I. *Soviet Physics Uspekhi*, 1963, no. 4(LXXXI), pp. 669–738. (in Russ.)
15. Yevlanova N.I., Ilyasov L.V. *Vestnik Tverskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*, 2012, no. 20, pp. 134–138. (in Russ.)

Data on authors

- Natalya I. Ivanova** — PhD; Tver State Technical University; Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization; E-mail: enatashai@yandex.ru
- Konstantin V. Sidorov** — PhD; Tver State Technical University; Department of Automation of Technological Processes; E-mail: bmsidorov@mail.ru

For citation: Ivanova N. I., Sidorov K. V. Measuring device for determining the concentration of sulfur-containing substances in exhaled gas. *Journal of Instrument Engineering*. 2020. Vol. 63, N 8. P. 763–768 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2020-63-8-763-768