

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОГО ГАЗОАНАЛИЗА НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛЫ СО

*С. П. Белов, Г. Ю. Голубятников, И. И. Леонов, Т. А. Галанина, М. Ю. Третьяков**

Институт прикладной физики им. А. В. Гапонова-Грехова РАН, г. Нижний Новгород, Россия

Представлены результаты эксперимента по обнаружению угарного газа (молекул СО) в атмосферном и выдыхаемом воздухе с помощью микроволнового спектрометра, чувствительность которого в 1000 раз ниже порога обнаружения СО в атмосфере. Показано, что дополнение спектрометра простым и удобным в работе устройством (преконцентратором) позволило на 5 порядков повысить чувствительность газового анализа и уверенно наблюдать СО в атмосфере и выдыхаемом воздухе. В комбинации с фильтром, способным глубоко осушать пробу воздуха без заметного искажения в ней состава примесных полярных газов, данный preconцентратор может быть использован для повышения чувствительности многих, если не всех известных в настоящее время, методов газоанализа.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для высокочувствительного селективного газового анализа разработано много различных методов и приборов [1]. Основными из них являются газовая хроматография, масс-спектрометрия, их комбинация, спектроскопия инфракрасного диапазона длин волн, включая фурье-спектроскопию, оптико-акустическую и диодно-лазерную спектроскопию. Достоинства и недостатки этих методов применительно к анализу выдыхаемого воздуха подробно рассмотрены в работе [2].

В выдохе человека обнаружено более 870 летучих веществ [3]. Для выявления большей части из них требуется чувствительность по концентрации не хуже 10^{-9} в относительных единицах, т. е., одной молекулы на миллиард других, или 1 ppb (parts per billion) в принятых для газоанализа единицах. Успешным с точки зрения достижения высокой чувствительности и селективности оказался метод анализа пробы, основанный на совместном последовательном применении газового хроматографа и специализированного масс-спектрометра (см., например, [4]). Спектроскопические методы молекулярного анализа в инфракрасном диапазоне, в котором находятся интенсивные колебательно-вращательные линии поглощения большинства молекул, также могут обеспечить высокую чувствительность газоанализа. Для отдельных молекул она может достигать уровня $10^{-10} \div 10^{-11}$ отн. ед., т. е. десятых и даже сотых долей ppb [5, 6], но в основном эта техника применяется для быстрого анализа в диапазоне концентраций порядка 10^{-6} отн. ед. (млн^{-1}) или 1 ppm (parts per million). Актуальность проблемы повышения чувствительности газового анализа становится очевидной, например, из того, что для поиска наркотиков и взрывчатых веществ до сих пор используются животные, в основном собаки, а не инструментальные методы. Более того, ни животные, ни дешёвые, компактные и удобные в эксплуатации высокочувствительные химические датчики конкретных газов (например, для обнаружения природного газа в шахтах) не в состоянии дать информацию об изотопном составе целевого газа и конформерах сложных молекул, что востребовано и в медицинских, и в археологических приложениях, использующих технологию «меченый атом» [7, 8].

* trt@ipfran.ru

(азотная ловушка). Блок-схема установки представлена на рис. 1. Отметим, что спектрометр был собран специально для этой работы в максимально упрощённом варианте. Его собственная чувствительность, как будет показано ниже, не важна для демонстрации работы преконцентратора, но должна быть достаточной для уверенного наблюдения линии СО при 100-процентной концентрации.

Спектрометр работает следующим образом. Исследуемый газ, или смесь газов, напускается до нужного давления $10^{-3} \div 10^{-1}$ торр в предварительно откачанную до 10^{-6} торр ячейку из нержавеющей стали, представляющую собой трубу с длиной 1 м с внутренним диаметром 16 мм. Величина давления газа измеряется мембранным датчиком давления (диапазон $0 \div 10$ торр, 120А MKS Baratron). Прозрачные для микроволнового излучения вакуумные окна ячейки изготовлены из полиэтилена высокой плотности и имеют конусообразную форму с целью уменьшения амплитуд неизбежно образующихся стоячих волн.

В качестве источника когерентного перестраиваемого излучения диапазона $75 \div 120$ ГГц используется синтезатор частот Anariso RFS40 (диапазон $100 \text{ кГц} \div 40 \text{ ГГц}$) совместно с активной умножительной цепочкой выходного сигнала на 6 (усилитель-умножитель $\times 2$, умножитель на 3, производство ОАО ФНПЦ НИИПИ «Кварц» им. А. П. Горшкова) с частотой выходного излучения в диапазоне $75 \div 120$ ГГц. Синтезатор RFS40 отличается малым весом около 3 кг, небольшими габаритами ($17 \times 28 \times 11$ см), использует технологию прямого цифрового синтеза частоты и обеспечивает выходную мощность излучения до +25 дБм. После умножителя сформированный рупором пучок излучения проходит через газовую ячейку спектрометра и направляется на полупроводниковый детектор на основе низкобарьерного планарного диода, не требующего напряжения смещения. Продетектированный сигнал, прямо пропорциональный мощности излучения, проходит через полосовой фильтр, совмещённый с усилителем сигнала, и направляется в систему сбора и обработки данных. Оцифровка этого сигнала, содержащего информацию о спектральных линиях газа, и показаний датчика давления, а также перестройка частоты синтезатора проводится с помощью компьютера с использованием платы сбора данных и платы управления приборами. Программа, осуществляющая управление спектрометром, сбор, предварительную обработку и отображение данных написана в среде LabView.

Сигнал от линии поглощения формируется модуляционным методом с последующей демодуляцией сигнала, принимаемого детектором излучения, с помощью цифрового программного синхронного детектора. При модуляции частоты излучения синтезатора с заданной девиацией приём сигнала от линии поглощения газа осуществляется на первой или второй гармонике частоты модуляции, при этом регистрируемый сигнал наблюдается, соответственно, в виде первой или второй разностной производной от контура линии.

На рис. 2 приведён вид интерфейса и характерный пример записи линии угарного газа, которая в данной работе используется как аналитическая. Линия соответствует вращательному переходу $J = 1 \leftarrow 0$ молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ на частоте 115271,202 МГц. Её интегральная интенсивность, нормированная на концентрацию молекул, составляет $I = 3,30 \cdot 10^{-24}$ сантиметров на молекулу [18]. Если линия наблюдается при давлениях, когда её столкновительное уширение превышает доплеровское (столкновительный режим), коэффициент поглощения в максимуме при 100-процентной концентрации СО составляет $\alpha_{\text{line}} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Линия записана в виде второй производной от контура резонансного поглощения при следующих параметрах: давление в ячейке 30 мторр, частота модуляции 9,4 кГц, девиация частоты излучения 120 кГц, полосовой фильтр $5 \div 15$ кГц с усилением 50 дБ, шаг перестройки частоты излучения 10 кГц, длительность паузы между шагами 300 мс, количество шагов на записи 100, постоянная времени цифрового синхронного детектора 100 мс, количество отсчётов при усреднении амплитуды сигнала на каждом шаге 3. Запись линии проводилась при сканировании частоты



Рис. 2. Интерфейс пользователя в программе управления установкой

вверх и вниз, а результаты усреднялись. Общее время записи линии составляет около 70 с. Параметры подбирались экспериментально для достижения наибольшего отношения сигнала к шуму от линии СО при 100 % концентрации. Далее в эксперименте все параметры, кроме давления в ячейке, оставались неизменными для прямого сравнения результатов измерений. Тем не менее, ширина линии зависит от давления газа в измерительной ячейке, как и её амплитуда при неизменной величине девиации частоты излучения. Кроме этого, амплитуда линии зависит от мощности излучения, доходящего до детектора, которая несколько менялась от эксперимента к эксперименту из-за отличий в положении детектора.

Линия на рис. 2 является калибровочной. Такие записи делались перед началом каждого эксперимента с целью контроля чувствительности спектрометра, который в данном случае используется в качестве сенсора СО. Величина отношения сигнала от линии к шуму (ОСШ) на записи, определяемая как отношение амплитуды сигнала к стандартному отклонению шумовой дорожки от среднего уровня, составляет около 1 000. По мере уменьшения концентрации СО при разбавлении его азотом N_2 (молекула N_2 неполярная, не имеет вращательного спектра и практически не поглощает микроволновое излучение) амплитуда сигнала от линии СО, записанной при том же давлении, что и калибровочная линия, падает прямо пропорционально уменьшению концентрации. Соответственно, ОСШ ухудшается, т. к. аппаратный шум остаётся неизменным. В данном конкретном случае минимально обнаружимая концентрация СО (определяемая условием $ОСШ=1$) будет равна $1/1\,000$ от 100 % концентрации СО, или 0,1 %, или 1 000 ppm. Таким образом, калибровочная запись показывает, что чувствительность нашего спектрометра по концентрации СО при прямом анализе, т. е. при напуске смеси N_2+CO непосредственно в ячейку спектрометра, не лучше 10^{-3} .

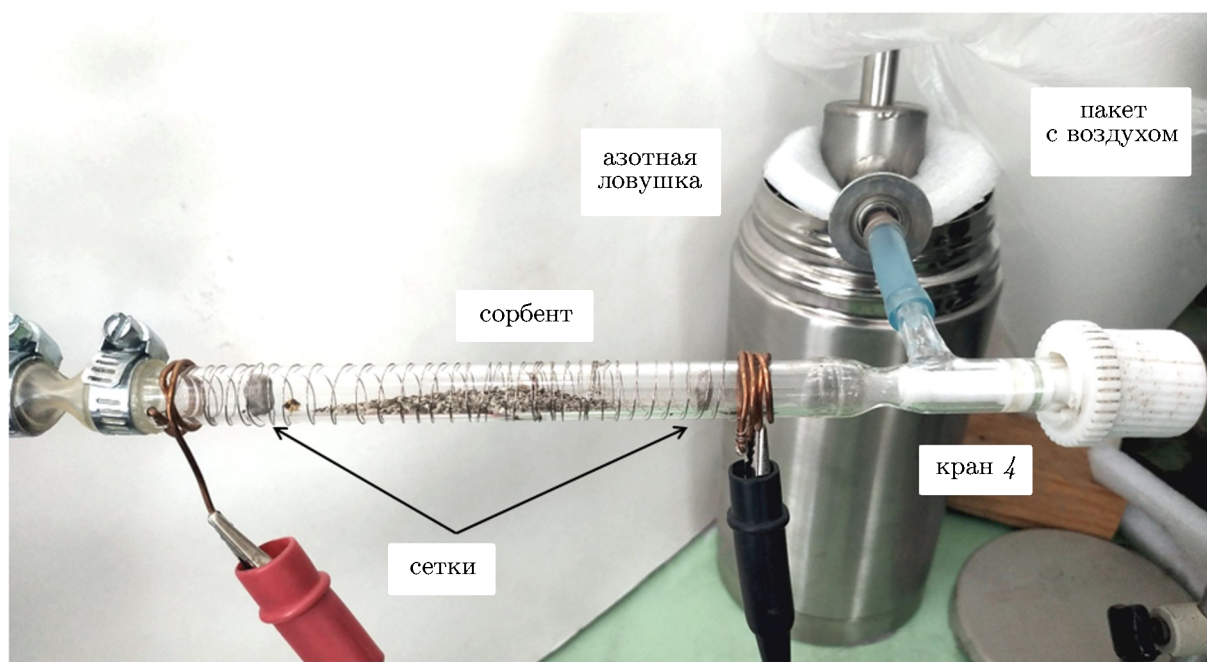


Рис. 3. Прекоцентрактор и азотная ловушка, подключённые к вакуумной системе спектрометра

2. ПРЕКОНЦЕНТРАТОР

Прекоцентрактор (рис. 3) сделан из стеклянной химической пробирки (диаметр 12 мм, длина 14 см) с обычным для лабораторных химических установок тефлоновым вакуумным краном (кран 4). На пробирку намотан нагреватель — 36 витков нихромовой проволоки с диаметром 0,4 мм с общим сопротивлением 23 Ом. В пробирке находится небольшое количество крупнозернистого порошка (сорбента), помещённого между двумя мелкоячеистыми сетками. Сетки удерживают порошок от попадания в вакуумную систему спектрометра при потоке газа через расположенный горизонтально прекоцентрактор. Одним концом (дно пробирки обрезано) он подсоединён к вакуумной системе спектрометра, а забор пробы воздуха осуществляется через тефлоновый вакуумный кран (обозначен цифрой 4 на рис. 1 и 3) на другом конце. Газовая ячейка спектрометра и прекоцентрактор могут быть откачаны через кран 3 до высокого вакуума 10^{-6} торр как вместе, так и по отдельности (краны 1 и 2) с помощью откачного поста HiCUBE-80 (блок «откачка газа» на рис. 1) с турбомолекулярным насосом.

Особенность нашего сорбента¹ в том, что при комнатной температуре он удерживает полярные молекулы, которые сели на его поверхность из потока газа. В то же время молекулы азота N_2 и кислорода O_2 , доля которых в воздухе 78 % и 21 % соответственно, свободно проходят дальше. Дело в том, что молекулы N_2 и O_2 в силу симметрии их структуры не имеют постоянного электрического дипольного момента, т. е. являются неполярными и не удерживаются сорбентом. При нагреве выше $100^\circ C$ сорбент освобождает осевшие на него молекулы, которые направляются в предварительно откачанную газовую ячейку спектрометра для анализа. Нагрев осуществляется током 1 А через спираль на пробирке. При идеальной работе прекоцентрактора в ячейку спектрометра должны попасть только полярные молекулы из пробы газа. Отметим, что неполярные молекулы не имеют вращательных спектров, не наблюдаемы с помощью микроволновых спектрометров, и их удаление из пробы только повышает концентрацию целевого полярного

¹ Состав сорбента предполагается запатентовать.

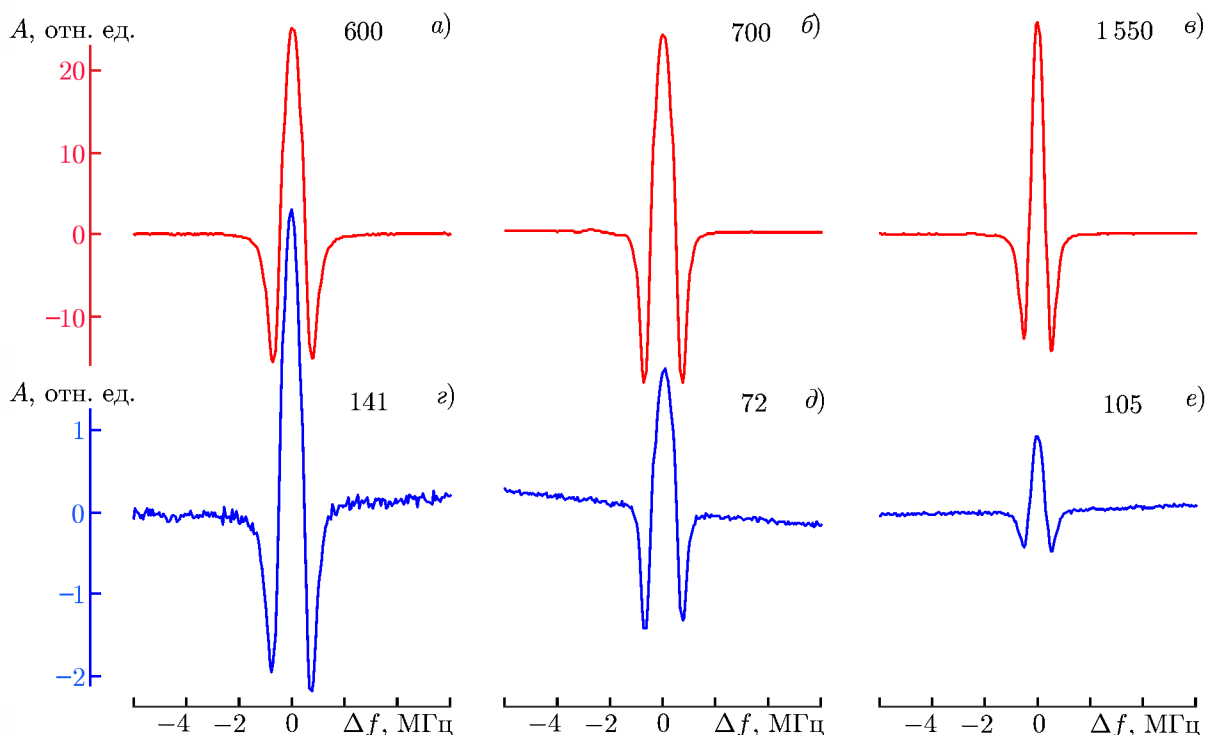


Рис. 4. Примеры записи аналитической линии (A — амплитуда сигнала) при обнаружении СО в сертифицированной смеси с азотом 1,2 ppm (a, z), в выдыхаемом воздухе (b, d) и в лаборатории (e, e). Панели z, d, e соответствуют записям линии в анализируемой пробе из преконцентратора, панели a, b, e — калибровочные записям в чистом СО в 10-кратном уменьшенном масштабе по вертикали. Отношение сигнал/шум на записях указано около каждой линии. Отстройка частоты показана относительно 115271,2 МГц.

газа в анализируемой пробе, не ограничивая при этом число доступных для анализа веществ. Таким образом, преконцентратор позволяет накопить из воздуха полярные молекулы и тем самым многократно повысить чувствительность газоанализа при той же самой чувствительности микроволнового спектрометра по коэффициенту поглощения. Преконцентраторы, применяемые в газовой хроматографии, рассмотрены, например, в [19].

3. ЭКСПЕРИМЕНТ С СЕРТИФИЦИРОВАННОЙ СМЕСЬЮ

Стандартный 10-литровый баллон с сертифицированной сухой смесью N_2 и СО в концентрации 1,2 ppm ($1,5 \text{ мг/м}^3$) подключался ко входу преконцентратора (кран 4 на рис. 3) через редуктор с помощью пластиковой трубки. Атмосферный воздух из трубки и редуктора откачивался при закрытой газовой ячейке, которая предварительно была откачана до глубокого вакуума. После откачки в преконцентратор напускалась смесь из баллона до атмосферного давления и кран 4 закрывался. Далее газовая смесь из преконцентратора постепенно откачивалась до высокого вакуума, затем включался нагрев на $2 \div 3$ мин и выделяющийся из сорбента газ направлялся в ячейку спектрометра. По достижении требуемого давления в ячейке она отсекалась от вакуумной системы и проводилась запись линии СО при тех же параметрах, что и калибровочная линия. Пронаблюдать линию СО удалось не сразу, а только после многочисленных повторений эксперимента. Как стало понятно позже, это было связано с выделением молекул воды со стенок пластиковой трубки, редуктора, преконцентратора и части вакуумной системы. Отметим,

что предварительная тщательная откачка паров воды из вакуумной системы и измерительной ячейки спектрометра входит в стандартную процедуру методики измерений с помощью любого газоанализатора. Многочисленные откачки до высокого вакуума понизили содержание воды до достаточно низкого уровня, после чего наблюдать линию СО стало просто. На рис. 4г представлена одна из таких записей. Отношение сигнал/шум на ней равно 141, что соответствует чувствительности по концентрации 0,0086 ppm (1,2 ppm/141) или $8,6 \cdot 10^{-9}$. Таким образом, с помощью преконцентратора чувствительность газоанализа повышена в 100 000 раз, а именно, с 10^{-3} (1000 ppm) при прямом анализе смеси из баллона до примерно 10^{-8} (8,6 ppb) при использовании преконцентратора. В данном эксперименте выигрыш в чувствительности газоанализа может быть и больше, поскольку он ограничивается только наличием в исследуемой газовой смеси других полярных молекул, в основном молекул воды.

4. ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ОБНАРУЖЕНИЮ СО В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ

Известно, что в выдыхаемом воздухе содержится от 1 до 4 ppm СО в зависимости от уровня физической нагрузки и тренированности человека. Уровень СО увеличивается при задержке дыхания, а также при некоторых заболеваниях, в частности при астме. Кроме азота и кислорода в выдыхаемом воздухе содержатся пары воды и около 0,03 % углекислого газа СО₂. Всего, как упоминалось выше, в выдыхаемом воздухе может содержаться более 870 различных молекул, однако прочие молекулы содержатся в нём в значительно меньшей концентрации. Молекулы N₂, O₂, СО₂ неполярные и легко удаляются из пробы преконцентратором, тогда как молекулы Н₂О имеют большой дипольный момент и остаются в нём, резко понижая чувствительность по концентрации СО.

Для того, чтобы удалить воду из пробы выдыхаемого воздуха, мы воспользовались азотной ловушкой (рис. 3). Дело в том, что молекула СО — единственная из широкого класса атмосферных полярных молекул, которая пролетает через азотную ловушку, тогда как все другие намерзают на стенки ловушки или ожижаются. Выдох делался в пластиковый пакет объёмом около двух литров, присоединённый к азотной ловушке, через вмонтированную в пакет трубку. Пакет надувался, после чего трубка пережималась. Прокачка воздуха из пакета через азотную ловушку и преконцентратор осуществлялась следующим образом. Вакуумная система спектрометра объёмом 0,5 л при выключенном турбомолекулярном насосе и закрытой газовой ячейке через кран 4 (рис. 1) медленно (за 5 мин) заполнялась воздухом из пакета до давления примерно 440 торр, обеспечивая поток через преконцентратор $100 \text{ см}^3/\text{мин} \times 0,58 \text{ атм}$, или 58 стандартных кубических сантиметров в минуту (скм). Далее кран 4 закрывался, включался мембранный форвакуумный насос поста HiCube 80 Есо, и вакуумная система вместе с преконцентратором быстро откачивалась примерно до 0,1 торр (такой способ организации потока газа через преконцентратор оказался более удобным, чем применённый в предыдущем эксперименте). Затем процедура напуска повторялась, чтобы накопить больше СО, кран 4 закрывался и вся система, включая преконцентратор, откачивалась турбомолекулярным насосом до 1 мторр. Далее, как в предыдущем эксперименте с сертифицированной смесью, включался нагрев преконцентратора и выделяющийся из сорбента газ направлялся в измерительную ячейку.

На рис. 5а показан рост давления в измерительной ячейке и амплитуды линии СО от времени в начале нагрева сорбента. Запись самой линии СО при сканировании частоты излучения представлена на рис. 4д, внизу. Объём воздуха, который был прокачан через преконцентратор, немного превышает 0,5 л при атмосферном давлении. Отметим, что линию СО в этом эксперименте удалось увидеть только после того, как мы подобрали скорость прокачки воздуха из пакета через азотную ловушку и поставили на её выходе холодный фильтр из поролона. При большом потоке

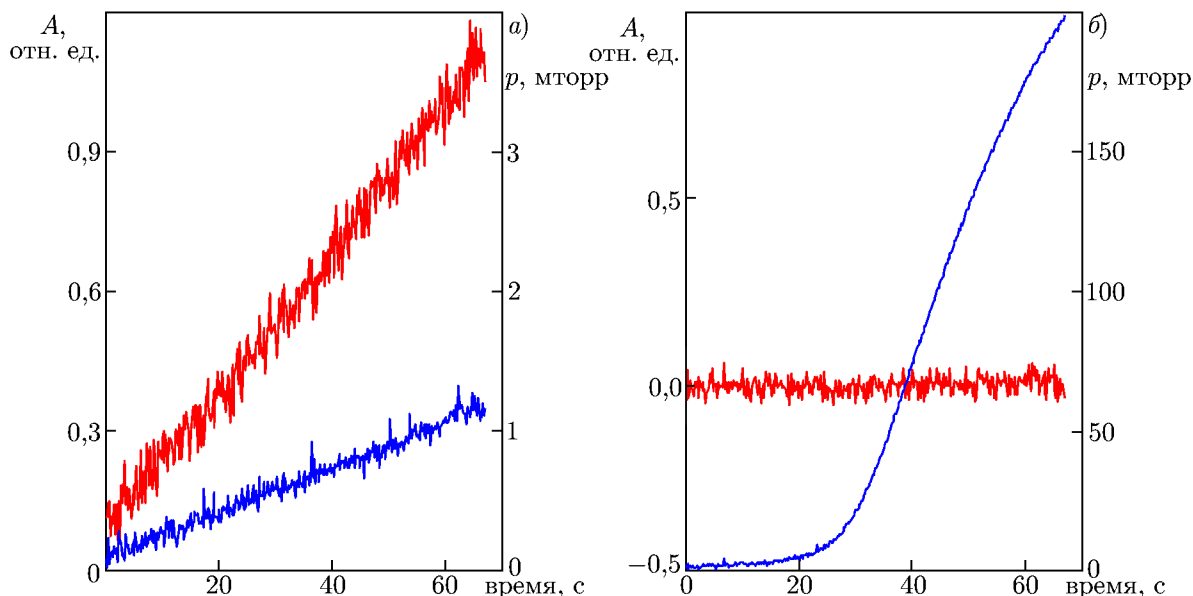


Рис. 5. Зависимости амплитуды A сигнала от линии CO (красные кривые) и давления p в ячейке спектрометра (синие кривые) от времени нагрева сорбента при отсутствии молекул H_2O (а) и в случае, когда молекулы H_2O пролетают через азотную ловушку (б)

пары воды образуют снежинки, которые пролетают через азотную ловушку, переходят в газовую фазу и переносят молекулы H_2O дальше в преконцентратор и вакуумную систему. Даже после подбора скорости потока амплитуда наблюдаемой линии CO примерно в 10 раз меньше, чем при 100-процентной концентрации (рис. 4б, вверху). Ответы на вопросы, что ещё, кроме молекул CO, попадает в измерительную ячейку и откуда, требуют проведения дополнительных исследований, которые будут выполнены на следующем этапе работы. При наличии переноса молекул воды через азотную ловушку рост давления в ячейке от времени при нагреве сорбента и отсутствие при этом сигнала от линии CO демонстрируются на рис. 5б.

5. ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ОБНАРУЖЕНИЮ CO В КОМНАТНОМ ВОЗДУХЕ

Эксперимент по обнаружению CO в комнате проводился точно так же, как и в выдыхаемом воздухе. Пакет на азотной ловушке наполнялся в этом случае с помощью бытового компрессора для аквариума. Результаты эксперимента представлены на рис. 4в, е. В чистом воздухе содержание CO варьируется от 10^{-9} до 10^{-8} в зависимости от места взятия пробы. В помещениях величина предельно допустимой концентрации CO определена межгосударственным стандартом [20] как 20 мг/м^3 , или 17 ppm. В нашем эксперименте концентрация CO в комнате с учётом вдвое большего объёма прокачанного воздуха оказалась примерно в 3 раза ниже, чем в выдыхаемом воздухе. Отметим, что эта оценка весьма приближённая, т. к. отсутствовала возможность контроля объёма и скорости прокачки воздуха. Для перехода к количественным измерениям необходимо детально исследовать свойства сорбента, провести конструкторскую разработку преконцентратора, установить контроль температуры сорбента, добавить измеритель величины потока газа, отработать методики количественных измерений и написать соответствующее программное обеспечение.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

В данной работе использовался микроволновой видеоспектрометр с чувствительностью по коэффициенту поглощения $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$, определённой из записей калибровочной линии (рис. 2, 4). Предельная чувствительность спектрометра такого типа, определяемая уровнем тепловых шумов, на четыре порядка лучше и равна $3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ [13]. Тем не менее, даже в случае достижения предельной чувствительности минимально обнаружимая концентрация СО, определяемая как отношение чувствительности спектрометра к величине коэффициента поглощения в максимуме выбранной нами аналитической линии, будет $3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1} / 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} = 10^{-7}$. Наш микроволновый спектрометр со скромной чувствительностью, простой преконцентратор и азотная ловушка обеспечили уровень обнаружения 10^{-8} , т. е. на порядок лучше. Предел обнаружения по концентрации будет ниже, если можно выбрать аналитическую линию с большим коэффициентом поглощения α_{line} . Например, поглощение в максимуме линии следующего вращательного перехода СО на частоте около 230 ГГц (который находится за пределами рабочего диапазона нашего умножителя) примерно на порядок больше. При использовании этой линии чувствительность по концентрации тоже увеличится примерно на порядок. Отметим, что интенсивность вращательных линий СО, которые следуют по диапазону примерно через каждые 115,3 ГГц, растёт с увеличением частоты. Она достигает максимума $I = 1,458 \cdot 10^{-21}$ сантиметров на молекулу [18], $\alpha_{\text{line}} = 1,57 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ у вращательного перехода $J = 13 \leftarrow 12$ в районе 1,5 ТГц и далее плавно спадает. Современные умножители (см., например, каталоги Virginia Diodes Inc., Keysight Technologies Inc.) позволяют расширить диапазон микроволнового спектрометра до 1 ТГц. Обычно в рабочий диапазон частот микроволнового спектрометра попадает большое число вращательных переходов различных молекул и выбор аналитической линии не представляет сложности. В известных схемах и типах микроволновых спектрометров практически достижимая чувствительность может приближаться к предельной, но обычно она на один-два порядка хуже (см, например, [21]). Поэтому применение преконцентратора представляется перспективным направлением повышения чувствительности газоанализа и является универсальным для любого диапазона частот.

Рассмотрим, чем ограничивается выигрыш в чувствительности по концентрации с помощью преконцентратора. Известно, что коэффициент поглощения в центре линии α_{line} достигает своего наибольшего значения при давлении P , при котором столкновительная ширина линии равняется доплеровской ширине [13]. Это давление является оптимальным для высокоселективного и высокочувствительного газоанализа с помощью микроволнового спектрометра, поскольку дальнейшее повышение давления не увеличит амплитуду линии, но приведёт к её уширению, что сопровождается уменьшением разрешающей способности спектрометра и, следовательно, более низкой селективностью анализа. При низком давлении газа в ячейке, когда доплеровская ширина превалирует, коэффициент поглощения на центре линии линейно уменьшается с падением давления.

В соответствии с универсальным газовым законом $P = nkT$ (T — температура газа, k — постоянная Больцмана, $n = \Sigma n_i$ — общая концентрация молекул, n_i — концентрация молекул i -й компоненты смеси газов) при фиксированных значениях P и T повышение концентрации одной из компонент смеси в пробе ведёт к уменьшению концентрации других компонент, т. к. n остаётся постоянной. Коэффициент поглощения в центре спектральной линии $\alpha_{\text{line}} = n_i I / (\pi \Delta\nu)$ прямо пропорционален концентрации молекул целевого газа n_i и обратно пропорционален ширине линии $\Delta\nu$, которая определяется не парциальным давлением p_i , а суммарным воздействием парциальных давлений компонентов смеси, т. е. общим давлением газа в ячейке $P = \Sigma p_i$. С уменьшением n_i коэффициент поглощения α_{line} пропорционально снижается, поскольку ширина $\Delta\nu$ слабо зависит от n_i . Например, для различных изотопологов молекулы отношение амплитуд линий пря-

мо пропорционально отношению концентраций изотопологов в анализируемой пробе, поскольку уширение давлением для них одинаково.

Минимальная обнаружимая концентрация для i -й компоненты газовой смеси достигается, когда поглощение в максимуме линии сравнивается с чувствительностью спектрометра по коэффициенту поглощения. Если в смеси CO с N_2 нет других молекул и если другие молекулы не попадают в смесь со стенок вакуумной системы, то предел обнаружения CO будет определяться объёмом прокачанной через преконцентратор смеси, эффективностью дегазации молекул CO из сорбента преконцентратора при его нагреве и, возможно, собственными выделениями из сорбента, связанными с его пиролизом. В наших экспериментах выигрыш за счёт преконцентратора составил 5 порядков по величине, однако без азотной ловушки такой выигрыш невозможен. Дело в том, что наш преконцентратор удаляет из пробы азот, кислород, углекислый газ и другие неполярные молекулы, повышая в ней концентрацию полярных молекул при рабочем давлении в газовой ячейке спектрометра, а следовательно, и величину их интегрального коэффициента поглощения. Но он оставляет молекулы воды, концентрация которых в воздухе в обычных условиях составляет единицы процентов. В выдыхаемом воздухе молекул CO примерно на четыре порядка меньше, чем H_2O . В этом случае столкновительная ширина вращательной линии CO в ячейке будет определяться давлением паров воды, а не парциальным давлением CO. Соответственно, амплитуда сигнала от линии CO так же уменьшится на четыре порядка (даже больше, если учесть, что столкновительное уширение линии молекулами H_2O примерно в 2 раза больше, чем молекулами CO). Сорбент может накопить большее количество целевого газа за счёт прокачки большего объёма воздуха, но и воды накопится пропорционально больше. Если воды в воздухе, например, 3 %, то максимальный выигрыш за счёт преконцентратора без фильтрации H_2O будет только 100/3 раз, а не 5 порядков по величине. Таким образом, предел обнаружимости определяется не только чувствительностью спектрометра по коэффициенту поглощения и величиной коэффициента поглощения в максимуме аналитической линии, но и способностью фильтра молекул воды глубоко осушать пробу без заметного искажения в ней состава примесных полярных газов.

Как отмечалось выше, наиболее успешным прибором в области анализа выдыхаемого воздуха является комбинация газового хроматографа и специализированного масс-спектрометра. В работе [2] указано, что «газохроматографическое разделение пробы выдыхаемого воздуха применяется, чтобы отделить следы исследуемых веществ от мешающих N_2 , O_2 , CO_2 и H_2O ». Применяемый нами сорбент прекрасно справляется с этой задачей, за исключением H_2O . Когда будет разработан удобный для применения способ или фильтр для глубокого осушения пробы, то микроволновый газоанализатор, учитывая его простоту, высокую разрешающую силу, точность частотных измерений, надёжность идентификации примесей и высокую чувствительность, сможет в перспективе составить конкуренцию комбинации газового хроматографа и специализированного масс-спектрометра.

Отметим, что даже без предварительного осушения пробы наш преконцентратор позволяет повысить чувствительность любого анализатора полярных примесных газов на один–два порядка за счёт удаления неполярных газов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПФ РАН (проект FFUF-2024-0016). Экспериментальная часть выполнялась на оборудовании «ЦКП-7» (УНУ №3589084).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://old.bigenc.ru/chemistry/text/4665846>
2. Степанов Е. В. // Труды ИОФАН. 2005. Т. 61. С. 5–47.
3. Costello B. D. L., Amann A., Al-Kateb H., et al. // J. Breath Res. 2014. V. 8, No. 2. Art. no. 014001. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/8/1/014001>
4. Phillips M., Herrera J., Krishnan S., et al. // J. Chromatograph. B. Biomed. Sci. Appl. 1999. V. 729, No. 1–2. P. 75–88. [https://doi.org/10.1016/s0378-4347\(99\)00127-9](https://doi.org/10.1016/s0378-4347(99)00127-9)
5. Popp A., Müller F., Kühnemann F., et al. // Appl. Phys. B. 2002. V. 75. P. 751–754. <https://doi.org/10.1007/s00340-002-1047-9>
6. Peltola J., Vainio M., Hietä T., et al. // Opt. Express. 2013. V. 21, No. 8. P. 10 240–10 250. <https://doi.org/10.1364/OE.21.010240>
7. Haisch M., Hering P., Schadewaldt P., et al. // Isotopenpraxie. Environ. Stud. 1994. V. 30, No. 2–3. P. 253–257. <https://doi.org/10.1080/00211919408046741>
8. Fleisher A. J., Hongming Yi., Srivastava A., et al. // Nature Phys. 2021. V. 17. P. 889–893. <https://doi.org/10.1038/s41567-021-01226-y>
9. Wilson E. B. // Science. 1968. V. 162, No. 3 849. P. 59–66. <https://doi.org/10.1126/science.162.3849.59>
10. Cheung A. C., Rank D. M., Towns C. H., et al. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21, No. 25. P. 1 701–1,705. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.1701>
11. Cheung A. C., Rank D. M., Towns C. H., et al. // Nature. 1969. V. 221, No. 5181. P. 626–628. <https://doi.org/10.1038/221626a0>
12. Silva W. G. D. P., Cernicharo J., Schlemmer S., et al. // Astron. Astrophys. 2023. V. 676. Art. no. L1. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202347174>
13. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М. : Изд-во иностранной литературы, 1959. 756 с.
14. Albert S., Petkie D. T., Bettens R. P. A., et al. // Analytical Chemistry. 1998. V. 70, No. 21. P. 719A–727A. <https://doi.org/10.1021/ac982015+>
15. Neese C. F., Medvedev I. R., Plummer G. M., et al. // IEEE Sensors Journal. 2012. V. 12, No. 8. P. 2 565–2 574. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2012.2195487>
16. Вакс В. Л., Домрачёва Е. Г., Собакинская Е. А. и др. // Усп. физ. наук. 2014. Т. 184, № 7. С. 739–758. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0184.201407d.0739>
17. Bidgoli H., Cherednichenko S., Nordmark J., et al. // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technology. 2014. V. 4, No. 6. P. 722–733. <https://doi.org/10.1109/TTHZ.2014.2357344>
18. Gordon I. E., Rothman L. S., Hargreaves R. J., et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 277. Art. no. 107949. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>
19. Lara-Ibeas I., Cuevas A. R., Le Calvé S. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2021. V. 346. Art. no. 130449. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130449>
20. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. М. : Стандартинформ, 2008. 49 с.
21. Brailovsky A. B., Khodos V. V., Vaks V. L. // Int. J. Infrared and Millimeter Waves. 1999. V. 20, No. 5. P. 883–896. <https://doi.org/10.1023/A:1021774217938>

Поступила в редакцию 16 февраля 2024 г.; принята в печать 3 апреля 2024 г.

ADVANCING THE SENSITIVITY OF HIGHLY SELECTIVE GAS ANALYSIS BY THE EXAMPLE OF CO MOLECULES

S. P. Belov, G. Yu. Golubiatnikov, I. I. Leonov, T. A. Galanina and M. Yu. Tretyakov

We present the results of experiments on detection of carbon monoxide (CO molecules) in atmospheric and exhaled air using a microwave spectrometer, whose sensitivity is 1000 times lower than the CO detecting threshold in the atmosphere. It is shown that a modification of the spectrometer by adding a simple and easy-to-use device (preconcentrator) allowed us to increase the sensitivity of gas analysis by 5 orders of magnitude and confidently observe CO in the atmosphere and exhaled air. The preconcentrator can be used to increase the sensitivity of many, if not all currently known gas analysis methods after development of a filter, which will be capable to dry an analysed air sample without noticeable distortion of the impurity polar gases composition.