

## ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Н. И. ИВАНОВА

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

Представлены результаты разработки фотоионизационного генераторного детектора газов и паров. Описаны его конструкция, принцип действия и работа. Рассмотрена возможность применения детектора в газовом хроматографе с капиллярной колонкой, например, в медицинских целях (особенно в дыхательной диагностике для выявления различных заболеваний). Представлена схема детектора, а также описана его работа. Подробно описаны элементы хроматографа. Экспериментально подтверждена возможность использования фотоионизационного генераторного детектора в капиллярной газовой хроматографии для анализа жидких многокомпонентных сред.

**Ключевые слова:** *хроматограф, фотоионизационный детектор, ультрафиолетовая лампа, дыхательная диагностика, разность потенциалов*

В настоящее время газовая хроматография является наиболее универсальным методом разделения многокомпонентных смесей веществ различного характера, например газов, жидкостей, металлов, биологических сред и т.д. При помощи хроматографии газов решаются многочисленные вопросы химии, медицины, биологии, гигиены, фармакологии и т.д.

В медицинских исследованиях газовая хроматография незаменима при получении метаболических профилей биосред: крови, мочи, слюны, выдыхаемого воздуха [1, 2]. В одном образце может анализироваться несколько сотен компонентов. В статье [3] показано, что методом газовой хроматографии могут быть качественно и количественно определены жирные кислоты, липиды, углеводы, аминокислоты, аминокислота, компоненты нуклеиновых кислот и другие макромолекулы микроорганизмов, которые содержатся в биологических средах.

Газохроматографический анализ применим не только для идентификации организмов, но и для диагностики заболевания. С помощью газовой хроматографии удалось разработать методику диагностики болезней, вызванных анаэробными инфекциями, в частности газовой гангрены.

В статье представлены результаты разработки газового хроматографа, построенного на базе фотоионизационного генераторного детектора [4], который может быть применен в медицинских целях, особенно в дыхательной диагностике для выявления таких заболеваний, как острая и хроническая лучевая болезнь, почечная недостаточность, рак легкого, цирроз печени и др.

Анализ современных средств измерений микроконцентраций газов показал, что наиболее универсальными детекторами газов и паров являются фотоионизационные [5, 6]. Эти детекторы обладают следующими преимуществами: высокая чувствительность, простота конструкции, быстрое действие и низкая стоимость.

В основу работы [7] всех фотоионизационных детекторов положен процесс ионизации молекул анализируемых веществ ультрафиолетовым излучением.

Среди этих детекторов выгодно отличается фотоионизационный генераторный детектор [8, 9], в работе которого используются фотоионизация и контактная разность потенциалов между электродами, изготовленными из разнородных металлов [10]. Схема этого детектора представлена на рис. 1 (1 — проточная камера; 2 и 3 — электроды; 4 — фторопластовая прокладка; 5 — лампа ультрафиолетового излучения; 6 — окно лампы; 7 — электрометр; 8 — регистратор сигнала детектора; 9 и 10 — входной и выходной каналы; 11 — отверстие диска; 12 — диск).

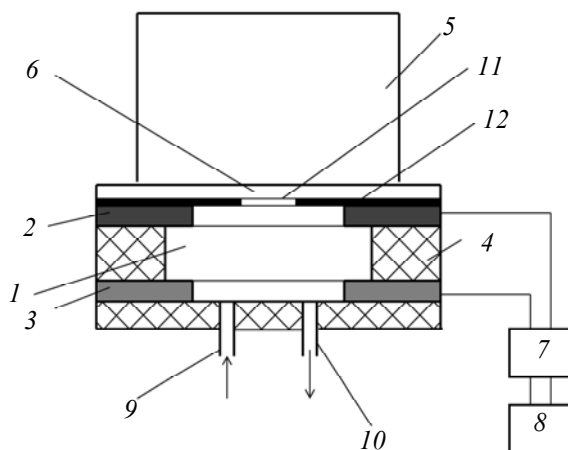


Рис. 1

Работа детектора осуществляется следующим образом. Анализируемый газ прокачивается через входной 9 и выходной 10 каналы камеры 1. Между электродами анализируемый газ ионизируется лучом, поступающим от ультрафиолетовой лампы 5. Диаметр луча определяется диаметром отверстия 11. Так как электроды выполнены из разнородных металлов с различными работами выхода, то между ними возникает разность потенциалов. В камере детектора образуется электрическое поле. Значение сигнала детектора измеряется с помощью усилителя, сигнал которого регистрируется компьютером, снабженным аналого-цифровым преобразователем. Получаемый сигнал пропорционален концентрации определяемых компонентов анализируемого вещества.

В настоящей статье рассматривается возможность использования фотоионизационного генераторного детектора газов для построения газового хроматографа с капиллярной колонкой. Для испытания этого детектора в капиллярной хроматографии создана экспериментальная установка, схема которой показана на рис. 2.

В установке использовались блок подготовки газов 1, состоящий из двух стабилизаторов расхода газа-носителя 2 и 3, термостат 4 с дозаторами 5 и 6. В термостате размещались хроматографическая колонка 7, делители потока 8 и 9, заполненная полимерным монолитным сорбентом (длина капиллярной колонки составляла 30 м, а внутренний диаметр — 0,250 мм). Делитель потока 8 в этой установке был установлен на входе испарителя 5, что обеспечивает ввод в капиллярную колонку малого количества анализируемой среды. Деление потока осуществлялось путем подбора длины капилляра 10 с учетом длины капиллярной колонки 7. Для уменьшения транспортного запаздывания на выходе капиллярной колонки, а именно в делитель 9, из испарителя-дозатора 6 подавался газ-носитель.

На крышке термостата 11 был размещен фотоионизационный генераторный детектор газов 12. Для питания ультрафиолетовой лампы детектора использовался источник 13. Для измерения сигнала детектора применялись усилитель 14 и компьютер 15, снабженный аналого-цифровым преобразователем.

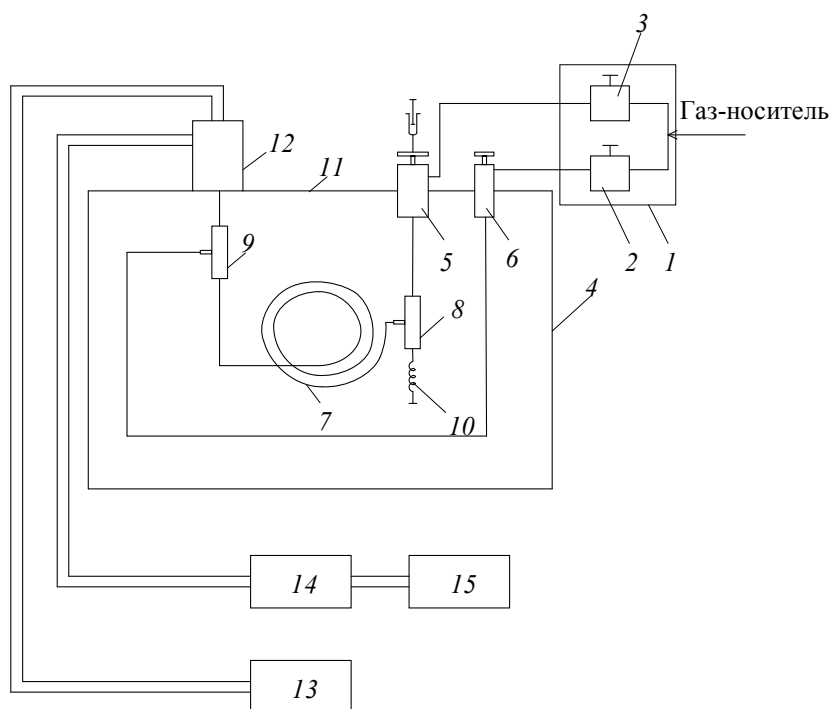


Рис. 2

Хроматографический анализ с капиллярной колонкой и фотоионизационным генераторным детектором выполнялся при следующих условиях: расход газа-носителя (азот) 2 л/ч, температура термостата 110 °С, температура испарителей 300 °С, ток ультрафиолетовой лампы детектора 3,5 мА, объемы проб анализируемой среды 0,04—0,2 мкл. В опытах использовались алкановые (гексан-гептан-нонан) и ароматические (бензол) углеводороды, служащие диагностическим показателем цирроза печени [11, 12].

Анализ осуществлялся в следующем порядке. После выхода хроматографической установки на рабочий режим в испаритель вводилась проба анализируемой смеси. Образовавшиеся в результате пары анализируемой смеси транспортировались газом-носителем в делитель, который в данном случае состоял из капиллярной колонки и капилляра 10. Колонка (длина 30 м, внутренний диаметр 0,250 мм) была заполнена полимерным монолитным сорбентом, коэффициент деления составлял 1:200. Большая часть анализируемой смеси сбрасывалась потоком газа-носителя в атмосферу, а оставшееся небольшое количество паров попадало в капиллярную колонку 7. После разделения в колонке компоненты анализируемой смеси поступали поочередно в делитель 9, в который дополнительно вводился поток газа-носителя. Этот поток обеспечивал быструю транспортировку компонентов из хроматографической колонки в детектор. Показания детектора представляются на компьютере в виде хроматограмм.

На рис. 3 и 4 приведены хроматограммы, полученные на экспериментальной установке при использовании в качестве газа-носителя азота и гелия (хроматографическая колонка — капиллярная, температура термостата 100 °С). Рис. 3: гексан — 25 % об.; гептан — 25 % об.; изооктан — 48 % об.; бензол — 2 % об. в жидкой фазе; газ-носитель — гелий; рис. 4: гексан — 25 % об.; гептан — 50 % об.; нонан — 25 % об. в жидкой фазе; газ-носитель — азот). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что фотоионизационный генераторный детектор может использоваться в капиллярной газовой хроматографии для анализа жидких многокомпонентных сред.

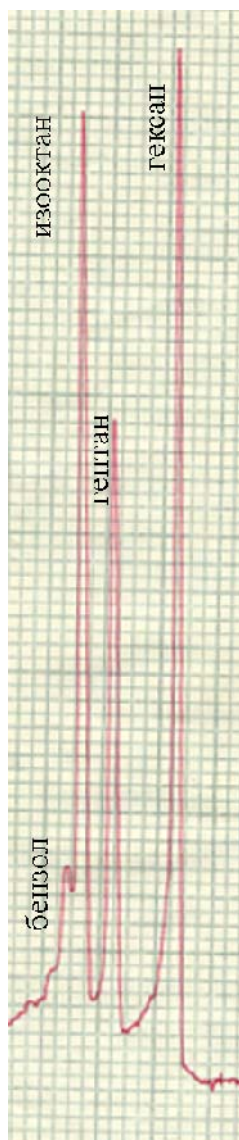


Рис. 3

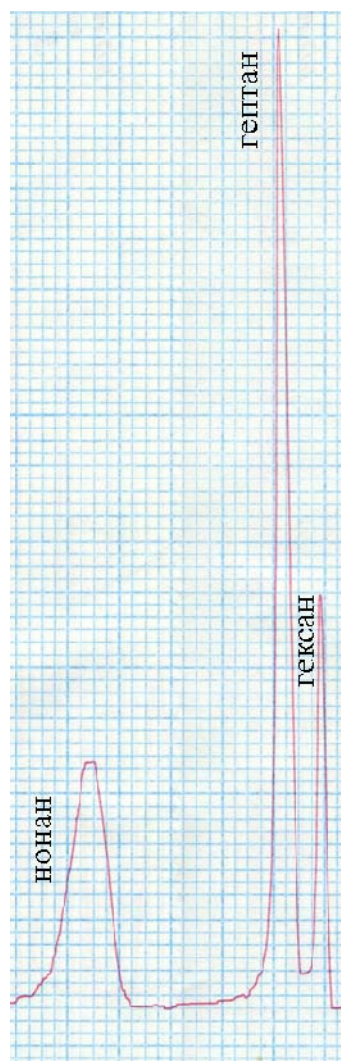


Рис. 4

Концентрация определяемого компонента определяется из выражения, в соответствии с математической моделью сигнала фотоионизационного генераторного детектора [13, 14]:

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

где  $\Delta U$  — сигнал детектора;  $\sigma_i$  — эффективное сечение фотоионизации  $i$ -го определяемого компонента [15];  $\alpha_i$  — объемная концентрация  $i$ -го определяемого компонента в газе-носителе;  $K$  — коэффициент преобразования детектора по концентрации:

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

$e$  — заряд электрона;  $S_3$  — площадь кольцевого электрода;  $S_d$  — площадь отверстия диафрагмы;  $S_k$  — площадь поперечного сечения камеры;  $\sigma$  — общее сечение ионизации;  $n_0$  — число Лошмидта;  $\delta$  — толщина камеры детектора;  $I_e$  — интенсивность излучения ультрафиолетовой лампы;  $T$  и  $P$  — абсолютные значения температуры и давления газа в камере детектора;  $T_n$  и  $P_n$  — нормальные значения температуры и давления;  $E$  — энергия одного кванта ультрафиолетового излучения;  $U$  — контактная разность потенциалов между электродами.

Описанный выше фотоионизационный генераторный детектор (рис. 1) имеет следующие характеристики — расстояние между электродами 0,1—1,0 мм; объем камеры 4—40 мкл;

площадь электродов  $40 \text{ мм}^2$ ; постоянная времени, связанная с объемом камеры,  $0,01\text{—}0,10 \text{ с}$ ; порог чувствительности по бензолу  $2 \cdot 10^{-10} \text{ г/с}$ ; оценка среднеквадратического отклонения сигнала (при вводе пробы дозатором)  $\pm 5 \%$ .

Таким образом, сочетающий в себе надежность, компактность, высокую чувствительность газовый хроматограф, построенный на базе фотоионизационного генераторного детектора, открывает новые возможности в клинической медицине, криминалистике и биотехнологии, а также в исследованиях биохимических процессов организма.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленин К. В. Газовая хроматография в медицине // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11. С. 20—26.
2. 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.
3. Буланова А. В., Полякова Ю. Л. Хроматография в медицине и биологии: учебное пособие. Самара: Изд-во „Самарский университет“, 2006. 116 с.
4. Пат. 2523765 РФ, МПК G01N27/64. Фотоионизационный детектор для газоаналитической аппаратуры / Н. И. Евланова, Л. В. Илясов. Заявл. 24.12.2012; опубл. 20.07.2014. Бюл. № 20.
5. Тхоржевский В. П. Автоматический анализ химического состава газов. М.: Химия, 1969. 323 с.
6. Бражников В. В. Детекторы для хроматографии. М.: Машиностроение, 1992. 320 с.
7. Иванова Н. И. Обзор современных фотоионизационных детекторов // Вестн. ТвГТУ. Серия „Технические науки“. 2019. № 3(3). С. 79—88.
8. Пат. 64345 РФ, МПК G 01 N 27/67. Фотоионизационный детектор газов и паров / Н. И. Евланова, Л. В. Илясов. Заявл. 02.02.2010, опубл. 20.05.2010. Бюл. № 14.
9. Пат. 122179 РФ, МПК G01N27/64. Фотоионизационный детектор газов / Н. И. Евланова, Л. В. Илясов. Заявл. 22.06.2012, опубл. 20.11.2012. Бюл. № 32.
10. Царев Б. М. Контактная разность потенциалов. М.: Гос. изд-во технико-теоретической лит-ры, 1959. 280 с.
11. Лукаш С. И. Проблемы диагностики некоторых заболеваний по выдыхаемому воздуху // Компьютерні засоби, мережі та системи. 2010. № 9. С. 62—71.
12. Чуйкова К. И., Кистенев Ю. В., Гомбоева С. С. Применение газоанализа в диагностике заболеваний печени // Бюллетень сибирской медицины. 2012. № 6. С. 178—185.
13. Евланова Н. И., Илясов Л. В. Математическая модель статической характеристики фотоионизационного генераторного детектора // Вестн. ТвГТУ. 2013. Вып. 24, № 2. С. 45—49.
14. 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.
15. Вилесов Ф. И. Фотоионизация газов и паров вакуумным ультрафиолетовым излучением // УФН. 1963. Т. LXXXI, вып. 4. С. 669—738.

#### Сведения об авторе

**Наталья Игоревна Иванова**

— канд. техн. наук; Тверской государственный технический университет, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации;  
E-mail: enatashai19@yandex.ru

Поступила в редакцию  
11.03.2021 г.

**Ссылка для цитирования:** Иванова Н. И. Газовый хроматограф для медицинских исследований // Изв. вузов. Приборостроение. 2021. Т. 64, № 8. С. 674—679.

## GAS CHROMATOGRAPH FOR MEDICAL RESEARCH

N. I. Ivanova

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

A photoionization generator – detector of gases and vapors is developed. The instrument design, principle of operation, and performance are discussed. The possibility of using the detector in a gas chromatograph with a capillary column, for example, for medical purposes (especially in respiratory diagnostics for detection of various diseases) is considered. The detector diagram is demonstrated, elements of the chromatograph are described in detail. Presented results of experiments confirm applicability of photoionization generator – detector in capillary gas chromatography for the analysis of liquid multicomponent media.

**Keywords:** chromatograph, photoionization detector, ultraviolet lamp, respiratory diagnostics, potential difference

## REFERENCES

1. Zelenin K.V. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*, 1996, no. 11, pp. 20–26. (in Russ.)
2. Stepanov E.V. *Trudy IOFAN*, 2005, vol. 61, pp. 5–47. (in Russ.)
3. Bulanov A.V., Polyakova Yu.L. *Khromatografiya v meditsine i biologii* (Chromatography in Medicine and Biology), Samara, 2006, 116 p. (in Russ.)
4. Patent RU 2523765, G01N27/64, *Fotoionizatsionnyy detektor dlya gazoanaliticheskoy apparatury* (Photoionization Detector for Gas Analytical Equipment), N.I. Evlanova, L.V. Ilyasov, Priority 24.12.2012, Published. 20.07.2014, Bulletin 20. (in Russ.)
5. Tkhorzhevsky V.P. *Avtomaticheskii analiz khimicheskogo sostava gazov* (Automatic Analysis of the Chemical Composition of Gases), Moscow, 1969, 323 p. (in Russ.)
6. Brazhnikov V.V. *Detektory dlya khromatografii* (Chromatography Detectors), Moscow, 1992, 320 p. (in Russ.)
7. Ivanova N.I. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya "Tekhnicheskkiye nauki"*, 2019, no. 3(3), pp. 79–88. (in Russ.)
8. Patent RU64345, G01N27/67, *Fotoionizatsionnyy detektor gazov i parov* (Photoionization Detector of Gases and Vapors), N.I. Evlanova, L.V. Ilyasov, Priority 02.02.2010, Published 20.05.2010, Bulletin 14. (in Russ.)
9. Patent RU 122179, G01N27/64, *Fotoionizatsionnyy detektor gazov* (Photoionization Detector of Gases), N.I. Evlanova, L.V. Ilyasov, Priority 22.06.2012, Published 20.11.2012, Bulletin 32. (in Russ.)
10. Tsarev B.M. *Kontaktnaya raznost' potentsialov* (Contact Potential Difference), Moscow, 1959, 280 p. (in Russ.)
11. Lukash S.I. *Computer tools, networks and systems*, 2010, no. 9, pp. 62–71. (in Russ.)
12. Chuikova K.I., Kistenev Yu.V., Gomboeva S.S. *Bulletin of Siberian Medicine*, 2012, no. 6, pp. 178–185. (in Russ.)
13. Evlanova N.I., Ilyasov L.V. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2013, no. 2(24), pp. 45–49. (in Russ.)
14. Evlanova N.I. *Matematicheskkiye metody v tekhnike i tekhnologiyakh* (Mathematical Methods in Engineering and Technology), Abstracts of. XXIII International Scientific Conference, Smolensk, 2010, pp. 110–111. (in Russ.)
15. Vilesov F.I. *Sov. Phys. Usp.*, 1964, no. 6, pp. 888–929, DOI: 10.1070/PU1964v006n06ABEH003617.

**Data on author****Nataya I. Ivanova**

— PhD; Tver State Technical University, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization; E-mail: enatashai19@yandex.ru

**For citation:** Ivanova N. I. Gas chromatograph for medical research. *Journal of Instrument Engineering*. 2021. Vol. 64, N 8. P. 674–679 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2021-64-8-674-679