

## ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

Грачев М. А., Аврорин А. В.

Внимание к развитию новых аналитических методов и приборов для экологии вызвано появлением в отходах хозяйственной деятельности большого количества высокотоксичных веществ-загрязнителей, опасных для человека и окружающей среды даже в очень малых количествах. Регистрация этих веществ на уровне предельно допустимых концентраций в присутствии фона мешающих веществ является сложнейшей научно-технической задачей. Если учесть, что в мире используются, а, следовательно, находятся в окружающей среде, около 70 000 органических веществ и их количество увеличивается на одну-две тысячи ежегодно [1], то становится очевидной необходимость новых современных подходов к проведению экологических анализов. Для таких исследований необходимо иметь комплекс достаточно универсальных методов и приборов, обладающих высокой чувствительностью и селективностью. Обработка полученных данных должна вестись на ЭВМ. Кроме того, необходимо иметь банк данных для идентификации веществ.

Толчком к развитию аналитических методов в экологии послужила серия аварий на химических предприятиях и результаты их расследования. Наибольшее отражение в печати нашли результаты расследования аварии в Севезо (Италия), произошедшей в 1976 г. [2, 3], где пришлось привлечь самые последние достижения в хроматографии и масс-спектрометрии, чтобы зарегистрировать следовые количества диоксинов, явившихся причиной отравления людей и заражения местности. Такими же мощными стимулами явились последствия сельскохозяйственного загрязнения и применения химических реагентов (гербицидов) в последних войнах [4]. Все эти крупные катастрофические загрязнения приводят к резкому росту числа научных публикаций по развитию методов анализа с применением новейших приборов: высокоеффективных газовых и жидкостных хроматографов и масс-спектрометров, которые используются более чем в половине случаев, когда требуется привлечение аналитических методов [5].

Усложнение экологической ситуации и частые аварии на химических предприятиях вызвали быстрый рост промышленного выпуска аналитической аппаратуры в развитых странах. Причем существенно растет качество аппаратуры, которая, как правило, обеспечивается большим количеством сервисных приспособлений: устройствами для отбора и подготовки проб и совершенной системой обработки данных на базе ЭВМ с обширными библиотеками программ, банками данных и системами идентификации веществ.

Достижения в приборостроении и электронике позволили ряду фирм разработать передвижные лаборатории, оборудованные хроматографами и масс-спектрометрами. Наиболее известная из них — передвижная лаборатория ТАГА-3000 (Канада). Здесь в качестве детектора используется масс-спектрометр с устройством автоматического ввода проб из атмосферы, обеспечивающим высокую чувствительность ( $10^{-15}$  г/см<sup>3</sup>). Наличие

навигационного устройства позволяет строить карты загрязнений местности. Высокими аналитическими характеристиками обладает передвижная лаборатория ММ-1 фирмы «Брукер» (ФРГ), где в качестве детектора используется квадрупольный масс-спектрометр с вводом проб через капиллярную колонку, с подогревом места взятия пробы. Эта лаборатория предназначена для быстрой идентификации и оценки количества органических веществ в воде, воздухе и на поверхности. Она может быть использована для анализа распространения диоксинов [6].

Использование современных аналитических методов и аппаратуры в сочетании с хорошо продуманными организационными мероприятиями — несомненно самое перспективное направление в экологии, которое уже не раз приводило к положительным результатам и не только в уже упомянутых случаях промышленных аварий. Примером может служить существенное улучшение экологической обстановки в районе Великих озер (США) и реки Миссисипи. Сочетание современных физико-химических и биологических методов анализа при международном сотрудничестве дало возможность относительно быстро расследовать причины гибели нерп в озере Байкал [7].

Ограничения на использование в экологии большинства аналитических приборов накладывают высокая стоимость, необходимость в специальных помещениях, сугубо лабораторная конструкция приборов и необходимость высокой квалификации у специалистов для проведения анализов. Для массового применения аналитических приборов в экологии разработчикам необходимо существенно снизить стоимость приборов без потери их качества, уменьшить их вес и размеры, расширить условия эксплуатации.

Выпускаемые отечественной промышленностью небольшие партии хроматографов и масс-спектрометров не удовлетворяют требованиям экологов ни по своим функциональным возможностям, ни по эксплуатационным характеристикам. Совершенно не производятся такие необходимые приборы, как хромато-масс-спектрометры и квадрупольные масс-спектрометры. Особенно серьезно отставание в области средств сбора и обработки данных на базе современных достижений вычислительной техники. Полностью отсутствует производство приборов непрерывного мониторинга на базе лазерной техники и малогабаритных, дешевых селективных датчиков различных типов.

Одна из главных причин отставания отечественной промышленности в экологическом приборостроении: отсутствие научно-технической базы и постоянно действующих целенаправленных организационных стимулов, которые, с одной стороны, благодаря необходимости проведения природоохранных мероприятий стимулировали бы спрос на экологические приборы, а с другой — их производство и повышение качества.

Сибирское отделение АН СССР подготовило программу «Разработка методов, приборов и передвижных лабораторий для анализа и контроля загрязнений окружающей среды», которую можно рассматривать как первый этап работ по созданию базы экологического приборостроения. Программа включает 34 научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, выполнение которых планируется на 1989—1991 гг. Программа развития работ на последующий период будет подготовлена в 1990 г. с использованием накопленного опыта.

Головной исполнитель программы — Лимнологический институт Сибирского отделения АН СССР. Общая стоимость работ — 23 млн. рублей (7,7 млн. рублей в год). Основной объем работ выполняется силами институтов СО АН СССР, Отделом геофизического приборостроения КБ Точмаш при Институте геологии и геофизики СО АН СССР, фирмой ЭКОТЕК, опытным заводом Иркутского научного центра.

Вначале предполагается составить и обосновать ограниченный перечень токсикантов, каждый из них будет представлять определенную группу приоритетных экологических токсикантов, классифицированных по отношению к методам анализа и приборам. Такой перечень необходим для лабораторных испытаний приборов и должен быть минимизирован, чтобы уменьшить затраты на разработку метрологического обеспечения.

Кроме того, необходимо создать информационный банк данных для изучения достижений в области экологического приборостроения и уточнения направлений исследований. В процессе выполнения работ предполагается разработать пакет программ для персональных ЭВМ, провести библиографический и патентный поиск, ввести информацию в базу данных и произвести анализ информации.

Следующая группа работ направлена на создание приборов анализа и контроля приоритетных токсикантов в газовой фазе.

Для создания газовых хроматографов необходимо использовать опыт разработки газоанализатора-идентификатора «Эхо», конструкция которого настолько прогрессивна, что может стать основой серии универсальных и специализированных хроматографов, не уступающих лучшим мировым образцам. Конструкция газоанализатора «Эхо» защищена авторским свидетельством [8]. В приборе использованы оригинальные узлы: устройство ввода проб с концентратора, поликапиллярные колонки, усовершенствованный микрорадиодетектор электронного захвата, микропроцессорное устройство управления прибором и обработки данных, которые тоже защищены авторскими свидетельствами. Конструкторская доработка прибора позволит расширить диапазон анализируемых веществ, повысить чувствительность определения до  $10^{-15}$  г/см<sup>3</sup> примесей в атмосфере (при разрешающей способности от тысячи тарелок в портативных вариантах прибора до десятков тысяч в стационарных конструкциях). Уникальной чувствительностью и широким диапазоном регистрируемых веществ обладает разрабатываемый детектор на молекулярных ядрах конденсации. Совокупность имеющихся технических решений, степень отработанности узлов прибора и конструкции в целом дает возможность создать прибор, не уступающий лучшим мировым образцам по совокупности характеристик.

Сочетание быстродействия — доли секунды на весь спектр регистрируемых веществ — с высокой чувствительностью —  $10^{-13}$  г/см<sup>3</sup> — достигается в оригинальном приборе «Дрейфспектрометр», где разделение веществ осуществляется за счет нелинейной зависимости подвижности ионов этих веществ в специально сформированных импульсах электрического поля [9, 10]. Прибор работает в режиме непрерывной прокачки атмосферного воздуха и предназначен для анализа его состава с борта движущихся средств. В результате работы должен быть изготовлен и испытан макет прибора. Прибор не имеет аналогов за рубежом.

Для дистанционных анализов предполагается изготовить партию атомно-абсорбционных зеемановских анализаторов ртути в воздухе, которые хорошо себя зарекомендовали в целом ряде испытаний по регистрации паров ртути в атмосфере с борта самолета (разработка Института оптики атмосферы СО АН СССР, Томск).

Силами Красноярского научного центра СО АН СССР исследуются новые принципы анализа воздушных и жидких сред с использованием резонансных эффектов в лазерной спектроскопии и радиоспектроскопии. Предполагается создание очень простых в изготовлении и эксплуатации анализаторов.

Предполагается изготовить несколько макетов лидара для дистанционных измерений количеств диоксида серы, оксидов азота и аэрозолей в атмосфере и провести его испытания в Томске, Новосибирске и Иркутске. Прибор разработан Институтом оптики атмосферы СО АН СССР и пред-

назначен для контроля состояния атмосферы в окрестностях крупных промышленных предприятий, ТЭЦ и в городских районах.

Еще одна группа работ посвящена разработке средств анализа жидкостей. В результате этих работ должна быть проведена модернизация электронных блоков жидкостного хроматографа «Милихром», разработка которого отмечена Государственной премией СССР. Оригинальные узлы и блоки хроматографа, запатентованные в крупных капиталистических странах [12—18] и защищенные авторскими свидетельствами, обеспечивают высокие характеристики прибора: чувствительность — до  $10^{-9}$  г по нуклеотидам, время анализа — от 2 до 20 минут, селективность — 4000 тарелок [11]. После модернизации прибор должен быть запущен в серийное производство.

Лучшие достижения в разработке узлов хроматографа «Милихром» предполагается также использовать для повышения эффективности ионного хроматографа и проточно-инжекционного анализатора. Благодаря использованию принципа микроколоночной хроматографии обеспечивается десятикратная экономия реагентов и сорбентов в ионном хроматографе по сравнению с лучшими зарубежными аналогами. В основу проточно-инжекционного анализатора положены детектор хроматографа «Милихром» с объемом кюветы 2 мкл и малогабаритная система подачи растворителя и инжекции.

Предпринята также попытка создания аппаратуры для нейтронно-активационного анализа примесей химических элементов в воде для полевых условий эксплуатации, для чего используются малогабаритные генераторы нейтронов с потоком  $>10^8$  нейtron/с. Подобные генераторы применяются для нейтронного каротажа скважин. В данной работе используется оригинальная разработка генератора с газонаполненной трубкой. В результате работы будет создан макет прибора.

Наиболее сложные вопросы предстоит решить при выполнении работ по созданию различных типов масс-спектрометров. Основные трудности заключаются в создании транспортируемых вариантов приборов для передвижных экологических лабораторий и в разработке устройств ввода проб. Предполагается использовать как прямой ввод проб из атмосферы, так и через хроматографические колонки, а также использовать оригинальный гидродинамический способ ввода жидких проб в масс-спектрометр.

Исследуется возможность создания отечественного транспортируемого квадрупольного масс-спектрометра. Аналогом может служить квадрупольный масс-спектрометр ММ-1, разработанный фирмой «Брукер» (ФРГ).

Предполагается разработать аналитическую систему на базе статического масс-спектрометра с самариевым магнитом, который оборудуется устройством ввода проб из атмосферы, линейкой приемных устройств для одновременной регистрации масс-спектров, устройством сопряжения с персональным компьютером для обработки информации и идентификации веществ, вакуумной системой, способной работать в составе передвижной экологической лаборатории. Работа должна завершиться изготавлением и испытанием системы в составе экологической лаборатории. Система предназначена для анализа приоритетных токсикантов в газовой и жидкой фазах.

Решаются задачи поверки и калибровки приборов при проведении анализов следовых количеств веществ в газовой фазе. Для поверки разрабатываются генераторы стандартных концентраций приоритетных токсикантов, основанные на постоянстве концентрации пара над раствором при данной температуре. Раствор наносится на развитую поверхность [19], в данном случае на каналы поликарбонатной пластины. Генераторы предварительно калибруются по радиоактивной метке. Каждому генератору

придается калибровочная таблица, которая указывает концентрацию пара токсиканта при заданной температуре с точностью  $\pm 10\%$ . Таким образом удаётся создавать генераторы для определения концентрации веществ до  $10^{-14}$  г/см<sup>3</sup> в воздухе. Наборы таких генераторов на различные концентрации позволяют проверять линейность и чувствительность приборов в большом динамическом диапазоне.

Для сорбирования легколетучих веществ используются изготовленные по специальной технологии фтор-графитовые матрицы, которые до полугода поддерживают постоянный поток испаряющегося вещества. Достоинствами сорбционных генераторов стандартных концентраций являются их маленькие размеры и легкость в эксплуатации, что позволяет их встраивать непосредственно в прибор для автоматической калибровки.

В процессе работ будут проведены мероприятия по метрологической аттестации генераторов и изготовлены наборы генераторов в необходимых количествах.

Большой цикл работ проводится по созданию хроматографических фаз и различных видов капиллярных и поликапиллярных колонок для газовой хроматографии. Полученные в НИОХ СО АН СССР результаты по синтезу полисилоксановых жидких фаз, реагентов для дезактивации поверхности стекла и кварца с использованием специально разработанной технологии нанесения и стабилизации фаз позволили освоить изготовление образцов колонок, не уступающих лучшим зарубежным образцам ни по селективности, ни по интервалу рабочих температур (от  $-60$  до  $320^\circ\text{C}$ ). Основная задача на данном этапе — обеспечить высокоеэффективными хроматографическими колонками все разработки по данной программе.

Улучшению характеристик традиционного аналитического прибора — эмиссионного спектрометра — посвящена работа по изготовлению макета такого спектрометра, в котором используются все последние достижения в этой области: голограммические решетки, регистратор с линейкой фотодиодов для одновременной регистрации спектров МАСИ, сбор и обработка информации с помощью микропроцессорных ЭВМ. При этом существенно уменьшаются габариты прибора и требования к вибростойкости, что позволяет использовать его в передвижных лабораториях.

Большой цикл работ предстоит провести по разработке методов анализа приоритетных токсикантов (к этой работе предполагается привлечь большой круг соисполнителей из институтов Новосибирского, Красноярского и Томского научных центров). Эти методы анализа должны опираться на разрабатываемые по данной программе приборы и использовать новейшие достижения в области обработки информации на ЭВМ. Для идентификации анализируемых веществ должен быть сформирован банк данных на персональных компьютерах. На первом этапе работы предполагается создание банка данных чистых масс-спектров. На втором этапе планируется создание банков данных и систем идентификации веществ на фоне примесей.

Две работы направлены на разработку гидроакустических устройств для гидробиологических исследований, оценки запасов рыб и состояния водных бассейнов.

Разработка передвижной экологической лаборатории является наиболее сложной работой из запланированных программой «Разработка методов, приборов и передвижных лабораторий для анализа и контроля загрязнений окружающей среды». Лаборатория должна размещаться в специально оборудованном салоне автомобиля (автобуса). В состав лаборатории на первом этапе разработки предполагается включить (после конструкторской доработки) следующие приборы: модернизированный газовый хроматограф Эхо-М, модернизированный жидкостный хроматограф

Милихром», дрейфспектрометр, масс-спектрометр с вводом проб из атмосферы, биолюминометр, счетчик аэрозолей, устройства отбора и подготовки проб, бортовую сеть персональных ЭВМ. Лаборатория предназначена для оперативного анализа состояния окружающей среды. На первом этапе работ нужно также уточнить необходимый состав аппаратуры, выявить нерешенные проблемы и сформулировать задание на следующий этап.

Завершает программу серия работ, направленных на подготовку создания научно-производственной базы экологического приборостроения в Иркутском научном центре. Предполагается в соответствии с решениями президиума Сибирского отделения АН СССР создать Иркутский инженерно-экологический центр с общей численностью инженеров и рабочих до 1000 человек. Задачами центра являются разработка современных методов анализа и контроля состояния окружающей среды, координирование работы участвующих в выполнении программ организаций, изготовление и испытание макетов аппаратуры, внедрение в серийное производство разработок Центра и содействие использованию разработок Центра в практике контролирующих организаций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Развитие и международное сотрудничество: Проблемы окружающей среды: Докл. Всемир. комиссии по вопросам окружающей среды и ее развития на 42-й сессии Генеральной Ассамблеи ООН А/42/47. 4 августа 1987 г. Русский оригинал. С. 250.
2. Forth W. // Deut. Arzteblatt. 1977. Bd. 74. S. 2617.
3. Volemer G. // Dtsch. Apoth. Ztg. 1984. Bd. 124. S. 1265—1267.
4. Высоchin B. I. Диоксин и родственные соединения: Краткий литературный обзор. Новосибирск: НИБХ АН СССР. 1988. С. 13—42.
5. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. М.: Мир, 1987. С. 24.
6. Mobil Mass Spectrometer MM-1 // Bruker report. 1983.
7. Grachev M. A. et al. // Nature. 1987.
8. А. с. 249530 СССР. // Б. И. 1969, № 25. С. 46.
9. А. с. 966583 СССР. // Б. И. 1982. № 38. С. 208.
10. А. с. 1337934 СССР. // Б. И. 1987, № 34. С. 210.
11. Baram G. J., Grachev M. A., Komarova N. G. et al. // J. Chromatogr. 1983. V. 264. Р. 69—90.
12. Пат. 3749497 США.
13. Пат. 350601 Швеция.
14. Пат. 1320662 Великобритания.
15. Пат. 720257 Франция.
16. Пат. 95700 ГДР.
17. Пат. 843292 Япония.
18. Пат. 2165920 ФРГ.
19. Руководство по газовой хроматографии. / Пер. с нем. М.: Мир, 1988. Ч. I. 497 с. Ч. II. 510 с.

Лимнологический институт СО АН СССР, Иркутск