

На правах рукописи



**БАЛДИН МИХАИЛ НИКОЛАЕВИЧ**

**РАЗРАБОТКА ПОРТАТИВНОГО ЭКСПРЕССНОГО ХРОМАТОГРАФА С  
ВОЗДУХОМ В КАЧЕСТВЕ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА МЕСТЕ  
ВЗЯТИЯ ПРОБЫ**

Специальность: 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды,  
веществ, материалов и изделий

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Томск 2014**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук (ИНГГ СО РАН) и Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (ФГАОУ ВО НИ ТПУ).

Научный руководитель: доктор технических наук  
**Грузнов Владимир Матвеевич**

Официальные оппоненты: **Замятин Николай Владимирович** доктор технических наук, профессор, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, профессор кафедры автоматизации обработки информации  
**Тихомиров Александр Алексеевич** доктор технических наук, профессор, Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Конструкторско-технологический институт научного приборостроения Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится "30" сентября 2014г. в 17:00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.09 при ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" по адресу: 634034, Россия, г. Томск, ул. Савиных, 7, ауд. 215.

С диссертационной работой можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" по адресу: 634034, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/916/worklist>.

Автореферат разослан "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.269.09  
к.т.н.



Е.А. Васендина

## **Общая характеристика работы**

**Актуальность темы.** Экспрессное определение следовых количеств органических веществ в полевых (внелабораторных) условиях необходимо для существенного повышения качества контроля вредных веществ в жизненно важных для человека объектах окружающей среды: питьевых и поверхностных водах, почве, воздухе жилой зоны и рабочих мест, продуктах питания, а также для оперативного обнаружения взрывчатых веществ (ВВ). Проблема обнаружения скрытых закладок взрывчатых веществ в последнее время стала особенно актуальной в связи с террористическими актами в России и в мире. Задача своевременного обнаружения опасных веществ (ОВ) в воздухе не менее важна для предотвращения экологических катастроф. Среди физико-химических методов поиска ВВ и ОВ приоритетное значение имеют экспрессные методы газового анализа, обеспечивающие определение содержания в воздухе следовых количеств ВВ и ОВ. Наиболее чувствительным и селективным средством для поиска ВВ по «запаху» являются портативные газовые хроматографы, в частности хроматографы серии "ЭХО" ("ЭХО-М" и "ЭХО-ЕW-ДЭЗ") с детектором электронного захвата (ДЭЗ). При оперативной работе в полевых условиях, в особенности в удаленных от крупных промышленных центров местах, работа с хроматографами "ЭХО-М" и "ЭХО-ЕW-ДЭЗ" затруднена и порой невозможна из-за использования для их работы чистых газов-носителей (аргона или азота). Чтобы устранить этот существенный недостаток газохроматографических обнаружителей, необходим хроматограф, работающий на очищенном атмосферном воздухе, т.е. такой прибор, для работы которого требуется только электроэнергия.

### **Цели и задачи исследования**

Целью работы является разработка портативного экспрессного газового хроматографа (ПЭГХ) для анализа следовых количеств органических веществ, в котором для повышения портативности, автономности и мобильности, упрощения эксплуатации в полевых условиях в качестве газа-носителя используется очищенный атмосферный воздух.

В ходе выполнения работы решены следующие задачи:

- 1 Разработан хроматографический ионный детектор для анализа следовых количеств органических веществ с использованием воздуха в качестве газа-носителя.
- 2 Разработан высокоэффективный встраиваемый в ПЭГХ фильтр атмосферного воздуха с возможностью контроля чистоты и регенерации фильтра.
- 3 Разработана блок-схема и конструкция хроматографа.
- 4 Определены режимы работы хроматографа для определения следовых количеств взрывчатых веществ.

### **Методы исследований и использованная аппаратура.**

Основу методов исследований в работе представляют газохроматографический метод анализов органических веществ и методы исследования и моделирования движения ионов в газе в электрическом поле. В

работе использовались газовые хроматографы и аппаратура измерения низких токов (до фА) в потоковых ионных детекторах. Все полученные данные снимались и обрабатывались на компьютере.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1 Метод управления селективностью нового ионного детектора перестраиваемой селективности (ИДПС) за счет изменения напряженности электрического поля вдоль транспортного потока газа-носителя и введения встречного потока газа-носителя; расчетная модель работы детектора.

2 Схема и техническое решение ИДПС для высокочувствительной газовой хроматографии с воздухом в качестве газа-носителя.

3 Технические решения фильтра очистки воздуха, в целом полевого экспрессного газового хроматографа с воздухом в качестве газа-носителя и режимы работы прибора.

4 Совокупность параметров и режимов портативного экспрессного газового хроматографа с воздухом в качестве газа-носителя "ЭХО-В" для определения следовых количеств взрывчатых веществ.

### **Научная новизна**

- Разработана конструкция нового хроматографического ионного детектора перестраиваемой селективности (ИДПС) с использованием воздуха в качестве газа-носителя. Изменение селективности ИДПС достигается изменением напряженности электрического поля вдоль транспортного потока газа-носителя и введением встречного потока газа-носителя, защищающего регистрирующий электрод детектора.

- Определены оптимальные газодинамические и электрические режимы работы ИДПС для веществ, образующих как положительные, так и отрицательные ионы на уровне определения  $10^{-12}$  г/с.

- Разработана схема и коаксиальная конструкция высокоэффективного, встраиваемого в ПЭГХ фильтра очистки атмосферного воздуха с возможностью контроля чистоты и регенерацией фильтра без привлечения специальных приспособлений.

- Определена концепция построения схемы газового хроматографа с воздухом в качестве газа-носителя, учитывающая особенности ИДПС и фильтра очистки атмосферного воздуха. Выявлены режимы работы хроматографа для определения следовых количеств взрывчатых веществ.

### **Личный вклад**

- Разработка схемы и конструкции нового хроматографического ионного детектора перестраиваемой селективности (ИДПС) для анализа следовых количеств органических веществ с использованием воздуха в качестве газа носителя.

- Определение оптимальных газодинамических и электрических режимов работы высокочувствительного потокового ИДПС для различного класса веществ, образующих как положительные, так и отрицательные ионы на уровне определения  $10^{-12}$  г/с.

- Разработка схемы и конструкции высокоэффективного встраиваемого в ПЭГХ фильтра очистки атмосферного воздуха с возможностью контроля чистоты и регенерацией фильтра без привлечения специальных приспособлений.

- Определение схемы и конструкции газовых хроматографов с воздухом в качестве газа-носителя.

- Выявление и оптимизация режимов его работы для определения следовых количеств взрывчатых веществ.

**Обоснованность и достоверность полученных научных результатов подтверждается:**

- полученным соответствием экспериментальных данных работы ИДПС с предложенной моделью работы детектора;

- получением патентов на устройства, разработанные при реализации положений, выносимых на защиту;

- получением сертификата на ГХ "ЭХО-В" МВД Российской Федерации на соответствие Специальным техническим требованиям ТТГА-1-05 к газоаналитическим приборам обнаружения взрывчатых веществ.

**Практическая значимость:**

Разработанные схема и конструкция нового газохроматографического ионного детектора перестраиваемой селективности; расчетная модель работы ИДПС; схема и конструкция оригинального фильтра очистки воздуха с контролем его чистоты использованы при разработке портативного экспрессного газового хроматографа "ЭХО-В" с воздухом в качестве газа-носителя и ИДПС. На прибор получен Сертификат № МВД RU.000100654 МВД Российской Федерации на соответствие Специальным техническим требованиям ТТГА-1-05 к газоаналитическим приборам обнаружения взрывчатых веществ.

Показано, что с помощью ГХ "ЭХО-В" обнаруживается большинство промышленно выпускаемых взрывчатых веществ (ВВ), причем с порогом обнаружения паров тринитротолуола не выше  $10^{-14}$  г/см<sup>3</sup>, что соответствует порогу известных хроматографов "ЭХО-М" и "ЭХО-ЕW-ДЭЗ" с детектором электронного захвата и инертным газом-носителем.

ИНГГ СО РАН по заказам выпущено 16 газовых хроматографов "ЭХО-В".

Разработанный по заказу ФСБ РФ на основе "ЭХО-В" хроматографический обнаружитель взрывчатых веществ "Шпинат-М1" серийно выпускается с 2009 г. ФГУП СПО "Аналитприбор" г. Смоленск.

Технические решения, полученные в работе, послужили основой для разработки полевого газового хроматографа с воздухом в качестве газа-носителя и фотоионизационным детектором для геохимической съемки при поиске залежей углеводородов и анализа выдыхаемого воздуха.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы известны научной общественности. Они докладывались и получили одобрение специалистов на следующих конференциях: "Четвертой всероссийской научно-практической конференции "Актуальные проблемы защиты и безопасности", г. Санкт-Петербург, 2001 г.; 1 всероссийской конференции "Аналитические

приборы", г. Санкт-Петербург, 2002 г.; VII Международной конференции "Экология и развитие Северо-запада России", г.г. Санкт-Петербург - Ладога – Онега, 2002 г.; Международной научной конференции по военно-техническим проблемам, проблемам обороны и безопасности, использованию технологий двойного применения, г. Минск, 2003г.; 3-м международном симпозиуме SBS'03, посвященном "100-летию газовой хроматографии", г. Москва 2003 г.; Международной конференции НАТО, в 2004 г; Международной научной конференции Analytical Chemistry and Chemical analysis, Киев, Украина, в 2005г.; VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды, "Экоаналитика-2006", сентябрь, 2006, г. Самара; 2 Международной научно-практической конференции "Новые технологии в решении экологических проблем ТЭК", февраль 2007 г., Москва; Всероссийском симпозиуме "Хроматография и хромато-масс-спектрометрия", 14-18 апреля 2008г., Москва; Международном семинаре "Современные средства и методы контроля окружающей среды", 12-20 мая 2008 г. город Каир, Египет; специализированном форуме "Современные системы безопасности - антитерроризм". 28-30 мая 2008 г., г. Красноярск; IV International Workshop: High Energy Materials; Demilitarization, Antiterrorism and Civil Application. сентябрь. 3 - 5, 2008г., г. Бийск; VIII научной конференции, "Аналитика Сибири и дальнего востока", 2008г., г. Томск; Международной конференции "Экология и развитие общества" 2009г., Санкт-Петербург - Сосновый Бор; III Всероссийской конференции с международным участием "Аналитика России", 2009 г., г. Краснодар; Международной конференции "HEMs-2010", 2010 г., г. Бийск; Международном научном конгрессе "Сиббезопасность-Спасиб-2011", 2011 г., г. Новосибирск; VIII Всероссийском симпозиуме Контроль окружающей среды и климата: "КОСК-2012", 2012 г., г.Томск; IX научной конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока", 2012 г., г. Красноярск; 4-й Всероссийской конференции "Аналитические приборы", 2012 г., г. Санкт-Петербург; Международной конференции "HEMs-2012" "Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение", 2012 г., г. Бийск.

Диссертация обсуждалась на научных семинарах в ИНГГ СО РАН г. Новосибирск.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликована 41 работа, из них пять патентов РФ на изобретения, 6 статей в журналах по списку ВАК, 30 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских научных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы; содержит 166 страниц, включая 82 рисунка, 24 таблицы, 78 библиографических ссылок, 1 приложение (28 страниц, 1 таблица, 25 рисунков).

**Благодарность.** Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.т.н. В.М.Грузнову. За неоценимую помощь в работе и обсуждения результатов выражаю глубокую благодарность коллегам Блиновой

Л.В., Бурякову И.Н., Горохову А.Ф., Ефименко А.П., Коденеву Г.Г., Крылову Е.В., Науменко И.И., Рыболовлеву В. Г., Симакову В.А., Чеплакову М.В.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна полученных результатов, обоснована практическая значимость, изложены защищаемые положения работы и ее структура.

**В первой главе** отображено развитие метода газовой хроматографии для анализа следовых количеств органических веществ и взрывчатых веществ, в частности. Показана перспективность использования в полевых газовых хроматографов воздуха в качестве газа-носителя. Обоснована актуальность разработки портативного экспрессного газового хроматографа (ГХ) с очищенным воздухом в качестве газа носителя для анализа в полевых условиях. Сформулированы технические требования и состав такого газового хроматографа.

**Во второй главе** обоснованы технические решения отдельных элементов и в целом портативного экспрессного газового хроматографа "ЭХО-В" с воздухом в качестве газа – носителя.

**Ионизационный детектор перестраиваемой селективности (ИДПС).** Схема и конструкция ИДПС приведены на рисунке 1.

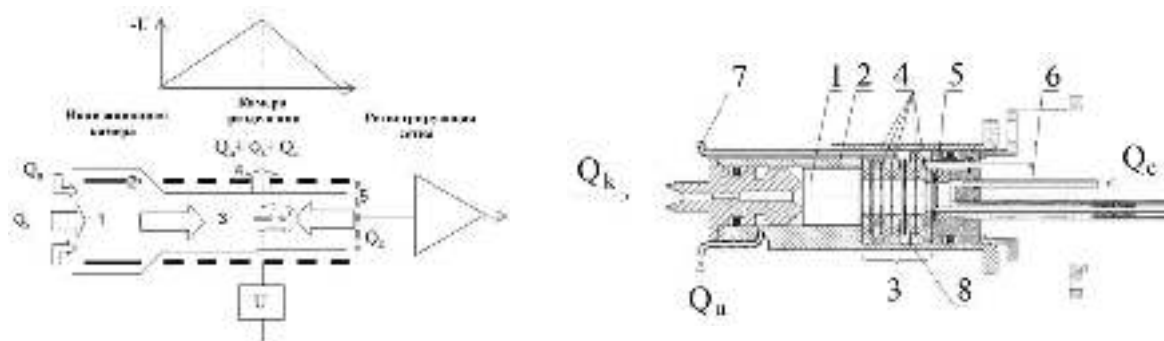


Рисунок 1 - Схема и конструкция ионизационного детектора перестраиваемой селективности

Детектор состоит из цилиндрической ионизационной камеры (ИК) (поз.1) с радиоактивным источником  $^{63}\text{Ni}$  (поз.2) и камеры деления (КР) (поз.3), сообщающейся через отверстие во входном торце с ИК-1. КР (поз.3) представляет собой цилиндрический объем, образованный серией кольцевых электродов, расположенных по длине камеры и разделенных изоляторами. ИК (поз.1) заземлена, а полное (поляризующее) напряжение  $U$  прикладывается к управляющему электроду (поз.8), находящемуся в срединном сечении КР (поз.3). Потенциалы промежуточных электродов (поз.4) с помощью делителей напряжения задаются такими, что электрическое поле в каждом сечении КР (поз.3) почти одинаково и линейно изменяется в промежутках: между ИК (поз.1) и управляющим электродом (поз.8), и между управляющим электродом (поз.8) и

измерительным электродом (поз.5), выполненным из металлической сетки, закрывающей отверстие в выходном торце КР (поз.3). Поток  $Q_k$  с анализируемой пробой из хроматографической колонки входит и движется вдоль оси ИК (поз.1); по периферии камеры коаксиально течет обдувочный поток  $Q_a$  чистого воздуха. Под действием радиоактивного источника электронов (поз.2) суммарный поток  $Q$  ионизируется и поступает в КР (поз.3). Одновременно с противоположной стороны в КР (поз.3) подается небольшой поток  $Q_c$  чистого воздуха. Выброс воздуха из КР (поз.3) в атмосферу осуществляется в срединном сечении через отверстия (поз.6), выполненные равномерно по окружности в управляющем кольцевом электроде (поз.8).

Для ИДПС при температуре детектора  $170^\circ \text{C}$  были сняты вольт амперные характеристики (ВАХ) для различных величин потоков  $Q_a+Q_k$  и  $Q_c$  в чистом воздухе и в присутствии в потоке  $Q_k$  паров 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) с концентрацией  $8,7 \times 10^{-11} \text{ г/см}^3$ . Анализ экспериментально полученных ВАХ детектора позволил определить оптимальные параметры для регистрации ТНТ: поток детектора  $Q_a+Q_k$  должен быть в пределах  $290 \div 320 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; встречный поток детектора  $Q_c$  -  $4 \div 10 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; величина поляризующего напряжения минус 25 В. Из проведенных экспериментов был определен порог чувствительности ИДПС к ТНТ в потоке  $Q_k$  -  $3 \times 10^{-12} \text{ г/см}^3$ . Из анализа ВАХ следует, что селективность детектора перестраивается путем изменения поляризующего напряжения  $U$  при заданных потоках.

**Модель физических процессов ИДПС.** ВВ образуют отрицательные ионы, поэтому при расчётах считали, что поляризующее напряжение отрицательно.

Были рассмотрены процессы в камерах ионизации и разделения ионов. В камере ионизации образуется стационарная плотность ионов (в основном кислорода)  $n_0=n_+=n=10^9 \text{ с/см}^3$  ( $n_+$  - плотность положительных ионов, а  $n_-$  - плотность отрицательных ионов). В камере разделения движение ионов сопровождается потерей их в основном за счет процессов рекомбинации, т.к. диффузионные потери составляют не более 10%.

Для нахождения плотности ионов и их скоростей камеру разделения (КР) разбили на три участка: *1 участок* – первая половина КР до выброса воздуха; *2 участок* – начало второй половина КР (где обратный поток  $Q_c$ ) до замедления и разворота потока  $Q = Q_a+Q_k$ ; *3 участок* – оставшаяся часть КР в обратном потоке  $Q_c$  (здесь отсутствуют процессы рекомбинации, нет положительных ионов).

Установление ламинарного профиля скоростей на расстоянии  $h=0,04dRe \approx 12 \text{ см}$ , где  $d$  – диаметр КР и  $Re = \rho v d / \mu$  - число Рейнольдса ( $\approx 1130$ ),  $v$  скорость потока,  $\rho$  – плотность, а  $\mu$  – динамическая вязкость воздуха. Т.к. длина КР 1,4 см, то при расчетах принято, что профиль течения прямоугольный.

На *1 участке* КР отрицательные ионы движутся из-за присутствия электрического поля медленнее потока, в то время как положительные ионы обгоняют поток. Стационарная плотность

$$\frac{dn_+}{dx} v_+ = -\alpha n_+ n_- \quad , \quad (1)$$

$$\frac{dn_-}{dx} v_- = -\alpha n_+ n_- \quad , \quad (2)$$



положительных и отрицательных ионов описывается уравнениями (1 и 2), где  $x$  – расстояние от начала камеры разделения, а  $v_{+,-} = v \pm kE$  – скорости, соответственно, положительных и отрицательных ионов, равные сумме скоростей: скорости потока  $v = (Q_k + Q_a)/S$  и скорости дрейфа в поле  $\pm kE$ . Решая их при условии, что  $n_-(0) = n_+(0) = n_0$ , получим плотности ионов в зависимости от расстояния на 1 участке КР:

$$n_-(x) = n_0 (v_+ - v_-) \frac{\exp\left(-\alpha n_0 x \frac{v_+ - v_-}{v_+ v_-}\right)}{v_+ - v_- \exp\left(-\alpha n_0 x \frac{v_+ - v_-}{v_+ v_-}\right)}, \quad (3)$$

$$n_+(x) = n_0 \frac{v_+ - v_-}{v_+} \left[ 1 + v_- \frac{\exp\left(-\alpha n_0 x \frac{v_+ - v_-}{v_+ v_-}\right)}{v_+ - v_- \exp\left(-\alpha n_0 x \frac{v_+ - v_-}{v_+ v_-}\right)} \right]. \quad (4)$$

На 2 участке КР (участке замедления потока) движение ионов описывается такими же уравнениями рекомбинации, однако скорости движения ионов зависят от  $x$ :  $v_{+,-}(x) = w(x) \pm kE$ , где  $w(x)$  скорость потока на 2 участке КР. Уравнения для плотности ионов решались численно

На 3 участке КР рекомбинация ионов отсутствует (остались только ионы одного знака) и плотность не меняется.

Фоновый ток, как количество отрицательных ионов кислорода, приходящих за единицу времени на измерительный электрод, и равен:

$$I = en_- \left( \frac{L}{2} + l \right) \langle v \rangle S,$$

где  $\langle v \rangle$  – средняя скорость прохождения отрицательными ионами КР.

На рисунке 2 представлены зависимости фонового тока детектора от поляризующего напряжения для различных значений транспортного потока детектора, экспериментально полученные и рассчитанные. Температура детектора  $170^\circ\text{C}$ . Считалось, что подвижность положительных и отрицательных ионов кислорода составляет  $3 \text{ см}^2 / (\text{с} \cdot \text{В})$ .

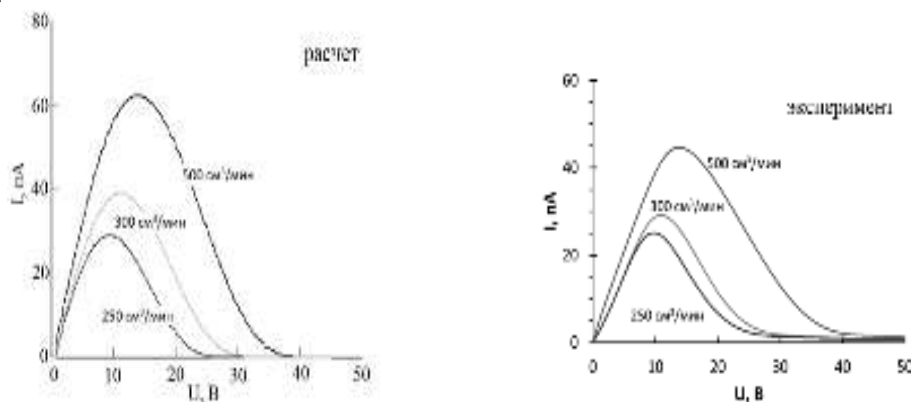


Рисунок 2 - Зависимость фонового тока от поляризующего напряжения для трех значений транспортного потока: 250, 300 и 500  $\text{см}^3/\text{мин}$

Сравнивая рассчитанные фоновые токи с их экспериментальными зависимостями можно отметить неплохое следование расчетов эксперименту.

При наличии отрицательных ионов примеси на входе в КР с плотностью  $m_0$  их стационарная плотность  $m_-(x)$  в КР описывается уравнением:  $\frac{dm_-}{dx} v_{ad-}(x) = -\alpha m_- n_+(x)$ , где  $v_{ad-}(x)$  – скорость отрицательных ионов примеси, определяемая их подвижностью  $k$ , а  $n_+(x)$  стационарная плотность ионов кислорода. Решение этого уравнения получается прямым интегрированием:

$$m_-(x) = m_0 \exp\left(-\frac{1}{w_-} \int_0^x \alpha n_+(x) dx\right)$$

Пропускание детектора - фильтра для ионов разной подвижности иллюстрирует рисунок 3, где приведены зависимости тока детектора:

$$I(k) = e S m_- \left( k, \frac{L}{2} + l \right) v(k) 10^8$$

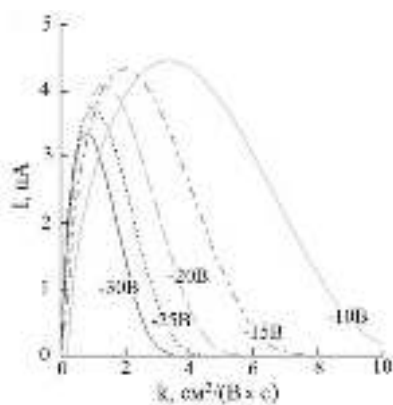


Рисунок 3 - Пропускание детектора (ионного фильтра) для ионов разной подвижности

вызываемого поступлением на вход камеры разделения ионов примесей с одинаковой плотностью  $10^8$   $1/\text{см}^3$ .

Из рисунка 3 следует, что 1) при небольших по абсолютной величине значениях потенциала полоса пропускания фильтра очень велика, большой фоновый ток и большие шумы детектора; 2) с уменьшением потенциала (с ростом абсолютного значения) полоса сужается, а пропускание слегка падает. Рабочая точка детектора для определения заданных веществ находится из компромисса: иметь высокое пропускание ионов для всех анализируемых веществ при сравнительно низком фоновом токе. Так, для ионов с подвижностями от 0.5 до 2  $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при 170 °С

рабочая точка будет между 20 и 25 В. Это соответствует подвижности ионов ТНТ - 1,54  $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

### Принцип фильтрации атмосферного воздуха для использования его в качестве газа-носителя.

При создании блока очистки воздуха (БОВ) использован принцип многоступенчатой очистки воздуха. Схема БОВ и подачи воздуха в газовый хроматограф приведена на рисунке 4.

Насос (поз. 2) засасывает воздух из атмосферы через аэрозольный фильтр (поз. 1), который задерживает пыль и аэрозольные частицы (первая ступень очистки). Затем воздух поступает в фильтр (поз. 3) с сорбентом (силикагелем) для поглощения влаги и части других примесей (вторая ступень очистки). Основная функция этой ступени – удаление влаги. На ее выходе устанавливается датчик влажности (поз. 4). Очищенный от влаги воздух поступает на завершающую третью ступень очистки - фильтр (поз. 5) с сорбентом, поглощающим

молекулярные примеси. Датчик влажности (поз. 4) контролирует проскок воды через фильтр (поз. 3) с силикагелем. При определенной влажности сигнал с датчика (поз. 4) через блок управления (поз. 7) сообщает пользователю о загрязнении фильтров (поз. 3 и 5). После очистки воздух поступает в магистраль газового хроматографа.

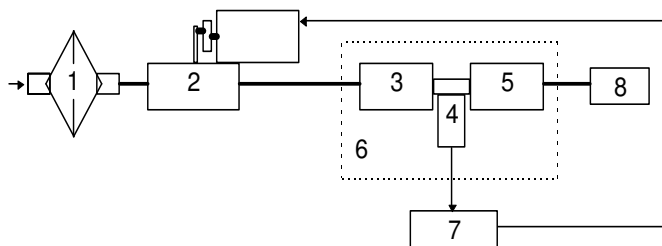


Рисунок 4 - Схема блока очистки воздуха (БОВ):

1 – аэрозольный фильтр; 2 – насос; 3 – фильтр с силикагелем; 4 – датчик влажности; 5 – фильтр с молекулярными ситами; 6 – общий корпус-печка, нагреваемая во время восстановления фильтров 3 и 5; 7 – устройство управления блоком; 8 – крышка газового разъема хроматографа

Датчик влажности (поз. 4) контролирует проскок воды через фильтр (поз. 3) с силикагелем. При определенной влажности сигнал с датчика (поз. 4) через блок управления (поз. 7) сообщает пользователю о загрязнении фильтров (поз. 3 и 5). После очистки воздух поступает в магистраль газового хроматографа.

Восстановление фильтров (поз. 3 и 5) осуществляется с помощью электронагревателя (поз. 6), подключаемого к блоку электропитания хроматографа. Время восстановления не более 2-х часов.

На рисунке 5 показана схема конструкции фильтра.

Конструкция фильтра содержит корпус (поз. 1), герметично закрытый крышками (поз. 2 и 3), входное отверстие (поз. 4) для газа-носителя, стекловолоконно (поз. 5), трубку (поз. 6) с выходным отверстием (поз. 7), электронагреватель (поз. 8) с изолированными выводами (поз. 9), датчик чистоты газа (поз. 10), радиальный зазор (поз. 11), торцевой зазор (поз. 12), адсорбенты (поз. 13 и 14), зафиксированные в трубке и радиальных зазорах сеткой (поз. 15). Трубка (поз. 6) заполнена цеолитом, радиальный зазор (поз. 11) заполнен силикагелем.

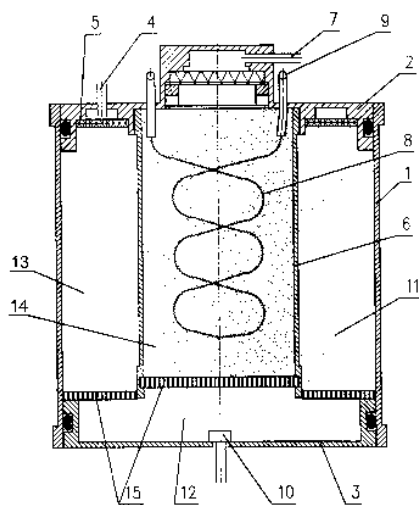


Рисунок 5 - Схема конструкции фильтра очистки атмосферного воздуха

Подвергаемый очистке газ-носитель через входное отверстие (поз. 4) поступает в корпус (поз. 1), проходя через стекловолоконно (поз. 5) (первая ступень очистки), очищается от пыли и аэрозольных частиц и далее проходит через радиальный зазор (поз. 11), где адсорбентом (поз. 13) поглощается вода и часть примесей (вторая ступень очистки). Качество осушки контролируется датчиком влажности (поз. 10). Далее осушенный газ-носитель через торцевой зазор 12 поступает в трубку 6, заполненную адсорбентом 14, где полностью очищается от примесей (третья ступень очистки). Очищенный газ-носитель через выходное отверстие 7 поступает в аналитический блок хроматографа. В процессе

очистки адсорбент 13 насыщается влагой, что в итоге снижает эффективность очистки газа от паров воды

Характеристики БОВ: давление 1-0,8 атм, стабильность давления – более 95%, время работы без регенерации – 40 часов, число циклов регенерации - не менее 1000, длительность регенерации - 120 минут, энергопотребление: при регенерации - 50 Вт, при работе 1 Вт, влажность атмосферного воздуха – до 99 %, масса 1 кг.

Разработана конструкция фильтра очистки атмосферного воздуха, содержащая три ступени очистки, коаксиальное расположение фильтров отдельных ступеней, встроенный нагреватель, контроль уровня влажности воздуха. Конструкция фильтра обеспечивает: 1 - необходимую степень очистки при потоках до 400 см<sup>3</sup>/мин; 2 – контроль чистоты воздуха; 3 - удобный способ регенерации фильтра; 4 - создание компактной конструкции встраиваемого блока очистки воздуха. Получен патент Российской Федерации на фильтр.

**Термоокислительная устойчивость** газохроматографических поликапиллярных колонок (ПКК) исследовалась экспериментально. Было показано, что ПКК с метилсиликоновыми и метилфенилсиликоновыми НЖФ выдерживают длительную эксплуатацию при использовании воздуха в качестве газа-носителя, в то время как ПКК с цианопропилсиликоновыми НЖФ могут быть использованы только при невысокой температуре эксплуатации.

**В третьей главе** определена концепция и схема построения газового хроматографа с воздухом в качестве газа-носителя, учитывающая особенности

ИДПС и фильтра очистки атмосферного воздуха. Общий вид хроматографа ИДПС представлен на рисунке 6, а на рисунке 7 приведена функциональная схема.



Рисунок 6 - Внешний вид портативного газового хроматографа ЭХО-В с дистанционным вихревым пробоотборником

Хроматограф состоит из трех основных блоков, размещенных в общем корпусе: блока аналитического (БА), блока газоснабжения (БГ) и блока электронного (БЭ). Аналитический блок содержит три термостата: для камеры ввода пробы, колонки и детектора.

В приборе содержится три быстросменных устройства ввода пробы (инжектора): (1) концентрационный ввод (КВ) – для работы прибора в качестве обнаружителя органических веществ, в том числе взрывчатых; (2) шприцевой ввод (ШВ) – для работы в режиме аналитического измерительного прибора по определению концентраций веществ и (3) петлевой дозатор (автодозирующий) для периодического автоматического отбора и ввода пробы воздуха.

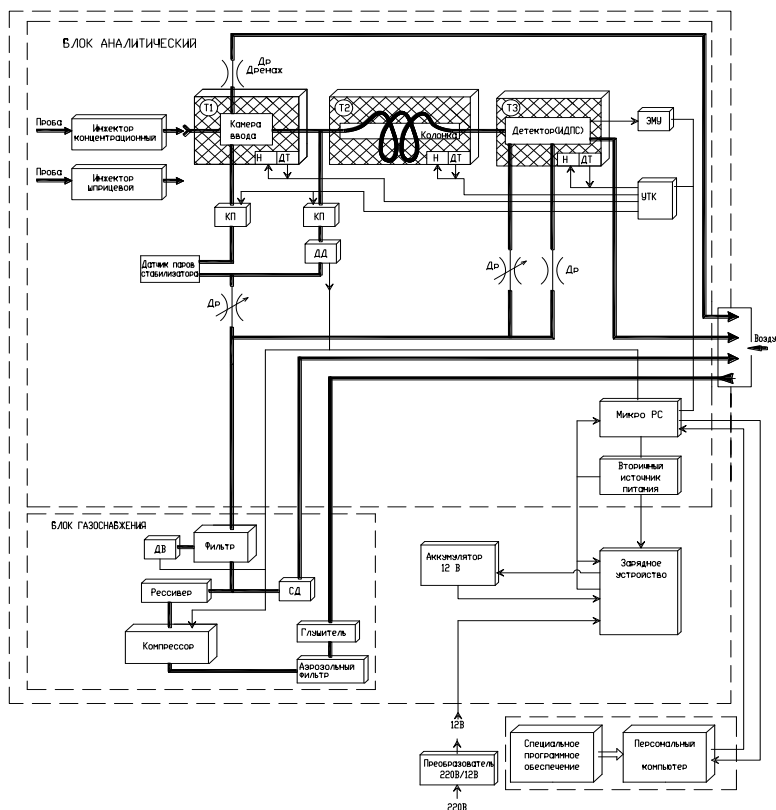


Рисунок 7 - Функциональная схема хроматографа: ЭХО-В; ДВ – датчик влажности; ДД – датчик давления; Др-дрессель газовый; ДТ – датчик температуры; КП – коммутатор потока газа; Н-нагреватель; СД – стабилизатор давления; Т – термостат

последующей обработки результатов анализа.

**Программное обеспечение хроматографа** обеспечивает настройку широкого перечня параметров прибора в зависимости от решаемой аналитической задачи, включая: температуры трех термостатов (устройства ввода, колонки, детектора), время анализа, частоту дискретизации хроматограммы при цифровой ее записи, время инъекции пробы в камеру ввода пробы и основные режимы работы каждого из трех инжекторов (шприцевого, концентрационного, петлевого дозатора). Выбор параметров, управление режимами работы прибора и обработка хроматограмм осуществляются с помощью созданного программного обеспечения - программы "Сорбат 6.1".

Разработан и изготовлен портативный экспрессный хроматограф "ЭХО-В" (получен патент на полезную модель Российской Федерации на ГХ), содержащий оригинальные устройства:

- ионный детектор перестраиваемой селективности;
- блок очистки атмосферного воздуха;

Периодичность отбора пробы и время непрерывной работы прибора задаются оператором.

Цикл анализа автоматически запускается в момент ввода пробы от срабатывания пневмо-электроклапана и изменяется на заданное время направление потока газ-носителя. Тем самым формируется дозированный объем газ-носителя (примерно  $0,5 \text{ см}^3$ ). Газ-носитель захватывает пробу и переносит ее в газохроматографическую колонку.

Разделенные компоненты пробы регистрируются детектором. Сигнал с детектора оцифровывается и по линии связи передается на внешний компьютер для

быструю поликапиллярную колонку с неподвижной жидкой фазой, термически устойчивой на воздухе;

устройство ввода на основе электромагнитных клапанов с быстро заменяемыми инжекторами для анализа воздушных проб и проб, вводимых с помощью концентратора и шприца (получены патенты Российской Федерации на устройство ввода);

электронную систему на базе модуля CPU 188-5-MX, поддерживающую все необходимые режимы работы хроматографа;

программное обеспечение "Сорбат 6.1", обеспечивающее связь хроматографа с персональным компьютером, обработку и сохранение полученных хроматограмм.

**Четвертая глава** посвящена исследованию общих аналитических характеристик хроматографа ЭХО-В.

В качестве контрольных смесей использовались растворы 2,4,6 тринитротолуола (2,4,6 ТНТ) в ацетоне с концентрациями от  $10^{-8}$  до  $10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>, анализируемые с использованием шприцевого и концентрационного инжекторов.

Получение следовых концентраций 2,4,6 ТНТ в воздухе осуществлялось двумя способами: (1) путем использования динамического разбавителя насыщенных паров ТНТ и (2) путем нанесения на сетки из нержавеющей стали раствора ТНТ в ацетоне. Во втором способе достигалась концентрация паров ТНТ  $4,6 \times 10^{-14}$  г/см<sup>3</sup>. В таблице 1 представлены режимы работы и метрологические характеристики ГХ "ЭХО-В".

Таблица 1 - Режимы работы и метрологические характеристики ГХ "ЭХО-В"

Диапазон рабочих температур термостатов:	
инжектора, °С	50-250
колонки, детектора, °С	50-190
точность поддержания температуры, °С	±0,1
Напряжение электропитания:	
от внешнего источника, В:	13±2
от встроенной батареи, В:	10,5÷14
Масса без встроенной батареи, кг	не более 7,5
Масса аккумулятора:	
емкостью 12 А*ч, кг:	4
емкостью 7.5 А*ч, кг:	2,6
Габаритные размеры, мм	500x330x135
Стабильность расхода газа-носителя, %	не более 5
Время выхода на режим работы прибора, мин	не более 50
Средняя потребляемая мощность:	
при выходе на режим, Вт	не более 60
при поддержании работы прибора, Вт	не более 34
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала, мВ	460
Дрейф нулевого сигнала, мВ/ч	не более 1000

Время выхода пика ТНТ при скорости газа-носителя 40 см <sup>3</sup> /мин и при температуре ГХК 150° С, с	не более 17
Относительное СКО выходного сигнала с инжектором шприцевым; по площади пика, % по высоте пика, % по времени удерживания, %	не более 5 не более 4 не более 0,2
Относительное СКО выходного сигнала с инжектором шприцевым за 8 часов непрерывной работы: по площади пика, % по высоте пика, % по времени удерживания, %	не более 5 не более 3 не более 0,2
Относительное СКО выходного сигнала с инжектором концентрационным; по площади пика, % по высоте пика, % по времени удерживания, %	не более 14 не более 18 не более 0,3
Показано, что ВВ, такие как: ДНТ, ТНТ, оксигексоген, гексоген, ТЭН регистрируются при величине поляризующего напряжения детектора минус 25 В.	

**Пятая глава** посвящена определению возможностей ГХ ЭХО-В по обнаружению следовых количеств ВВ в различных условиях и режимах работы прибора. На рисунке 8 представлена хроматограмма насыщенных паров технического ТНТ.

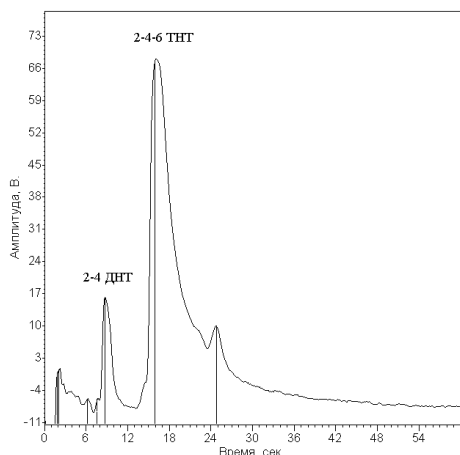


Рисунок 8 - Хроматограмма паров технического ТНТ

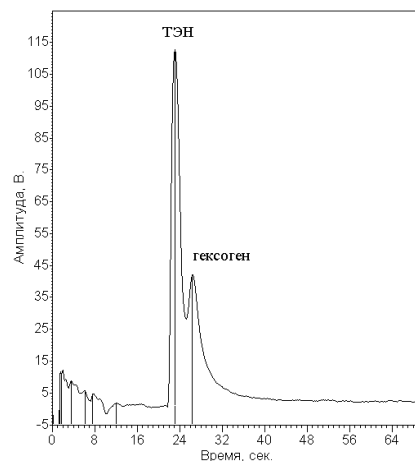


Рисунок 9 - Хроматограмма пробы, содержащей ТЭН и гексоген

На рисунке 9 - хроматограмма растворов ТЭН и гексогена в ацетоне, нанесенных на концентратор.

Из хроматограммы на рисунке 8 виден состав технического ТНТ: два изомера ТНТ и изомер ДНТ. Время анализа не более 30 с, порог обнаружения, определенный по отношению сигнал/шум, равен  $10^{-14}$  г/см<sup>3</sup>. Из хроматограммы на рисунке 9 следует возможность регистрации с помощью ЭХО-В труднолетучих ВВ – гексогена (RDX) и ТЭН при времени анализа не более 40 секунд.

Были определены зависимости амплитуды и площади пиков ДНТ, ТЭН, гексогена, оксигексогена в зависимости от массы, введенной в прибор пробы. Линейные зависимости получены для ДНТ в пределах до 100 пг в пробе, для ТЭН до 400 пг, для гексогена зависимость амплитуды и площади пика от массы введенного вещества является квадратичной, для оксигексогена зависимость линейная до 5 нг. Пределы обнаружения по введенной массе: ДНТ – 5 пг, ТЭН – 25 пг, гексогена – 1,7 нг, оксигексогена – 9,2 пг.

Результаты проведенных работ:

– Все основные промышленно выпускаемые ВВ: ТНТ, гексоген, ТЭН и их технологические примеси ДНТ, оксигексоген эффективно обнаруживаются ГХ "ЭХО-В" с высокотемпературным устройством ввода (УВ). Экспериментально установлено, что самые низкие пороги обнаружения паров гексогена получаются, когда во время десорбции пробы с концентратора в УВ присутствуют пары изопропилового спирта.

– Определены режимы ГХ "ЭХО-В" для эффективного обнаружения ВВ:

ГХК – поликапиллярная, с фазой SE – 30, толщина фазы – 0.2 мкм.

Температура термостата устройства ввода, °С 250.

Температура термостата ГХК, °С 150.

Температура термостата ИДПС, °С 170.

Время анализа, с 40 – 60.

Частота оцифровки, Гц 50.

Время инъекции, мс 800 - 1000.

Скорость воздуха через ГХК, см<sup>3</sup>/мин  $40 \pm 5$ .

Скорость обдувочного потока детектора, см<sup>3</sup>/мин  $270 \pm 5$ .

Скорость встречного потока детектора, см<sup>3</sup>/мин  $6 \pm 2$ .

Поляризуемое напряжение детектора, В -25.

– Время анализа, необходимое для обнаружения ВВ, не меньше 40 с.

– Обнаружение ВВ с помощью ГХ "ЭХО-В" можно осуществлять различными способами пробоотбора с использованием концентрационного инжектора:

нанесением на поверхность концентратора растворов (экстрактов) ВВ;

путем отбора воздуха на концентратор над объектом обследования.

– Получены значения порогов обнаружения ВВ и выявлены способы пробоотбора для эффективного определения ВВ с помощью ГХ "ЭХО-В":

нанесением на концентратор экстрактов можно определять ОКГ, ДНТ, ТНТ, ТЭН, гексоген;



при отборе и анализе проб воздуха для определения при нормальных климатических условиях доступны ОКГ, ДНТ и ТНТ.

### **Выводы**

- Создано устройство, реализующее новый ионизационный высокочувствительный метод детектирования электрозахватных веществ в газах и в сухом чистом воздухе, основанный на избирательной регистрации ионов в заданном диапазоне подвижностей. Экспериментально измерены аналитические характеристики детектора. Показано, что детектор представляет собой ионный фильтр, полоса пропускания ионов с известной подвижностью которого задается величиной газовых потоков и поляризующим напряжением на управляющем электроде детектора.

- Найдено, что порог обнаружения предложенным детектором паров взрывчатых веществ в воздухе идентичен предельному порогу обнаружения известного детектора электронного захвата, работающего в среде чистого инертного газа. Получен патент Российской Федерации на детектор.

- Предложена приближенная одномерная расчетная модель процессов в камере разделения, удовлетворительно согласующаяся с экспериментом, дающая качественно правильную картину разделения ионов в детекторе.

- Разработана конструкция фильтра очистки атмосферного воздуха, содержащая три ступени очистки, коаксиальное расположение фильтров отдельных ступеней, встроенный нагреватель, контроль уровня влажности воздуха. Фильтр обеспечивает: 1 - необходимую степень очистки при потоках до 400 см<sup>3</sup>/мин; 2 – контроль чистоты воздуха; 3 - удобный способ регенерации фильтра; 4 - создание компактной конструкции встраиваемого блока очистки воздуха. Получен патент Российской Федерации на фильтр.

- Определена концепция и схема построения газового хроматографа с воздухом в качестве газа-носителя, учитывающая особенности ИДПС и фильтра очистки атмосферного воздуха.

- Разработан и изготовлен портативный экспрессный хроматограф "ЭХО-В" (получен патент на полезную модель Российской Федерации на ГХ), содержащий оригинальные устройства.

- Определены режимы работы и метрологические характеристики ГХ "ЭХО-В".

- Показано, что следы основных промышленно выпускаемых ВВ: ТНТ, гексоген, ТЭН и их технологические примеси ДНТ, оксигексоген эффективно обнаруживаются ГХ "ЭХО-В".

- Определены режимы ГХ "ЭХО-В" для эффективного обнаружения следов ВВ:

ГХК – поликапиллярная, с фазой SE – 30, толщина фазы – 0.2 мкм.	
Температура термостата устройства ввода, °С	250.
Температура термостата ГХК, °С	150.
Температура термостата ИДПС, °С	170.

Время анализа, с	40 – 60.
Частота оцифровки, Гц	50.
Время инъекции, мс	800 - 1000.
Скорость воздуха через ГХК, см <sup>3</sup> /мин	40 ± 5.
Скорость обдувочного потока детектора, см <sup>3</sup> /мин	270 ± 5.
Скорость встречного потока детектора, см <sup>3</sup> /мин	6 ± 2.
Поляризующее напряжение детектора, В	-25.

### **Основные результаты диссертации изложены в публикациях:**

#### **Статьи из списка ВАК**

- 1 Грузнов В.М., Шишмарев А.Т., Филоненко В.Г., Балдин М.Н., Науменко И.И. Экспрессный анализ объектов окружающей среды с применением портативных газовых хроматографов и поликапиллярных колонок // Журнал аналитической химии, т. 54, № 9, – 1999. – С. 957-961.
- 2 Лукьянов Э.Е., Каюров К.Н., Эпов М.И., Балдин М.Н., Грузнов В.М., О создании экспресс-анализатора ароматических углеводородов для нефтяных технологий // Каротажник, № 95. – Тверь, 2002. – С. 13-24.
- 3 Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Балдин М.Н., Шишмарев А.Т., Портативные экспрессные газоаналитические приборы для определения следовых количеств веществ // Российский химический журнал, т. XLVI, № 4, 2002, с. 100-108.
- 4 Буряков И.А., Балдин М.Н., Сравнение отрицательной и положительной мод спектроскопии приращенной ионной подвижности при обнаружении паров героина, ЖАХ (Журнал аналитической химии). 2008, том 63, №8, с. 1-6.
- 5 Грузнов В.М., Балдин М.Н., Макась А.Л., Титов Б.Г., Развитие в России методов обнаружения взрывчатых веществ // Журнал аналитической химии. - 2011. - Т. 66. - № 11. - С. 1236-1246.
- 6 Балдин М.Н., Грузнов В.М., Портативный газовый хроматограф с воздухом в качестве газа-носителя для определения следов взрывчатых веществ // Журнал аналитической химии - 2013. - Т. 68. - № 11. - С. 1117-1122.

#### **Патенты**

- 1 Балдин М.Н., Горохов А.Ф., Федотов В.В., Устройство отбора и ввода пробы, Патент РФ №2125723 от 27.01.99.
- 2 Балдин М.Н., Горохов А.Ф., Киле А.Н., Рыболовлев В.Г., Фильтр для очистки газа. // Патент РФ №2207563, от 27/06/2003.
- 3 Балдин М.Н., Горохов А.Ф., Крылов Е.В., Симаков В.А., Ионизационный детектор. // Патент РФ №2217736, от 27/11/2003.
- 4 Балдин М.Н., Грузнов В.М., Симаков В.А., Устройство ввода пробы в газовый хроматограф // Патент РФ №2399044. приоритет от 27/08/2009, опубликован 10/09/2010.

#### **Патент на полезную модель**

- 1 Балдин М.Н., Грузнов В.М., Симаков В.А., Патент РФ на полезную модель №99177, приоритет 01/07/2010, опубликован 10/11/2010.

## **Статьи в сборниках и материалы конференций:**

### **А) отечественные издания**

- 1 Балдин М.Н., Грузнов В.М., Ефименко А.П., Коденев Г.Г., Науменко И.И., Соколов М.А., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т., Портативные газовые хроматографы “ЭХО” для систем мониторинга // Тезисы докладов научно-практической конференции “О создании единой региональной системы мониторинга окружающей природной Среды и здоровья населения Сибири ” г. Новосибирск, 1996 г., Изд-во: СО РАН. С.60-61.
- 2 Грузнов В.М., Шишмарев А.Т., Балдин М.Н., Коденев Г.Г., Науменко И.И., Чульжанова М.Г., Некоторые области применения портативных экспрессных газовых хроматографов «ЭХО» с поликапиллярными колонками. // В Трудах конф. «Сибирский стандарт жизни: экология: экология, образование, здоровье». Новосибирск. 1997. С. 54-57.
- 3 Грузнов В.М., Шишмарев А.Т., Балдин М.Н., Коденев Г.Г., Науменко И.И., Технологии экспрессного анализа органических соединений в воде на портативных хроматографах “ЭХО” с поликапиллярными колонками // Тез. докл. Третьего международного Конгресса “Вода: экология и технология”. М: “Сибико Интернэшнл”. 1998. С.511-512.
- 4 Шишмарев А.Т., Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Балдин М.Н., Коденев Г.Г., Науменко И.И. Некоторые возможности использования портативных газовых хроматографов “ЭХО” для экспрессного анализа объектов окружающей среды. // Тез. докл. Научно-практической конференции “Сибирский стандарт жизни: экологии питания”. г. Новосибирск: изд-во НГУ. 1998. С.155-156.
- 5 Балдин М.Н., Грузнов В.М., Ефименко А.П., Коденев Г.Г., Науменко И.И., Соколов М.А., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Комплекс портативных газовых хроматографов “ЭХО” для экоаналитики. // Тез. докл. III Всероссийской конференции “Экоаналитика-98” с международным участием. Краснодар. 1998. С. 63-64.
- 6 Грузнов В.М., Шишмарев А.Т., Балдин М.Н., Ефименко А.П., Коденев Г.Г., Науменко И.И. Экспрессный анализ сред с применением газовых хроматографов “ЭХО” и поликапиллярных колонок. Тез. докл. III Всероссийской конференции “Экоаналитика-98” с международным участием. Краснодар. 1998. С. 78-79.
- 7 Gruznov V.M., Shishmarov A.T., Filonenko V.G., Baldin M.N., Field gas chromatography for geocological investigation. // The first international Siberian geoanalytical seminar "INTERSIBGEOCHEM'99" / Novosibirsk, Russia, 1999, p. 51-52.
- 8 Грузнов В.М., Балдин М.Н., Буряков И.А., Макась А.Л., Титов Б.Г., Дмитриенков А.А., Газоаналитические и ядерно-физические приборы для обнаружения взрывчатых веществ и перспективы новых отечественных разработок. // Тез. докл. Четвертой Всероссийской научно-практической конференции "Актуальные проблемы защиты и безопасности" / Санкт-Петербург, 2001, с. 209-210.
- 9 Грузнов В.М., Балдин М.Н., Филоненко В.Г., Науменко И.И., Портативные экспрессные газовые хроматографы "Эхо". Новые возможности. // Тез. докл. I всероссийской конференции "Аналитические приборы". / Санкт-Петербург, 2002, с. 45-46.

- 10 Грузнов В.М., Балдин М.Н., Филоненко В.Г., Экспрессные газоанализаторы для химического контроля в полевых условиях. // Сб. Научных докладов VII Международной конференции "Экология и развитие Северо-запада России" / Санкт-Петербург – Ладога – Онега, 2002, с. 423-425.
- 11 Gruznov V.M., Baldin M.N., Buryakov I.A., High-speed analysis of chemical warfare agent. // Тезисы к докладу на симпозиуме "100 Years of chromatography", 3-rd Int. Symposium on Separations in BioSciences SBS'03 / Moscow, Russia, 13-18 may, 2003, с. 281.
- 12 Грузнов В.М., Рыболовлев В.Г. Балдин М.Н., Экспрессный химический контроль в полевых условиях// Тезисы к докладу на VI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды, "Экоаналитика-2006", Сентябрь, 2006, г. Самара.
- 13 Грузнов В.М., Науменко И.И., Филоненко В.Г., Балдин М.Н.// Тезисы к докладу на 2 Международной научно-практической конференции, "Новые технологии в решении экологических проблем ТЭК"/ 7-8 февраля 2007 г., Москва, с. 39 -42.
- 14 Грузнов В.М., Балдин М.Н., Экспрессная газовая хроматография// тезисы к докладу Всероссийского симпозиума "Хроматография и хромато-масс-спектрометрия/ 14-18 апреля 2008г., Москва, с. 50/
- 15 Грузнов В.М., Балдин М.Н., Науменко И.И., Комплекс полевых экспрессных газоанализаторов для экологического мониторинга окружающей среды в реальном времени. (пленарный доклад)// Сборник трудов международного семинара "Современные средства и методы контроля окружающей среды", 12-20 мая 2008 г. город Каир (Египет), Российский центр науки и культуры. Стр 10-12.
- 16 Аксенов В.А., Балдин М.Н., Кихтенко А.В., Грузнов В.М., Буряков И.А. Технические средства обнаружения и исследования взрывчатых веществ для решения задач предупреждения терроризма// Материалы 4-го специализированного форума "Современные системы безопасности - антитерроризм". 28-30 мая 2008 г., г. Красноярск, с.с. 47-56.
- 17 Gruznov V.M., Baldin M. N., Reznev A.A., Sakovich G.V., Express detection of high-energy compound traces// Abstracts of IV International Workshop: High Energy Materials; Demilitarization, Antiterrorism and Civil Application. Sept. 3 - 5, 2008, Belokurikha - Biysk; FSUE FRandPC ALTAI, p.p. 53-54.
- 18 Грузнов В.М., Балдин М.Н., Проблемы экспрессной аналитики взрывчатых веществ (пленарный доклад)// VIII научная конференция, "Аналитика сибиря и дальнего востока", Томский политехнический университет, Томск, 13-18 октября, 2008 г., с. 3.
- 19 Грузнов В.М., Балдин М.Н., //Экспрессный мониторинг следовых количеств вредных органических веществ в питьевой воде/ Труды 12-ой Международной конференции "Экология и развитие общества" 1 -4 июля 2009г., Санкт-Петербург - Сосновый Бор, с. 110-116.
- 20 Грузнов В.М., Балдин М.Н., Титов Б.Г., Обнаружение взрывчатых веществ в полевых условиях // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием "Аналитика России". Г. Краснодар, 27 сентября - 3 октября 2009 г., с 445.
- 21 Грузнов В.М., Балдин М.Н., Максимов Е.М., Обзор физических основ газоаналитических обнаружителей взрывчатых веществ // тезисы V

Международной конференции "HEMs-2010"/ 8-10 сентября, 2010 г., г. Бийск, с. 154-155.

- 22 Балдин М.Н., Грузнов В.М., Обеспечение автономности газохроматографических обнаружителей взрывчатых веществ // Сиббезопасность-Спасиб-2011. Совершенствование системы управления, предотвращения и демпфирования последствий чрезвычайных ситуаций регионов и проблемы безопасности жизнедеятельности населения: Материалы Международного науч. конгресса (Новосибирск, 20-22 сент. 2011 г.). - Новосибирск, 2011. - С. 104-107.
- 23 Агеев Б.Г., Балдин М.Н., Булдаков М.А., Грузнов В.М., Науменко И.И., Пономарев Ю.Н., Тихомиров А.А., Некоторые перспективные направления приборостроения для химического мониторинга окружающей среды и безопасности // Контроль окружающей среды и климата: "КОСК-2012": Материалы VIII Всероссийского симпозиума (с привлечением иностранных ученых) (г.Томск, 1-3 октября 2012 г.). - Томск: Аграф-Пресс, 2012. - С. 10-11.
- 24 Балдин М.Н., Грузнов В.М., О проблеме использования воздуха в качестве газа-носителя в портативных газовых хроматографах // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: Материалы IX науч. конф., Красноярск, 8 - 13 окт. 2012 г. - Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. - С. 130-130.
- 25 Балдин М.Н., Грузнов В.М., Перспективы использования воздуха в качестве газа-носителя в портативных газовых хроматографов // Аналитические приборы: Тезисы докладов 4-й Всероссийской конференции (Санкт-Петербург, 26-30 июня 2012 г.). - СПб., 2012. - С. 40
- 26 Балдин М.Н., Грузнов В.М., Максимов Е.М., Пронин В.Г., Обнаружение маркеров пластических взрывчатых веществ в воздухе с использованием газохроматографических методов // Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение: Тезисы VI Международной конференции "HEMs-2012 (Горный Алтай, 5 - 7 сентября 2012 г.). - Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2012. - С. 57-59.

#### **Б) зарубежные издания**

- 1 Shishmarov A.T., Filonenko V.G., Baldin M.N., Gruznov V.M., Efimenko A.P., Kodenov G.G., Naumenka I.I., Sokolov M.A., Chertakov V.N., Fast portable field gas chromatograph "Ekho", in Proc. Ist 3 rd. Intern. Symp. on. Chromatography and Spectroscopy in Environmental Analysis and Environmental Toxicology, Duesseldorf, Germany, 1998. P. 346.
- 2 Грузнов В.М., Балдин М.Н., Буряков И.А., Филоненко В.Г., Экспрессный газовый анализ в портативной технике антитеррора. // Тезисы к докладу Международной научной конференция по военно-техническим проблемам, проблемам обороны и безопасности, использованию технологий двойного применения / Минск, Республика Беларусь, 13-16 мая 2003г., с. 135-136.
- 3 Gruznov V.M, Baldin M.N., Filonenko V.G., High-speed gas analysis for explosives detection // NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry – V. 167. 2004. ISBN 1-4020-2714-1(НВ). P. 87-99.
- 4 Gruznov V.M., Baldin M. N., Buryakov I.A., Filonenko V.G. Fast trace analysis of explosive vapors/ Status and prospects// Тезисы к докладу на Международной научной конференции Analytical Chemistry and Chemical analysis (AC&CA-05)/ Kyiv, Ukraine, September 12-18, 2005, с. 165.

Технический редактор Т.С. Курганова

---

Подписано в печать 08.07.2014

Формат 60x84/16. Бумага офсет №1. Гарнитура Таймс

Печ.л. 0,9 Тираж 100. Зак. № 114

---

ИНГГ СО РАН, ОИТ 6300920, Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3