

## ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

## Прибор Линдингера детектирует продукты физиологических процессов

Б.М. Смирнов

PACS numbers: 07.75.+h, 07.81.+a

Тонкие физические методы могут стать основой измерительной техники, которая дает новые качественные возможности для анализа процессов и явлений в разных областях науки. В данной заметке мы кратко рассмотрим прибор Линдингера [1, 2], который позволяет измерять содержание разных молекулярных примесей в газах при их концентрации на уровне 1 ppb ( $10^{-9}$ ). Основу этого прибора составляет метод измерения констант скоростей ион-молекулярных процессов в потоке газа. Этот метод был разработан в пятидесятых–шестидесятых годах после создания квадрупольного масс-спектрометра, и схема метода показана на рис. 1. В этом методе в поток буферного газа с известной концентрацией определенной примеси вводятся ионы заданного сорта. Пока газ протекает от входа до выхода прибора, в нем происходят процессы, приводящие к образованию ионов новых сортов. Токи образующихся и начального иона измеряются на выходе прибора квадрупольным масс-спектрометром. Плотность образующихся ионов  $N_i$  определяется уравнением баланса

$$\frac{dN_i}{dt} = kN'_iN, \quad (1)$$

где  $k$  — константа скорости процесса образования ионов данного сорта,  $N'_i$  — плотность начальных ионов,  $N$  — плотность молекул примеси. В пределе  $N_i \ll N'_i$  решение этого уравнения имеет вид

$$\frac{N_i}{N'_i} = kN\tau, \quad (2)$$

где  $\tau$  — время, за которое газ проходит путь от входа до выхода, и в этом пределе данное выражение не зависит от других процессов в системе. Тем самым, измерение отношения токов образующихся и начальных ионов позволяет восстановить константу скорости процесса по известной концентрации примеси, участвующей в нем. Эта техника была использована во многих лабораториях

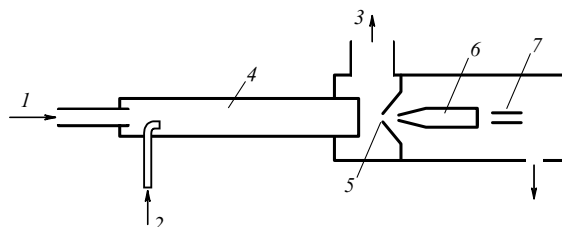


Рис. 1. Схема проточного метода для измерения констант скоростей ион-молекулярных процессов; 1 — поток буферного газа с примесью; 2 — впрыскивание ионов  $H_3O^+$  в газовый поток; 3 — выход основного потока газа; 4 — дрейфовая трубка; 5 — ионные линзы; 6 — квадрупольный масс-спектрометр; 7 — коллектор ионов.

для измерения констант скоростей различных ион-молекулярных процессов (в качестве примера приведем обзор [3], где собрана богатая информация по различным ион-молекулярным процессам, полученная в шестидесятых годах на основе данного метода и используемая в таком виде и теперь).

В приборе Линдингера решается обратная проблема по сравнению с методом констант скоростей ион-молекулярных процессов в газовых потоках. Если константа скорости рассматриваемого процесса известна, измерение на основе данной методики и формулы (2) позволяет восстановить концентрацию примеси, принимающей участие в процессе, причем уровень и точность измеряемых концентраций порядка 1 ppb ( $10^{-9}$ ). В приборе Линдингера используются ионы  $H_3O^+$  (или  $H^+ \cdot H_2O$ ) как начальные. Возможность реакции этих ионов с некоторыми молекулами определяется сродством к протону (proton affinity) для этих молекул в сравнении с молекулой воды. Значения этого параметра для ряда молекул даны в таблице 1. Если сродство к протону для данной молекулы заметно превышает сродство к протону для молекулы воды, которое равно 7,2 эВ, ион  $H_3O^+$  не взаимодействует с такой молекулой. В таблице 1 молекулы таких сортов приведены в левой колонке, и эти атомы или молекулы могут быть использованы в качестве буферного газа. Наоборот, молекулы с более высоким сродством к протону реагируют с ионами  $H_3O^+$ , т.е. концентрация молекул этого сорта может быть измерена рассматриваемым методом. Такие молекулы представлены в правой колонке табл. 1.

Б.М. Смирнов. Институт высоких температур РАН, 127412 Москва, ул. Ижорская 13/19  
Тел./Факс (095) 190-42-44  
E-mail: smirnov@termo.msk.su

Статья поступила 4 марта 1997 г.

Таблица 1. Средство к протону (РА) для ряда атомов и молекул [2, 4]

Атом, молекула	РА, эВ	Атом, молекула	РА, эВ
He	1,8	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7,1
Ne	2,1	H <sub>2</sub> S	7,4
Ar	3,8	HCN	7,4
Kr	4,4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,8
H <sub>2</sub>	4,4	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7,8
O <sub>2</sub>	4,4	HCOOH	7,8
N <sub>2</sub>	5,1	CH <sub>3</sub> OH	7,9
Xe	5,1	CH <sub>3</sub> CN	8,1
CO <sub>2</sub>	5,7	CH <sub>3</sub> COH	8,1
CH <sub>4</sub>	5,7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	8,2
N <sub>2</sub> O	5,9	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	8,5
CO	6,2	NH <sub>3</sub>	8,8

Естественно, в процессе проведения измерений концентраций примесей возникают новые проблемы, которые преодолеваются благодаря опыту использования метода измерений скоростей процессов в проточных газах. Например, в атмосферном воздухе средней влажности наряду с ионами H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> могут образовываться ионы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> · H<sub>2</sub>O. Использование продольного электрического поля позволяет уменьшить их концентрацию, поскольку это ведет к увеличению их средней энергии.

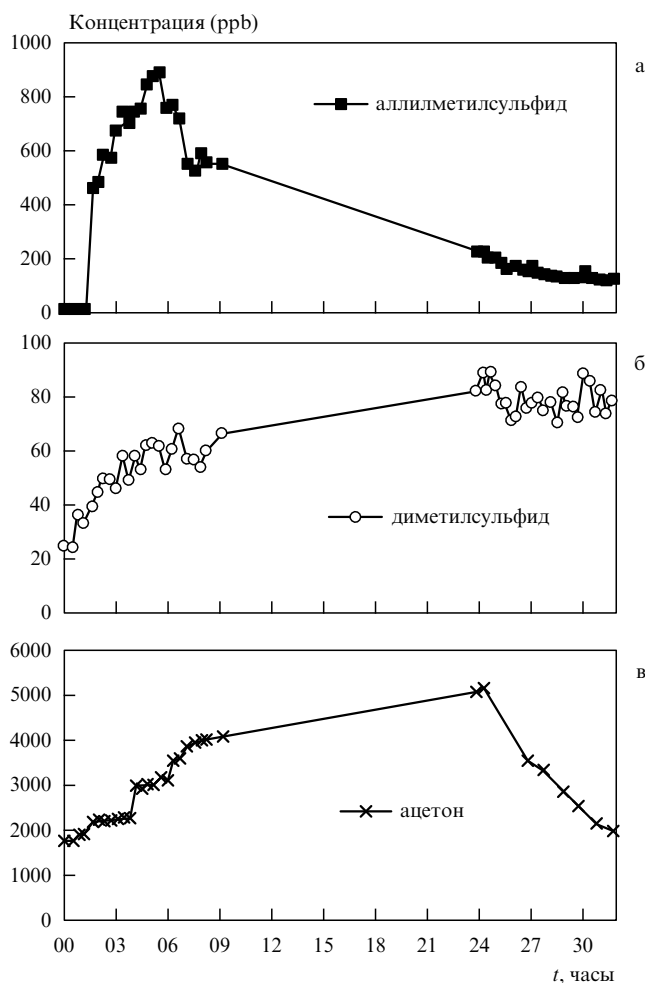


Рис. 2. Концентрация аллилметилсульфида (а), диметилсульфида (б) и ацетона (в) в выдыхаемом воздухе после употребления чеснока [2].

Естественно, в этом случае в формулах (1), (2) должно быть учтено как изменение константы скорости процесса за счет увеличения средней энергии ионов, так и времени их движения в приборе из-за дрейфа в электрическом поле.

Прибор Линдингера показал свои возможности при измерении концентраций продуктов физиологических процессов в воздухе. Как демонстрация возможности использования прибора Линдингера для этой цели, рис. 2 дает концентрации некоторых молекул в выдыхаемом воздухе. Мы не обсуждаем вопрос о зависимости этих концентраций от участвующих в измерениях людей или условий измерений, поскольку наша цель состоит в демонстрации возможностей прибора Линдингера. Рисунок 3 дает другой пример рассматриваемого типа — эволюцию концентраций для продуктов разложения мяса при комнатной температуре. Эти примеры показывают удобство прибора Линдингера при исследовании различных процессов с участием живых организмов.

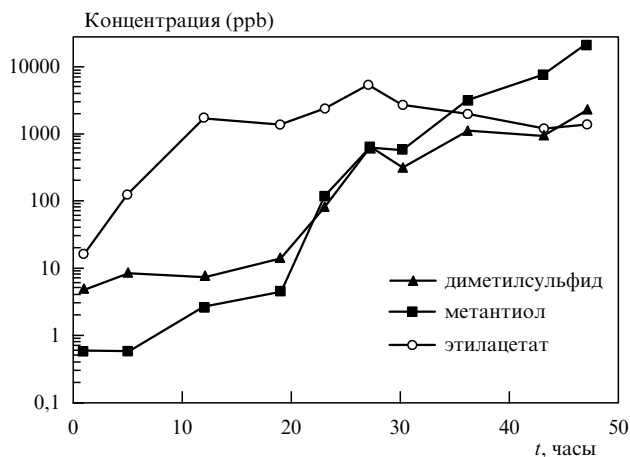


Рис. 3. Содержание в воздухе некоторых компонент, образующихся в результате разложения мяса при комнатной температуре [2].

Наряду с физиологическими процессами, прибор Линдингера полезен для анализа астрофизических процессов. Например, тропосферный ацетон и метан образуются в результате биологических процессов с участием растений [5], и детальное измерение концентрации этих компонент поможет более глубокому пониманию проблемы. Для этой цели удобно использовать прибор Линдингера.

Таким образом, указанные факты, надежность и простота проведения измерений показывают, что прибор Линдингера найдет свое место в измерении малых концентраций молекул в буферных газах.

## Список литературы

1. Lagg A et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **134** 55 (1994)
2. Lindinger W, Hansel A. *Proc. XIII ESCAMPIG, Book of presented talks* (Poprad, Slovakia, 1996) p. 131
3. Ferguson E E, Fehsenfeld F C, Schmeltekopf A L. *Advances Atom and Mol. Phys.* **5** 1 (1969)
4. Radtsig A A, Smirnov B M. *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (Berlin: Springer, 1985)
5. Singh H B et al. *Nature* (London) **378** 378 (1995)