**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-EW-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-EW-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 газодинамические 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$^3$, что соответствует порогу известных хроматографов "ЭХО-М" и "ЭХО-EW-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-запала России", г.г. Санкт-Петрбург - 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; Dimilitarization, 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-Спассиб-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 докладах 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 ведении** 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.

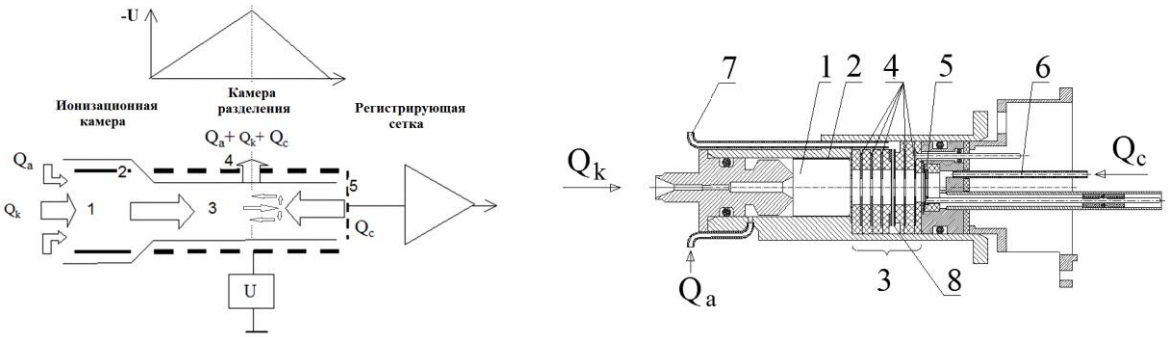


Рисунок 1 - Схема и конструкция ионизационного детектора перестраиваемой селективности

Детектор состоит из цилиндрической ионизационной камеры (ИК) (поз.1) с радиоактивным источником $^{63}Ni$ (поз.2) и камеры разделения (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° С были сняты вольт амперные характеристики (ВАХ) для различных величин потоков $Q_a+Q_к$ и $Q_c$ в чистом воздухе и в присутствии в потоке $Q_к$ паров 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) с концентрацией $8{,}7\times10^{-11}$ г/см$^3$. Анализ экспериментально полученных ВАХ детектора позволил определить оптимальные параметры для регистрации ТНТ: поток детектора $Q_a+Q_к$ должен быть в пределах 290 ÷ 320 см$^3$/мин; встречный поток детектора $Q_c$ - 4 ÷ 10 см$^3$/мин; величина поляризующего напряжения минус 25 В. Из проведенных экспериментов был определен порог чувствительности ИДПС к ТНТ в потоке $Q_к$ - $3\times10^{-12}$ 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) $n_0=n_+=n=10^9$ 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 $h=0{,}04dRe\approx12$ *см,* где d – диаметр КР и $Re = \rho vd/\mu$ - число Рейнольдса (≈ 1130), *v* скорость потока, ρ – плотность, а μ – динамическая вязкость воздуха. Т.к. длина КР 1,4 см, то при расчетах принято, что профиль течения прямоугольный.

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

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

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

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:

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

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

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:

$$I = en_-\left(\frac{L}{2} + l\right)\langle v\rangle S, \qquad (5)$$

где <$v$> - 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$^o$C. Считалось, что подвижность положительных и отрицательных ионов кислорода составляет 3 см$^2$ /(с·В).

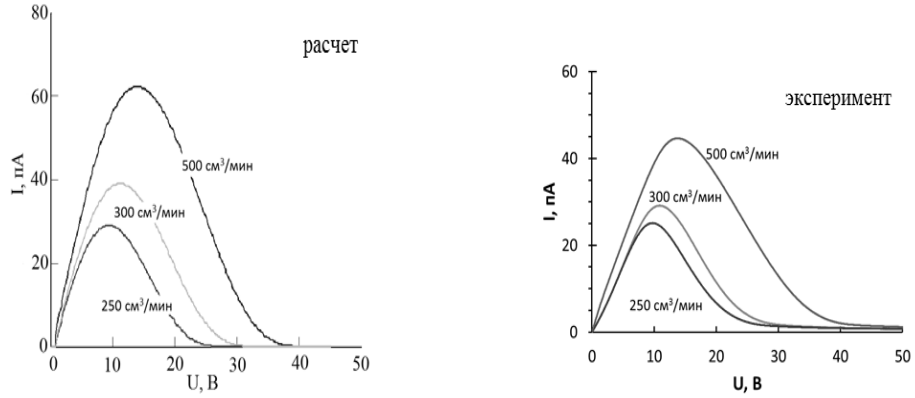


Рисунок 2 - Зависимость фонового тока от поляризующего напряжения для трех значений транспортного потока: 250, 300 и 500 см$^3$/мин

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

Пропускание детектора - фильтра для ионов разной подвижности иллюстрирует рисунок 3, где приведены зависимости тока детектора: $I(\kappa) = eSm_-\left(\kappa, \frac{L}{2} + l\right) v(\kappa) 10^8$ вызываемого поступлением на вход камеры разделения ионов примесей с одинаковой плотностью $10^8$ 1/см$^3$.

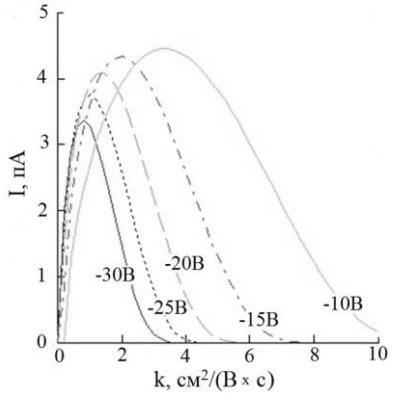


Рисунок 3 - Пропускание детектора (ионного фильтра) для ионов разной подвижности

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 *см$^2$/(В·с)* при 170 $^o$С рабочая точка будет между 20 и 25 В. Это соответствует подвижности ионов ТНТ - 1,54 *см$^2$/(В·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.

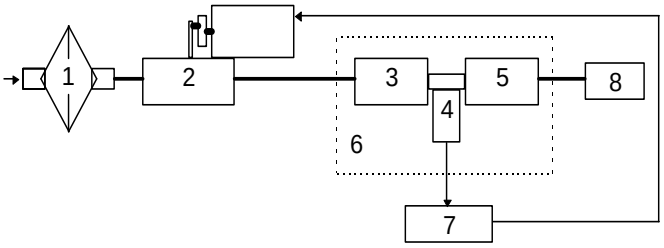


Рисунок 4 - Схема блока очистки воздуха (БОВ):
1 – аэрозольный фильтр; 2 – насос; 3 – фильтр с силикагелем; 4 – датчик влажности; 5 – фильтр с молекулярными ситами; 6 – общий корпус-печка, нагреваемая во время восстановления фильтров 3 и 5; 7 – устройство управления блоком; 8 – крышка газового разъёма 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, стекловолокно (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.

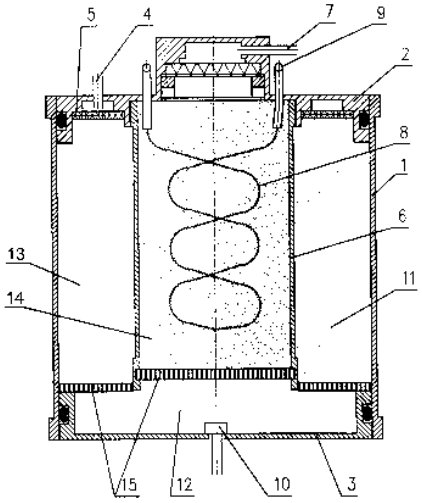


Рисунок 5 - Схема конструкции фильтра очистки атмосферного воздуха

Подвергаемый очистке газ-носитель через входное отверстие (поз. 4) поступает в корпус (поз. 1), проходя через стекловолокно (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 $см^3$/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.

**<u>В третей главе</u>** 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.

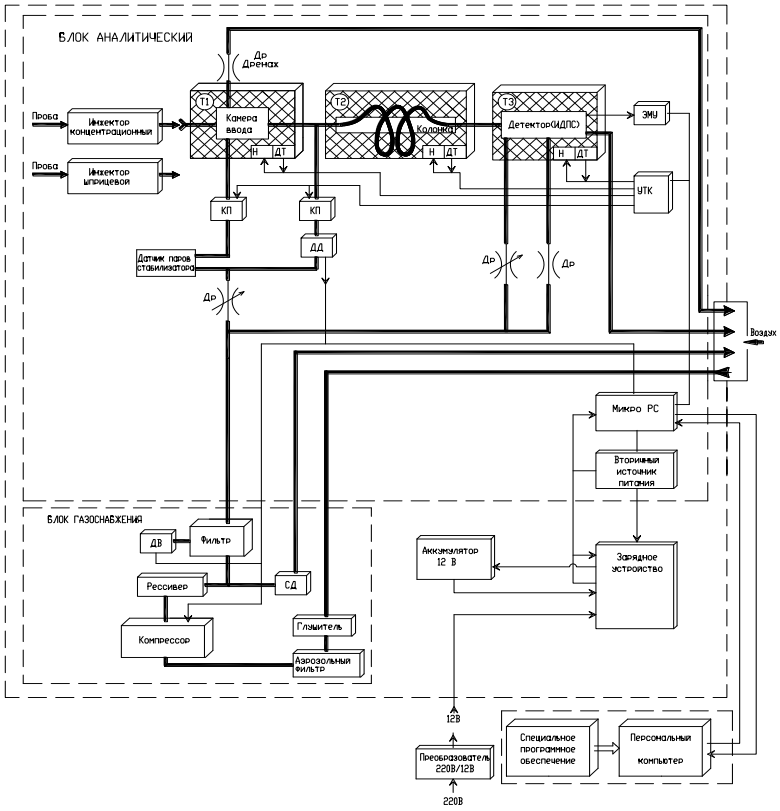


Рисунок 7 - Функциональная схема хроматографа: ЭХО-В; ДВ – датчик влажности; ДД – датчик давления; Др-дроссель газовый; ДТ – датчик температуры; КП – коммутатор потока газа; Н-нагреватель; СД – стабилизатор давления; Т – термостат

Периодичность отбора пробы и время непрерывной работы прибора задаются оператором.

Цикл анализа автоматически запускается в момент ввода пробы от срабатывания пневмоэлектроклапана и изменяется на заданное время направление потока газа-носителя. Тем самым формируется дозированный объем газа-носителя (примерно 0,5 см$^3$). Газноситель 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 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 инжекции 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;

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$^3$, 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$^3$. 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 | 500х330х135 |
| Стабильность расхода газа-носителя,% | не более 5 |
| Время выхода на режим работы прибора, мин | не более 50 |
| Средняя потребляемая мощность:<br>при выходе на режим, Вт<br>при поддержании работы прибора, Вт | <br>не более 60<br>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 $см^3$/мин и при температуре ГХК 150$^o$ С, с | не более 17 |
| Относительное СКО выходного сигнала с инжектором шприцевым; | |
| по площади пика , % | не более 5 |
| по высоте пика, % | не более 4 |
| по времени удерживания, % | не более 0,2 |
| Относительное СКО выходного сигнала с инжектором шприцевым за 8 часов непрерывной работы: | |
| по площади пика, % | не более 5 |
| по высоте пика , % | не более 3 |
| по времени удерживания, % | не более 0,2 |
| Относительное СКО выходного сигнала с инжектором концентрационным; | |
| по площади пика, % | не более 14 |
| по высоте пика, % | не более 18 |
| по времени удерживания, % | 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.

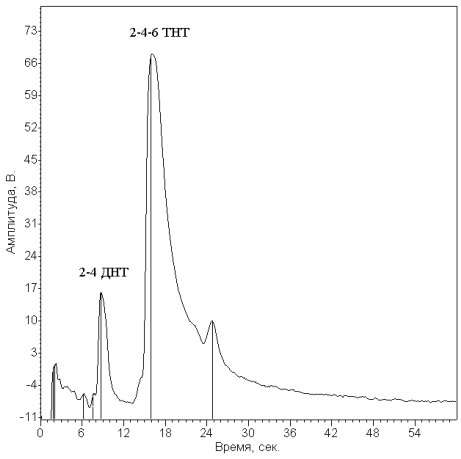


Рисунок 8 - Хроматограмма паров технического ТНТ

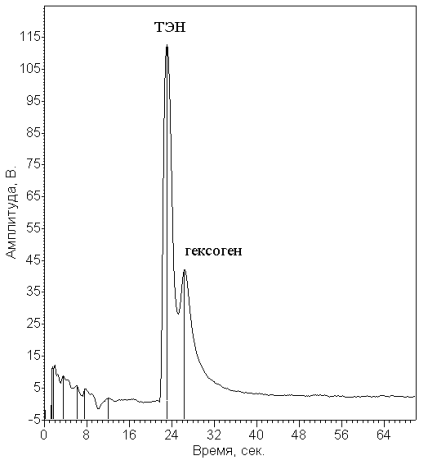


Рисунок 9 - Хроматограмма пробы, содержащей ТЭН и гексоген

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$^3$. 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, $^o$C | 250. |
| Температура термостата ГХК, $^o$C | 150. |
| Температура термостата ИДПС, $^o$C | 170. |
| Время анализа, с | 40 – 60. |
| Частота оцифровки, Гц | 50. |
| Время инжекции, мс | 800 - 1000. |
| Скорость воздуха через ГХК, см$^3$/мин | 40 ± 5. |
| Скорость обдувочного потока детектора, см$^3$/мин | 270 ± 5. |
| Скорость встречного потока детектора, см$^3$/мин | 6 ± 2. |
| Поляризующее 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 электронозахватных 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 напряжение 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 $см^3$/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, $^oC$ | 250. |
| Температура термостата ГХК, $^oC$ | 150. |
| Температура термостата ИДПС, $^oC$ | 170. |

| | |
|---|---|
| Время анализа, с | 40 – 60. |
| Частота оцифровки, Гц | 50. |
| Время инжекции, мс | 800 - 1000. |
| Скорость воздуха через ГХК, $см^3$/мин | 40 ± 5. |
| Скорость обдувочного потока детектора, $см^3$/мин | 270 ± 5. |
| Скорость встречного потока детектора, $см^3$/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 спектрометрии приращения 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 geoecological 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. 1 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 BioSciencies 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; Dimilitarization, 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 сибири 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-Спассиб-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(HB). 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, c. 165.