

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего**  
**образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный**  
**университет им. Н.И. Лобачевского»**  
**(ННГУ)**

**В.И. Логутов**

## **ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ ГАЗОВЫХ ХРОМАТОГРАФОВ**

### **ЧАСТЬ 1**

#### **ВЫБОР ДЕТЕКТОРА, ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ И ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ХРОМАТОГРАФА ПО ОСНОВНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ДЕТЕКТОРА**

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано Объединённой методической комиссией Института открытого образования и филиалов университета для слушателей, обучающихся по образовательной программе повышения квалификации «Хроматография и наладка хроматографической аппаратуры»

Нижний Новгород  
2017

УДК 543.544  
ББК 24.46  
Л69

Детекторы для газовых хроматографов. Часть 1. Выбор детектора, подготовка к работе и оценка состояния хроматографа по основным характеристикам детектора. Авторы: В.И. Логутов. Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: ННГУ, 2017. – 52 с.

**Рецензент:** начальник отдела промышленной хроматографии ООО СЦ «Химаналитсервис» А.В. Домовенко

Предлагаемое пособие является первой частью общего сборника учебно-методических пособий к проведению практических и лабораторных работ по изучению газохроматографических детекторов. Дано описание принципа действия и конструкций детекторов наиболее распространенных в газовой хроматографии детекторов: пламенно-ионизационного, по теплопроводности, электронно-захватного термоионного и пламенно-фотометрического, обсуждаются методика измерения и расчета основных характеристик детекторов, подготовка хроматографа к работе, оценка его состояния по основным характеристикам детектора.

Учебно-методическое пособие предназначено для слушателей групп, изучающих как аппаратуру, так и методы газохроматографического анализа и рассчитаны в первую очередь на начинающих специалистов. Методические указания могут быть использованы лаборантами, инженерами, научными сотрудниками, применяющими газохроматографическую аппаратуру

Ответственный за выпуск:  
Председатель Объединённой методической комиссии Института открытого образования и филиалов университета – **Назарова Н.Е.**

УДК 543.544  
ББК 24.46

© Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. НАЗНАЧЕНИЕ И МЕСТО ДЕТЕКТОРА В ХРОМАТОГРАФЕ	4
2. КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕТЕКТОРОВ	6
3. СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ СИГНАЛА ДЕТЕКТОРА С КОЛИЧЕСТВОМ ВЕЩЕСТВА И РАСХОДОМ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ	7
4. ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 1. КОНСТРУКЦИИ И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ОСНОВНЫХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДЕТЕКТОРОВ	10
4.1. ДЕТЕКТОР ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ (ДТП)	10
4.2. ДЕТЕКТОР ИОНИЗАЦИИ В ПЛАМЕНИ (ПИД)	12
4.3. ДЕТЕКТОР ТЕРМОИОННЫЙ (ТИД)	13
4.4. ДЕТЕКТОР ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ (ПФД)	15
4.5. ДЕТЕКТОР ЭЛЕКТРОННОГО ЗАХВАТА (ЭЗД)	16
5. ВЫБОР ДЕТЕКТОРА ДЛЯ РЕШЕНИЯ КОНКРЕТНОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ	18
5.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРОВ	18
5.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТЕКТОРОВ	26
5.3. ПРИМЕР РЕШЕНИЯ КОНКРЕТНОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ	27
6. ПОДГОТОВКА ХРОМАТОГРАФА К РАБОТЕ И ОЦЕНКА ЕГО СОСТОЯНИЯ ПО ОСНОВНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ДЕТЕКТОРА	30
6.1. ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТЕКТОРА ОТ РЕЖИМА РАБОТЫ	30
6.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3. ВКЛЮЧЕНИЕ ХРОМАТОГРАФА И ОЦЕНКА ЕГО СОСТОЯНИЯ (ГОТОВНОСТИ ЕГО К РАБОТЕ)	34
6.3. ПОВЕРКА ХРОМАТОГРАФА	43
ЛИТЕРАТУРА	47
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ	48

## ВВЕДЕНИЕ

Возможности газового хроматографа в основном определяются громадной разделяющей способностью хроматографических колонок и характеристиками детекторов. Жуховицкий А.А. и Туркельтауб Н.М. отмечали [1], что «история развития хроматографии в известной степени представляет собой историю развития детектора». Если хроматографическую колонку иногда называют сердцем хроматографа, то детектор можно назвать мозгом хроматографа [2]. Эффективная разработка методики анализа, успешное его выполнение, поиск и устранение неисправностей хроматографа, метрологическая аттестация невозможны без умения сделать правильный выбор детектора, грамотно его эксплуатировать и правильно интерпретировать сигнал детектора.

Для газовой хроматографии предложено около 50 детекторов, однако на практике применяется только некоторые из них. Наиболее часто используются пламенно-ионизационный детектор и детектор по теплопроводности. Это обусловлено их универсальностью, комплексом превосходных характеристик, высокими эксплуатационными качествами. Кроме того, широко применяются селективные детекторы, в первую очередь детекторы электронного захвата, термоионный и пламенно-фотометрический. Их использование упрощает расшифровку хроматограмм, повышает чувствительность, сокращает время анализа сложных смесей биологического или природного происхождения.

В данном пособии рассмотрены общие вопросы детектирования, касающиеся в первую очередь подготовки детектора и всего хроматографа в целом к работе. Пособие рассчитано в первую очередь на специалистов, только начинающих осваивать этот мощный и очень красивый аналитический метод.

## 1. НАЗНАЧЕНИЕ И МЕСТО ДЕТЕКТОРА В ХРОМАТОГРАФЕ

Подготовив пробу к анализу и введя ее дозирующим устройством в поток газа-носителя, хроматографист «отстраняется» от участия в последующих этапах хроматографического анализа. Формирование начальной полосы в дозаторе, ее разделение на отдельные полосы в колонке, обнаружение этих полос в детекторе протекает «без участия» хроматографиста.

Результаты анализа в значительной степени зависят от аппаратного оформления метода, правильного выбора и стабильности режима работы таких структурных звеньев аппаратуры, как газовая система, системы термостатирования, система электрического питания детектора. О работе этих систем как инструмента можно судить по таким техническим характеристикам приборной части как величина, стабильность поддержания, воспроизводимость расхода, температуры и т.д. и т.п. Однако эти данные не позволяют оценить правильность выбора режима и эффективность работы дозирующего устройства, колонки и детектора.

Как отдельные стадии анализа, так и весь процесс в целом можно оценить лишь по результатам, представленным в виде аналоговой записи сигнала детектора, либо по результатам обработки этого сигнала в цифровой форме.

В переводе с латинского detector — обнаруживающий, раскрывающий. Согласно ГОСТ 17567—81[1] газохроматографический детектор — преобразовательный элемент системы газохроматографического детектирования, в котором осуществляется преобразование изменения состава проходящей через него газообразной смеси в изменение выходного сигнала.

Из хроматографической колонки в детектор поступает газовый поток с изменяющимся во времени составом. Изменение состава вызывает изменение в той или иной степени всех свойств газового потока. В зависимости от принципа действия детектор воспринимает то или иное свойство как входной сигнал и преобразует его изменение в изменение выходного сигнала. В современных серийных хроматографах выходной сигнал детектора является электрическим - напряжением или ток.

Работоспособность детектора поддерживается с помощью систем его питания и термостатирования.

Назначением системы термостатирования детектора является задание и поддержание на заданном уровне определенной температуры детектора. От температуры детектора зависит скорость протекания в нем физико-химических процессов, определяющих механизм образования сигнала. Следовательно, для получения воспроизводимых сигналов детектора его температура должна поддерживаться с достаточно высокой точностью.

Температура детектора должна быть по крайней мере не ниже температуры колонки. Как правило, она на 20—50 °С выше. При этом предотвращается конденсация тяжелокипящих анализируемых веществ, неподвижной жидкой фазы, уносимой из колонки, нерегистрируемых

компонентов пробы и других веществ. Полная или частичная конденсация анализируемых веществ или делает их регистрацию невозможной или приводит к регистрации пика сильно искаженной формы, непригодной, в первую очередь, для надежной идентификации. Загрязнение детектора ухудшает его характеристики вплоть до полной непригодности детектора к работе.

В систему питания детектора в зависимости от его типа может входить один или несколько источников питания. Для любого типа детектора необходим источник электрического питания. Кроме того, может быть необходим источник газового питания для подачи вспомогательных газов (например, для поддержания пламени - водород и воздух, для продувки детектора - дополнительный поток инертного газа либо одной природы с газом-носителем, либо другой), источник ионизации газа-носителя (радиоактивный источник) или анализируемых веществ (фотоисточник или источник паров соли). Источники питания могут быть выполнены как отдельные конструктивные элементы хроматографа и как неотъемлемые части конструкции детектора.

Детектор в совокупности с системами его питания и термостатирования, а так же с системой регистрации сигнала составляют систему детектирования. Именно успешное функционирование системы детектирования отвечает за достоверное и воспроизводимое получение площадей пиков, которым в основном и проводится количественный расчет состава пробы.

## 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕТЕКТОРОВ

Все серийно выпускаемые газохроматографические детекторы являются дифференциальными. Сигнал таких детекторов пропорционален мгновенному значению какого-либо свойства газового потока, а его аналоговая запись имеет вид пика.

По возможности обнаружения всех веществ детекторы подразделяются, соответственно, на универсальные и селективные.

В процессе детектирования химическая природа молекулы анализируемого вещества может изменяться или оставаться неизменной. Если природа молекулы изменяется, то она может быть зарегистрирована лишь однократно. Если же природа молекулы не изменяется, то такая молекула может быть зарегистрирована детектором многократно. Детекторы, в которых возможна многократная регистрация молекул, называются концентрационными, т.к. их сигнал пропорционален концентрации вещества в газе-носителе:

$$E_c = A_c \times C, \quad (1)$$

где  $E_c$  - сигнал концентрационного детектора;

$A_c$  — чувствительность концентрационного детектора;

$C$  — концентрация вещества в газе-носителе .

Детекторы, в которых возможна лишь однократная регистрация молекул, называются потоковыми, т. к. их сигнал пропорционален потоку вещества:

$$E_j = A_j \times j = A_j \times C \times F, \quad (2)$$

где  $E_j$  - сигнал потокового детектора ( $A, B$ );

$A_j$  - чувствительность потокового детектора ( $A \times c/\Gamma; B \times c/\Gamma$ );

$j$  - поток вещества ( $\Gamma/c$ );

$F$  - расход газа-носителя через детектор ( $cm^3/c$ ).

Поток вещества - это массовая скорость вещества, т.е. масса вещества  $dm$ , поступающая в детектор в единицу времени  $dt$ :

$$j = C \times F = dm/dt \quad (3)$$

### 3. СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ СИГНАЛА ДЕТЕКТОРА С КОЛИЧЕСТВОМ ВЕЩЕСТВА И РАСХОДОМ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

При прохождении через дифференциальный детектор полосы хроматографируемого соединения на выходе детектора соответственно изменению содержания вещества вырабатывается сигнал. Этот сигнал можно оценить по амплитуде (высоте)  $E_m(H)$  и площади  $S$ . Высота пика соответствует максимальной концентрации вещества в полосе хроматографируемого соединения  $C_m$  что записывается следующими выражениями для концентрационного:

$$E_m = A_c \times C_m, \quad (4)$$

и потокового детектора:

$$E_m = A_j \times C_m \times F, \quad (5)$$

В свою очередь  $C_m$  определяется количеством вещества в пробе и «работой» колонки:

$$C_m = \frac{m}{V_R^0} \times \sqrt{n / 2\pi}, \quad (6)$$

где  $m$  - масса вещества в пробе;  $V_R^0$  — исправленный объем удерживания;  $n$  - эффективность системы разделения, выраженная числом теоретических тарелок.

Из сопоставления выражений (4), (5) и (6) следует, что высота пика концентрационного детектора пропорциональна массе вещества в пробе и, если не учитывать влияния расхода газа-носителя на эффективность колонки, не зависит от расхода газа-носителя, а высота пика потокового детектора пропорциональна массе вещества и расходу газа-носителя.

Дальнейшее преобразование выражений (1) и (2) показывает связь площади пика с массой вещества. Для концентрационного детектора:

$$E_c = A_c \times C = A_c \frac{dm}{dV} = A_c \frac{dm}{Fdt}, \quad (7)$$

где  $dm$  - масса вещества, содержащаяся в объеме  $dV$ , поступающем в детектор за время  $dt$  при расходе газа-носителя  $F$ .

Вся масса вещества, прошедшая через детектор за время с момента  $t_1$  начала до момента  $t_2$  конца регистрации хроматографической полосы определяется выражением:

$$m = \int_{t_1}^{t_2} E_c \frac{F}{A_c} dt = \frac{F}{A_c} \int_{t_1}^{t_2} E_c dt = \frac{F}{A_c} S, \quad (8)$$

где  $S$  - площадь пика, т. е. площадь под кривой  $E = f(t)$ .

Для потокового детектора:

$$m = \int_{t_1}^{t_2} \frac{E_j}{A_j} dt = \frac{1}{A_j} \int_{t_1}^{t_2} E_j dt = \frac{S}{A_j}. \quad (9)$$

Т.о. зависимость площади пика от массы вещества в пробе определяется выражениями (10) и (11) для концентрационного и потокового детектора, соответственно:

$$S = \frac{Ac}{F} m, \quad (10)$$

$$S = A_j \times m. \quad (11)$$

Площадь пика концентрационного детектора пропорциональна массе вещества в пробе и обратно пропорциональна расходу газа-носителя, а площадь пика потокового детектора пропорциональна массе вещества в пробе и не зависит от расхода газа-носителя.

С изменением расхода газа-носителя обратно пропорционально его величине изменяется длительность регистрации в детекторе хроматографической полосы  $\Delta t = t_2 - t_1$ , т. е. сигнал с увеличением расхода становится уже, что приводит к уменьшению площади сигнала концентрационного детектора, т. к. высота его пика от расхода не зависит. Площадь пика потокового детектора не зависит от расхода, т.к. с увеличением расхода сигнал сужается, но увеличивается его высота.

Следует отметить также, что концентрация вещества в детекторе  $C_m$  всегда меньше концентрации вещества в пробе  $C_{\text{проб}}$ . Это является следствием разбавления пробы газом-носителем в дозаторе и размывания полосы анализируемого вещества в потоке газа-носителя на пути от дозатора до детектора.

В итоге объем, занимаемый любым компонентом пробы на выходе из хроматографической колонки, больше, чем объем исходной вводимой в хроматограф пробы. Степень размывания хроматографической полосы оценивается по ширине пика на половине высоты  $\tau_{0,5}$ . Если мы знаем массу вещества, вводимого в хроматограф  $m$ , то измерив  $\tau_{0,5}$ , мы можем рассчитать концентрацию вещества в максимуме пика по выражению

$$C_m = m/F \times \tau_{0,5} \times 1,064 \quad (12)$$

Степень размывания  $\tau_{0,5}$  определяется индивидуальными конструктивными особенностями хроматографа, качеством приготовления колонки, режимом работы хроматографа и удерживанием в нем вещества. При постоянстве этих условий  $\tau_{0,5}$  является постоянной величиной, не зависящей от концентрации вещества в пробе, если не происходит перегрузки колонки.

Полученный на выходе детектора сигнал регистрируется в цифровой и аналоговой форме. Запись сигнала в аналоговой форме называется

хроматограммой. Она количественно отражает изменение во времени сигнала детектора. Единичный зарегистрированный на хроматограмме полезный сигнал детектора называется пиком.

## **4. ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 1**

### **КОНСТРУКЦИИ И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ОСНОВНЫХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДЕТЕКТОРОВ**

Цель работы: ознакомление слушателей с принципом действия и основными элементами конструкций наиболее распространенных газохроматографических детекторов. Обучение проводится по схемам и макетам.

К настоящему времени разработано большое число газохроматографических детекторов, способных обнаруживать изменение самых различных физико-химических свойств газового потока. Наибольшее распространение в силу своей универсальности, хороших характеристик и высоких эксплуатационных качеств получили детектор ионизации в пламени (ПИД) и детектор по теплопроводности (ДТП). Помимо указанных детекторов хроматографы могут комплектоваться детекторами других типов. Наибольшее распространение получили детектор электронного захвата (ЭЗД), детектор термоионный (ТИД), детектор пламенно-фотометрический (ПФД). Применение этих селективных детекторов в значительной мере расширяет аналитические возможности хроматографов. Реже применяются селективные фотоионизационный (ФИД), термохимический (ТХД) и универсальный гелиевый ионизационный (ГИД) детекторы. Особое место в хроматографии занимает масс-спектрометрический детектор (МСД), позволяющий по получаемому в процессе обнаружения масс-спектру проводить достаточно надежную идентификацию пика.

Здесь будут разобраны самые распространенные типы детекторов.

Следует отметить, что конструкции детекторов одного типа у разных производителей могут отличаться и весьма сильно, кроме того, один и тот же производитель зачастую вносит конструктивные изменения в выпускаемую продукцию. Поэтому в данной работе будут рассмотрены общие принципиальные аспекты конструкции, детали же конструкций конкретных детекторов при необходимости будут обсуждены с преподавателем по необходимости.

#### **4.1. ДЕТЕКТОР ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ (ДТП)**

В основу работы ДТП положен процесс передачи тепла от нагретого чувствительного элемента к более холодному корпусу детектора за счет теплопроводности газового потока. С изменением состава газового потока меняется его теплопроводность, т. е. количество тепла, отводимое от чувствительного элемента. Это, в свою очередь, приводит к изменению температуры, а следовательно, и электрического сопротивления чувствительного элемента. В измерительной схеме ДТП возникает сигнал в

виде разности потенциалов (напряжения), величина которого пропорциональна концентрации анализируемого вещества в газе-носителе.

Особенностью ДТП, по сравнению с другими детекторами, является необходимость продувки его двумя потоками газа-носителя - по рабочей и сравнительной линии, в каждой из которых помещается по 2 или по 1 активному чувствительному элементу. Обе линии равноценны и могут быть как рабочей, так и сравнительной. Детектор с 4 активными чувствительными элементами (филоментами) называют 4-х плечевым, с 2 филоментами называют 2-х плечевым.

В сравнительную линию ДТП подается, как правило, «чистый» газ-носитель из сравнительной колонки или без таковой, в рабочую линию подается поток газа-носителя из рабочей (аналитической) колонки. Таким образом, в ДТП производится сравнение теплопроводностей «чистого» газа-носителя и газа-носителя, содержащего предварительно разделенные колонкой анализируемые вещества.

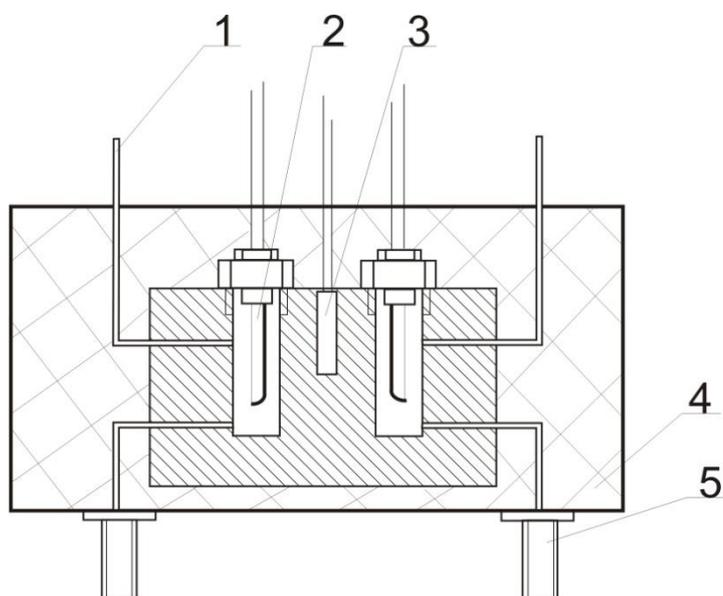


Рис. 1 -Детектор ДТП

Корпус 2-х плечевого ДТП представляет собой (см. рис. 1) цилиндр или куб, выполненный из нержавеющей материала (латунь, нержавеющая сталь). В торце блока корпуса симметрично его оси выполнены две камеры, в которые помещают чувствительные элементы 2, состоящие из корпуса, спирали и выводов спирали. Выводы спирали и корпус чувствительного элемента изготовлены из ковара. Выводы закреплены в корпусе элемента с помощью стеклянной заливки, что обеспечивает герметичность и изоляцию спирали чувствительного элемента от корпуса. Спираль чувствительного элемента изготавливают из металлической (вольфрам, сплав рения с вольфрамом, платина и т.д.) проволоки диаметром около 20 мкм. Сопротивление спирали

при +20 °С может составлять 20-100 Ом. Чувствительный элемент герметично крепится в камере детектора. Нагрев спиралей осуществляется пропусканием через них электрического тока постоянной величины от специального источника.

Во входные каналы ДТП вварены трубки со штуцерами 5, которые вводятся в термостат колонок и к которым подсоединяются хроматографические колонки. В выходные каналы ДТП вварены трубки 1, через которые осуществляется сброс газовых потоков из детектора. Для обеспечения надежных стабильных показаний ДТП его корпус должен быть тщательно термостатирован, причем температура корпуса должна быть не ниже температуры колонки, а, как правило, на 30-60 °С выше. Нагрев и термостатирование достигается помещением ДТП в нагревательный блок 4, по бокам которого расположены два нагревателя, а в специальном отверстии датчик температуры 3.

#### 4.2. ДЕТЕКТОР ИОНИЗАЦИИ В ПЛАМЕНИ (ПИД)

В основу работы ПИД положена ионизация органических веществ в пламени водорода и регистрация электрического тока, протекающего через пламя под действием электрического поля. Величина тока пропорциональна массовой скорости органических веществ, поступающих в детектор.

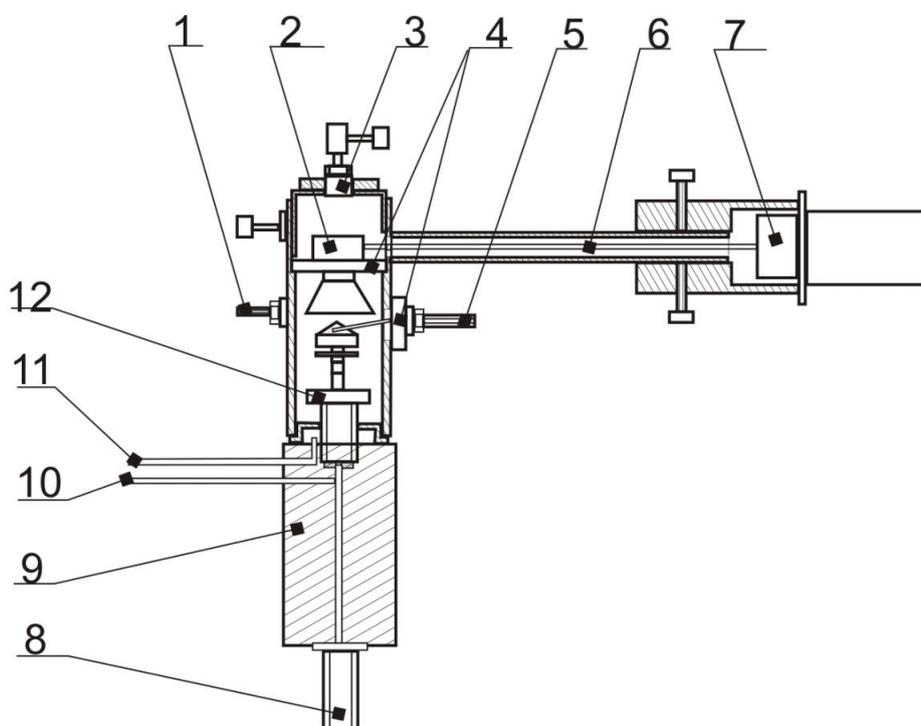


Рис.2. Конструкция ПИД

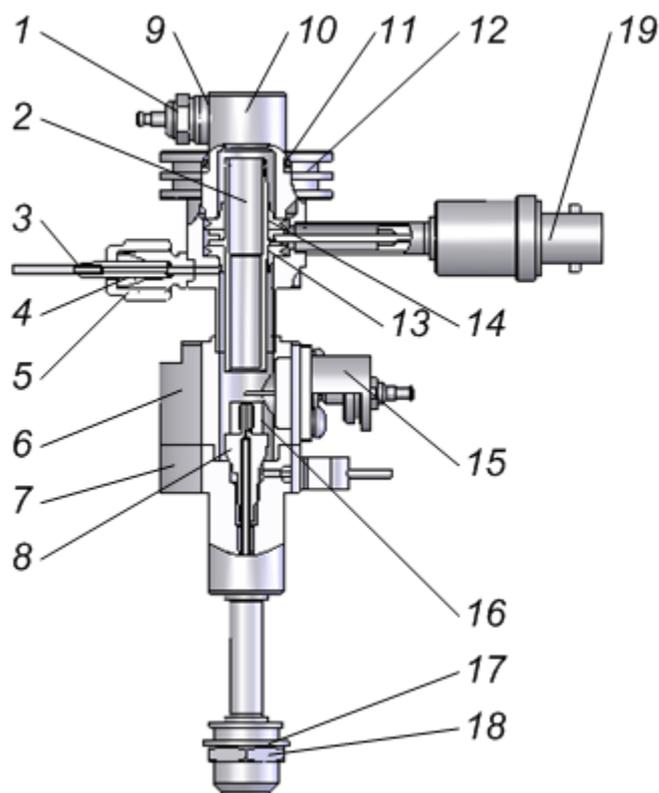
1 – клемма «земля», 2 – коллектор, 3 – свеча поджига, 4 – изоляторы, 5 – клемма 300В, 6 – коллекторный вывод, 7 – разъем СР-50, 8 – штуцер подсоединения колонки, 9 – основание, 10 – вход водорода, 11 – вход воздуха, 12 – горелка.

Ячейка ПИД (см. рис. 2) выполнена в виде цилиндрической камеры из нержавеющей стали, расположенной на основании детектора 9. Основание детектора имеет сквозное отверстие по центру и в нижней части заканчивается штуцером 8, который вводится внутрь термостата для соединения с колонкой. В верхнюю часть основания детектора ввертывается горелка 12, состоящая из резьбовой втулки и наконечника горелки, выполненных из нержавеющей стали. Наконечник и втулка горелки соединены керамическим изолятором 4. По периметру основания детектора вварены две трубки для подвода водорода 10 и воздуха 11 (положение трубки 11 показано условно). Водород поступает по каналу, соединенному с осевым каналом основания детектора, и смешивается с газом-носителем, выходящим из хроматографической колонки. Далее эта смесь попадает через горелку внутрь водородного пламени, располагающегося на верхнем срезе наконечника горелки. Воздух поступает по другому каналу в отверстие основания детектора или в отверстие корпуса, расположенное сбоку от втулки горелки, и попадает к пламени с внешней стороны. Над горелкой располагается коллекторный электрод 2 в виде цилиндра той или иной формы. Нижний срез электрода расположен чуть ниже верхнего среза наконечника горелки, т. е. водородное пламя находится внутри коллекторного электрода. В корпусе детектора коллектор крепится при помощи изолятора 4. Коллектор через вывод 6 и разъем 7 соединяется высокоомным кабелем с электрометром. На наконечник горелки при помощи пружинного контакта, закрепленного в изолирующей колодке 4, и клемму 5 подается постоянное напряжение величиной чаще всего 300В (иногда 200 В). В результате между горелкой и коллекторным электродом создается электрическое поле, обеспечивающее электрический ток при ионизации в водородном пламени органических веществ. Поджиг пламени осуществляется при помощи свечи 3 со спиралью накаливания, расположенной в крышке детектора. Продукты сгорания и другие газы покидают детектор через отверстие в крышке детектора.

Детектор в сборе крепится в специальном гнезде в верхней части аналитического блока таким образом, что основание детектора помещается на специальную обогреваемую панель для его термостатирования, а штуцер оказывается внутри термостата колонок.

### **4.3. ДЕТЕКТОР ТЕРМОИОННЫЙ (ТИД)**

Принцип действия ТИД основан на увеличении ионизации в водородном пламени фосфор- и азотсодержащих органических веществ в присутствии паров солей щелочных металлов. Регистрируемое увеличение электрического тока детектора пропорционально массовой скорости азот- и фосфорорганических веществ, поступающих в детектор.



*Рис. 3. Конструкция ТИД*

*1. свеча поджига; 2. электрод; 3. трубопровод; 4. муфта; 5. гайка;  
6. корпус; 7. корпус; 8. горелка; 9. шайба; 10. корпус; 11. пружина;  
12. гайка; 13. шайба; 14. шайба; 15. контакт; 16. солевой наконечник (CsBr);  
17. шайба; 18. гайка; 19. контакт.*

Ячейка ТИД (см. рис. 3) выполнена в виде цилиндрической камеры из нержавеющей стали. В верхнюю часть основания детектора ввертывается горелка 8 с солевым наконечником 16 из бромистого цезия, накрутым на горелку вровень с ее торцевой поверхностью. По периметру основания детектора вварены две трубки (на рис. 3 не показаны) для подвода воздуха и водорода. Над наконечником горелки располагается поляризующий электрод, выполненный из проволоки в виде усиков или кольца. Электрод закреплен в изолирующей колодке и на него подается напряжение + (200-300) В. Над поляризующим электродом располагается коллекторный электрод 2. В корпусе детектора коллекторный электрод крепится при помощи изолятора. Контакт 15, идущий от электрода 2, соединяется высокоомным соединительным кабелем с электрометром. Между поляризующим и коллекторным электродами создается электрическое поле, обеспечивающее электрический ток при ионизации анализируемых веществ в водородном пламени в присутствии паров соли щелочного металла. Испарение соли происходит за счет тепла, выделяемого водородным пламенем и за счет подогрева основания. Детектор устанавливается на аналитическом блоке аналогично ячейке ПИД. Поджиг пламени в ТИД производится аналогично ПИД.

#### 4.4. ДЕТЕКТОР ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ (ПФД)

Действие ПФД основано на том, что в водородном пламени восстановительного типа (водорода подается избыток и сгорает он не полностью) фосфор- и серосодержащие вещества излучают световые волны определенной длины: 394 нм для серы и 526 нм для фосфора. Для повышения селективности детектирования эмиссионное излучение проходит через интерференционные светофильтры, после чего падает на фотокатод электронного фотоумножителя и преобразуется в электрический сигнал (ток), регистрируемый электрометром.

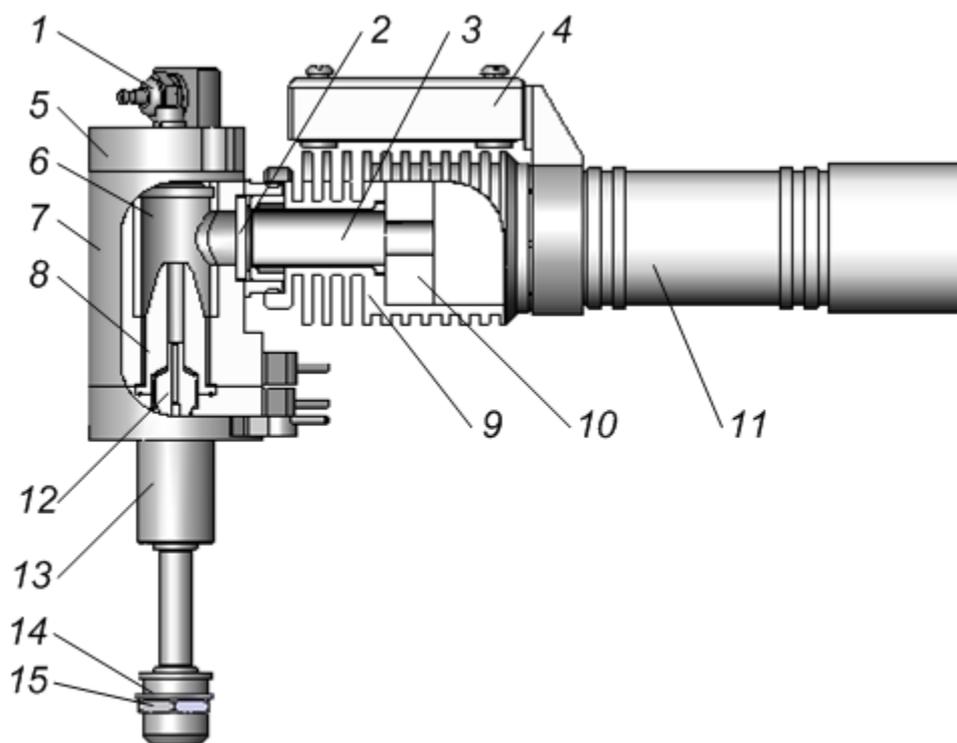


Рис. 4 – Конструкция ПФД

1 – свеча поджига; 2 – диск; 3 – световод; 4 – вентилятор; 5 – крышка; 6 – камера; 7 – корпус; 8 – горелка верхняя; 9 – корпус; 10 – светофильтр; 11 – ФЭУ; 12 – горелка нижняя; 13 – корпус нижний; 14 – шайба; 15 – гайка.

Конструкция детектора представлена на рис. 4. Детектор состоит из трех функциональных частей: камеры сгорания 6 (источника эмиссионного излучения), светофильтра 10 и преобразователя эмиссионного излучения в электрический сигнал (ФЭУ) 11.

#### 4.5. ДЕТЕКТОР ЭЛЕКТРОННОГО ЗАХВАТА (ЭЗД)

В основу работы ЭЗД положена способность некоторых веществ (в первую очередь галогенсодержащих органических соединений) захватывать свободные электроны с образованием малоподвижных отрицательных ионов. Свободные электроны в ЭЗД образуются при облучении потока газа-носителя (азота) радиоактивным  $\beta$ -источником Ni-63. С помощью специальной электрической схемы в межэлектродном газовом пространстве поддерживается постоянный ток (рабочий).

Образование малоподвижных отрицательных ионов приводит к увеличению сопротивления межэлектродного газового пространства, а следовательно, и увеличению напряжения на нем. Напряжение преобразуется в электрический ток (измеряемый), который регистрируется электрометром. Величина тока, измеряемого электрометром, пропорциональна содержанию анализируемых веществ в потоке газ-носителя. Конструкция ячейки показана на рис. 5.

**ВНИМАНИЕ!** Из-за наличия в детекторе радиоактивного источника ячейку детектора нельзя разбирать, а также промывать какими-либо растворителями. Конструкция ячейки дается для более предметного представления о работе детектора.

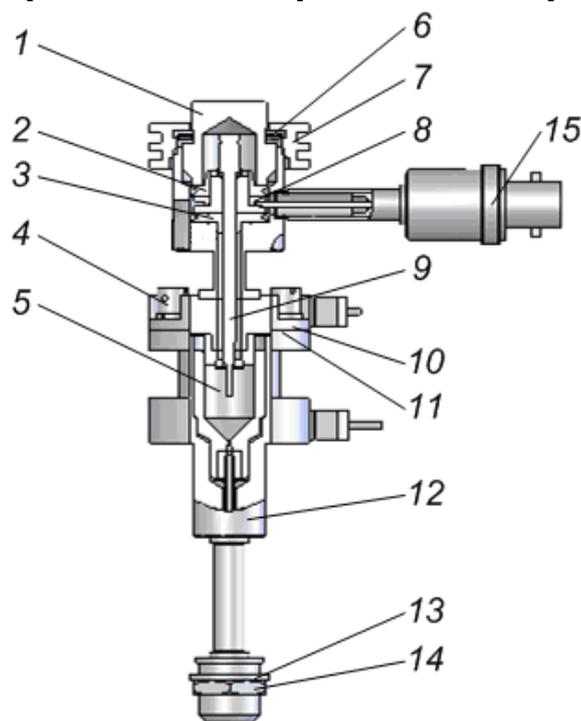


Рис. 5. Конструкция ЭЗД

1. крышка; 2. Шайба; 3. Шайба; 4. Винт; 5. радиоактивный источник  
6. пружина; 7. Гайка; 8. Шайба; 9. Электрод; 10. верхний корпус;  
11. шайба; 12. нижний корпус; 13. Шайба; 14. Гайка; 15. Контакт.

Ячейка ЭЗД представляет собой камеру 5, в которой крепится источник 9 ионизирующего излучения Ni-63. Корпус 12 камеры электрически связан с источником электрического питания и является катодом, а электрод 9 является коллекторным и служит анодом, соединяющимся через контакт 15 с усилителем.

**ВНИМАНИЕ! Температуру ЭЗД нельзя задавать выше величины, указанной заводом изготовителем, иначе может разрушиться конструкция радиоактивного источника.**

## 5. ВЫБОР ДЕТЕКТОРА ДЛЯ РЕШЕНИЯ КОНКРЕТНОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

### 5.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРОВ

Большинство аналитических задач в газовой хроматографии решается с использованием ПИД, ДТП или их сочетанием.

Когда в объекте анализа аналитика интересует содержание только органических компонентов, тем более содержание хотя бы некоторых из них довольно мало, выбирают ПИД (анализ бензина). Аналогичная задача при большом содержании компонентов может быть решена с ДТП (анализ сжиженного газа). Если нужно определить неорганические компоненты или и неорганические и органические совместно, а их содержание достаточно велико, то выбирают ДТП (технологический газ в производстве аммиака, природный газ). Если же нужно определить и неорганические соединения и органические с малым содержанием, то применяют комбинацию из нескольких детекторов: ДТП-ПИД, ДТП-ДТП-ПИД, ДТП-ПИД-ПИД (природный газ). Иногда применяют вариант реакционной газовой хроматографии, когда часть неорганических составляющих определяют ДТП, а органические – ПИД, при этом оксиды углерода, напрямую не определяемые ПИД, за счет химической реакции переводят в метан и также определяют ПИД (анализ газов, растворенных в трансформаторном масле).

Довольно часто перед аналитиком ставится задача определения не полного состава пробы, а лишь некоторых ее компонентов. В этом случае наряду со специальной пробоподготовкой применяют селективные детекторы, которые обнаруживают лишь вещества определенной структуры. При этом неинтересующие аналитика компоненты могут присутствовать в пробе в количествах, соизмеримых и даже превышающих содержание целевых компонентов. Однако при использовании селективных детекторов обнаруживаются лишь целевые компоненты, что значительно упрощает анализ. Примерами таких анализов могут служить определение пестицидов в различных средах с использованием ЭЗД, ТИД или ПФД, летучих галогенорганических соединений в воде с использованием ЭЗД и т.д.

Таким образом, идеальных детекторов, удовлетворяющих в полном объеме предъявляемым к ним требованиям, не существует. Поэтому в каждом случае следует выбирать такой детектор или их комбинацию, характеристики которого (которых) в наибольшей степени соответствуют цели анализа и условиям его проведения.

К основным характеристикам детектора следует отнести в первую очередь **чувствительность** и **предел обнаружения**. Именно они определяют возможность обнаружения данного вещества вообще и с необходимо малым содержанием в частности. В свою очередь возможность обнаружения малого содержания вещества зависит от качества нулевой линии, которое оценивается по **величине шума** и **скорости дрейфа**. Для получения достоверного результата хроматографист должен быть уверен в **линейности**

градуировочного графика, либо каким-то образом учитывать, что определяемое относительно большое содержание вещества выходит за **верхний предел линейности**.

### 5.1.1. Чувствительность детектора (коэффициент чувствительности, градуировочный коэффициент)

Чувствительность отражает степень взаимодействия анализируемого вещества с детектором и определяет величину сигнала, соответствующего единичному содержанию (концентрации или потоку) вещества в газе-носителе:

$$A_c = \frac{E_c}{C}, \quad (13)$$

$$A_j = \frac{E_j}{J}. \quad (14)$$

На практике коэффициент чувствительности чаще всего определяют по площади пика в зависимости от типа детектора. Для концентрационного детектора:

$$A_c = \frac{SF}{m}, \quad (15)$$

для потокового детектора:

$$A_j = \frac{S}{m}. \quad (16)$$

Для определения коэффициента чувствительности необходимо ввести в хроматограф пробу с известным и заведомо определяемым содержанием вещества, зарегистрировать хроматограмму и измерить площадь пика.

Если аналитическая задача требует определения полного состава пробы, то в идеале нам был бы нужен детектор, имеющий одинаковую чувствительность ко всем определяемым веществам. Сумму площадей пиков в этом случае можно принять за 100 %, а доля площади каждого пика в сумме площадей составила бы долю вещества в смеси. С другой стороны, если бы нужно было определить в пробе лишь определенные компоненты, то желательно было бы, чтобы детектор регистрировал только эти компоненты, а другие вещества пробы не чувствовал.

На практике любой детектор имеет к различным веществам разную чувствительность, однако все детекторы по величине чувствительности к различным веществам можно условно разделить на две группы: универсальные и селективные. Реальные универсальные детекторы обладают примерно одинаковой чувствительностью ко всем веществам. Различие в чувствительности детектора к различным веществам оценивается по коэффициентам относительной чувствительности:

$$K_{\text{отн}} = \frac{A_x}{A_{\text{ст}}} \quad (17)$$

$A_x$ — чувствительность детектора к какому-либо веществу;

$A_{ст}$ — чувствительность детектора к веществу, выбранному за стандарт.

Для универсальных детекторов  $K_{отн}$  для самых различных веществ должны быть в пределах одного порядка. Наиболее универсальным из распространенных детектором является ДТД. Он обладает примерно одинаковой мольной чувствительностью к различным веществам различных классов как органических, так и неорганических соединений. ПИД является универсальным детектором к органическим веществам. Массовая чувствительность ПИД к большинству органических соединений различается не более чем на несколько десятков процентов. Однако ПИД не чувствует вещества неорганической природы, т. е. проявляет тем самым селективность (избирательность).

Селективные детекторы обладают высокой чувствительностью к веществам определенных классов, а вещества других классов данными детекторами либо чувствуются слабо, либо вообще не чувствуются. ЭЗД является селективным, в первую очередь, к галогенсодержащим веществам и большинству фосфорсодержащих веществ. ТИД - к азот- и фосфорсодержащим веществам, за что его часто называют азотно-фосфорным (N,P-детектор). ПФД - к серу- и фосфорсодержащим. Селективность детектора можно оценить коэффициентом селективности как чувствительность детектора к анализируемому веществу  $A_x$  по отношению чувствительности к не интересующему, но присутствующему в пробе веществу (например, растворителю)  $A_{пр}$ :

$$K_{сел} = A_x / A_{пр} , \quad (18)$$

Иногда сравнивают чувствительность к одному и тому же веществу органической природы селективных детекторов и универсального ПИД. Способность селективного детектора превосходить в чувствительности к какому-либо органическому веществу такой высокочувствительный детектор, как ПИД, можно назвать специфичностью и выразить через коэффициент специфичности:

$$K_{спец} = A_{сд} / A_{пид} , \quad (19)$$

где  $A_{сд}$  и  $A_{пид}$  - чувствительность, соответственно, селективного детектора и ПИД.

Ориентировочные значения данных коэффициентов приведены в таблице 1.

Таб. 1. Значения коэффициентов селективности и специфичности

Тип селективного детектора	Коэффициент селективности $K_{сел}$	Коэффициент специфичности $K_{спец}$
ЭЗД	$10^3 - 10^6$	$10 - 10^3$
ТИД	$10^4$	$10 - 10^2$
ПФД	$10^5$	$10 - 10^3$

В повседневной практике хроматографисты редко используют коэффициенты чувствительности. Традиционно используются градуировочные коэффициенты. Градуировочный коэффициент рассчитывается как отношение содержания вещества к отклику детектора:

$$K_{\text{град}} = \frac{c}{S} \quad \text{или} \quad K_{\text{град}} = \frac{m}{S} \quad \text{или} \quad K_{\text{град}} = \frac{c}{H} \quad \text{или} \quad K_{\text{град}} = \frac{m}{H} \quad (20)$$

Градуировочный коэффициент  $K_{\text{град}}$  является величиной, обратной коэффициенту чувствительности: чем чувствительность детектора больше, тем больше размер пика и тем меньше величина градуировочного коэффициента. Величина  $K_{\text{град}}$  не имеет физического смысла, более того, в зависимости от выбранного из (20) соотношения и величина  $K_{\text{град}}$  и ее размерность изменяется, однако подавляющее большинство методик и компьютерных программ предполагают проведение количественного расчета с использованием  $K_{\text{град}}$ .

При использовании коэффициента чувствительности формула конечного расчета содержания вещества имеет примерно следующий вид:

$$m_i = \frac{S_i}{A_i} \cdot \quad (21)$$

При использовании градуировочного коэффициента формула конечного расчета содержания вещества имеет примерно следующий вид:

$$C_i = S_i \times K_{\text{град}} \cdot \quad (22)$$

И коэффициенты чувствительности  $A$  и градуировочные коэффициенты  $K_{\text{град}}$  не могут быть приданы системе регистрации хроматографа заранее, а требуют экспериментального определения, поскольку чувствительность детектора зависит от целого ряда факторов. А именно: от типа (принципа действия детектора), от его конструкции и режима работы, от природы анализируемого вещества.

В простейшем приближении для расчета этих коэффициентов необходимо ввести в хроматограф пробу с известным и заведомо определяемым содержанием вещества (стандарт), записать хроматограмму, измерить параметры пика.

### **5.1.2. Фоновый сигнал детектора, уровень шума и скорость дрейфа нулевой линии**

Сигнал, который выдает детектор хроматографа, работающего в каком-либо режиме, в отсутствие анализируемых веществ, называется фоновым. Графическим отражением фонового сигнала является линия, называемая нулевой, поэтому иногда этот сигнал называют нулевым. Этот термин не означает, что величина сигнала равна 0, он означает, что во время его регистрации анализируемые компоненты в детекторе отсутствуют, т.е. проба или не введена в хроматограф, или введена, но ни один из компонентов пробы еще не добрался до выхода из колонки.

Фоновый сигнал - это реакция детектора на состав газового потока, поступающего в детектор, на его чистоту или на содержание в нем каких-либо примесей. Фоновый сигнал есть у каждого детектора, однако нельзя измерить фоновый сигнал ДТП, т. к. его измерительная схема построена на разностном (компенсационном) принципе и на выходе детектора регистрируется результат сравнения сигналов двух линий, поэтому в идеале нулевой сигнал ДТП и должен иметь значение 0, что практически невыполнимо.

В силу ряда причин фоновый сигнал детектора проявляет различного рода нестабильность, что отражается на качестве нулевой линии. Если нестабильность фонового сигнала незначительна, на хроматограмме наблюдается «хорошая» нулевая линия, если нестабильность фонового сигнала большая, то и нулевая линия «плохая». Нестабильность фонового сигнала может выражаться двояким образом:

1) среднее значение фонового сигнала поддерживается постоянным в течение относительно длительного времени, однако в течение коротких промежутков времени фоновый сигнал совершает быстрые хаотические отклонения от среднего значения в обе стороны;

2) фоновый сигнал медленно изменяется в одну сторону.

Под быстрым изменением сигнала понимается изменение, происходящее за период времени, соизмеримый с длительностью хроматографического сигнала, или за меньший период.

Под медленным изменением фонового сигнала понимают его изменение за время, во много раз превышающее длительность хроматографического сигнала. Быстрое хаотическое изменение фонового сигнала называется шумом. Шум наблюдается на хроматограмме как разностороннее колебание нулевой линии (см.рис. 6).

Для визуального измерения шума необходимо установить такой масштаб отображения, на котором наблюдается колебание нулевой линии, соизмеримые с единицей цены деления на оси сигнала. На хроматограмме визуально шум измеряется как ширина нулевой линии. Величина шума, выраженная в единицах сигнала детектора, называется уровнем шума и обозначается  $\delta_E$ .

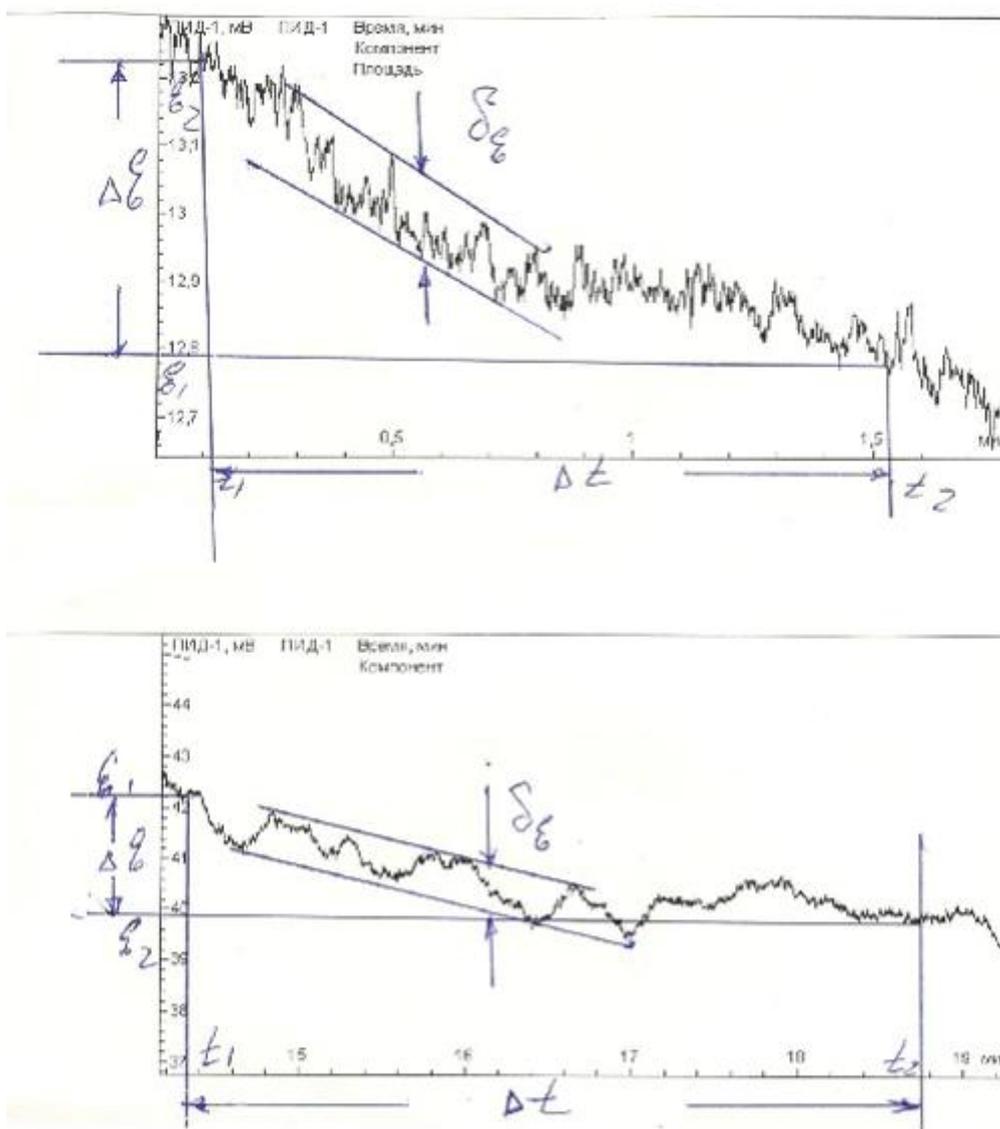


Рис. 6. Оценка нестабильности нулевой линии.

Медленное одностороннее изменение фонового сигнала называется дрейфом. Величина дрейфа оценивается по скорости дрейфа (Дф) и измеряется как изменение величины фонового сигнала  $\Delta E$  за время наблюдения  $\Delta t$ , приведенное к одному часу (см. рис. 6):

$$Дф = \Delta E / \Delta t, \quad (23)$$

Величины шума и дрейфа, наблюдаемых на хроматограмме, зависят от чувствительности масштаба отображения. На грубых масштабах наблюдаются малые шум и дрейф или их отсутствие. На чувствительных масштабах наблюдаются большие шум и дрейф.

Компьютерные специализированные программы сбора и обработки хроматографической информации имеют специальные инструменты измерения шума и дрейфа. Следует иметь в виду, что при регистрации нулевой линии сложного вида результаты определения величин шума и дрейфа визуально и с помощью программных средств могут отличаться.

### 5.1.3. Предел обнаружения

Шум оказывает заметное влияние на результаты анализа при работе на чувствительных пределах измерения при анализе малых количеств веществ, т. к. полезные хроматографические сигналы приходится выделять на фоне колебаний (флуктуаций) нулевой линии. Принято считать, что минимальный сигнал, доступный обнаружению, должен по высоте превышать уровень шума в два раза. Содержание вещества (концентрация, поток, масса), вызывающие сигнал детектора, в два раза превышающий уровень шума, называют пределом обнаружения. Для концентрационного детектора предел обнаружения выражают как концентрацию или поток в соответствии с выражениями:

$$C_{\min} = E_{\min} / A_c = 2\delta_E / A_c, \quad (24)$$

$$j_{\min} = 2\delta_E F / A_c \quad (25)$$

Соответственно, для потокового детектора предел обнаружения выражают или через поток, или через концентрацию вещества выражениями:

$$C_{\min} = 2\delta_E / A_j F_j, \quad (26)$$

$$j_{\min} = 2\delta_E / A_j. \quad (27)$$

Если вместо коэффициентов чувствительности  $A$  в выражениях (24), (25), (26) и (27) поставить выражения их расчета из (15) и (16), соответственно, то получим одинаковые выражения для пределов обнаружения, независимо от типа детектора:

$$C_{\min} = \frac{2\delta_E \times m}{S \times F}, \quad (28)$$

$$J_{\min} = \frac{2\delta_E \times S}{m}. \quad (29)$$

Рассчитанный таким образом предел обнаружения соответствует содержанию вещества не в пробе, а в потоке газа-носителя в детекторе. Минимальная концентрация, доступная обнаружению, рассчитанная из выражений (24) или (26), - это концентрация вещества в потоке газа-носителя в детекторе.

В технической документации на хроматограф, в справочной литературе приводятся значения **предела детектирования**, вычисляемые так же по выражениям (28) и (29). Если предел обнаружения рассчитывается для любого режима работы хроматографа, то предел детектирования характеризует аналитические возможности оборудования в стандартном режиме работы, в режиме поверки хроматографа по стандартной процедуре. Другими словами можно сказать – в наилучшем режиме работы. В условиях реальной аналитической методики предел обнаружения может оказаться больше, т.е. хуже, чем заявленный изготовителем предел детектирования.

Для расчета минимально определяемого содержания вещества в пробе можно воспользоваться выражениями (30) и (31):

$$m_{\min} = c_{\min} \times F \times \tau_{0.5} \times 1.064, \quad (30)$$

$$c_{\min}^{\text{впробе}} = \frac{m_{\min}}{V_{\text{дозы}}}. \quad (31)$$

Минимальную определяемую концентрацию вещества в пробе можно вычислить и по выражению:

$$c_{\min}^{\text{впробе}} = \frac{C_{\text{град}}}{H_{\text{град}}} \times 2\delta_E. \quad (32)$$

Хотя формально вычисление  $c_{\min}^{\text{впробе}}$  по выражениям (31) и (32) отличаются, но операции для этого нужно проделать одни и те же, а именно, измерить величину шума и отклик детектора (высоту или площадь пика) на вводимую в хроматограф пробу с известным содержанием вещества. Тем не менее, выражение (30) позволяет хроматографисту, как будет показано ниже, выбрать при необходимости пути обнаружения в пробе как можно меньшего содержания вещества.

#### 5.1.4. Диапазон линейности детектора

Если связь сигнала детектора с содержанием вещества выражается прямой линией, то детектор называется линейным. Чувствительность детектора три этом постоянна. Однако с превышение определенной концентрации детектор теряет линейность, а его чувствительность зависит от концентрации вещества. Еще говорят, что происходит **перегрузка** детектора. Абсолютное значение концентрации, с превышением которой чувствительность отличается от ранее постоянного значения более 5-10 %, называется верхним пределом линейности детектора  $C_{\max}$ . Область концентраций от предела обнаружения  $C_{\min}$  до верхнего предела линейности детектора  $C_{\max}$  называется областью или диапазоном линейности детектора. Иногда диапазон линейности выражают безразмерным числом как отношение  $C_{\max}/C_{\min}$ . За пределами диапазона линейности детектора пропорциональность между концентрацией (массой вещества) и параметрами хроматографического сигнала (высота, площадь) нарушается. Поэтому количественный анализ в условиях нелинейной работы детектора отличается большей погрешностью и требует более детальной калибровки в области рабочих концентраций.

Величина диапазонов линейности различна для разных детекторов и зависит от природы анализируемого вещества. Поэтому очень важно в каждом конкретном случае соотносить рабочую концентрацию с  $C_{\max}$ .

## **5.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №2**

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТЕКТОРОВ**

#### **5.2.1. Выбор объекта анализа, определяемых компонентов пробы и условий реализации анализа**

На данном этапе работы слушатели обсуждают с преподавателем аналитические задачи из собственной производственной деятельности и делают выбор объекта анализа и компоненты пробы, которые необходимо определять в пробе.

Затем обсуждается выбор аппаратуры (детектора, дозатора и колонки), позволяющей решить поставленную задачу с привлечением имеющейся по данной проблеме нормативно-технической документации.

Если в лаборатории есть подходящий инструментарий, то в дальнейшем работа ведется практически по выбранной методике или по схожей с ней. Для этого слушатели под руководством преподавателя конфигурируют хроматограф в соответствии с методикой и выводят его в нужный режим работы.

Если возможности лаборатории не позволяют реализовать практически условия выбранной задачи, то дальнейший ход работы может быть осуществлен по хроматограммам, предоставленным преподавателем.

#### **5.2.2. Определение уровня шума**

После вывода хроматографа в заданный режим записывается нулевая линия и проводится измерение уровня шума визуально и с применением программных средств. Результаты сравнивают и обсуждают.

#### **5.2.3. Определение коэффициента чувствительности и градуировочного коэффициента**

Для определения чувствительности в хроматограф вводят имеющуюся или приготовленную стандартную смесь, содержащую хотя бы один из определяемых компонентов. По полученной хроматограмме рассчитывают коэффициент чувствительности по выражениям (15) или (16). Затем рассчитывают значение градуировочного коэффициента по выражению (20).

#### **5.2.4. Расчет предела обнаружения и минимального определяемого содержания вещества в пробе**

Расчет проводится по выражению (28) или (29), для чего нужно еще вычислить массу вещества, введенного с пробой. Затем рассчитывают минимальное содержание вещества в пробе по выражениям (30), (31) и (32). Результаты вычислений должны совпадать.

После этого проводят оценку правильности выбора детектора для решения поставленной вначале аналитической задачи.

## 5.3. ПРИМЕР РЕШЕНИЯ КОНКРЕТНОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

### 5.3.1. Выбор объекта анализа, определяемых компонентов пробы и условий реализации анализа

В качестве объекта анализа принимается воздух, в котором нужно определить содержание метана на уровне  $2 \times 10^{-3} \%$  об.

Определение проводим на хроматографе «Хромос ГХ-1000». В качестве устройства ввода пробы выбираем кран-дозатор с объемом дозирующей петли 1 мл, в качестве разделительной колонки выбираем колонку с молекулярными ситами типа СаА или NaX. Длина колонки 2 м, внутренний диаметр 3 мм. Температура колонки  $70^\circ\text{C}$ . В качестве детектора выбираем ДТП, в качестве газа-носителя вымираем гелий, который будем пропускать с расходом 30 мл/мин. Ток детектора задаем на уровне 200 мА.

### 5.3.2. Определение уровня шума

Подготовив хроматограф к работе, записываем нулевую линию и замеряем величину шума. Она составляет 10 мкВ.

### 5.3.3. Определение коэффициента чувствительности и градуировочного коэффициента

Вводим в хроматограф газовую пробу, близкую по составу с воздухом и содержащую метан концентрацией 5 % об. На зарегистрированной хроматограмме площадь пика метана составила  $17,9 \text{ мВ} \times \text{мин}$ .

Для расчета массы введенного с пробой метана возьмем выражение:

$$m = V_{\text{дозы}} \times \frac{C}{100} \times \rho, \quad (33)$$

где  $\rho$  - плотность метана при условиях дозирования.

Плотность метана нужно взять из справочных данных, а можно для ее расчета воспользоваться в первом приближении следствием из закона Авогадро. Т.е. плотность метана принимаем равной

$$\rho = \frac{16}{22.4} = 0,714 \text{ мг/мл}. \quad (34)$$

Т.о. массу метана в пробе принимаем равной

$$m = 1 \text{ мл} \times \frac{5 \% \text{ об}}{100 \% \text{ об}} \times 0,714 \text{ мг/мл} = 0,0357 \text{ мг}. \quad (35)$$

В итоге в соответствии с выражением (16) коэффициент чувствительности детектора составит

$$A_{\text{ДТП}} = \frac{17,9 \text{ мВ} \times \text{мин} \times 30 \text{ мл/мин}}{0,0357 \text{ мг}} = 15000 \text{ мВ} \times \text{мл/мг}. \quad (36)$$

В соответствии с выражением (20) рассчитываем градуировочный коэффициент:

$$K_{\text{град}} = \frac{5\% \text{ об}}{17,9 \text{ мВмин}} = 0,279 \% \text{ об/мВ} \times \text{мин.} \quad (37)$$

### 5.3.4. Расчет предела обнаружения и минимального определяемого содержания вещества в пробе

$$C_{\text{min}} = \frac{2 \times 0,01 \text{ мВ} \times 0,0357 \text{ мг}}{17,9 \text{ мВмин} \times 30 \text{ мл/мин}} = 1,33 \times 10^{-6} \text{ мг/мл.} \quad (38)$$

Для расчета минимальной определяемой массы в пробе по выражению (30) нужно определить  $\tau_{0,5}$ , для чего можно воспользоваться выражением:

$$\tau_{0,5} = \frac{S}{H \times 1,064} = \frac{17,9 \text{ мВмин}}{61,7 \text{ мВ} \times 1,064} = 0,273 \text{ мин.} \quad (39)$$

$$m_{\text{min}} = C_{\text{min}} \times F \times \tau_{0,5} \times 1,064 = 1,33 \times 10^{-6} \text{ мг/мл} \times 30 \text{ мл/мин} \times 0,273 \text{ мин} \times 1,064 = 11,6 \times 10^{-6} \text{ мг,} \quad (40)$$

$$\text{По выражению (31) } c_{\text{min}}^{\text{впробе}} = \frac{m_{\text{min}}}{V_{\text{дозы}}} = \frac{11,6 \times 10^{-6} \text{ мг}}{1 \text{ мл}} = 11,6 \times 10^{-6} \text{ мг/мл} \quad (41)$$

С учетом плотности метана 0,714 мг/мл

$$c_{\text{min}}^{\text{впробе}} = \frac{11,6 \times 10^{-6} \text{ мг/мл}}{0,714 \text{ мг/мл}} \times 100 = 16,2 \times 10^{-4} \% \text{ об.} \quad (42)$$

По выражению (32)

$$c_{\text{min}}^{\text{впробе}} = \frac{C_{\text{град}}}{H_{\text{град}}} \times 2\delta_E = \frac{5 \% \text{ об.}}{61,7 \text{ мВ}} \times 0,02 \text{ мВ} = 16,2 \times 10^{-4} \% \text{ об.} \quad (43)$$

Рассчитанная величина меньше, чем  $2 \times 10^{-3} \% \text{ об.}$ , а именно такое содержание вещества нам необходимо было обнаружить по условию задачи (см. п.5.3.1.). Однако следует иметь ввиду, что на такое содержание в пробе детектор в наших условиях даст пик, высота которого лишь примерно в 2 раза больше шума. При этом погрешность анализа будет весьма большой. Следовательно, для определения такого содержания вещества в пробе необходимо либо изменить условия проведения анализа, либо использовать более чувствительный детектор. Данные вопросы будут рассмотрены ниже.

### 5.3.5. Определение содержания метана в пробе неизвестного состава

По указанию преподавателя вводим в хроматограф пробу с содержанием метана 1 % об. и регистрируем хроматограмму. После разметки определяем параметры пика метана. Площадь пика равна 3,54 мВ×мин.

Рассчитываем содержание вещества в пробе по выражению (21)

$$m_i = \frac{S_i \times F}{A_i} = \frac{3,54 \text{ мВмин} \times 30 \text{ мл/мин}}{15000 \text{ мВмл/мг}} = 0,00708 \text{ мг} \quad (43)$$

Концентрация вещества в пробе рассчитываем по выражению

$$C_i = \frac{m_i}{\rho V_{\text{дозы}}} \times 100 = \frac{0,00708}{0,714 \times 1} \times 100 = 0,99 \% \text{ об.} \quad (44)$$

По выражению (22) концентрация вещества в пробе составляет

$$C_i = S_i \times K_{\text{град}} = 3,54 \times 0,279 = 0,99 \% \text{ об.} \quad (45)$$

Т.о. мы рассчитали основные характеристики детектора, а так же показали, что одинаковый результат дает расчет содержания вещества как через физически обоснованные коэффициенты чувствительности, так и через градуировочные коэффициенты, не имеющие строгого физического смысла. Расчет через градуировочные коэффициенты более прост, и поэтому он прижился в повседневной практической работе хроматографистов.

## 6. ПОДГОТОВКА ХРОМАТОГРАФА К РАБОТЕ И ОЦЕНКА ЕГО СОСТОЯНИЯ ПО ОСНОВНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ДЕТЕКТОРА

### 6.1. ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТЕКТОРА ОТ РЕЖИМА РАБОТЫ

Приступая к работе по какой-либо конкретной аналитической методике, хроматографист руководствуется текстом этой методики в выборе конфигурации хроматографа и режима его работы. Большинство методик выполнения измерений подробно описывают и комплектность хроматографа, и требования к отдельным его узлам (тип детектора и его предел детектирования, тип и эффективность колонки и т.п.), и параметры режима работы хроматографа (тип газа-носителя, его чистоту, параметры газовой схемы, температурный режим, величину вводимой дозы и т.д.). В редких нормативных документах (например, ГОСТ 31663-2012. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот) аналитику предоставляется достаточно большая свобода в выборе этих параметров.

О подготовке же хроматографа к работе в подавляющем большинстве текстов методик дается лишь ссылка на необходимость руководствоваться инструкцией по эксплуатации от изготовителя. В последней, в свою очередь, конкретные рекомендации отсутствуют хотя бы по той причине, что методик очень много и учесть особенности всех не представляется возможным. Тем не менее, некоторые общие рекомендации следует принимать во внимание.

Следует так же иметь ввиду, что в разных режимах работы характеристики детектора могут весьма значительно различаться.

#### 6.1.1. Фоновый сигнал детектора

Далеко не всегда этой характеристике уделяют должное внимание. Несомненно, для каждого конкретного типа детектора, а иногда и конструкции, формирование фонового сигнала происходит по-особому. В первую очередь он определяется содержанием примесей в газовом потоке в детекторе и их природой, т. е. чувствительностью к ним детектора. Однако можно сказать, что фоновый сигнал зависит от режима работы и состояния всего хроматографа в целом.

Первоначальная после включения хроматографа и текущая в ходе работы оперативная диагностика хроматографа основывается на том, что у **исправного и стабильно работающего в одном и том же режиме хроматографа величина фонового сигнала примерно постоянна**. Если в течение какого-то достаточно длительного периода времени хроматографист имел дело именно с таким состоянием хроматографа, то он мог наблюдать, что величина фона имеет какое-то постоянное значение. Едва ли колебание фона выходило за рамки 5% отн. Если же фон детектора значительно изменился по сравнению с ранее постоянным значением, особенно если это произошло за короткий период

работы или после каких-либо операций по обслуживанию хроматографа, это значит, что в приборе произошли серьезные изменения. Они могут быть связаны или с аппаратурными проблемами (например, нарушение герметичности), или с чистотой исходных газов и вообще газовых линий хроматографа, или еще с какими-либо неполадками. В любом случае, к хроматографу в такой ситуации требуется повышенное внимание и особенно тщательная оценка достоверности получаемых результатов.

Второй вариант диагностики состояния хроматографа по величине фона основан на сравнении реального фона с его справочным значением. Далеко не для каждого детектора можно указать некоторую величину фона, справедливую для всех конструкций детекторов данного типа. Например, для ПИД независимо от марки хроматографа существует такая эмпирическая величина: если исходные газы достаточно чистые, газовые линии хроматографа чистые и колонка не «фонит», т.е. из нее не летит никакая органика, фон ПИД обычно находится в диапазоне 3-7 пА. Для некоторых детекторов других типов величина фона во многом определяется конструкцией и в этом случае нужно ориентироваться на указания изготовителя, если они приводятся. Более подробно о справочных величинах фонового сигнала будет говориться в дальнейшем, когда будут разбираться особенности эксплуатации детекторов конкретных типов. Но грамотный, достаточно квалифицированный хроматографист должен уделять вопросу влияния режима на фоновый сигнал детектора пристальное внимание. И тогда сравнение реального фона с его «справочным» значением позволит специалисту лучше понимать «поведение» прибора и оперативно решать возникающие в работе проблемы.

### **6.1.2. Шум и дрейф нулевой линии**

Нестабильность нулевой линии, наблюдаемая на чувствительных масштабах отображения, может проявляться различным образом. Здесь мы рассмотрим типичные проявления нестабильности, которые являются неотъемлемым ее свойством и наблюдаются на любой хроматограмме, а именно хаотические разносторонние колебания нуля, аналогичные по форме полезному хроматографическому сигналу, т.е. пику. Такие колебания следует сравнивать с пиками по ширине (протяженности). По этому критерию шум можно разделить на 2 группы: быстрый или короткопериодный шум и медленный или вещественный шум.

Короткопериодный шум состоит из единичных колебаний длительностью, не превышающей длительности самого узкого хроматографического пика. Полностью избавиться от короткопериодного шума невозможно. Это противоречило бы самому принципу создания высокочувствительной системы регистрации сигнала, откликающегося на как можно меньшее содержание анализируемого вещества. Разработчик и производитель аппаратуры стремятся свести шум к какому-то минимальному пределу. Этот предел с небольшим запасом указывается в технической документации на хроматограф (паспорт, методика поверки) и присущ

определенному стандартному поверочному режиму работы хроматографа в нормальных условиях. Ожидать получения много меньшего шума не приходится. Хорошо, если в стандартных условиях шум будет иметь запас 50 % от указанного предела, а чаще этот запас не превышает 10-20%. А вот шум, превышающий норму по разным причинам, явление далеко не редкое.

В первую очередь такой причиной является загрязнение конструкции детектора. Это может происходить при работе с пробами, содержащими нестабильные компоненты, осмоляющиеся, разлагающиеся в детекторе, или вследствие недостаточной грамотности хроматографиста, либо из-за его халатного отношения к работе. Шум, возникающий по этой причине, будет проявляться на хроматограмме постоянно, на всем ее протяжении.

Повышенный короткопериодный шум возникает при возмущении сигнала за счет помех из внешних электрических цепей и питающей сети, плохого заземления хроматографа, из-за плохого состояния электрических контактов, вибрации прибора, вследствие попадания в детектор механических частиц (кусочки стекловаты, сорбента), резкого колебания воздуха в рабочем помещении и т.д. и т.п. Шум по этим причинам может проявляться как постоянно, так и эпизодически на отдельных участках, и в виде одиночных всплесков (выбросов) нулевой линии.

Длительность единичного возмущения нулевой линии при короткопериодном шуме, как правило, не превышает 1 секунды. Величина электрического шума не зависит от величины фонового сигнала.

Одной из причин медленного или вещественного шума является неизбежная в определенных пределах нестабильность режима работы хроматографа. Любой из параметров режима не поддерживается идеально постоянным, а регулируется, т.е. колеблется в некоторых пределах. Величина таких колебаний определяется техническим уровнем и состоянием хроматографа. Колебание каждого из параметров имеет случайный характер, проявляется независимо от других и их результатом совместного влияния на величину фонового сигнала является его колебание за время, соизмеримое с шириной пиков, как узких так и широких. Его величина пропорциональна величине фонового сигнала и уровню нестабильности режима работы хроматографа.

Другой причиной вещественного шума является загрязнение хроматографа легкими летучими примесями в основном из исходных газов. Чем больше фоновый сигнал детектора, тем больше его нестабильность, т.е. вещественный шум. Если исходные газы чистые, хроматограф работает стабильно, то при низком уровне фонового сигнала вещественный шум может отсутствовать или иметь меньшее значение, чем короткопериодный шум.

Шум может быть вызван и неполадками, неисправностями отдельных узлов и схем аппаратуры хроматографа, когда чаще один, реже несколько параметров режима хроматографа регулируются плохо. В этом случае шумовые колебания нулевой линии носят не хаотический характер, а проявляются по некоторой системе, когда и амплитуда и период колебаний повторяются.

Причиной дрейфа нулевой линии является медленное изменение состава газового потока в детекторе вследствие загрязнения газовых линий хроматографа тяжелыми, малолетучими веществами. Эти загрязнения могут попадать в хроматограф с исходными газами, из окружающей атмосферы во внерабочее время, однако основным источником таких загрязнений является проба. Любая проба, какой бы чистой она нам не казалась, помимо компонентов, выходящих из колонки за время регистрации хроматограммы, содержит какой-то набор более тяжелых веществ. Они накапливаются в газовых линиях, медленно движутся от точки ввода пробы до выхода из колонки и в виде очень широких полос попадают в детектор, вызывая соответствующее изменение фонового сигнала. В случае увеличения фонового сигнала (нулевая линия смещается в направлении вершин пиков) дрейф называют положительным. Длительный отрицательный дрейф говорит об очищении газовых линий хроматографа, однако, после ввода нескольких проб, если мы вводим пробу (проводим анализ), а не кондиционируем хроматограф, то в любой момент времени фон детектора может начать расти с такой скоростью, что регистрация хроматограммы станет невозможной и придется хроматограф выводить из работы и кондиционировать.

### **6.1.3. Чувствительность, предел обнаружения, верхний предел линейности**

Предел обнаружения является расчетной характеристикой, связывающей уровень шума и чувствительность детектора. Различают предел обнаружения детектора и предел обнаружения методики. Предел обнаружения детектора (предел детектирования) характеризует аналитические возможности только самого детектора, не учитывая условий работы хроматографической колонки. Так как режим работы колонки может существенно увеличить уровень шума, а в некоторых случаях и ограничить чувствительность детектора, предел обнаружения аналитической методики может быть значительно выше (на несколько порядков) предела детектирования.

Изменение режима работы хроматографа изменяет не только предел обнаружения ( $C_{\min}$ ), но и верхний предел линейности детектора ( $C_{\max}$ ). Как правило, увеличение фонового сигнала приводит к снижению  $C_{\max}$ . Природа анализируемых веществ также влияет на линейность детектора. Чем большую чувствительность имеет детектор к какому-либо веществу, тем меньше по этому веществу диапазон линейности. Наиболее наглядно эту зависимость отражает ЭЗД.

## **6.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3 ВКЛЮЧЕНИЕ ХРОМАТОГРАФА И ОЦЕНКА ЕГО СОСТОЯНИЯ (ГОТОВНОСТИ ЕГО К РАБОТЕ)**

### **6.2.1. Общие рекомендации по включению хроматографа и подготовке его к работе**

Будем исходить из того предположения, что хроматографист в процессе своей работы не совершит ошибки, задав (или для непосредственно проведения анализа, или для подготовки прибора к проведению анализа) недопустимых для данного анализа параметров режима, в первую очередь температуры. Вследствии задания чрезмерно высокой температуры дозатора (например, крана-дозатора) или детектора материалы их конструкции могут разрушиться. И уж тем более задание температуры колонки более верхнего температурного предела ее использования приведет к разрушению сорбента. Это недопустимо. В современных хроматографах, как правило, в программе управления режимом работы хроматографа предусмотрены блокировки, запрещающие задание чрезмерно высоких значений температуры, однако эта опция является настраиваемой для каждого конкретного случая и хроматографист должен быть достаточно квалифицирован и внимателен, чтобы задать правильные значения блокировок.

Можно ли, задавая вполне допустимые значения параметров режима, тем не менее нанести хроматографу ущерб? Да можно. Этот ущерб, иногда поправимый, иногда непоправимый, можно нанести колонке и детектору. Какой ущерб можно нанести колонке, если задаваемая температура для нее нормальна? Сорбент в колонке может окислиться кислородом! И мы с вами, и хроматограф существуем в воздушной среде, из которой кислород может проникать в зоны, где его присутствие в рабочих условиях крайне нежелательно. Довольно часто некоторые узлы, а иногда и вся хроматографическая часть поточного хроматографа помещается в объем, продуваемый инертным газом, например, азотом, именно для предотвращения контакта с воздухом. В обычных лабораторных хроматографах универсального назначения такое, как правило, не практикуется.

Верхний температурный предел сорбента в колонке рассчитан на его работу в инертной среде, не содержащей опасного содержания кислорода. Газовые линии неработающего хроматографа, когда он не продувается газом-носителем, заполняются воздухом. Поэтому при включении хроматографа колонку следует нагревать только после подачи газа-носителя и достаточной продувки газовых линий от воздуха.

Следует также иметь в виду, что в исходном инертном газе-носителе по ряду причин содержание кислорода может оказаться небезопасным для сорбента. Уровень безопасного содержания кислорода для разных ситуаций различен. По этому поводу можно высказать только некоторые общие соображения. Количество неподвижной жидкой фазы в капиллярных колонках

значительно меньше такового в насадочных колонках, потому капиллярная колонка скорее придет в негодность, чем набивная с той же фазой, но с большим ее количеством. Одни сорбенты более склонны к окислению, другие, напротив, более устойчивы, а некоторые сорбенты на воздухе могут выдерживать весьма высокие температуры и иногда при работе на таких колонках в качестве газа-носителя используют именно воздух. Если мы не знаем или не уверены по поводу устойчивости используемого сорбента к воздуху, то лучше подстраховаться и по возможности исключить контакт горячего сорбента с кислородом.

Не исключена ситуация, когда в ходе работы газовая линия теряет герметичность. Что происходит? Не только газ из линии попадает в атмосферу и не доходит в нужное место с нужным расходом, что уже влияет на результат, но и кислород из воздуха за счет диффузии проникает в линию газа в колонку (и далее в детектор) и может вызвать окисление сорбента. Следите за герметичностью газовых линий.

А как же контролировать ситуацию? Наблюдательность, равнодушное отношение к прибору помогут нам если не предотвратить проблему полностью заранее, то, по крайней мере, уменьшить возможный ущерб. Часто окисление сорбента сопровождается повышенным уносом фазы из колонки и, следовательно, повышенным фоном. Форма пиков и степень разделения соседних пиков меняется по причине начавшегося окисления сорбента. Читайте хроматограмму внимательнее, следите за всеми ее проявлениями, уподобляясь «классному доктору» в общении с «пациентом», и пребудет с нами удача!

Мы защитили колонку от возможного окисления сорбента. Но можно ли нагревать ее, не учитывая других факторов? Из колонки поток газа попадает в детектор и если в этом потоке есть что-то тяжелое, малолетучее, то это что-то (уносимая фаза, остатки прежних проб) может загрязнить детектор, если его температура ниже, чем колонки. Даже если температура детектору задана выше температуры колонки, то в процессе включения хроматографа в заданный режим колонка может разогреться быстрее детектора и уносимая из нее «грязь» загрязнит детектор. Потом детектор нагреется до заданной температуры, большей температуры колонки, и грязь из него улетит, но сколько потребуется на это времени? Загрязнить легко, а вот для очистки могут потребоваться часы и даже дни.

В большинстве лабораторий для выполнения регулярных рутинных анализов используют хроматографы, сконфигурированные под конкретную задачу, и хроматографисту нет надобности проводить какие-то работы по монтажу (перемонтажу) хроматографа. В то же время нередко с целью экономии затрат на оборудование хроматограф может быть укомплектован расширенным набором дозирующих устройств, колонок и детекторов для реализации (проведения) на одном приборе нескольких различных анализов. В таких случаях возможны два варианта комплектации хроматографа.

В одном варианте все оборудование находится в хроматографе на своих рабочих местах и перемонтаж схемы хроматографа не требуется. В этом случае

нужно иметь ввиду, что, если установленные в хроматографе дозаторы и детекторы термостатируются независимо друг от друга (зоны нагрева различны), и по необходимости могут или обогреться или нет, то хроматографические колонки находятся в одном термостате и, вне зависимости от использования в конкретном анализе, они (колонки) имеют общий температурный режим. Следовательно, нельзя задавать произвольно температуру рабочей колонке, не согласуя ее с возможными последствиями для той колонки, которая не используется в данный момент, но находится в термостате. Для защиты сорбента неиспользуемой колонки от возможного окисления ее необходимо продувать инертным газом, а если из колонки уносится НЖФ, то и неиспользуемый детектор нужно нагревать! Может быть надежнее снимать на время данного анализа неиспользуемые в нем колонки? Да, установка колонки, ее уплотнение и контроль герметичности требуют усилий и навыков. Особенно это касается работы с набивными стеклянными колонками, весьма хрупкими, но все-таки разумнее освоить эту процедуру, чем оказаться в ситуации, когда приступая к работе с другой колонкой, мы обнаруживаем, что анализ не получается.

В другом варианте комплектации хроматографа при смене методики анализа приходится снимать одни узлы и устанавливать другие из комплекта ЗиП. Конечно же, при выполнении этих операций важно обеспечить надежное уплотнение мест соединений и быть уверенным в герметичности газовых линий. При сборке и установке детектора очень важно надежное крепление отдельных частей детектора между собой и всего детектора к аналитическому блоку для уменьшения вибрации. Корпус детектора должен быть тщательно заземлен. Электрические контакты и соединения должны быть чистыми, прочными и изолированными. Убедившись в правильности монтажа хроматографа, приступаем к его включению.

## **6.2.2. Рекомендации по выполнению основных этапов включения хроматографа и оценки его готовности к работе**

### **6.2.2.1. Подготовка газового питания**

При выполнении рутинных анализов включение хроматографа следует начинать с подготовки источников газового питания хроматографа. Как правило, источником газа-носителя служит баллон объемом 40 л. Давление газа в баллоне контролируется по манометру в первичной камере редуктора. В свежезаправленном баллоне давление газа составляет 130-150 ати (13-15 МПа). На выходе из редуктора давление задается вращением маховика по часовой стрелке и контролируется манометром во вторичной камере редуктора. При выборе этого давления следует руководствоваться инструкцией завода изготовителя хроматографа, но обычно задают давление 4 ати (0,4 МПа). В некоторых анализах, требующих высокого давления газа перед колонкой, данное давление может оказаться недостаточным, если между баллоном и регулятором газового потока присутствует дополнительная ступень стабилизации газового потока (регулятор давления). Открывать и закрывать

подачу газа на хроматограф лучше вентилем на баллоне, оставляя маховик редуктора в рабочем положении. Следует иметь в виду, что нормальное положение баллонного вентиля полностью открытое или полностью закрытое. В этих положениях он не дает пропуска газа в атмосферу, если исправен. А вот в промежуточном положении вентиля утечка возможна, что не считается его неисправностью. Если после перерыва в работе выходной манометр редуктора показывает наличие избыточного давления, значит линия газа носителя герметична, хотя это выполняется по ряду причин далеко не всегда.

При работе с пламенными детекторами требуются вспомогательные газы: водород и воздух.

В большинстве лабораторий источником водорода служит генератор водорода на основе протонообменной мембраны, который требует определенного ухода. Важно следить за уровнем воды. Вода, доливаемая в генератор, должна быть обессолена, и лучше всего эту задачу выполняет деионизатор воды. Не следует запасать деионизированную воду, лучше заливать в генератор свежеприготовленную. Ни в коем случае нельзя воду в генератор только подливать. В этом случае в генераторе накапливается органика, что может привести как к неудовлетворительному качеству нулевой линии, так и к поломке генератора. Поэтому генератор необходимо периодически промывать. Обычно производитель генератора дает рекомендации по периодичности и методике промывки. Можно в дополнение к этим рекомендациям посоветовать производить промывку перед каждым доливом воды в генератор. Убедившись в необходимости долива, нужно отключить электрическое питание генератора, слить из него остатки воды, залить свежую воду примерно на половину его емкости и включить генератор в работу на 30-60 минут, сбрасывая генерируемый водород в атмосферу, затем выключить, слить воду и полностью заправить генератор. Он готов к работе. Эта процедура требует некоторого времени, однако она позволит избежать более серьезных проблем, которые обычно бывают весьма не ко времени, так что лучше их избежать, проводя плановые мероприятия. Следует также следить, чтобы потребляемый из генератора водород был достаточно сухим. Обычно в конструкции генератора есть индикатор влажности. В некоторых генераторах имеется автоматический контроль влажности со звуковой сигнализацией и/или отключением электропитания электролизера. Нужно иметь в виду, что повышенная влажность водорода может не только исказить результаты анализа, но привести к поломке регулятора газового потока.

Источником воздуха обычно служит воздушный компрессор, который подает в хроматограф воздух из лабораторного помещения. Основной уход за компрессором заключается в периодическом сбросе из компрессора накапливающегося в нем конденсата влаги. Особенно это актуально в периоды с повышенной влажностью (абсолютной) атмосферы.

### 6.2.2.2. Вывод хроматографа в рабочий режим

Подведя к хроматографу необходимые газы, нужно включить сам хроматограф и загрузить в него рабочий режим. Хроматографы разных фирм по-разному ведут себя после сетевого включения, что необходимо учитывать при его выключении.

Примеры. Хроматографы Хроматэк-Кристалл после сетевого включения проходят внутренне тестирование и после его успешного выполнения переходят в режим ожидания ввода режима. Ни один из параметров режима пока не реализуется, т.е. ни одна из температурных зон не греется, ни один из газовых потоков не задается. Все это будет реализовываться только после команды оператора.

Хроматографы Хромос после сетевого включения сразу начинают реализовывать тот режим, в котором они были выключены. Поэтому при выключении хроматографа нужно в программе включить режим «охлаждение». При этом всем температурным зонам пересылаются нулевые задания, которые и будут «вспомнены» при следующем сетевом включении хроматографа. Газовые же потоки начнут формироваться сразу, если только мы подали на хроматограф газы.

Хроматографы «Цвет-800» с модулем управления МУ-171 (выпуск до 2002 года) после сетевого выключения обнуляют в своей памяти температурные задания и после включения ничего не нагревают. Хроматографы «Цвет-800» с модулем управления МУ-179 (выпуск с 2002 года) после сетевого выключения оставляют в своей памяти температурные задания и после включения хроматографа осуществляют нагрев температурных зон в соответствии с состоянием при выключении. Поэтому при выключении хроматографа «Цвет-800» следует обнулить задание температуре колонки. После включения хроматографа дозатор и детектор будут нагреваться, что им ни в коей мере не повредит, а колонка нагреваться не будет. Регуляторы газовых потоков в хроматографе «Цвет-800» находятся в отдельном блоке и их состояние не связано с сетевым включением блока аналитического. Блок БПГ-175 построен на механических регуляторах газовых потоков. Сетевое включение этого блока осуществляет только включение электронных измерителей параметров потоков – объемных скоростей и давления (перед колонкой). Т.е. после подачи газов на этот блок их потоки будут сформированы и будут продувать хроматограф. Блок БПГ-186 имеет комбинацию как механических регуляторов давления, так и электронных регуляторов потоков. Без сетевого включения этого блока газы на аналитический блок не подаются, а после сетевого включения БПГ-186 газовые потоки будут сформированы, если газы подведены.

Хроматографы других марок, в том числе и импортные, здесь не рассматриваются, но автор надеется, что представленная выше информация поможет новичку лучше понять устройство и логику работу любого хроматографа.

Итак, подошло время задать хроматографу рабочий режим. Он сформирован и запомнен программой управления в некотором файле. После

посылки этого файла в хроматограф последний начнет его реализовывать. Наиболее удобна реализация режима оформлена в программе ХроматЭК Аналитик. Эта программа позволяет включать, при необходимости, опцию «температура колонки < температуры детектора». В этом случае ни при каких обстоятельствах температура колонки не сможет быть выше температуры детектора, а следовательно, и вероятность загрязнения детектора значительно снижается. В других программах это ограничение не задается и при одновременном включении нагрева всех зон температура колонки может опередить температуру детектора. Если из колонки может улететь что-то достаточно тяжелое, то, попадая в детекторе в зону меньшей температуры, это что-то может конденсироваться и загрязнять детектор. Насколько эти рассуждения оправданы? В каждом конкретном случае только опыт покажет их справедливость.

При работе с пламенными детекторами в современных приборах поджиг пламени производится автоматически. В этом случае программа, как правило, приступает к поджигу пламени уже после того, как все параметры режима работы вошли в допуск. Для повышения надежности поджига пламени формируется специальный газовый режим. Формирование такого режима в разных программах производится по-разному, но суть одинакова. Если в детекторе пламя является окислительным (ПВД, ТВД), т.е. воздух подается с избытком, на время поджига пламени расход водорода следует увеличивать (и, может быть, уменьшать расход воздуха и инертного газа). Если в детекторе пламя является восстановительным (ПВД), т.е. водород подается с избытком, на время поджига пламени расход водорода следует уменьшать. После формирования газового режима поджига на свечу поджига подается электропитание и она раскаляется на некоторое время. Критерием поджига пламени для программы является приращение фонового сигнала детектора. Программа запоминает значение фона до поджига пламени и если после попытки поджига фон увеличивается более, чем на указанное в программе значение порога приращения фона, это означает, что пламя горит. После этого газовый режим возвращается к рабочему. Если после попытки поджига фон не прирос или прирос на значение меньше порога приращения, значит пламя не подожжено, и программа управления делает следующую попытку поджига с увеличенным расходом водорода. И так далее, до тех пор или когда загорится пламя или не будет исчерпано некоторое количество попыток. Следует иметь в виду, что слишком большое значение порога приращения фона задавать не следует, т.к. если реальный фон после поджига окажется меньше порога, то программа будет считать, что пламя не горит.

Рассмотрим причины, по которым пламя может не поджигаться. Во-первых, необходимо в этом случае визуально проконтролировать накал свечи. Накал должен быть ярким желтым или оранжевым, а не красным. Если накал недостаточен (или вообще отсутствует), необходимо проверить (обеспечить) надежный контакт корпуса свечи с крышкой детектора: свеча или слабо прижата, или контакт окислился и его надо зачистить. Если все равно накал

слабый, то свечу надо заменить. Если накал свечи яркий, а пламя не поджигается, то проблема в недостаточной продувке линии водорода. Если прибор долго не включался, то водородная линия заполнена воздухом и, скорее всего, этот воздух не успел полностью выдавиться из линии водородом. Нужно или подождать, когда линия хорошо продуется, или увеличить скорость продувки. Ситуация с продувкой еще более сложная, если производилось обслуживание генератора водорода, особенно если прокачивали осушающие фильтры. В таком случае для ускорения продувки линий можно рекомендовать следующую процедуру. После установки фильтров на место включить генератор в работу и дождаться набора рабочего давления. Затем в линии водорода после фильтров ослабить гайку для разгерметизации линии и стравить водород в атмосферу, после чего восстановить герметичность этого соединения. Эту операцию следует повторить 2-3 раза.

После выхода хроматографа в заданный режим он сообщает о своей готовности, т.е. о том, что все заданные параметры находятся в пределах допусков, а это еще не означает, что прибор реально готов к работе.

В первую очередь необходимо проконтролировать, по возможности, герметичность линии газа-носителя. Если прокладка в испарителе (мембрана, септа) негерметична, то прибор об этом может и не сообщить напрямую, а только косвенно. Например, при работе в режиме поддержания постоянного расхода давление перед колонкой меньше обычного. Или при работе в режиме постоянного давления перед колонкой подача (расход) газа больше обычной.

### **6.2.2.3. Оценка величины фонового сигнала и качества нулевой линии**

После вывода хроматографа в заданный режим нужно измерить величину фонового сигнала детектора и сравнить ее с обычным для данного прибора в данном режиме значением. Если величина фона значительно отличается от обычного значения, то в приборе произошли какие-то изменения и необходима тщательная его диагностика. Если же величина фона примерно ( $\pm 5\%$  отн.) совпадает, вероятность того, что хроматограф находится в нормальном состоянии, очень велика, но все-таки необходимо продолжить оценку состояния хроматографа. Нужно проверить качество нулевой линии. Особенно это важно при выполнении анализов проб с малым содержанием анализируемых веществ.

Для оценки качества нулевой линии нужно записать «холостую» хроматограмму в течении хотя бы нескольких минут, для чего, не вводя пробу в хроматограф, нажать кнопку «старт», записать нулевую линию и оценить ее качество. Если качество нулевой линии удовлетворительное, можно продолжить работу. Если качество нулевой линии неудовлетворительное, то нужно устранить причины недостаточной стабильности нулевой линии. Наиболее вероятная причина неудовлетворительной нулевой линии – накопившаяся в хроматографе грязь, которую необходимо удалить, задав режим кондиционирования (продувки). Обычно достаточно повысить температуру колонки на 20-30 градусов больше рабочей, при этом полезно

повысить и температуру детектора. А вот нужно ли повышать температуру испарителя? Ответ на этот вопрос хроматографисту даст только опыт. В испарителе довольно часто, если практически не всегда, накапливаются тяжелые компоненты пробы. Если поднять температуру испарителя, то возможно эти примеси за время кондиционирования пройдут через колонку и детектор и в этом случае полезно в режиме кондиционирования повышать и температуру испарителя. Если же с повышением температуры испарителя тяжелая грязь, накопившаяся в нем, перейдет в колонку и из нее не успеет отдуться (задержится на сорбенте), то она может выйти из колонки позднее и в самый неподходящий момент, например, при записи хроматограммы какой-либо очень важной пробы. Конечно, в этом случае можно опять провести кондиционирование хроматографа и повторить анализ, но ведь время будет потеряно. Поэтому желательно кондиционирование хроматографа проводить своевременно и эффективно и при таком загрязнении испарителя иногда полезнее вначале поменять наполнение в лайнере испарителя. А уж затем в режиме кондиционирования прогреть и испаритель. Полезно проводить перед включением хроматографа визуальный контроль чистоты лайнера. Конечно, во многих случаях такие проблемы не проявляются, но к ним нужно быть готовыми.

Особый случай - подготовка хроматографа, работающего в режиме программирования температуры колонки. Если за нерабочее время в колонке накопились примеси из атмосферы, то при первом включении программирования температуры колонки эти загрязнители выйдут в виде довольно узких полос и на хроматограмме будут зарегистрированы «ложные» пики. Если же эти пики наложатся на пики целевых компонентов, то результат анализа будет неверен. Поэтому после вывода хроматографа в рабочий режим при записи полезно записать «холостую» хроматограмму полностью, проведя имитацию полного цикла анализа. При этом все накопившиеся примеси, которые могут дать ложные пики, будут из колонки отдуты. Конечно, это возможно, если длительность анализа небольшая. При большой длительности анализа такая подготовка прибора нежелательна (например, в анализе бензина). В таких случаях можно посоветовать при включении хроматографа задавать колонке не обычную температурную программу, а ускоренную, или сразу конечную изотерму. И уж после отдувки колонки переходить к рабочей температурной программе.

#### **6.2.2.4. Проверка градуировочной характеристики**

Проверив (добившись) удовлетворительное качество нулевой линии, приступаем к следующему этапу подготовки хроматографа. Хроматографист должен быть уверен в том, что градуировочная характеристика, полученная им ранее, сохранилась. Для этого в хроматограф вводится стандартная смесь, наиболее близкая по содержанию компонентов к ожидаемому составу пробы. Если расхождение между введенным содержанием и рассчитанным по результату анализа укладывается в допустимый интервал, можно считать, что

градуировка сохранилась. Иногда стандартную смесь вводят два раза, чтобы оценить повторяемость результатов. И уж тем более градуировку тщательно проверяют, если результаты начальной проверки неудовлетворительны. Но, как правило, если наблюдательный хроматографист до данного этапа подготовки хроматографа не нашел отклонений от обычного поведения хроматографа, и итоговая стадия проверки тоже успешна.

#### **6.2.2.5. Подведение итогов**

В повседневной работе в первую очередь необходимо руководствоваться методикой выполнения измерений, рекомендациями и требованиями изложенными в ее тексте. В некоторых методиках контроль различных показателей требуется проводить ежедневно, другие методики допускают проверку, например, градуировочной характеристики проводить с какой-то другой периодичностью. Но квалифицированный специалист должен быть уверен постоянно в достоверности получаемых результатов, и эта уверенность не должна быть самоуверенностью, а основываться на некоторых объективных данных, пусть даже и косвенных. Это, в первую очередь, контроль фонового сигнала, контроль герметичности. Проверка повторяемости результатов при проведении параллельных измерений повышает достоверность, но она не всегда возможна из-за недостатка времени. Однако, если получен сомнительный результат, он обязательно должен быть проверен.

#### **6.2.3. Выключение хроматографа**

При выключении хроматографа хроматографист должен в первую очередь обезопасить колонку, если возможно окисление сорбента. Поэтому выключать хроматограф в целом, прекращать его продувку газами рекомендуется только после охлаждения колонки до безопасной температуры. Температуру 70-80<sup>0</sup>С вполне можно считать безопасной для любой колонки, если она работает при высоких температурах.

## 6.3. ПОВЕРКА ХРОМАТОГРАФА

### 6.3.1. Общие сведения

Измерения, проводимые на газовом хроматографе, должны удовлетворять основному требованию: единству измерений. Под единством измерений понимают такое состояние измерений, при котором результаты этих измерений выражены в узаконенных единицах, а погрешности известны с заданной вероятностью. Государственная система обеспечения единства измерений накладывает определенные требования как на применяемые средства измерений (в том числе и на измерительные приборы), так и на процедуру проведения измерений и на правила обработки и представления результатов.

Для обеспечения единства измерений в нашей стране принята система государственного надзора и ведомственного контроля за средствами измерений. Одной из форм такого надзора является поверка средств измерений.

Поверка СИ выполняется в целях подтверждения их соответствия установленным метрологическим требованиям. [2]

Поверка выполняется только органами метрологической службы и лицами, аттестованными в качестве поверителей [3].

Поверка средств измерений может быть государственной или ведомственной. Согласно Федеральному закону «Об обеспечении единства измерений» [4], обязательной государственной поверке подлежат:

- СИ, применяемые органами Государственной метрологической службы;
- образцовые СИ, применяемые в качестве исходных в метрологических органах министерств и ведомств;
- СИ, применяемые при учете материальных ценностей, взаимных расчетах и торговле;
- СИ, связанные с охраной здоровья работающих и техникой безопасности;
- СИ, применяемые при государственных испытаниях новых СИ;
- СИ, результаты которых используются при регистрации официальных спортивных международных и национальных рекордов.

Средства измерений, которые не подлежат поверке, подвергаются калибровке при выпуске из производства или ремонта, при ввозе по импорту, при эксплуатации, прокате и продаже.

Различают первичную и периодическую поверку. Первичную поверку проводят при выпуске средств измерений из производства или из ремонта. Периодическая поверка производится при эксплуатации средств измерений через определенные межповерочные интервалы времени.

По способу выполнения поверка может быть комплектной или поэлементной. При комплектной поверке средство измерений поверяют в полном комплекте его составных частей без нарушения их взаимной связи. Погрешности, которые при этом определяют, рассматривают как погрешности, свойственные поверяемому средству измерений как единому целому.

Правила выполнения поверки каждого типа средств измерений регламентированы специальным документом на методы и средства поверки.

Для группы однотипных приборов этот документ выпускается в ранге государственного стандарта, для отдельных типов приборов в ранге методических указаний. Документ на поверку приборов любого ранга обязательно согласуется с органами Росстандарта и является обязательным как для ведомственных, так и государственных поверителей.

### **6.3.2. Поверка аналитических газовых лабораторных хроматографов**

Хроматографы подлежат государственной поверке с периодичностью 1 раз в год. Правила проведения поверки хроматографов регламентируются ГОСТ 8.485-2013[5].

Этот документ предусматривает возможность проведения периодической поверки по 2 вариантам.

Если на реализуемую на данном хроматографе методику выполнения измерений есть нормативная документация, аттестованная в установленном порядке [6], то периодическая поверка сводится к определению показателей точности результатов измерений, установленных в нормативной документации на данную методику. При этом хроматограф остается в обычном режиме в соответствии с методикой выполнения измерений.

К сожалению, в настоящее время допущено к применению большое число старых методик, которые не аттестованы в соответствии с действующим нормами. В этом случае периодическая поверка хроматографа производится по другому варианту. На основании [5] при разработке и регистрации хроматографа как типа средства измерения изготовитель разрабатывает и согласовывает с ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» методику поверки конкретного типа средства измерений. Эта методика является неотъемлемой частью документации, поставляемой с хроматографом потребителю. Она включает исчерпывающее описание правил выполнения как первичной, так и периодической поверки.

В этом случае для проведения поверки в хроматограф, в зависимости от его комплектации, устанавливается колонка из предлагаемого перечня, хроматографу задается определенная методикой поверки температурный и газовый режим. Можно назвать этот режим стандартным, а процедуру поверки по этой методике стандартной процедурой поверки. При этом и колонка и режим работы хроматографа могут весьма значительно отличаться от рабочих.

В обоих вариантах поверка хроматографа складывается из 3-х операций: внешний осмотр, опробование и определение метрологических характеристик.

#### **Операция внешнего осмотра**

Поскольку поверка хроматографа является комплектной, то на этом этапе поверки делается внешний осмотр прибора, проверяется соответствие комплектности хроматографа и номеров блоков (составляющих его устройств) паспортным данным, четкость их маркировки и исправность механизмов и крепежных деталей. Под исправностью механизмов и крепежных деталей следует понимать наличие и исправное функционирование задней, боковых и верхней крышек аналитического блока, вентилятора термостата колонок.

### Операция **опробования**

При проведении периодической поверки хроматографа по нормативной документации на аттестованную методику выполнения измерений опробование выполняют в соответствии с разделом «Подготовка к выполнению измерений».

При проведении периодической поверки хроматографа по стандартной процедуре хроматографу задают поверочный режим и после его установки определяют уровень шумов, дрейф нулевого сигнала и предел детектирования. Тип хроматографической колонки, параметры режима работы хроматографа, приемы измерения и формулы расчета назначаются из текста методики поверки данного типа хроматографа. Для определения предела детектирования в хроматограф вводят не менее 5 раз пробу контрольного образца. Контрольный образец представляет собой газовую или жидкую пробу, содержащую контрольное вещество с определенным содержанием. Контрольное вещество, его содержание и растворитель или газ-разбавитель должны соответствовать методике поверки. Определенные значения уровня шумов, дрейфа нулевого сигнала и предела детектирования не должны превышать значений, указанных в методике поверки (паспорте) на хроматограф.

### Операция **определения метрологических характеристик**

При проведении периодической поверки хроматографа по нормативной документации на аттестованную методику выполнения измерений проверяют показатели точности результатов измерений. Показателями точности могут служить повторяемость результатов между двумя параллельными измерениями, оценка точности, временная стабильность показаний, минимальное соотношение сигнал/шум на нижней границе диапазона измерений и т.д.

При проведении периодической поверки хроматографа по стандартной процедуре определяют относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) выходного сигнала для времени удерживания, высоты и площади пика контрольного вещества. Допускается для расчета ОСКО и предела детектирования использовать результаты одних и тех же испытаний. Полученные значения ОСКО не должны превышать нормируемых значений указанных в методике поверки на хроматограф. Оценивается относительное изменение параметров выходного сигнала за 48 часов непрерывной работы. (Допускается при наличии обоснования уменьшать время непрерывной работы). Для этого оценивают относительную разность средних значений параметров выходного сигнала в начале и в конце заданного интервала времени.

Если по результатам поверки хроматограф признают пригодным к применению, то на него (или его техническую документацию) наносят поверительное клеймо (наклейка со штрих кодом) и выдают свидетельство по установленной форме.

На любом этапе поверки при получении неудовлетворительного результата поверка прекращается и хроматограф признается непригодным к применению. В этом случае поверительное клеймо гасят, свидетельство о

поверке аннулируют и выписывают свидетельство о непригодности СИ установленной формы.

Наш хроматограф успешно прошел поверку и был признан пригодным к применению.

После проведения периодической поверки хроматографа по нормативной документации на аттестованную методику выполнения измерений мы просто продолжаем выполнять измерения.

После проведения периодической поверки по стандартной процедуре мы устанавливаем в хроматограф рабочую колонку, задаем прибору рабочий режим и должны быть уверены, что все сделали правильно. Видимо, для этой уверенности нужно построить (проверить) градуировочную характеристику.

Убедившись, что хроматограф пригоден к применению, что его градуировочная характеристика стабильна, мы, тем не менее, должны постоянно контролировать состояние хроматографа, чтобы получаемые результаты анализа были достоверны.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Федеральный закон от 26.06.2008 N 102-ФЗ (ред. от 13.07.2015) «Об обеспечении единства измерений», "Собрание законодательства РФ", 30.06.2008, N 26, ст. 3021.
2. Приказ Минпромторга России от 02.07.2015 N 1815 "Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке". Официальный интернет-портал правовой информации <http://www.pravo.gov.ru>, 09.09.2015
3. Постановление Правительства РФ от 20.04.2010 N 250 (ред. от 08.12.2012) "О перечне средств измерений, поверка которых осуществляется только аккредитованными в установленном порядке в области обеспечения единства измерений государственными региональными центрами метрологии" - "Собрание законодательства РФ", 26.04.2010, N 17, ст. 2099.
4. ГОСТ 17567—81. Хроматография газовая. Термины и определения
5. ГОСТ 8.485-2013. «Государственная система обеспечения единства измерений. Хроматографы аналитические газовые лабораторные. Методика поверки».
6. ГОСТ Р 8.563-2009. «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».
7. Высокоэффективная жидкостная хроматография: В.Д. Шатц — Санкт-Петербург, Книга по Требованию, 2012 г.- 386 с.
8. Жидкостная хроматография: Х. Хенке — Санкт-Петербург, Техносфера, 2009 г.- 264 с.
9. Жидкостная хроматография: Джесси Рассел — Москва, Книга по Требованию, 2012 г.- 88 с.
10. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М., Гостоптехиздат, 1982, - 240 с.
11. Кейлеманс Л. Хроматография газов. М., ИЛ, 1959. – 71 с.
12. Хроматография: В. Ю. Конюхов — Санкт-Петербург, Лань, 2012 г.- 224 с.
13. Эксклюзионная хроматография: Джесси Рассел — Москва, Книга по Требованию, 2012 г.- 50 с.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Какую функцию выполняет детектор в хроматографе?
2. Что такое хроматограмма и как она получается?
3. По каким критериям выбирают температуру детектора?
4. В чем заключается различие между потоковым и концентрационным детектором?
5. От чего зависят высота и площадь хроматографического пика?
6. В чем состоит проблема анализа малых содержаний вещества?
7. От чего, помимо содержания вещества в пробе, зависят высота и площадь пика?
8. В чем состоит различие коэффициента чувствительности и градуировочного коэффициента? Есть ли между ними общее?
9. Что такое фоновый сигнал детектора? Как его можно увидеть и измерить?
10. Можно ли измерить фоновый сигнал ДТП?
11. Какова физическая природа сигнала ДТП? Может ли (должен ли) выходной сигнал ДТП быть равен нулю?
12. По каким критериям оценивают качество нулевой линии?
13. В чем состоит проблема анализа малых содержаний вещества?
14. В чем состоит различие предела обнаружения и предела детектирования?
15. Есть ли связь между величиной фонового сигнала детектора и величиной шума нулевой линии?
16. В чем сказывается мешающее влияние шумов нулевой линии? Назовите причины, вызывающие шумы. Можно ли полностью избавиться от шумов?
17. Дрейф нулевой линии. Что это такое и в чем его причины?
18. Что означает термин «перегрузка» детектора?
19. Есть ли проблемы в анализе большого содержания вещества, в чем их суть?
20. Что можно «испортить» в хроматографе за счет его неправильного включения?
21. По каким критериям оценивается готовность хроматографа к выполнению измерений?
22. Назовите прямые и косвенные признаки неудовлетворительного состояния хроматографа.
23. Какие обстоятельства осложняют поджиг пламени в пламенных детекторах?
24. Что такое поверка хроматографа по стандартной процедуре? Какой документ регламентирует эту процедуру?
25. Может ли режим поверки по стандартной процедуре отличаться от рабочего режима аналитической методики? Могут ли измеряемые и

расчетные при поверке величины отличаться от получаемых при выполнении рабочих методик?

26. Гарантирует ли получение свидетельства о поверке правильность получения результатов анализа в дальнейшем? Для чего делают поверку?
27. Каким условиям должна отвечать МВИ, чтобы по ней можно было делать периодическую поверку?
28. По каким показателям завод-изготовитель делает первичную поверку хроматографа?

**Владимир Иванович Логутов**

**ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ ГАЗОВЫХ ХРОМАТОГРАФОВ  
ЧАСТЬ 1**

**ВЫБОР ДЕТЕКТОРА, ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ  
И ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ХРОМАТОГРАФА  
ПО ОСНОВНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ДЕТЕКТОРА**

**Учебно-методическое пособие**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23