

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»**

Дзержинский филиал

В.И. Логутов

ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ ГАЗОВЫХ ХРОМАТОГРАФОВ

ЧАСТЬ 2

**УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ. ОСОБЕННОСТИ
ЭКСПЛУАТАЦИИ**

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»

Дзержинск
2017

УДК 543.544
ББК 24.46
Л69

Детекторы для газовых хроматографов. Часть 2. Универсальные детекторы. Особенности эксплуатации. Авторы: В.И. Логутов. Учебно-методическое пособие. – Дзержинск: ННГУ, 2017. – 43 с.

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

Предлагаемое пособие является второй частью общего сборника учебно-методических пособий по проведению практических и лабораторных работ по изучению газохроматографических детекторов. Обсуждаются особенности эксплуатации детектора по теплопроводности и пламенно-ионизационного детектора. Дано описание механизма образования сигнала, влияния режима работы на основные характеристики, особенности эксплуатации, первичные сведения о диагностике и наладке.

Учебно-методическое пособие предназначено для слушателей групп, изучающих как аппаратуру, так и методы газохроматографического анализа, и рассчитаны в первую очередь на начинающих специалистов. Пособие может быть использовано 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	4
1. ДЕТЕКТОР ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ (ДТП)	4
1.1. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СИГНАЛА В ДТП	4
1.2. КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ИСПОЛНЕНИЙ ДТП	6
1.3. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА РАБОТЫ ДТП НА ОСНОВНЫЕ ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ	7
1.4. СВЯЗЬ ХАРАКТЕРИСТИК ДТП С РАБОТОЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ	11
1.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ДТП ОТ РЕЖИМА ЕГО РАБОТЫ С ГЕЛИЕМ В КАЧЕСТВЕ ГАЗА- НОСИТЕЛЯ	12
1.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДТП И ГЕЛИЕМ В КАЧЕСТВЕ ГАЗА- НОСИТЕЛЯ	14
1.7. ОСОБЫЕ СЛУЧАИ РАБОТЫ ДТП	15
1.8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. ОСОБЕННОСТИ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗА- НОСИТЕЛЯ ГЕЛИЯ	19
1.9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРГОНА ИЛИ АЗОТА В КАЧЕСТВЕ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ	21
2. ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР (ПИД)	22
2.1. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СИГНАЛА В ПИД	22
2.2. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА РАБОТЫ ПИД НА ОСНОВНЫЕ ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ	25
2.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. ВЛИЯНИЕ РАСХОДОВ ВОДОРОДА И ВОЗДУХА НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПИД	32
2.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ГАЗА- НОСИТЕЛЯ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПИД	35
2.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7. ВЛИЯНИЕ НАБИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ И РЕЖИМА ЕЕ РАБОТЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИД	36
2.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ПИД С КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКОЙ. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЗА-ПОДДУВА (ГАЗА-НОСИТЕЛЯ) НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПИД	38
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ	41
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	43

ВВЕДЕНИЕ

Универсальные детекторы необходимы для изучения полного состава смесей, при этом они должны регистрировать все вещества, выходящие из хроматографической колонки. В составе хроматографов самым универсальным является детектор по теплопроводности. Детектор ионизации в пламени обладает примерно одинаковой массовой чувствительностью к органическим веществам за редким исключением. Эти детекторы получили наибольшее распространение именно за счет универсальности, а также из-за превосходных характеристик, высоких эксплуатационных качеств, стабильности показаний.

1. ДЕТЕКТОР ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ (ДТП)

ДТП обладает характеристиками, делающих его привлекательным для широкого использования. Это весьма широкая универсальность (ДТП регистрирует любое соединение, которое доберется до него через хроматографическую колонку), достаточная чувствительность для многих анализов, высокая линейность до сравнительно высоких концентраций, хорошая стабильность показаний, для работы ДТП не нужно вспомогательных газов, достаточно только газа-носителя.

1.1. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СИГНАЛА В ДТП

В отсутствии тока температура нити чувствительного элемента равна температуре корпуса детектора $T_H = T_D$. При прохождении через чувствительный элемент электрического тока выделяется некоторое количество тепла. Часть этого тепла за счет различных процессов отводится от нити, а оставшаяся часть идет на ее разогрев. При постоянстве температурного режима детектора и состава газового потока количество тепла, отводимое от нити, постоянно, и в детекторе устанавливается равновесие, при котором нить принимает какую-то постоянную температуру, причем $T_H > T_D$. В идеальном ДТП тепло от нити должно отводиться только за счет теплопроводности газового потока. К моменту попадания в камеру детектора газовый поток имеет температуру T_D . Молекулы газа получают от более горячей нити избыточное тепло, которое они передают за счет столкновений другим молекулам, те в свою очередь третьим, и так до тех пор, когда все тепло, полученное от нити, перейдет к корпусу детектора. При этом все молекулы газового потока, участвующие в процессе теплопередачи, возвращаются в исходное состояние, т. е. газ выходит из камеры детектора с той же температурой T_D , что и входит в нее, и скорость газового потока не влияет на температуру нити. При поступлении в детектор анализируемого вещества, теплопроводность которого отличается от теплопроводности газа-носителя, количество тепла, отводимое от нити, изменяется, что приводит к изменению температуры нити. Если теплопроводность анализируемого

вещества больше теплопроводности газа-носителя, увеличивается отвод тепла и температура нити уменьшается, и наоборот, если теплопроводность анализируемого вещества меньше, то температура нити повышается.

В реальном детекторе на температуру нити влияют еще три фактора: отвод тепла за счет излучения, отвод тепла через места сварки концов нити с держателями и унос некоторого количества тепла из ячейки газовым потоком. Потери тепла нитью за счет излучения и концевые потери определяются исключительно температурным режимом и не зависят от состава газового потока. При постоянном температурном режиме детектора эти теплотери постоянны и влияют лишь на формирование нулевого сигнала и практически не принимают участия в формировании полезного сигнала. Унос тепла из детектора обусловлен тем, что не все молекулы, участвующие в процессе теплопередачи, успевают отдать полученное от нити тепло корпусу детектора. Т.е. газовый поток выходит из детектора несколько более горячий, чем входит. Количество уносимого из детектора тепла зависит от скорости газового потока и от его теплоемкости. Поскольку с изменением состава газового потока меняется не только его теплопроводность, но и теплоемкость, то данный вид теплопередачи влияет на формирование пика вещества и его иногда называют эффектом теплоемкости. Вклад эффекта теплоемкости в образование сигнала зависит от конструкции камеры ДТП и от теплофизических свойств пары «газ-носитель и анализируемое вещество» и обычно пренебрежимо мал.

С изменением температуры чувствительного элемента меняется его сопротивление. Для рассматриваемых чувствительных элементов филоментного типа электрическое сопротивление линейно возрастает с увеличением температуры:

$$R_T = R_0(1 + \alpha T), \quad (1)$$

где R_T и R_0 – сопротивление чувствительного элемента при температуре T и 0 , соответственно, α – температурный коэффициент электрического сопротивления, зависящий от природы металла.

Иногда встречаются ДТП с чувствительными элементами из полупроводниковых материалов, т.н. термисторами. Для этих чувствительных элементов характерна экспоненциально убывающая зависимость сопротивления от температуры.

Изменение сопротивления одного или двух чувствительных элементов в рабочей линии при постоянстве сопротивления чувствительных элементов сравнительной линии преобразуется мостовой измерительной схемой в напряжение, которое и является регистрируемым сигналом детектора.

Итак, ДТП является неразрушающим концентрационным детектором, его сигналом является напряжение, величина которого пропорциональна концентрации анализируемого вещества.

1.2. КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ИСПОЛНЕНИЙ ДТП

По конструктивному исполнению камеры чувствительного элемента различают несколько типов ДТП: проточные, проточно-диффузионные и диффузионные [6]. В проточном ДТП весь поток газа-носителя из хроматографической колонки продувается через канал, в котором размещен чувствительный элемент. В диффузионном ДТП поток газа-носителя минует камеру чувствительного элемента и анализируемые вещества достигают чувствительный элемент лишь за счет диффузии. В проточно-диффузионном работает смешанный механизм, т.е. анализируемые вещества достигают чувствительного элемента частично с потоком газа-носителя, частично за счет диффузии. Диффузионные ДТП применяются в основном в поточных газовых хроматографах. В современных лабораторных хроматографах чаще всего используются проточные конструкции. Они обладают лучшим быстродействием, большей чувствительностью, однако они более восприимчивы к нестабильности газового потока. В частности, при переключении крана-дозатора их реакция значительно больше, чем у проточно-диффузионных. При работе с гелием в качестве газа-носителя реакция ДТП на ввод пробы имеет вид небольшого положительного пика и практически не мешает регистрации последующих полезных сигналов. А вот при работе на азоте и особенно на аргоне эта реакция может иметь вид отрицательного пика довольно большой величины и в некоторых анализах возникает проблема регистрации пика водорода малой концентрации на нулевой линии, довольно резко поднимающейся к прежнему положению после смещения вниз. Использование в этом случае проточно-диффузионной конструкции ячейки ДТП эту проблему снимает, т.к. реакция на ввод пробы практически отсутствует.

Для предотвращения проникновения к чувствительному элементу кислорода из атмосферы выходы потоков газа-носителя из камер ДТП осуществляется через трубки протяженностью около 15 см. Чтобы уменьшить глубину проникновения кислорода за счет увеличения линейной скорости газовых потоков трубки для сброса делают с малым внутренним диаметром. В случае анализа проб с большим содержанием компонентов с очень малой летучестью наблюдается их конденсация в трубках сброса вплоть до полного перекрытия тока газа. Очистка и промывка этих трубок представляет собой очень большую проблему. Оригинальное решение этой проблемы было реализовано в хроматографе «Хромос ГХ-1000» при анализе смол на ОАО «Азот» (г. Кемерово). Трубки сброса из основного термостата корпуса ДТП были выведены в дополнительный термостат, где соединялись графитовым уплотнением с широкими трубками для сброса пробы. Дополнительные термостат и трубки сброса были легко разборными. Это позволило проводить длительные серии анализов с промывкой трубок сброса без прекращения работы.

1.3. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА РАБОТЫ ДТП НА ЕГО ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В учебной и справочной литературе по газовой хроматографии можно встретить выражение, связывающее коэффициент чувствительности ДТП с различными параметрами режима его работы [5]:

$$A_{\text{ДТП}} \approx kRI^2 \frac{(\lambda_{\text{Г-Н}} - \lambda_{\text{АВ}})}{\lambda_{\text{Г-Н}}} (T_{\text{Н}} - T_{\text{Д}}), \quad (2)$$

где k – константа, зависящая от конструкции камеры чувствительного элемента, R – величина сопротивления чувствительного элемента, I – величина тока, протекающего через детектор, $\lambda_{\text{Г-Н}}$ и $\lambda_{\text{АВ}}$ – теплопроводность газа-носителя и анализируемого вещества, соответственно, $T_{\text{Н}}$ и $T_{\text{Д}}$ – температура нити и корпуса ДТП, соответственно.

Сразу оговоримся, что это выражение не позволяет рассчитать коэффициент чувствительности ДТП, а лишь показывает взаимосвязь и взаимовлияние различных параметров на чувствительность ДТП.

Решающее значение во влиянии на чувствительность ДТП имеет природа газа-носителя. Чувствительность детектора пропорциональна относительной разности теплопроводностей газа-носителя и анализируемого вещества.

Теплопроводность газов и паров вещества определяется в основном молекулярной массой (M) и температурой (T):

$$\lambda \approx \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3)$$

Большинство газов и паров анализируемых веществ имеют низкую теплопроводность (см. таблицу 1). Лишь водород и гелий за счет малой молекулярной массы имеют относительно высокую теплопроводность, поэтому использование этих газов в качестве газа-носителя обеспечивает наилучшие характеристики ДТП: наибольшую чувствительность и линейность детектора, меньшую зависимость чувствительности от природы анализируемого вещества. На практике водород из-за взрывоопасности применяется значительно реже инертного гелия. Кроме того, для некоторых соединений возможно искажение сигнала за счет их гидрирования в токе водорода [1]. Гелий в земных условиях довольно дефицитен, следовательно, его добыча (извлечение из природного газа некоторых месторождений) относительно дорога, поэтому в качестве газа-носителя могут применяться и такие инертные газы, как азот, аргон, двуокись углерода. При этом следует учитывать, что на этих газах достигается гораздо меньшая чувствительность ДТП, возможно появление отрицательных пиков и пиков сильно искаженной формы, делающее проведение количественного анализа вообще невозможным. Стоимость же того или иного газа в конечном счете в основном определяется транспортными расходами, поэтому чаще всего,

кроме особых случаев, хроматографисты при работе с ДТП в качестве газа-носителя используют гелий.

Таблица 1

Теплопроводность λ некоторых газов и паров веществ [3]

Соединение	λ при 0° С, Вт/м×К	λ , %	λ при 100° С, Вт/м×К	λ , %
Водород	0,1742	128	0,2160	129
Гелий	0,1407	100	0,1677	100
Азот	0,0243	17,3	0,0315	18
Кислород	0,0247	17,6	0,03299	18,8
Воздух	0,0244	17,3	0,0321	19,1
Двуокись углерода	0,0137	9,7	0,0214	12,8
Аргон	0,0163	11,2	0,0211	12,6
Неон	0,0455	32,0	-	-
Криптон	0,0088	6,3	0,0110	6,6
Ксенон	0,0051	3,6	0,0070	4,2
Метан	0,0294	20,9	0,0481	28,7
Этан	0,0180	12,8	0,0309	18,4
Водяной пар (насыщенный)	-	-	0,0273	16,3
Этанол	-	-	0,0209	12,5
Гексан	0,0126	-	0,0210	9,7
Бензол	-	-	0,0174	10,4
Ацетон	-	-	0,0166	9,9
Сероводород	0,0128	9,1	-	-
Хлор	0,0077	5,5	-	-

Величина расхода газа-носителя гелия для хорошо сконструированных детекторов на чувствительность детектора влияния практически не оказывает.

При постоянстве всех прочих условий анализа изменение температуры детектора мало сказывается на величине чувствительности ДТП.

Чувствительность ДТП в значительной мере определяется величиной тока детектора. Из выражения (2) следует, что чувствительность ДТП должна быть пропорциональна квадрату тока. Однако зависимость чувствительности от тока близка к кубической и на практике двукратное увеличение тока детектора увеличивает его чувствительность в 6-11 раз. Это объясняется тем, что с увеличением тока увеличивается и температура нити, т.е. ее сопротивление и разность температур нити и корпуса ДТП. Казалось бы, увеличивай ток ДТП и получай высокую чувствительность! Однако чрезмерное увеличение тока детектора для получения высокой чувствительности недопустимо по двум причинам. Во-первых, с

превышением некоторой температуры T_n нить может перегореть. Во-вторых, высокая чувствительность детектора не является самоцелью, она необходима для достижения как можно меньшего предела обнаружения. Предел обнаружения, в свою очередь, определяется соотношением чувствительности и шума. С увеличением тока шум ДТП возрастает, причем при токе, близком к предельному, уровень шума возрастает непропорционально сильно, значительно сильнее возрастания чувствительности, что приводит к нежелательному увеличению предела детектирования. Эти зависимости иллюстрирует рис.1.

Величина тока детектора, обеспечивающего наименьший предел обнаружения, называется оптимальной. Она несколько меньше предельного тока детектора и соответствует разности температур нити и корпуса ДТП 80-150⁰ С. При низких температурах корпуса ДТП оптимальная разность температур составляет 130-150⁰ С, при высоких 80-100⁰ С.

И предельная величина тока детектора, которую нельзя превышать, и оптимальное ее значение определяются природой газа-носителя и температурой детектора. Чем больше теплопроводность газа-носителя, тем больше он охлаждает нить, и тем больший ток детектора можно задавать. Чем меньше температура детектора, тем больший ток можно задавать.

Влияние температуры корпуса ДТП на чувствительность противоречиво. С одной стороны, увеличение температуры увеличивает теплопроводность, что должно увеличивать чувствительность. Однако эта зависимость, как следует из выражения (3) имеет показатель степени одна вторая. Зависимость же чувствительности от тока имеет показатель степени, близкий к трем. Следовательно, наибольшая чувствительность ДТП достигается при отсутствии подогрева его корпуса и задании максимального тока. При этом следует помнить, что для защиты ДТП от загрязнения его температура должна быть по крайней мере не ниже температуры колонки. И только в некоторых случаях, когда определяется состав газовой пробы, а ее разделение проводится на адсорбционной колонке, возможна работа при температуре ДТП меньше температуры колонки. При этом температура ДТП выбирается такой, чтобы ее значение было стабильным, независящим от температурного режима термостата колонок.

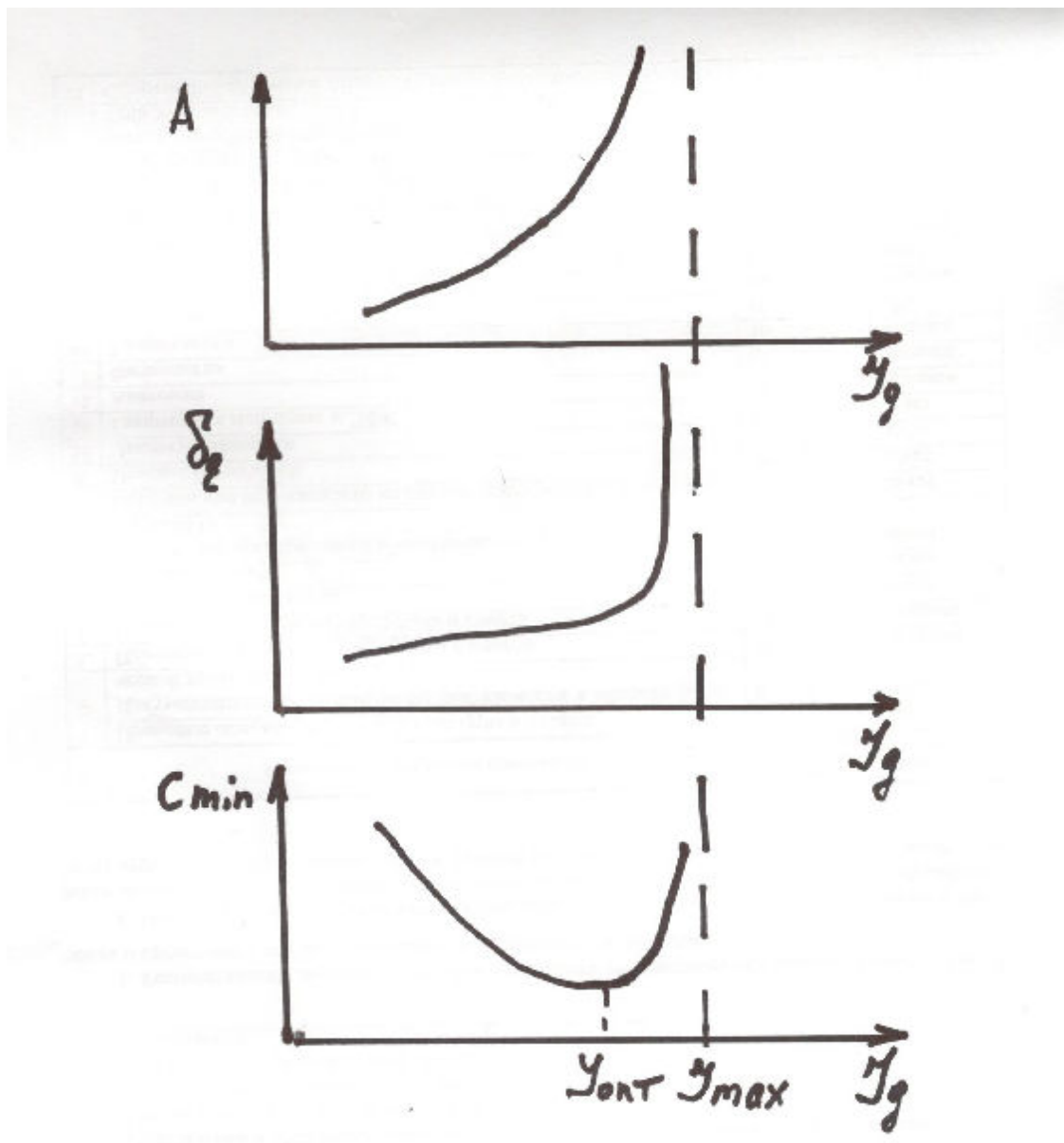


Рис.1. Влияние величины тока ДТП (I_d) на основные характеристики (A – чувствительность, δE – уровень шумов, C_{min} – предел детектирования)

Уровень шума ДТП определяется в основном током детектора. Уровень шума ДТП резко возрастает при загрязнении детектора.

Итак, при определенной природе газа-носителя, решающим фактором, определяющим аналитические возможности ДТП является величина тока ДТП. Существует два подхода к выбору величины тока и ее заданию.

При традиционном подходе величину тока выбирает и задает оператор-хроматографист. В выборе величины тока оператор должен руководствоваться рекомендациями изготовителя. Эти рекомендации оформляются в руководстве по эксплуатации или в виде таблицы или текстом.

В хроматографах «Хроматэк-Кристалл» реализован нетрадиционный подход. Оператор практически «отстранен» от выбора условий электрического питания ДТП, это осуществляет программа управления. Сама программа устанавливает оптимальный ток в зависимости от природы используемого газа-носителя и температуры детектора. Более того, величина тока детектора программой не отображается. Это обстоятельство делает работу ДТП «скрытой» от оператора. Однако все вышеприведенные рассуждения справедливы и в этом случае. Так же при работе с газом-носителем высокой теплопроводности задается большой ток и, наоборот, при работе на газе-носителе с низкой теплопроводностью ток ДТП задается относительно небольшого значения. С повышением температуры корпуса ДТП ток детектора снижается. Вот только судить об этом оператор может лишь по величине хроматографического пика.

ВНИМАНИЕ! При работе с ДТП необходимо принимать некоторые меры для защиты чувствительных элементов от вредных воздействий. К таким воздействиям относятся задание чрезмерно большого тока детектора и длительный контакт с кислородом.

При невнимательной работе оператор может задать чрезмерный ток (традиционный вариант управления) или указать тип газа с высокой теплопроводностью, например, «гелий», а на самом деле подать в хроматограф газ с низкой теплопроводностью, например, «азот» или «аргон». В современных хроматографах реализована защита нитей от перегрева. Особенно эта защита надежна в хроматографах «Хромос» и «Хроматэк-Кристалл». Программа управления постоянно контролирует температуру нити и при достижении критического ее значения отключает электрическое питание ДТП.

При наличии негерметичности в линии газа-носителя в его поток за счет диффузии подмешивается воздух, что резко снижает теплопроводность газового потока и приводит к перегреву нити. Кроме того, кислород вызывает коррозию нити, что при длительном воздействии может привести даже к ее перегоранию. Если даже перегорания не происходит, то частичная коррозия нити (или просто перегрев) приводит к ослаблению нити, ее провисанию, что отзывается повышенной нестабильностью нулевой линии.

При анализе воздушных проб контакт с кислородом больших концентраций неизбежен, что, скорее всего, снижает срок службы филоментов, но тут уж ничего не поделаешь, такое воздействие является целевым. Неоправданных же вредных воздействий на нити нужно избегать, не надеясь на защиту.

1.4. СВЯЗЬ ХАРАКТЕРИСТИК ДТП С РЕЖИМОМ РАБОТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

Поскольку чувствительность ДТП не зависит от расхода газа-носителя, то его величину следует выбирать из соображений наилучшей работы хроматографической колонки (наибольшая эффективность, минимальное

время анализа). Расход газа-носителя можно менять в диапазоне от 10 до 60 см³/мин без ущерба для характеристик детектора. При работе в изотермическом режиме колонки величина расхода газа-носителя в сравнительной линии роли не играет, лишь бы он был достаточен для предохранения нитей от перегорания. При малых скоростях газа-носителя (менее 5 см³/мин) может происходить коррозия чувствительных элементов кислородом воздуха, проникающим за счет диффузии в детектор через выходные трубки.

При работе в режиме программирования температуры колонки, содержащей неподвижную жидкую фазу, для уменьшения дрейфа нулевой линии колонки в обеих линиях и расходы газа-носителя должны быть одинаковы. При работе с программированием температуры адсорбционной колонки стабильность нулевой линии определяется практически только чистотой исходного газа-носителя. Следует иметь в виду, что, в отличие от пламенно-ионизационного детектора, ДТП чувствует воду, и наличие в исходном газе-носителе воды приведет в режиме программирования температуры колонки к регистрации воды либо в виде относительно компактного, либо сильно размытого пика (горба).

Так как ДТП является относительно малочувствительным детектором, унос неподвижной жидкой фазы регистрируется ДТП малым смещением нулевой линии, однако в случае конденсации фазы в ДТП шумы детектора резко возрастают.

Для предохранения детектора от загрязнений его температура должна быть выше температуры колонки. Поэтому, чем выше температура колонки, тем выше температура детектора, тем меньше предельное значение тока, тем меньше чувствительность детектора. Для получения наибольшей чувствительности ДТП (наименьшего предела обнаружения) необходимо подбирать такие условия разделения компонентов пробы, при которых температура детектора была бы как можно меньше. Наиболее эффективно использовать ДТП при анализе газов, смеси которых можно разделить на колонках с жидкими фазами при температурах, близких к комнатной.

1.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ДТП ОТ РЕЖИМА ЕГО РАБОТЫ С ГЕЛИЕМ В КАЧЕСТВЕ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

При работе с детектором по теплопроводности хроматографист выбирает в соответствии с МВИ или по своему усмотрению следующие параметры режима работы детектора: 1) природа газа-носителя, 2) расход газа-носителя, 3) температура детектора, 4) ток детектора. Данная работа посвящена практическому ознакомлению по влиянию перечисленных параметров на основные характеристики ДТП.

1.5.1. Влияние тока ДТП на уровень его шума.

Для корректной оценки влияния тока на уровень шума ДТП создадим в приборе условия, исключаящие влияние на ДТП работы колонки. Для этого

в рабочую и сравнительные линии ДТП установим металлические незаполненные колонки длиной 1 м. Колонки должны быть предварительно промыты растворителями и прокалены в токе газа-носителя. Задайте в обеих линиях газа-носителя по 30 мл/мин гелия. Температуру колонки и корпуса ДТП задайте по 50⁰С.

Задайте ток ДТП 50 мА и включите запись нулевой линии. Убедившись в достаточной стабильности нулевой линии, измерьте величину шума. Прделайте аналогичные измерения при токе ДТП 100, 150, 200, 250 и 300 мА. Постройте график зависимости уровня шума от величины тока.

1.5.2. Влияние расхода газа-носителя на высоту и площадь пика.

Постараемся свести к минимуму влияние на параметры пика работы хроматографической колонки. Для этого опять используем в качестве колонки незаполненную трубку длиной 1м. В качестве пробы будем вводить технический азот с помощью крана дозатора с объемом дозирующей петли 0,125 мл.

Установите в рабочей линии ДТП расход гелия 10 мл/мин, продуйте кран азотов, введите пробу и запишите хроматограмму. Измерьте параметры пика азота. Прделайте аналогичные измерения при расходах гелия 15, 20, 30, 40 и 60 мл/мин. Сделайте вывод о влиянии расхода газа-носителя на высоту и площадь пика.

1.5.3. Влияние режима работы ДТП на его характеристики.

Установите в рабочую линию ДТП хроматографическую колонку с молекулярными ситами типа СаА или NaX. К крану дозатору подсоедините баллон с ПГС состава (% об.): водород-5, кислород-19, азот-66, метан-5, диоксид углерода-5. Ведите пробу и запишите хроматограмму смеси в условиях указанных в таблице 2. После записи хроматограммы измерьте параметры пика метана и рассчитайте для него значения коэффициента чувствительности $A_{ДТП}$ и градуировочного коэффициента $K_{град}$ по выражениям:

$$K_{град} = \frac{C}{S}, \quad (4)$$

$$A_{ДТП} = \frac{SF}{m}. \quad (5)$$

где C – концентрация, S – площадь пика, F – объемная скорость газа-носителя, m – масса вещества в пробе.

В выражении (5) m -масса метана в пробе, рассчитываемая по выражению:

$$m = V_{дозы} \times \frac{C}{100} \times \rho, \quad (6)$$

где ρ - плотность метана.

Таблица 2

Таблица экспериментальных данных влияния режима работы ДТП на его отклик

Параметры опыта			Результаты измерения пика			Результаты вычислений	
Расход гелия, Фмл/мин	Ток ДТП, мА	Температура ДТП, °С	Время выхода	Высота, Н	Площадь, S	Адтп	Кгр
10	100	50					
15	100	50					
20	100	50					
30	100	50					
40	100	50					
60	100	50					
60	50	50					
60	100	50					
60	150	50					
60	200	50					
60	300	50					
60	100	200					
60	100	300					

Результаты измерений и вычислений вместе с показателями размерности введите в таблицу 2.

Сделайте выводы: 1) о влиянии расхода газа-носителя на величину высоты, площади и ширины пика, на чувствительность детектора; 2) о влиянии тока детектора на его чувствительность; 3) о влиянии температуры детектора на величину его чувствительности.

Для получения вывода о влиянии тока детектора постройте зависимость $\lg A_{дтп} = f(\lg I_{дтп})$ и определите показатель степени (n) зависимости чувствительности ($A_{дтп}$) от тока детектора ($I_{дтп}$) $A_{дтп} = \Pi \times I_{дтп}^n$

1.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДТП И ГЕЛИЕМ В КАЧЕСТВЕ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Один из наиболее часто используемых лабораторных методов определения влаги –титрование методом Карла Фишера. В диапазоне от 0,1% до 100% содержания влаги применяется волюмометрическое титрование по Карлу Фишеру. Преимущество волюмометрии в том, что прямо в титровальную ячейку можно поместить не только жидкие пробы, но так же твердые и пастообразные. Кулонометрическое титрование по Карлу Фишеру применяется при определении следовых количеств влаги в диапазоне от 0,001% до 1%. Кулонометрическое титрование по Фишеру позволяет проводить измерения в жидких, твердых и газообразных образцах.

У этого метода много достоинств и преимуществ, в том числе и перед хроматографией, однако, если в лаборатории есть газовый хроматограф с ДТП и нет титратора по Фишеру, то полезно знать, что же можно сделать газовой хроматографией в определении воды!

1.6.1. Подготовка эксперимента.

Для определения воды установим в хроматограф хроматографическую колонку с полимерным адсорбентом типа порапак-Q. Подобные сорбенты позволяют при относительно малом удерживании воды получать довольно симметричные ее пики. В качестве исследуемой смеси будем использовать растворы воды в ацетоне. Эта пара веществ имеет неограниченную смешиваемость, ацетон имеет относительно небольшое удерживание на порапаке, что позволит за относительно небольшой отрезок времени получить довольно большой экспериментальный материал. В начале необходимо удостовериться в отсутствии в ацетоне воды или определить ее содержание. Введите в хроматограф 1 мкл чистого ацетона и запишите хроматограмму. Убедитесь, что пик воды на хроматограмме отсутствует. Приготовьте раствор воды в ацетоне с содержанием 0,1 г/мл, для чего взвесьте 1 г воды и добавьте пипеткой 9 мл ацетона. Исходный маточный раствор будет использован для приготовления растворов с меньшим содержанием воды. Последовательно разбавляя исходный раствор ацетоном, приготовьте растворы с содержанием воды 0,01; 0,001; 0,0001 г/мл.

1.6.2. Проведение эксперимента.

Последовательно проведите хроматографическое определение воды в приготовленных растворах, дозируя каждый раствор объемом 1 мкл по 2 раза. Запишите и сохраните хроматограммы.

1.6.3. Обработка результатов.

Постройте градуировочный график площади пика воды от содержания в пробе, используя имеющееся программное обеспечение. Оцените линейность градуировочного графика. Рассчитайте предел обнаружения воды, который может быть достигнут в данных условиях анализа. Рассчитайте содержание воды, которое может быть определено из условия соотношения сигнал/шум=20. Приготовьте пробу с рассчитанным содержанием воды, введите пробу и измерьте площадь пика воды.

1.6.4. Снижение достигнутого предела обнаружения.

Приготовьте раствор воды в ацетоне в 50 раз меньше, чем из определенного соотношения сигнал/шум=20. Введите в хроматограф пробу объемом 50 мкл. Запишите хроматограмму и определите площадь пика воды. Оцените полученный результат.

1.7. ОСОБЫЕ СЛУЧАИ РАБОТЫ ДТП

1.7.1. Инверсия пика.

Особое, необычное поведение ДТП наблюдается при относительно небольшой разности теплопроводностей газа-носителя и анализируемого вещества. Сигнал детектора начинает развиваться в одном направлении, но,

не достигая своего максимального значения, останавливается и продолжает развиваться в направлении, противоположном первоначальному (см. рис. 2).

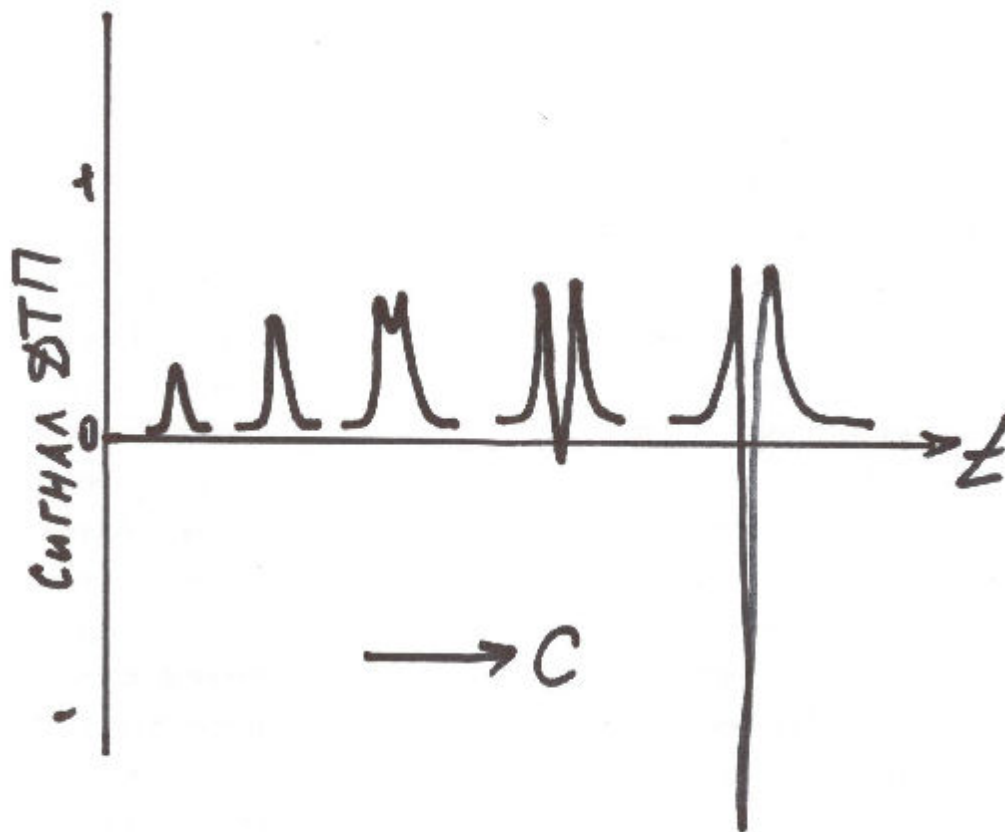


Рис. 2. Инверсия пиков

Происходит, так называемое «обращение» или «инверсия» пика. При использовании гелия в качестве газа-носителя этот эффект проявляется лишь в единичном случае, а именно, при регистрации пика водорода. В случае необходимости использования газа-носителя низкой теплопроводности (азота, аргона, двуокиси углерода) данный эффект проявляется довольно часто.

Это явление имеет несколько причин [1], [9]. Во-первых, для некоторых смесей зависимость теплопроводности от состава имеет не монотонный, а экстремальный характер, например, с минимумом (см. рис. 3).

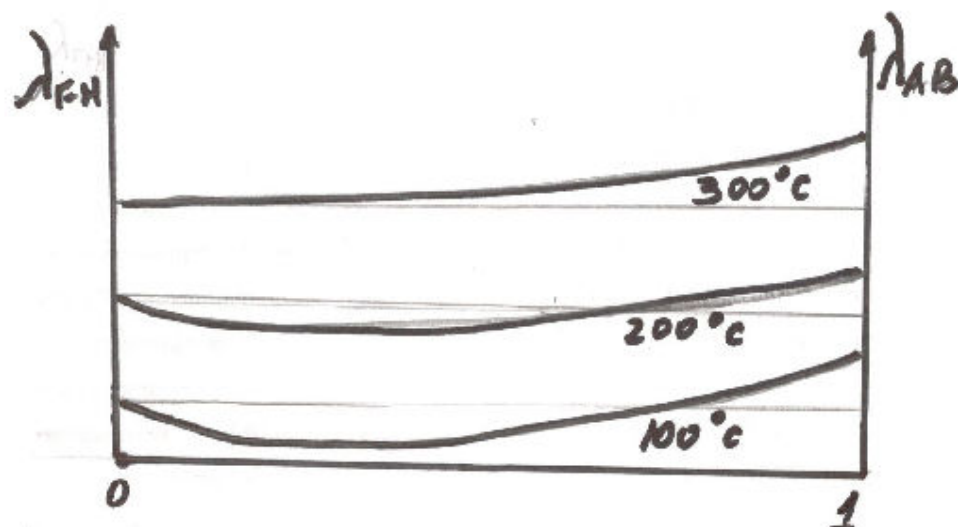


Рис. 3. Изотермы теплопроводности (λ) для бинарной газовой смеси веществ с близкой теплопроводностью от содержания анализируемого вещества (АВ)

По мере увеличения в газе-носителе концентрации анализируемого вещества теплопроводность газового потока вначале увеличивается, достигает максимального значения и уменьшается, вначале выравниваясь с теплопроводностью чистого газа-носителя, а затем становясь ее меньше. В тот момент, когда теплопроводность после достижения максимума начинает уменьшаться, сигнал детектора меняет свою направленность (полярность), а когда теплопроводность газовой смеси сравнивается с теплопроводностью чистого газа-носителя, сигнал пересекает нулевую линию.

Во-вторых, различные газы имеют различную крутизну зависимости теплопроводности от температуры (см. рис. 4), и если их теплопроводности близки, то при некоторой температуре эти зависимости пересекаются, а теплопроводность анализируемого вещества становится больше теплопроводности газа-носителя.

При входе в камеру детектора газовая смесь имеет температуру корпуса детектора T_d . В процессе передачи тепла газовый поток повышает свою температуру до некоторой средней величины T_p , которая лежит между температурой корпуса детектора T_d и температурой нити T_n , т. е. $T_d < T_p < T_n$.

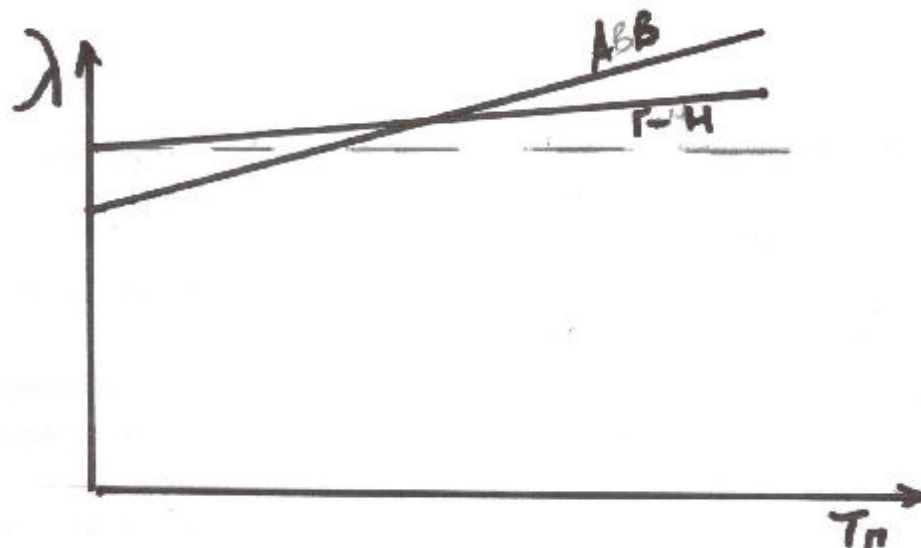


Рис 4. Зависимость теплопроводности (λ) от средней температуры ($T_{п}$) газового потока

Величиной $T_{п}$ и определяется теплопроводность газового потока. При появлении в газе-носителе анализируемого вещества теплопроводность газового потока уменьшается, что приводит к увеличению температуры нити, а следовательно, и температуры газового потока. Это, в свою очередь, вызывает увеличение теплопроводности газового потока, и в некоторый момент времени она сравнивается с начальной теплопроводностью газаносителя, а затем становится и выше ее. Следовательно, если вначале нить разогревается, то затем начинает охлаждаться, что и приводит к инверсии пика.

Обе обсуждаемые причины: экстремальное изменение теплопроводности газового потока, вызванное изменением во времени его состава, и изменение во времени температуры газового потока объясняют эффект инверсии пика количественно, или совместно, или по отдельности.

Из рисунков 3 и 4 видно, что степень инверсии пика зависит от температуры корпуса детектора и температуры нити, которая регулируется током детектора. Следовательно, изменением температуры и тока детектора можно изменять степень инверсии пика и даже устранять ее.

1.7.2. Влияние теплоемкости на сигнал ДТП

В общем случае с изменением состава газового потока температура нити меняется за счет двух факторов: изменение теплопроводности газового потока и изменение его теплоемкости [6].

$$E_{дтп} = A + B\lambda(T_{н} - T_{д}) + V C_p F \Delta T^1, \quad (7)$$

где A , B и V — постоянные;

λ и C_p — теплопроводность и теплоемкость газового потока;

$T_{н}$ и $T_{д}$ — температура нити и корпуса детектора;

F — объемная скорость газа-носителя;

ΔT^1 — разность температур входящего и выходящего из детектора газового потока.

В реальном детекторе не все молекулы, участвующие в процессе теплопередачи, успевают отдать корпусу детектора полученную от нити избыточную энергию, поэтому газ на выходе из детектора имеет несколько большую температуру, чем на входе. Количество тепла, уносимое из детектора газом, пропорционально скорости потока и его теплоемкости.

С изменением состава газового потока меняется его теплоемкость, а следовательно, и количество тепла нити, уносимое из детектора. Эффект уноса тепла нити газовым потоком за счет увеличения его теплосодержания называется эффектом теплоемкости. Вклад эффекта теплоемкости в образование сигнала практически незаметен в тех случаях, когда различие в теплопроводностях газа-носителя и анализируемого вещества велико, а также когда при малой разности теплопроводностей потери тепла из-за вынужденной конвекции сведены к минимуму конструкцией детектора.

Если же конструкция детектора способствует уносу тепла и если теплоемкости газов отличаются значительно, а теплопроводности близки, то влияние эффекта теплоемкости может быть значительным. Когда эффект теплоемкости изменяет температуру нити в направлении, противоположном ее изменению за счет изменения теплопроводности, может наблюдаться инверсия пика. Например, теплопроводность анализируемого вещества меньше теплопроводности газа-носителя, что должно приводить к увеличению температуры нити, однако теплоемкость анализируемого вещества больше теплоемкости газа-носителя, что должно приводить к понижению температуры нити. Результирующее изменение температуры нити будет зависеть от величины вклада эффекта теплоемкости.

Если оба эффекта изменяют температуру нити в одном направлении, то на хроматограмме наблюдается обычный пик, однако и в том и в другом случае с изменением расхода газа-носителя чувствительность детектора будет изменяться.

Кроме того, при инверсии пика изменение расхода газа-носителя будет изменять характер (степень) инверсии или вообще ее устранивать.

1.8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. ОСОБЕННОСТИ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗА- НОСИТЕЛЯ ГЕЛИЯ.

Целью данной работы является установление пределов содержания водорода в газовой пробе, в которых возможно определение с использованием гелия в качестве газа-носителя. Довольно часто в производственных условиях ставится задача определения довольно сложного состава газовых смесей, содержащих в том числе и водород. Например, в производстве аммиака используется технологический газ, в котором требуется определить содержание кислорода, азота, метана, оксидов углерода

и водорода. Иногда содержание водорода рассчитывают как разность между 100 % и суммой остальных компонентов, определенных газохроматографически с помощью ДТП. Но в некоторых случаях требуется прямое определение содержания водорода.

1.8.1. Подготовка эксперимента.

Установите в кране-дозаторе дозирующую петлю объемом 1 мл. Установите хроматографическую колонку с молекулярными ситами типа СаА. Задайте температуру ДТП 50⁰ С, колонки 50⁰ С, ток ДТП 100 мА. Соберите газовую схему приготовления анализируемой смеси в соответствии с рис. 5.

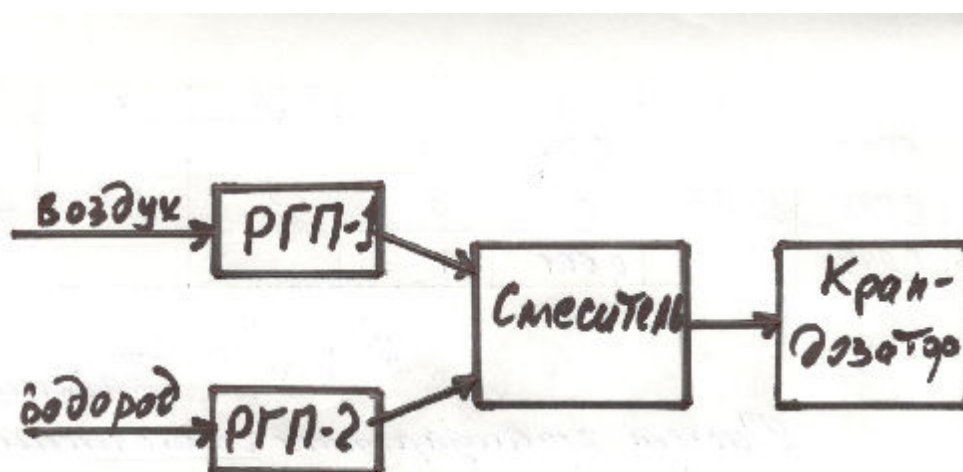


Рис. 5. Газовая схема приготовления газовой пробы нужного состава

1.8.2. Проведение эксперимента.

Установите РГП-1 расход воздуха 600 мл/мин, РГП-2 расход водорода 6 мл/мин. Продуйте кран, введите пробу, запишите хроматограмму и измерьте площадь пика водорода. Повторите ввод пробы еще 2-3 раза до получения воспроизводимых результатов.

Проделайте аналогичные измерения, задавая расходы воздуха и водорода, соответственно, 600 и 12, 600 и 24, 600 и 50, 60 и 10, 30 и 10, 30 и 20, 30 и 30. Проведите анализ чистого водорода. Обратите внимание, с какого состава смеси начинается искажение формы пика водорода (инверсия пика).

1.8.3. Установите в кране-дозаторе дозирующую петлю объемом 0,125 мл. Прodelайте аналогичную серию экспериментов, как в п.п. 1.8.2.

1.8.4. Обработка результатов.

С помощью используемого программного обеспечения постройте два градуировочных графика, соответственно, для дозы 1 и 0,125 мл. Содержание водорода в пробах рассчитать по выражению:

$$C_{\text{водорода}} = 100 \frac{F_{\text{водород}}}{(F_{\text{водород}} + F_{\text{воздух}})}, \quad (8)$$

где $C_{\text{водорода}}$ – концентрация водорода, % об.,

$F_{\text{водород}}$ и $F_{\text{воздух}}$ – расходы водорода и воздуха, соответственно.

Определите, в какой области концентраций водорода инверсия пика водорода делает его определение невозможным.

Определите, в какой области концентраций градуировочный график линеен.

Определите наименьшую концентрацию водорода, которую можно определять из соотношения сигнал/шум=10.

1.9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРГОНА ИЛИ АЗОТА В КАЧЕСТВЕ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Целью данной работы является установление пределов содержания водорода в газовой пробе, в которых возможно определение с использованием аргона или азота в качестве газа-носителя.

1.9.1. Подготовка эксперимента.

Установите в кране-дозаторе дозирующую петлю объемом 1 мл. Установите хроматографическую колонку с молекулярными ситами типа СаА. Задайте в обеих линиях ДТП расход аргона (азота) по 30 мл/мин. Задайте температуру ДТП 50⁰С, колонке 50⁰С, ток ДТП 100 мА. Соберите газовую схему приготовления анализируемой смеси в соответствии с рис. 5.

1.9.2. Проведение эксперимента.

Установите РГП-1 расход воздуха 600 мл/мин, РГП-2 расход водорода 6 мл/мин. Продуйте кран, введите пробу, запишите хроматограмму и измерьте площадь пика водорода. Повторите ввод пробы еще 2-3 раза до получения воспроизводимых результатов.

Проделайте аналогичные измерения, задавая расходы воздуха и водорода, соответственно, 600 и 12, 600 и 24, 600 и 50, 60 и 10, 30 и 10, 30 и 20, 30 и 30. Проведите анализ чистого водорода.

1.9.3. Обработка результатов.

С помощью используемого программного обеспечения постройте градуировочный график. Содержание водорода в пробах рассчитать по выражению (8).

Определите, в какой области концентраций градуировочный график линеен.

Определите наименьшую концентрацию водорода, которую можно определять из соотношения сигнал/шум=10.

2. ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР (ПИД)

ПИД является самым распространенным газохроматографическим детектором, в первую очередь потому, что мы живем в мире, построенном на углероде, и большинство определяемых соединений являются органическими. Кроме того, по совокупности характеристик он более других приближается к идеальному детектору. К достоинствам ПИД в первую очередь нужно отнести высокую чувствительность к органическим соединениям, широкий линейный диапазон, относительно малая зависимость чувствительности от конструкции и внешних условий, высокая воспроизводимость относительных (поправочных) градуировочных коэффициентов. ПИД легко соединяется как с набивной, так и с капиллярной колонкой без существенных изменений в конструкции.

2.1. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СИГНАЛА В ПИД

Несмотря на приложенное к поляризующему электроду напряжение, в отсутствии пламени в ПИД ток через детектор не протекает, т.к. газы и пары веществ являются диэлектриками. Если в отсутствии пламени в детекторе выходной сигнал ПИД отличен от нуля, то в конструкции детектора имеются неполадки. Это может быть связано с загрязненностью изолятора коллекторного электрода или с плохим состоянием сигнального кабеля, передающего сигнал от ПИД к усилителю.

В камере детектора горит водородное пламя в соответствии с реакцией:



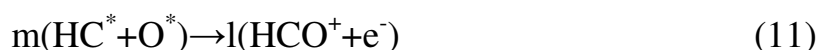
Одним из признаков горения водорода в детекторе является образование воды, которое можно увидеть по запотеванию холодной полированной (зеркальной) поверхности какого-либо предмета, поднесенного к отверстию в крышке ПИД.

Процесс горения водорода обладает высокой теплотворной способностью и температура пламени весьма высока. Величина температуры зависит от режима газового питания пламени и положения точки измерения. Во внешней части пламени температура больше, в центре пламени и у среза горелки температура меньше. В любом случае температура не менее 1000°C . Процесс горения водорода многостадийен и довольно сложен. Спектральными исследованиями было показано наличие в пламени водорода примерно полутора десятков различных частиц, в том числе радикала кислорода (атомарного кислорода) O^* . Образуются и заряженные частицы, но при горении очень чистого водорода в чистом воздухе число заряженных частиц очень мало и ток, протекающий через ПИД в таких условиях, находится в пределах 10^{-13}A (0,1 пА).

Органические соединения, попадая из колонки в зону высокой температуры [7], подвергаются термическому разрушению (деструкции), при этом образуется довольно большое число различных частиц, в том числе и радикалов HC^* :



При взаимодействии радикалов HC^* с атомарным кислородом протекает химическая реакция с образованием комбинации двух разнозаряженных частиц:



Этот процесс называется хемоионизацией, т.е. образованием электрически заряженных частиц из электрически нейтральных частиц в результате протекания химической реакции. Масс-спектрометрическими исследованиями показано, что основными носителями положительных зарядов в пламени ПИД являются ионы гидроксония, которые образуются при взаимодействии карбонильных ионов CHO^+ с водой:



Именно ионы гидроксония и электроны обеспечивают электропроводность пламени в ПИД. ПИД работает в области насыщения вольтамперной характеристики, поэтому величина тока, протекающего через детектор, определяется скоростью образования заряженных частиц, т.е. массовой скоростью поступления органических веществ в пламя. Содержание органических веществ в исходных газах определяет величину фонового (нулевого) тока ПИД. С поступлением в детектор из колонки полосы анализируемого соединения скорость образования заряженных частиц возрастает, что приводит к увеличению тока, протекающего через детектор.

В подавляющем большинстве конструкций ПИД используется так называемое диффузионное пламя (см. рис. 6). При этом газ-носитель и водород предварительно смешиваются и поступают в пламя через сопло горелки во внутреннюю его часть, а воздух поступает к пламени сбоку в среднюю его часть. У среза горелки внутри пламени образуется зона 1, в которую кислород не поступает. В среднюю часть пламени (зона 2) кислород проникает за счет диффузии из внешней части, именно поэтому пламя и называется диффузионным. Молекулы органических веществ поступают с потоком газа-носителя во внутреннюю часть пламени, не содержащую кислорода, где под воздействием высокой температуры подвергаются деструкции с образованием радикалов HC^* . Затем в средней части пламени эти радикалы встречаются с радикалами кислорода и происходит их

химическая ионизация, в результате чего пламя становится электропроводным.

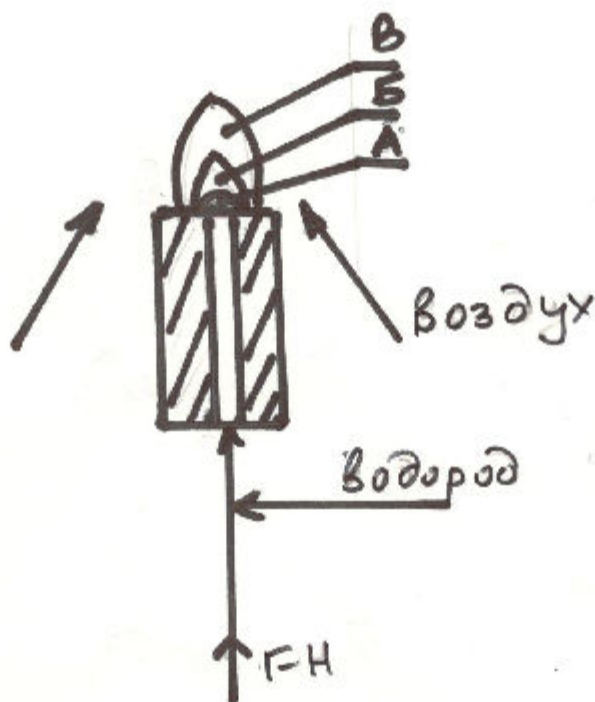


Рис. 6. Структура (упрощенная) водородного пламени в ПИД

Далеко не каждый атом углерода в исходной молекуле органического вещества образует при термической деструкции радикал CH^* , не каждый радикал за счет химической ионизации образует комбинацию заряженных частиц. Отношение числа образующихся комбинаций заряженных частиц I к числу исходных атомов углерода n иногда называют ионизационной эффективностью. В современных ПИД ионизационная эффективность имеет величину порядка 10^{-5} , т.е. ионизации в ПИД подвергается лишь один из 100 000 исходных атомов углерода. Такая ионизационная эффективность соответствует чувствительности порядка 5×10^{-6} Ас/мг. В лучших конструкциях ПИД его чувствительность не превышает величины 10^{-5} Ас/мг, что объясняется протеканием в пламени огромного числа реакций, в ходе которых заряженные частицы не образуются, например:



Выход заряженных частиц снижается также за счет протекания различных реакций рекомбинации, т.е. взаимодействия между собой разнозаряженных частиц с образованием незаряженных частиц. В реакциях рекомбинации могут участвовать молекулы воды, поэтому при наличии в пробе больших количеств воды на некоторых участках хроматограммы

возможно получение результатов с воспроизводимостью худшей, чем обычно.

Рассмотренный механизм образования сигнала в ПИД имеет упрощенный характер, на самом деле все гораздо сложнее, однако он позволяет объяснить практически все поведение детектора. Соединения, не образующие при термической деструкции радикалов HC^* , не обнаруживаются ПИД. К таким углеродсодержащим соединениям относятся CO , CO_2 , CS_2 , HCOOH . В них углерод полностью окислен, и обычных условиях ПИД не способен к образованию HC^* .

Исходя из механизма образования сигнала, ПИД является разрушающим, т.е. потоковым детектором. Высота пика ПИД пропорциональна не только концентрации вещества, но и объемной скорости газа-носителя, площадь же пика определяется массой введенного вещества и от скорости газа-носителя не зависит.

2.2. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ПИД РАБОТЫ НА ОСНОВНЫЕ ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ

2.2.1. Фоновый сигнал ПИД.

Фоновый сигнал ПИД имеет достаточно определенный физический смысл, он пропорционален массовой скорости органических веществ, поступающих в водородное пламя. На основании длительных наблюдений хроматографисты сформулировали следующее практическое правило: в стандартном режиме газового питания, если исходные газы чистые, газовые линии хроматографа чистые и из колонки не летит никакая органика (колонка не «фонит»), фоновый сигнал ПИД находится в пределах $(3-7)10^{-12}$ А или 3-7 пА. Конечно, небольшие отклонения от указанного диапазона возможны, но они весьма редки и связаны чаще всего с некоторыми отклонениями от стандартного режима. Понятие «стандартный режим ПИД» мы обсудим позднее.

Какая колонка не будет «фонить»? В первую очередь это пустая незаполненная стеклянная или металлическая трубка, предварительно промытая растворителями и прокаленная при достаточно высокой температуре ($200-300^\circ\text{C}$). Иногда прием замены рабочей колонки на пустую позволяет значительно прояснить ситуацию, особенно на «чужом» хроматографе, если неясно, по какой причине у детектора чрезмерно большой фон и, как следствие, большой шум. Если после замены колонки фон резко уменьшается, то однозначно, что фон был обусловлен рабочей колонкой, если же после замены колонки фон остался повышенным, то дело не в колонке, а либо грязь летит с исходными газами, либо грязь в дозаторе. Накопление большого количества загрязнений в дозаторе так, чтобы фон резко увеличился, маловероятно. Лайнер в дозаторе-испарителе легко заменить или промыть.

Хроматографическая колонка с адсорбентом также не должна фонить, если ее предварительно кондиционировать.

Набивная колонка с неподвижной жидкой фазой может давать самый различный фон. Если фаза высокотемпературная, а температура колонки относительно невысока (близка к комнатной), то такая колонка фонить не будет, но с ростом температуры фон детектора будет увеличиваться. В этой ситуации нужно так же уметь определить, вызвано увеличение фона ПИД с нагревом колонки возрастающим уносом фазы или уносом примесей, накопившихся в колонке при низкой температуре из газа-носителя недостаточной чистоты.

Набивная колонка с относительно низким температурным пределом неподвижной жидкой фазы может давать увеличение фона ПИД уже начиная с температур 50-70⁰С. И, естественно, чем выше температура колонки, тем больше величина фона ПИД. Кроме температуры колонки и летучести фазы на величину фона ПИД влияет и количество фазы в колонке. Чем колонка длиннее, чем больше ее внутренний диаметр, чем больше степень пропитки твердого носителя фазой, тем больше будет фон ПИД.

Капиллярные колонки практически не дают уноса неподвижной жидкой фазы, особенно при относительно низких температурах использования. И только с превышением уровня температуры 2/3 от предела, может наблюдаться некоторое увеличение фона ПИД. Обычно величина приращения фона приводится в паспорте на колонку. Заметное длительное превышение приращения фона по сравнению с паспортными данными может быть вызвано разрушением фазы в следствии, например, разрушения кислородом при его повышенном содержании в исходном газе-носителе.

Примеси органических соединений в исходных газах по-разному влияют на величину фона ПИД при диффузионной структуре пламени. Как уже отмечалось выше, газ-носитель и водород, а, следовательно, и органические примеси, поступают во внутреннюю часть пламени, где подвергаются термодеструкции, а затем достигают зоны ионизации. Таким образом, примеси органики в этих газах ионизируются с той же эффективностью, как и анализируемые вещества. Воздух и примеси органических веществ в нем поступают к диффузионному пламени снаружи, во внешнюю его часть. Здесь наблюдается по сравнению с зоной ионизации более высокое содержание кислорода, более высокая температура, в большей степени протекают реакции, не приводящие к ионизации, например, реакции (13) и (14). Т.о. органические примеси воздуха сгорают во внешней части пламени практически без ионизации и их вклад в величину фона на несколько порядков меньше. Как правило, в обычных рутинных анализах особого внимания чистоте воздуха не уделяют, используют обычный атмосферный воздух, компремируют и подают в газовый хроматограф, а фильтры в линии воздуха практически никогда не регенерируют. И только в очень тонких анализах на пределе чувствительности иногда используют либо воздух высокой степени чистоты, либо применяют приемы по доочистке воздуха от органики. Одним из таких способов доочистки воздуха является продувка воздуха через фильтр каталитического окисления органики в воздухе на оксиде никеля при температуре около 600⁰С. Такие фильтры

выпускают многие фирмы по производству хроматографического оборудования.

В итоге выражение, показывающее связь фона ПИД с содержанием органических примесей, можно представить в следующем виде:

$$I_{\text{ПИД}} = A_{\text{ПИД}} \left(J_{\text{орг}}^{\Gamma-\text{н}} + J_{\text{водород}} + \frac{J_{\text{орг}}^{\text{воздух}}}{100} \right), \quad (15)$$

где $I_{\text{ПИД}}$ – фоновый ток ПИД, $A_{\text{ПИД}}$ – чувствительность ПИД, J – массовая скорость органических веществ.

Выражение (15) справедливо лишь для диффузионной структуры пламени. Если же все газы подавать через сопло горелки после их предварительного смешения (так называемое гомогенное пламя), то требуется высокая чистота всех газов, в том числе и воздуха. По этой причине, а также по ряду других в серийных хроматографах ПИД с гомогенным пламенем не применяют.

2.2.2. Чувствительность ПИД.

Принципиально конструкции ПИД разных производителей мало отличаются друг от друга. В деталях отличия в конструкциях имеются и влияют на характеристики ПИД, однако это влияние не дает какой-либо конструкции решающего преимущества.

Чувствительность ПИД очень мало зависит от конструкции детектора, и в основном определяется режимом его газового питания. Если представить чувствительность ПИД как уровень, возвышающийся над 2-х координатной сеткой расходов газов (водород и воздух), то можно увидеть довольно обширное плато с относительно небольшими холмами и впадинами [8]. От расхода водорода чувствительность ПИД имеет экстремальную зависимость с максимумом. Расход водорода, обеспечивающий максимум чувствительности, называется оптимальным еще и потому, что он обеспечивает и наименьший уровень шумов, и, соответственно, наименьший предел обнаружения, а также и наибольшую стабильность параметров (высота, площадь) хроматографических пиков при многократном вводе пробы.

Величина оптимального расхода водорода несколько зависит от конструкции ПИД, однако для большинства конструкций при расходе газа-носителя 30 мл/мин (наиболее часто используемое значение) максимум чувствительности наблюдается при расходе водорода 30 ± 3 мл/мин. Конструкция ПИД несколько влияет на ширину (крутизну) зависимости чувствительности ПИД от расхода водорода. Если построить от расхода водорода зависимость не абсолютного, а относительного значения чувствительности A_i/A_{max} в %, то оказывается, что у ПИД в хроматографе «Хроматэк-Кристалл» эта зависимость наиболее пологая (широкая) (см. рис. 7). У хроматографа «Цвет-500» показания ПИД будут изменяться лишь в пределах погрешности дозирования ($\text{ОСКО} \leq 2\%$ отн.) при отклонении расхода водорода от оптимального ± 1 мл/мин. У хроматографа «Цвет-800»

аналогичное проявление будет наблюдаться при отклонении расхода ± 3 мл/мин, а у «Хроматэк-Кристалл» ± 5 мл/мин. Конечно, более пологая зависимость обеспечивает большую стабильность показаний. Однако в современных приборах с электронным регулированием газового потока и долговременно и изо дня в день расход водорода воспроизводится весьма стабильно, поэтому и показания ПИД стабильны, и пологость зависимостей не столь важна. В качестве оптимального расхода водорода следует выбирать середину этой пологой вершины зависимости чувствительности от расхода.

Однозначно доказанного объяснения наличию максимума в литературе не имеется, однако некоторые предположения можно высказать.

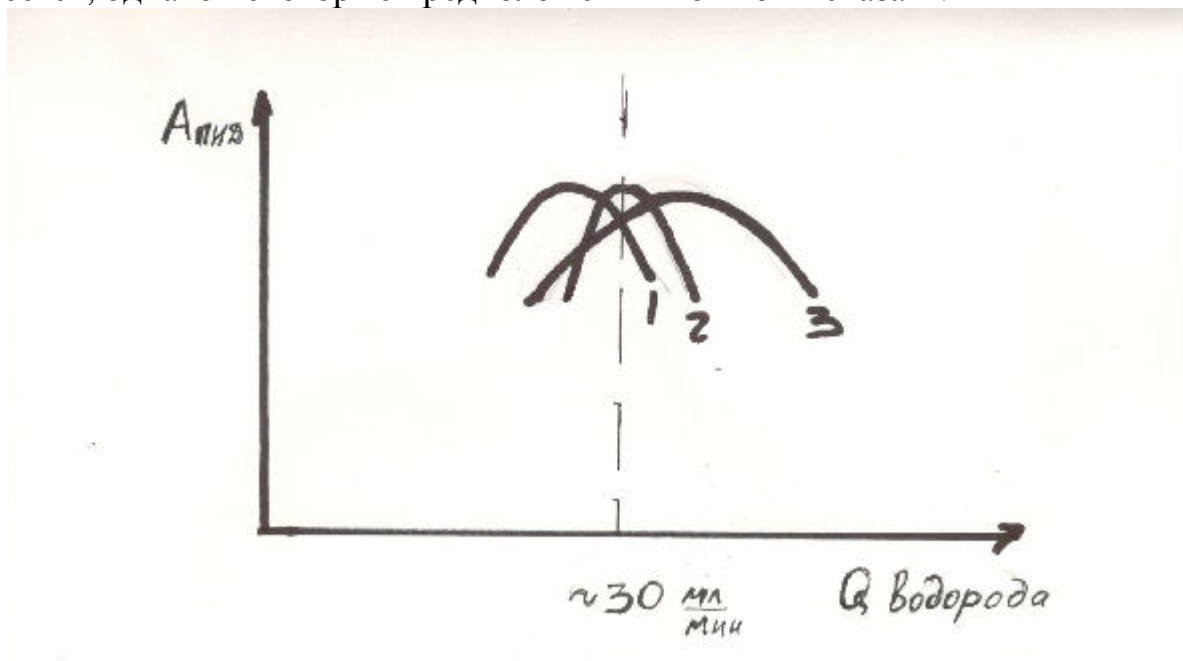


Рис. 7. Влияние расхода водорода на чувствительность ПИД при расходе газа-носителя 30 мл/мин. (1 – Цвет-800, Хромос ГХ-1000, 2 – Цвет-500, 3 – Хроматэк-Кристалл)

Было показано[7], что наибольшая ионизационная эффективность ПИД наблюдается при температуре пламени в зоне ионизации $\approx 1200^{\circ}\text{C}-1600^{\circ}\text{C}$. Как увеличение, так и снижение температуры уменьшает чувствительность ПИД.

От расхода воздуха чувствительность ПИД имеет монотонно возрастающую зависимость (см. рис. 8), однако с достижением расхода

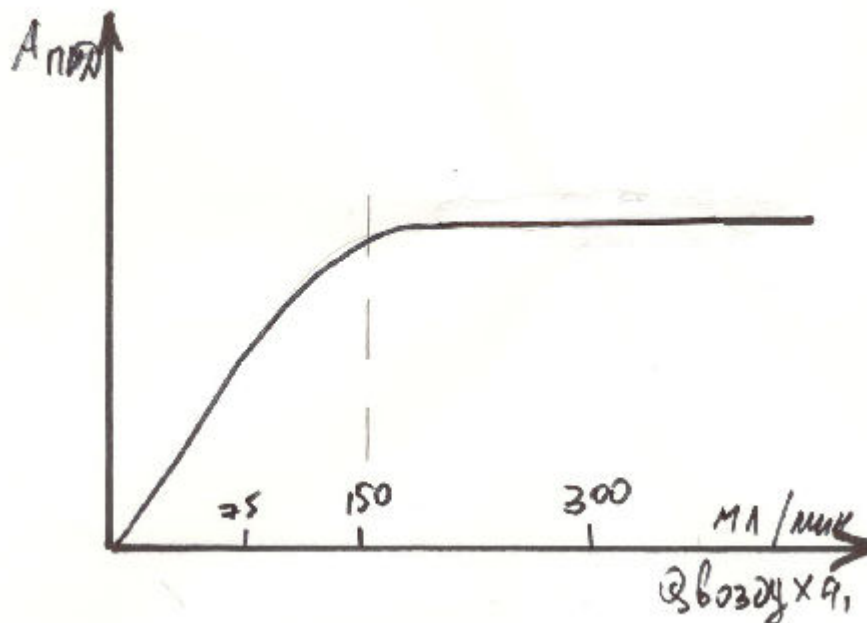


Рис. 8. Влияние расхода воздуха на чувствительность ПИД

воздуха около 150 мл/мин чувствительность ПИД практически перестает возрастать и зависимость выходит на плато. При расходе воздуха 75 мл/мин чувствительность примерно в 2 раза меньше максимальной. Такой режим газового питания ПИД (30 мл/мин водорода и 75 мл/мин воздуха) примерно соответствует так называемому «нейтральному» пламени, когда водород и кислород находятся в стехиометрическом соотношении реакции горения, т.е. в пламени не остается ни свободного водорода, ни свободного кислорода. В таком пламени атомарного кислорода недостаточно для обеспечения высокой эффективности реакции химической ионизации. Увеличение расхода воздуха приводит к тому, что пламя становится окислительным (кислорода подается к пламени в избытке). При расходе воздуха 150 мл/мин содержание кислорода составляет примерно 2-х кратный избыток, что обеспечивает максимальную скорость протекания реакции химической ионизации. Дальнейшее увеличение расхода воздуха не дает увеличения чувствительности ПИД, однако в большинстве случаев работают при 4-х кратном избытке воздуха, т.е. при расходе 300 мл/мин. Такой избыток воздуха обеспечивает полноту сгорания пробы, ведь ионизации подвергается лишь один из 100000 исходных атомов углерода, а сгореть должны все. В противном случае возможно загрязнение детектора, в первую очередь сопла горелки, продуктами термической деструкции органических соединений («сажей»). Чрезмерный избыток воздуха нежелателен, т.к. может привести к повышенному уровню шумов из-за нестабильности пламени в сильной струе воздуха.

Т.о. получается, что при наиболее распространенном расходе газа-носителя 30 мл/мин, оптимальными расходами вспомогательных газов

являются расход водорода 30 мл/мин, воздуха 300 мл/мин, т.е. наблюдается объемное соотношение расходов газов газ-носитель:водород:воздух=1:1:10.

Во многих книгах данное соотношение расходов указывается как оптимальное для любых расходов газа-носителя, и только в некоторых изданиях оговаривается, что данное соотношение справедливо лишь при расходе газа-носителя 2-3 л/час или 30-50 мл/мин. На самом деле величина оптимального расхода водорода зависит от объемной скорости газа-носителя таким образом, что соотношение 1:1 не выполняется (см. рис. 9). При малых расходах газа-носителя, например при 10 мл/мин, величина оптимального расхода водорода составляет ≈ 20 мл/мин, т.е. соотношение газ-носитель составляет 1:2. Наоборот, при больших расходах газа-носителя, например при 60 мл/мин, чаще всего оптимальный расход водорода составляет величину 40-50 мл/мин, что так же отличается от соотношения 1:1. Расход же воздуха 300 мл/мин обеспечивает устойчивую работу ПИД с максимальной чувствительностью при любых расходах газа-носителя и водорода.

Газовый режим работы ПИД с расходом газа-носителя 30 мл/мин, водорода 30 мл/мин и воздуха 300 мл/мин можно назвать «стандартным», т.к. именно такой газовый режим или близкий к нему обеспечивает для ПИД комплекс наилучших характеристик, включая и наиболее широкий линейный диапазон детектирования. В некоторых современных методиках выполнения

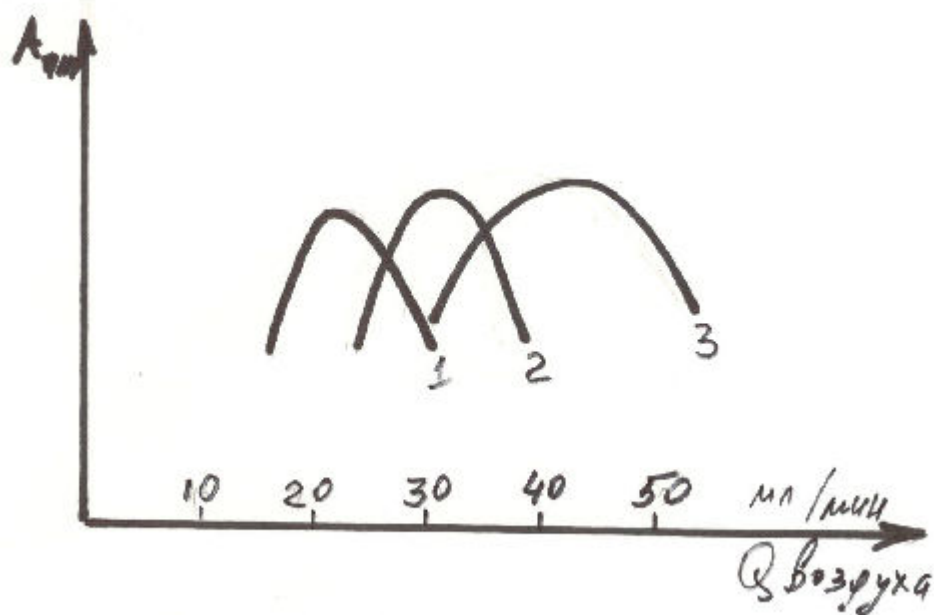


Рис. 9. Влияние расхода водорода на чувствительность ПИД при различных расходах газа-носителя (1-10 мл/мин, 2- 30 мл/мин, 3-60 мл/мин)

измерений, в методиках поверки или тестовых инструкциях указывают другие режимы газового питания, например, 20, 25 и 250 мл/мин, даже 20, 20 и 200 мл/мин, что на взгляд автора данной работы не оправдано, хотя может

быть расход водорода и имеет смысл несколько скорректировать в силу конструктивных особенностей каждого конкретного детектора.

В большинстве литературных источников указывается, что зависимость чувствительности ПИД от природы газа-носителя отсутствует, лишь бы газ-носитель был инертен. В некоторых изданиях [9] имеются ссылки, что незначительное влияние природы газа-носителя наблюдается. Автор данной работы многократно проверял на ПИД разных производителей влияние природы газа-носителя и пришел к выводу, что при использовании в качестве инертного газа (газа-носителя при работе с насадочными колонками или газа-поддува при работе с капиллярными колонками) гелия чувствительность ПИД на 30-50 % ниже, чем при использовании азота. При использовании же аргона чувствительность ПИД на 10-15 % больше, чем с азотом. Объяснение этому факту по сведениям автора в литературе отсутствует, но учитывать его в практической работе необходимо.

При работе с классической капиллярной колонкой обычно поток газа-носителя из колонки чаще всего составляет 0,5-3 мл/мин. Таким образом, водородное пламя практически не разбавляется инертным газом и, следовательно, имеет более высокую температуру. Как следствие, чувствительность ПИД в таких условиях в 1,5-3 раза меньше, чем в «стандартном» режиме. Если высокая чувствительность по условиям аналитической задачи не требуется, то можно работать и в таком режиме. На величине размывания пика отсутствие поддува инертного газа при работе с ПИД не скажется, при условии правильной установки выходного конца капиллярной колонки. Если же чувствительность требуется максимальная, то в ПИД необходимо направить поток инертного газа (подув) с расходом 25-30 мл/мин. Делается это подачей газа-поддува либо в линию водорода, либо в канал, где крепится выход капиллярной колонки. Видимо, в качестве газа-поддува лучше всего взять азот, т.к. он дешев и обеспечит практически наибольшую чувствительность ПИД.

Аналогичная ситуация складывается, если в качестве газа-носителя с набивной колонкой использовать водород. Такой вариант использовался в некоторых достаточно старых методиках по определению оксидов углерода методом реакционной газовой хроматографии. В переносном портативном хроматографе ХПМ-4 (разработка Дзержинского ОКБА) этот вариант использовался для облегчения прибора: водород из небольшого баллона использовался и как газ-носитель и как источник пламени в ПИД, а воздух для поддержания пламени подавался мембранным микрокомпрессором. Чувствительность ПИД была в этом хроматографе меньше обычной как за счет конструктивных особенностей, так и за счет газового режима, далекого от стандартного. Но для портативного переносного хроматографа, предназначенного в первую очередь для использования в аварийных ситуациях, когда содержание анализируемых веществ весьма высоко, основным достоинством является не высокая чувствительность, а быстрота получаемых результатов. В лабораторных же хроматографах универсального

назначения для обеспечения максимальной чувствительности ПИД необходимо подавать в детектор поддув инертного газа.

2.3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. ВЛИЯНИЕ РАСХОДОВ ВОДОРОДА И ВОЗДУХА НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПИД

2.3.1. Подготовка хроматографа к работе.

Для проведения данной работы годится любая хроматографическая колонка и любая искусственная или натуральная смесь, при разделении которой хроматографическая колонка проявит на колонке хотя бы один отдельно регистрируемый хроматографический пик. Желательно, чтобы регистрация всей хроматограммы длилась как можно короткий отрезок времени, чтобы успеть проделать достаточно большое число экспериментов

Определитесь по согласованию с преподавателем с выбором колонки, состава смеси и режимом работы хроматографа. После монтажа выбранной схемы задайте хроматографу требуемый режим работы, газовый режим работы ПИД задайте в соответствии с методикой поверки. Введите пробу и запишите хроматограмму. Убедитесь, что на полученной хроматограмме пик целевого компонента регистрируется одиночным и в приемлемое время. Последовательно введите 5-6 раз пробу, регистрируя параметры хроматографического пика. Рассчитайте ОСКО времени удерживания, высоты и площади хроматографического пика и сравните с нормируемыми их значениями в соответствии с методикой поверки на хроматограф. Если результаты удовлетворительны, то запишите среднее значение площади пика и максимальное отклонение площади от среднего. В дальнейшем измерение площади пика для каждого условия опыта следует проводить только один раз, кроме тех случаев, когда сомневаетесь в правильности полученного результата. При сомнении опыт нужно повторить. Если после изменения условия опыта результат получается в пределах оцененной погрешности дозирования, это означает, что данное изменение не влияет на величину чувствительности, если площадь пика изменяется значительно, то и изменение условий опыта значительно влияет на чувствительность ПИД.

2.3.2. Проведение эксперимента.

Выполните хроматографический анализ в различных условиях в соответствии с таблицами 3,4 и 5. Для каждого условия измерьте величину фона ПИД и площадь целевого пика, занесите результаты в таблицы.

Таблица 3

Таблица экспериментальных данных влияния расхода водорода на чувствительность и фоновый сигнал ПИД

Номер опыта	Параметры опыта			Результаты наблюдений	
	Расход газа-носителя, мл/мин	Расход водорода, мл/мин	Расход воздуха, мл/мин	Величина фона ПИД, пА или мВ	Площадь пика,
1	30	30	300		
2	30	15	300		
3	30	20	300		
4	30	25	300		
5	30	30	300		
6	30	35	300		
7	30	40	300		
8	30	50	300		
9	30	60	300		
10	10	10	300		
11	10	15	300		
12	10	20	300		
13	10	25	300		
14	10	30	300		
15	10	40	300		
16	60	30	300		
17	60	40	300		
18	60	50	300		
19	60	60	300		

Таблица 4

Таблица экспериментальных данных влияния расхода воздуха на чувствительность и фоновый сигнал ПИД

Номер опыта	Параметры опыта			Результаты наблюдений	
	Расход газа-носителя, мл/мин	Расход водорода, мл/мин	Расход воздуха, мл/мин	Величина фона ПИД, пА или мВ	Площадь пика,
1	30	30	300		
2	30	30	250		
3	30	30	200		
4	30	30	150		
5	30	30	75		

Таблица 5

Таблица экспериментальных данных зависимости чувствительности и фонового сигнала ПИД при соотношениях расходов газа-носителя: водорода: воздуха=1:1:10

Номер опыта	Параметры опыта			Результаты наблюдений	
	Расход газа-носителя, мл/мин	Расход водорода, мл/мин	Расход воздуха, мл/мин	Величина фона ПИД, пА или мВ	Площадь пика,
1	20	20	200		
2	25	25	250		
3	30	30	300		
4	40	40	400		
5	50	50	500		
6	40	40	300		
7	50	50	300		

2.3.3. Обсуждение результатов.

Поскольку ПИД является потоковым детектором, то его чувствительность рассчитывается по выражению:

$$A_{\text{пид}} = \frac{S}{m}, \quad (16)$$

где S – площадь пика на хроматограмме, полученная при вводе в хроматограф с пробой массы вещества m . Т.о. при вводе одной и той же пробы коэффициент чувствительности детектора $A_{\text{пид}}$ будет изменяться так же, как и площадь пика S , т.е. о влиянии режима газового питания ПИД на его чувствительность можно судить по изменению площади пика, не вычисляя коэффициента чувствительности.

Постройте графики зависимости площади пика от расхода водорода в сериях экспериментов под номерами 2-9, 10-15 и 16-19 таблицы 3. Сделайте вывод о влиянии расхода водорода на величину чувствительности ПИД при одном и том же расходе газа-носителя, определите величину оптимального расхода водорода при расходах газа-носителя 10, 30 и 60 мл/мин. Сделайте вывод об оптимальном соотношении расходов газа-носителя и водорода при различных скоростях газа-носителя.

Постройте график зависимости площади пика от расхода воздуха в серии экспериментов под номерами 1-5 таблицы 4. Сделайте вывод о влиянии расхода воздуха на чувствительность ПИД.

Сравните величины площади пика в серии экспериментов под номерами 1-5 таблицы 5. Сделайте вывод о правильности (неправильности) задания соотношения расходов газа-носителя:водорода:воздуха=1:1:10 при

различных скоростях газа-носителя с точки зрения получения максимума чувствительности ПИД.

Сравните величины площади пика в сериях экспериментов под номерами 4 и 6, 5 и 7 таблицы 5. Сделайте вывод о величине расхода воздуха, позволяющего получить максимум чувствительности ПИД при различных скоростях газа-носителя.

В тех же самых сериях опытов сравните величины фонового сигнала ПИД и сделайте выводы о влиянии газового режима.

2.4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПИД

Выбор расхода газа-носителя определяется в первую очередь работой хроматографической колонки т.о., чтобы обеспечить наилучшее разделение компонентов пробы и/или при достаточном разделении сократить время анализа. Чаще всего при работе с набивными колонками задают скорость газа-носителя 30 мл/мин, однако известны случаи, когда расход газа-носителя может задаваться в диапазоне 10-60 и более мл/мин. Целью данной работы является изучение влияния на отклик ПИД расхода газа-носителя при неизменном расходе газа-носителя.

2.4.1. Подготовка хроматографа к работе.

Подготовка хроматографа к работе проводится аналогично п.п. 2.3.1.

2.4.2. Проведение эксперимента.

Выполните хроматографический анализ в различных условиях в соответствии с таблицей 6. Для каждого условия измерьте величину фона ПИД и площадь целевого пика, занесите результаты в таблицу.

Таблица 6

Таблица экспериментальных данных влияния расхода газа-носителя на чувствительность и фоновый сигнал ПИД

Номер опыта	Параметры опыта			Результаты наблюдений	
	Расход газа-носителя, мл/мин	Расход водорода, мл/мин	Расход воздуха, мл/мин	Величина фона ПИД, пА или мВ	Площадь пика,
1	10	20	300		
2	20	20	300		
3	30	20	300		
4	40	20	300		
5	50	20	300		
6	60	20	300		
7	10	30	300		
9	20	30	300		

10	30	30	300		
11	40	30	300		
12	50	30	300		
13	60	30	300		
14	10	40	300		
15	20	40	300		
16	30	40	300		
17	40	40	300		
18	50	40	300		
19	60	40	300		
20	10	50	300		
21	20	50	300		
22	30	50	300		
23	40	50	300		
24	50	50	300		
25	60	50	300		

2.4.3. Обсуждение результатов.

Поскольку ПИД является потоковым детектором, то его чувствительность рассчитывается по выражению (16). Т.о. при вводе одной и той же пробы коэффициент чувствительности детектора $A_{\text{ПИД}}$ будет изменяться так же, как и площадь пика S , т. е. о влиянии режима газового питания ПИД на его чувствительность можно судить по изменению площади пика, не вычисляя коэффициента чувствительности.

Постройте графики зависимости площади пика от расхода водорода в сериях экспериментов под номерами 1-6, 7-13,14-19 и 20-25 таблицы 6. Сделайте вывод о влиянии расхода газа-носителя на величину чувствительности ПИД при одном и том же расходе водорода, определите величину расхода водорода, обеспечивающего наибольшую чувствительность ПИД в различных диапазонах расхода газа-носителя.

2.5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7. ВЛИЯНИЕ НАБИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ И РЕЖИМА ЕЕ РАБОТЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИД

Изменение расхода газа-носителя приводит к некоторому изменению чувствительности. Кроме того, увеличение расхода приводит к увеличению фонового сигнала и, как следствие, уровня шума. Наиболее оптимальным в отношении детектора является расход газа-носителя 2-3 л/час, однако ПИД хорошо работает даже в условиях весьма далеких от оптимальных. Поэтому при использовании ПИД величину расхода газа-носителя выбирают в первую очередь с целью оптимизации работы колонки.

Температура колонки ни в коей мере не сказывается на чувствительности ПИД, однако увеличение температуры приводит к

повышению фонового тока детектора и уровня шума. Это влияние особенно значительно при работе в газо-жидкостном варианте. Увеличение шума обуславливается как усилением уноса НЖФ с увеличением температуры, так и большим колебанием температуры на ее более высоком уровне. Именно увеличение уровня шума из-за уноса НЖФ не позволяет в большинстве случаев достичь предела обнаружения, соответствующего предельной чувствительности самого ПИД. Поэтому для получения минимального предела обнаружения следует стремиться к работе с малолетучими высокотемпературными НЖФ, или с адсорбентами, или с капиллярными колонками.

2.5.1. Подготовка хроматографа к работе.

Получите у преподавателя 3 хроматографические колонки с их характеристиками. Одна из колонок должна содержать неподвижную жидкую фазу (НЖФ) с низким верхним температурным пределом (ВТП), но с малым содержанием НЖФ. Вторая колонка должна быть с той же НЖФ, но с высоким ее содержанием. Третья колонка должна содержать НЖФ с высоким ВТП. Установите в хроматограф одну из колонок. Установите расходы азота, водорода и воздуха, соответственно 30; 30 и 300 см³/мин.

2.5.2. Проведение эксперимента.

Увеличивая температуру термостата колонок в соответствии с таблицей 7, определите величину фонового тока и уровня шума ПИД. Перед каждым измерением нужно дождаться регистрации стабильной величины фонового сигнала. Температуру в термостате колонок можно увеличивать до такого значения, при котором величина фонового сигнала ПИД достигнет 1 нА. Затем установите в хроматограф вторую, а впоследствии и третью колонку, и проделайте аналогичные измерения.

Таблица 7

Таблица экспериментальных данных влияния набивной колонки с НЖФ на величину фона и шума ПИД

Температура колонки, °С	Фон ПИД, пА			Шум ПИД, пА		
	Колонка 1	Колонка 2	Колонка 3	Колонка 1	Колонка 2	Колонка 3
40						
60						
80						
100						
120						
140						
160						
180						
200						

220						
240						

2.5.3. Обсуждение результатов.

Постройте графики зависимости фонового сигнала от температуры колонки и величины шума от величины фона. Сделайте вывод о зависимости (независимости) величины шума ПИД от хроматографической колонки.

2.6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ПИД С КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКОЙ. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЗА-ПОДДУВА (ГАЗА-НОСИТЕЛЯ) НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПИД

Конструктивно один и тот же ПИД легко сочетается как с набивной, так и с капиллярной колонкой, меняется лишь крепление колонки к штуцеру детектора в термостате колонок. Но изменяется и режим газового питания ПИД и, как следствие, отклик детектора. Для поддержания в ПИД обычного газового режима обычно осуществляют поддув инертного газа (см. рис. 10).

Поскольку, как уже отмечалось выше, поток газа-носителя из капиллярной колонки очень мал, то можно принять, что расход инертного газа-поддува соответствует расходу газа-носителя при работе с набивной колонкой.

2.6.1. Подготовка хроматографа к работе.

Подготовка хроматографа к работе осуществляется аналогично п.п. 2.3.1, разница лишь в том, что вместо набивной колонки устанавливается капиллярная колонка.

2.6.2. Проведение эксперимента.

Выполните хроматографический анализ в различных условиях в соответствии с таблицей 8. Для каждого условия измерьте величину фона ПИД и площадь целевого пика, занесите результаты в таблицы.

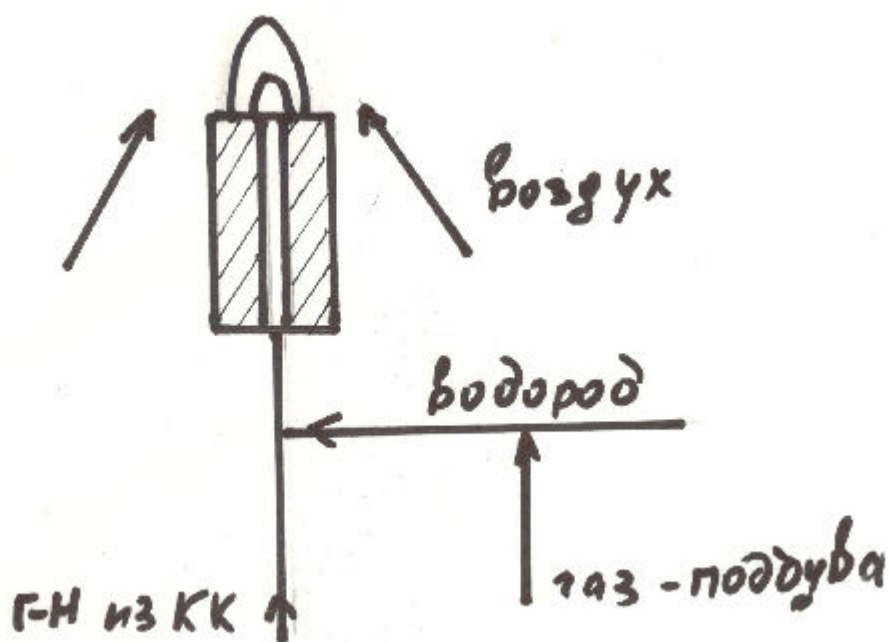


Рис. 10. Схема подачи газов в ПИД при работе с капиллярной колонкой

Таблица 8

Таблица экспериментальных данных влияния режима газового питания ПИД на его чувствительность и фоновый сигнал при работе с капиллярной колонкой

Номер опыта	Параметры опыта			Результаты наблюдений	
	Расход газа-поддува, мл/мин	Расход водорода, мл/мин	Расход воздуха, мл/мин	Величина фона ПИД, пА или мВ	Площадь пика,
1	30 азот	30	300		
2	0	30	300		
3	30 азот	15	300		
4	30 азот	20	300		
5	30 азот	25	300		
6	30 азот	30	300		
7	30 азот	35	300		
8	30 азот	40	300		
9	30 азот	50	300		
10	30 азот	60	300		
11	30 гелий	30	300		
12	0	30	300		
13	30 гелий	15	300		

14	30 гелий	20	300		
15	30 гелий	25	300		
16	30 гелий	30	300		
17	30 гелий	35	300		
18	30 гелий	40	300		
19	30 гелий	50	300		
20	30 гелий	60	300		
21	30 аргон	30	300		
22	0	30	300		
23	30 аргон	15	300		
24	30 аргон	20	300		
25	30 аргон	25	300		
26	30 аргон	30	300		
27	30 аргон	35	300		
28	30 аргон	40	300		
29	30 аргон	50	300		
30	30 аргон	60	300		
31	10 азот	30	300		
32	20 азот	30	300		
33	25 азот	30	300		
34	30 азот	30	300		
35	40 азот	30	300		
36	50 азот	30	300		

2.6.3. Обсуждение результатов.

Постройте графики зависимости площади пика от расхода водорода для газа-поддува различной природы, т.е. в сериях экспериментов 3-10, 13-20 и 23-30 таблицы 8. Сделайте вывод о влиянии природы инертного газа на чувствительность ПИД.

Сравните площади пика и величины фонового сигнала ПИД в сериях экспериментов 1-2, 11-12 и 21-22 таблицы 8. Сделайте вывод о содержании органических примесей в том или ином инертном газе-поддуве.

Постройте графики зависимости фонового сигнала ПИД от расхода водорода. Сделайте вывод о содержании органических примесей в водороде. Сделайте вывод об основном источнике фонового сигнала ПИД в условиях работы с капиллярной колонкой.

Постройте график зависимости площади пика от расхода газа-поддува в серии экспериментов 2, 31-36 таблицы 8. Сделайте вывод о нужности (ненужности) потока газа-поддува и его величины.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Можно ли измерить фоновый сигнал ДТП? Что отражает нулевая линия ДТП? Реагирует ли ДТП на нагрев колонки?
2. Каковы последствия потери герметичности линии газа-носителя при работе с ДТП?
3. Как может повлиять на ДТП повышенное содержание кислорода в газе-носителе?
4. По каким причинам может произойти перегрев нитей ДТП? Есть ли защита нитей от перегрева? Может ли иметь негативные последствия перегрев нитей, если их обрыва не произошло?
5. Какова физическая природа сигнала ДТП? Может ли (должен ли) выходной сигнал ДТП быть равен нулю?
6. В какой степени влияет на чувствительность ДТП величина тока, протекающего через детектор?
7. Какова обычная величина электрического питания ДТП? Зависит ли электрическое питание ДТП от условий работы? Можно ли бесконтрольно увеличивать величину тока ДТП?
8. При каких условиях достигается наименьший предел детектирования ДТП?
9. Какой газ чаще всего применяют при работе с ДТП в качестве газа-носителя и почему?
10. Если в газовой пробе нужно определить содержание водорода, то какой газ лучше взять в качестве газа-носителя?
11. Можно ли брать для совместного определения в газовой пробе водорода, кислорода и азота в качестве газа-носителя гелий (азот, аргон)? Каковы ограничения в использовании газа-носителя той или иной природы?
12. Влияет ли температура корпуса ДТП на его чувствительность и предел детектирования? При каких температурах возможно достижение наименьшего предела детектирования ДТП?
13. Каковы причины инверсии пика ДТП? Назовите способы устранения инверсии пика.
14. В каких случаях заметно влияние на сигнал ДТП «эффекта теплоемкости»? На какой характеристике ДТП скажется его влияние?
15. По какому критерию в первую очередь выбирать расход газа-носителя при работе с ДТП? Есть ли ограничения в расходе газа-носителя?
16. Какова физическая природа сигнала ПИД? Какие вещества не обнаруживаются ПИД?
17. Какие обстоятельства осложняют поджиг пламени в ПИД?
18. Какие факторы определяют величину фонового сигнала ПИД?
19. Для чего измеряют фоновый сигнал «холодной» колонки? Какая колонка не дает фона и что оценивают при установке такой колонки?
20. Какова обычная величина фона ПИД с «холодной» колонкой, с капиллярной колонкой?
21. Какие факторы определяют величину фона ПИД с набивной колонкой?

22. Какую величину должен иметь фоновый сигнал ПИД в отсутствии пламени? Назовите возможные причины несоответствия реального фона ПИД ожидаемой величине в отсутствии пламени.
23. Если фон ПИД имеет очень большую величину (назовите порядок этой величины), какие проблемы могут быть в анализе? На что нужно обратить особое внимание?
24. Какие параметры режима работы ПИД влияют на величину его чувствительности?
25. Что влияет на величину чувствительности ПИД, температура термостата детектора или температура пламени? Есть ли между ними связь? Для чего термостатируют ПИД и нужно ли термостатирование всего физического объема ПИД?
26. Какой смысл имеет понятие «оптимальный расход водорода»? Существует ли величина оптимального расхода воздуха?
27. Какие требования к величине и стабильности поддержания расходов вспомогательных газов при работе с ПИД?
28. Имеет ли смысл говорить об оптимальном соотношении расходов газов в ПИД?
29. Если при работе с набивной колонкой газом-носителем является водород, то нужен ли инертный газ?
30. Для чего нужен поддув инертного газа в ПИД при работе с капиллярной колонкой?
31. Влияет ли на чувствительность ПИД природа газа-носителя при работе с набивной колонкой, природа газа-поддува при работе с капиллярной колонкой?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бражников В.В. Детекторы для хроматографии. – М.: Машиностроение, 1992.
2. Высокоэффективная газовая хроматография. Под ред. К.Хайвер. – М.: Мир, 1993.
3. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. В 2-х частях. – М.: Мир, 1991.
4. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. – М.: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1962.
5. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. Пер. с болг.- М.: Мир, 1987.
6. Практическая газовая и жидкостная хроматография. Учебное пособие/Б.В.Столяров, И.М.Савинов, А.Г.Витенберг и др. – Изд-во С.-Петербург. Университета, 1998.
7. Руководство по газовой хроматографии. Под ред. Э.Лейбница, Х.Г.Штруппе. Пер. с нем. – М.: Мир, 1988.
8. Справочник по физико-техническим основам криогеники. Под ред проф. М.П.Малкова. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
9. Ientzsch D., Otte E. Detektoren in Gas-Chromatographie. Frankfurt Main: Akad. Verlagsanstalt, 1970.

Владимир Иванович Логутов

ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ ГАЗОВЫХ ХРОМАТОГРАФОВ

ЧАСТЬ 2

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ. ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Учебно-методическое пособие

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
Дзержинский филиал

606000 Нижегородская обл., г. Дзержинск, пер. Жуковского.2