

УДК 543.544.25

ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАЛОИНЕРЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

© 2006 И.А. Платонов, Ю.И. Арутюнов¹

Изготовлен макет нового малоинерционного детектора по теплопроводности (МДТП) для газовой хроматографии (патент РФ №2066534 по заявке СамГУ от 02.02.2004 г.). Проведены совместные с ЗАО СКБ "Хроматэк" испытания МДТП для оценки его основных характеристик в сравнении с аналогичными характеристиками детектора по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационного детектора (ПИД), применяемых в моделях газовых хроматографов "Кристалл 2000М" и "Кристалл 5000".

Введение

Газовая хроматография в настоящее время — один из наиболее распространенных аналитических методов. Она широко применяется в химической, нефтяной и газовой промышленности, в научных исследованиях и для контроля и управления многотоннажными промышленными процессами, для контроля состояния окружающей среды, в медицине, фармакопее и т.п.

Хроматография — это гибридный метод. Вначале на колонке в потоке газа-носителя происходит разделение анализируемой смеси на отдельные компоненты, а затем детектор, расположенный на выходе хроматографической колонки, определяет содержание разделенных веществ в потоке газа-носителя. Детектор играет важную роль в хроматографическом процессе. Как справедливо отмечали выдающиеся отечественные хроматографисты А.А. Жуховицкий и Н.М. Туркельтауб в своей первой монографии "Газовая хроматография": "История развития газовой хроматографии в известной мере представляет собой историю развития детектора".

¹Платонов Игорь Артемьевич (pia@ssu.samara.ru), Арутюнов Юрий Иванович, кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Россия, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Газовая хроматография в настоящее время преимущественно реализуется с использованием открытых капиллярных колонок. Более 75% публикаций по газовой хроматографии в последние 10–20 лет связано с использованием капиллярной газовой хроматографии [1]. Капиллярные колонки, благодаря высокой эффективности, разделительной способности и экспрессности, получили широкое применение при решении различных аналитических задач.

Для регистрации хроматограмм, полученных на открытых капиллярных колонках, необходим малоинерционный и высокочувствительный детектор. В наибольшей степени удовлетворяет требованиям капиллярной хроматографии пламенно-ионизационный детектор, изобретение которого Мак Вильямом совпало по времени с открытием капиллярной хроматографии Голеем [2]. Однако его использование требует применения взрыво- и пожароопасного газа — водорода, что затрудняет создание простых и экспрессных хроматографических анализаторов. Недостатком ПИД является также отсутствие возможности регистрации неорганических веществ, что особенно важно в экоаналитике (воздух, вода, почва) [3].

Среди универсальных неселективных детектирующих устройств, применяемых в капиллярной хроматографии, необходимо отметить детекторы по теплопроводности (катарометры). Этот удобный и надежный тип детектирующих систем, широко распространенный в газовой хроматографии на заполненных колонках, является менее употребительным при использовании капиллярных колонок. Это объясняется тем, что имеющие относительно большой собственный объем обычные катарометры в капиллярной хроматографии могут использоваться лишь с колонками большого диаметра (1,0–1,5 мм), обладающими недостаточно высокой эффективностью. Малая величина расхода газа в капиллярных колонках меньшего диаметра при использовании обычных катарометров приводит к резкому снижению эффективности и нарушению симметрии хроматографических пиков. Детектор по теплопроводности, имеющий весьма малый объем камеры, применялся уже в первых работах Голея [2]. Детекторы по теплопроводности с малым объемом камеры применяли и в других работах [4–8]. Однако такие детекторы оказались нетехнологичными для массового производства и дорогостоящими.

Нами был разработан новый малоинерционный детектор по теплопроводности для газовой хроматографии и изготовлен макет МДТП с использованием патента РФ [9]. При изготовлении макета использовали в качестве комплектующего изделия микродатчик массового расхода воздуха серии AWM 2000 с пленочными чувствительными элементами фирмы Honeywell. На рис. 1 приведена принципиальная электрическая схема МДТП.

Детектор содержит микродатчик массового расхода воздуха 1 с пленочными термочувствительными элементами RЭ1 и RЭ2, выполненными из платины и имеющими сопротивление при 25°C около 1450 Ом, между которыми на одинаковом расстоянии тонкопленочный нагреватель RT из

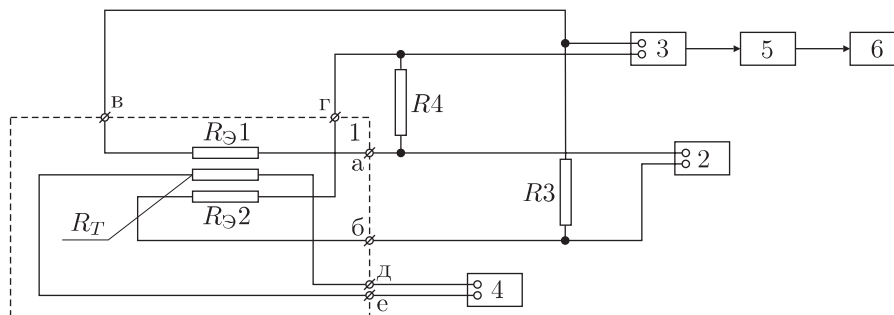


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема МДТП: 1 — микродатчик массового расхода воздуха AWM2000; 2 — источник питания измерительного моста; 3 — усилитель сигнала; 4 — регулятор температуры термостата; 5 — аналого-цифровой преобразователь; 6 — персональный компьютер

платины с сопротивлением 500 Ом при 25°C. Термочувствительные элементы $R_{Э1}$ и $R_{Э2}$ включены в противоположные плечи измерительного моста. Микродатчик 1 имеет соединительные электрические клеммы а и б для подключения источника питания измерительного моста 2; в и г для подключения дифференциального усилителя 3 выходного сигнала моста; д и е для подключения регулятора температуры 4, который стабилизирует температуру пленочного нагревателя R_T на уровне $400 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Для уравнивания выходного сигнала измерительного моста МДТП содержит постоянные сопротивления R_3 и R_4 , вместо которых могут быть также использованы термочувствительные элементы второго сравнительного детектора, включенного в газовую линию чистого газа-носителя. Аналоговый выходной сигнал усилителя 3 преобразуется в цифровой сигнал в блоке АЦП 5 и поступает в персональный компьютер 6. В качестве АЦП использован преобразователь Е-24 фирмы ЗАО "Амперсанд", г. Москва. Компьютерное программное обеспечение "Мультихром", версия 1.5х. На рис. 2 показана фотография микродатчика 1, используемого в МДТП в качестве комплектующего изделия с тонкопленочными платиновыми нагревателем R_T и термочувствительными элементами $R_{Э1}$ и $R_{Э2}$. Целью настоящей работы являлось проведение совместных с ЗАО СКБ "Хроматэк" испытаний МДТП и сравнение его основных технических характеристик с аналогичными характеристиками ДТП и ПИД, применяемых в моделях хроматографов "Кристалл 2000М" и "Кристалл 5000". В программу испытаний МДТП входило проведение анализов с капиллярными колонками различного диаметра и оценка следующих основных технических характеристик: определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала; определение предела детектирования; определение линейно-динамического диапазона; определение среднего квадратичного отклонения выходного сигнала; определение инерционности; сравнение характеристик МДТП с характеристиками ДТП и ПИД, применяемых в моделях газовых хроматографов "Кристалл 2000М" и "Кристалл 5000".

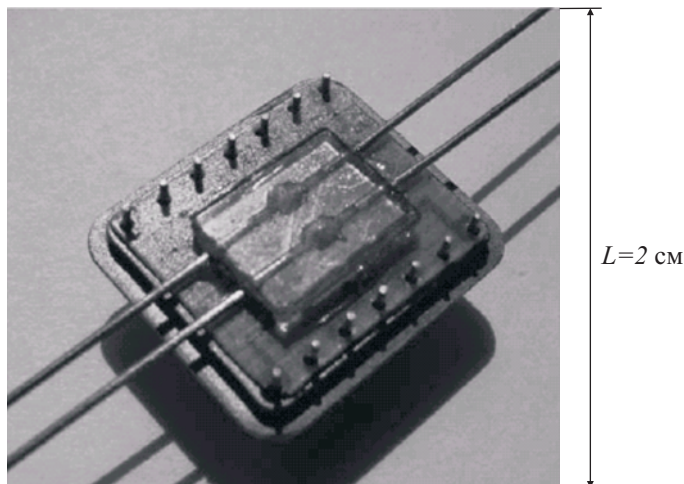


Рис. 2. Фотография микродатчика массового расхода воздуха серии AWM2000M

1. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Определение уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала МДТП и ДТП проводилось на газовом хроматографе "Кристалл 2000М" с кварцевой капиллярной колонкой, заполненной аэросилом А-175 (12 м × 0,53 мм). При этом соблюдался следующий режим испытаний: температура термостата колонки — 50°C; температура испарителя — 80°C; температура детектора — 50°C; расход газа-носителя (гелий) — 8,0 см³/мин; температура пленочных элементов $R_{Э1}$ и $R_{Э2}$ — 80°C. В табл. 1 представлены результаты определения уровня флуктуационных шумов для МДТП и ДТП.

Таблица 1

Результаты определения уровня флуктуационных шумов

Значение уровня шумов, В	
ДТП "Кристалл 2000М"	МДТП
$1.71 \cdot 10^{-7}$	$1.75 \cdot 10^{-7}$

Определение предела детектирования МДТП проводилось на газовом хроматографе "Кристалл 5000-1" с кварцевой капиллярной колонкой, заполненной аэросилом А-175 (12 м × 0,53 мм). В качестве ПГС была использована смесь, содержащая 0,23% об. пропана в гелии. При этом соблюдался следующий режим испытаний: температура колонки — 50°C; температура испарителя — 140°C; температура детектора — 50°C; расход газа-носителя (гелий) — 6,6 см³/мин (без сброса); объем вводимой пробы (ПГС) — 10 мкл (ручной ввод микрошприцем); температура на пленочных элементах во время испытаний при использовании газа-носителя (гелий) — 80°C.

Определение предела детектирования ДТП проводилось на газовом хроматографе "Кристалл 2000М" с насадочной колонкой (1 м × 3 мм), заполненной Полисорбом-1 (зернение 0,3–0,5 мм). В качестве ПГС была использована смесь, содержащая 2,5% об. пропана в гелии. Режим испытаний: температура колонки — 70°C; температура испарителя — 70°C; температура детектора — 70°C; расход газа-носителя (гелий) — 30 см³/мин (без сброса); объем вводимой пробы (ПГС) — 1 см³ (ручной ввод шприцем).

В табл. 2 представлены результаты определения предела детектирования для исследуемых типов детекторов.

Таблица 2

Результаты определения предела детектирования

Значение предела детектирования $C_{\text{мин}}$, г/см ³	
ДТП "Кристалл 2000М"	МДТП
$3,26 \cdot 10^{-9}$	$1,54 \cdot 10^{-9}$

Линейно-динамический диапазон (ЛДД) малоинерционного детектора по теплопроводности определяли на газовом хроматографе "Кристалл 2000М" с использованием кварцевой капиллярной колонки, заполненной аэросилом А-175 (12 м × 0,53 мм). Для оценки ЛДД были использованы ПГС, содержащие 100; 1000; 10000; 50000, 100000 г/см³ пропана в гелии. При этом соблюдался следующий режим испытаний: температура колонки — 70°C; температура испарителя — 70°C; температура детектора — 70°C; расход газа-носителя (гелий) — 9,5 см³/мин; соотношение расход — сброс 1:3; объем вводимой пробы (ПГС) — 1 см³ (ручной ввод шприцем); температура на пленочных элементах во время испытаний при использовании газа-носителя (гелий) — 80°C.

ЛДД определяли с использованием зависимости $C = f(Q)$ (см. рис. 3) по уравнению:

$$\text{ЛДД} = \frac{C_{\text{макс}}}{C_{\text{мин}}}, \quad (1)$$

где — площадь хроматографического пика, мВ·с; $C_{\text{мин}}$ — предел детектирования МДТП, $1,54 \cdot 10^{-9}$ г/см³; $C_{\text{макс}}$ — максимальная концентрация при измерении ($4,9 \cdot 10^{-5}$ г/см³), не превышающая 5% расхождения от линейной зависимости $C = f(Q)$.

Для МДТП линейно-динамический диапазон составил $3,2 \cdot 10^4$, для ДТП — $3 \cdot 10^4$.

Определение среднего квадратичного отклонения (СКО) выходного сигнала МДТП проводилось на газовом хроматографе "Кристалл 5000" с кварцевой капиллярной колонкой, заполненной аэросилом А-175 (12 м × 0,53 мм). В качестве ПГС была использована смесь, содержащая 0,23% об. пропана в гелии. Режим испытаний: температура колонки — 50°C; температура испарителя — 140°C; температура детектора — 50°C; расход газа-носителя (гелий) — 6,6 см³/мин (без сброса); объем вводимой

пробы (ПГС) — 10 мкл (ручной ввод микрошприцем); температура на пленочных элементах во время испытаний при использовании газа-носителя гелий — 80°C.

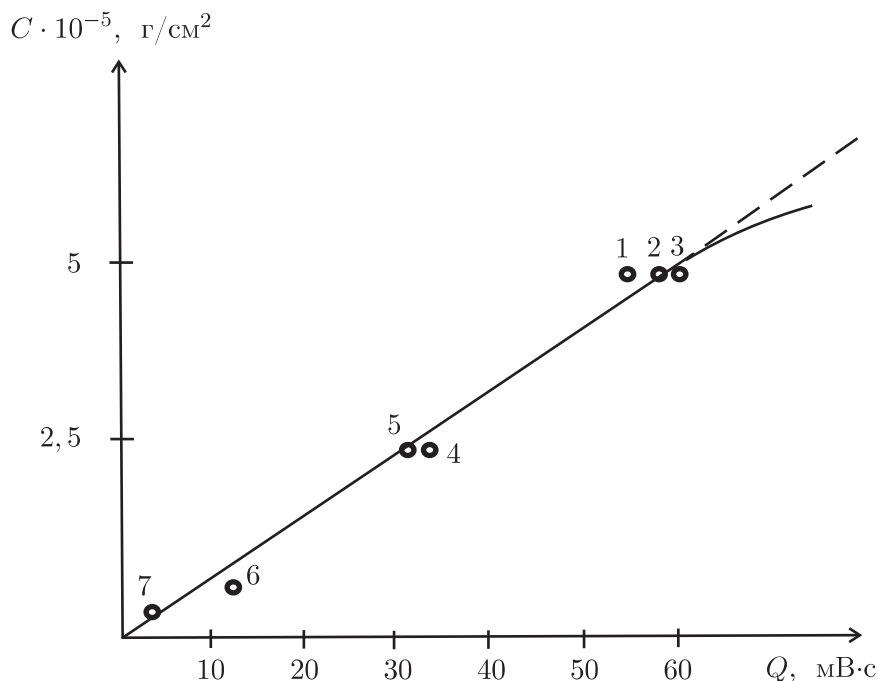


Рис. 3. Определение линейно-динамического диапазона МДТП

Относительное СКО среднего арифметического результата измерения определяли по уравнению [5]:

$$S_r = \frac{1}{\bar{X}_i} \sqrt{\frac{\sum_i^n (X_i - \bar{X}_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (2)$$

где X_i — значение выходного сигнала; $\bar{X}_i$ — среднее арифметическое выходного сигнала; n — количество измерений.

В табл. 3 представлены результаты определения ОСКО выходных сигналов.

Оценка инерционности (постоянной времени) детекторов МДТП, ДТП и ПИД проводилась на газовом хроматографе "Кристалл 2000М" двумя методами.

Метод 1 осуществлялся с использованием в качестве колонки металлического капилляра (0,3 м × 0,25 мм) и ПГС 0,01% об. пропана в гелии. Режим испытаний: температура колонки — 25°C; температура испарителя — 25°C; температура детекторов МДТП и ДТП — 25°C; температура ПИД — 150°C расход газа-носителя (гелий) — 10 см³/мин; объем вводимой пробы (ПГС) — 3 см³ (ввод краном-дозатором); температура на пленочных элементах во время испытаний при использовании газа-носителя (гелий) — 80°C.

Таблица 3

Результаты определения ОСКО выходных сигналов

Значение выходного сигнала			Среднее значение выходного сигнала			ОСКО выходного сигнала		
t_i , мин	h_i , мВ	S_i , мВ·с	$\bar{t}$, мин	$\bar{h}$, мВ	$\bar{S}$, мВ·с	$\bar{t}$, мин	$\bar{h}$, мВ	$\bar{S}$, мВ·с
0,77	1,119	1,044	0,77	1,114	1,042	0,0142	0,0045	0,0058
0,74	1,103	1,030						
0,80	1,102	1,027						
0,79	1,121	1,055						
0,75	1,125	1,056						

Оценка инерционности проводили по следующему уравнению:

$$E(\tau) = 0.632E_0 \quad (3)$$

где E_0 — максимальное значение хроматографического сигнала; $E(\tau)$ — значение хроматографического сигнала при времени, равном постоянной времени детектора τ_0 .

На рис. 4 показаны диаграммы формирования выходных сигналов испытываемых детекторов ПИД, МДТП и ДТП.

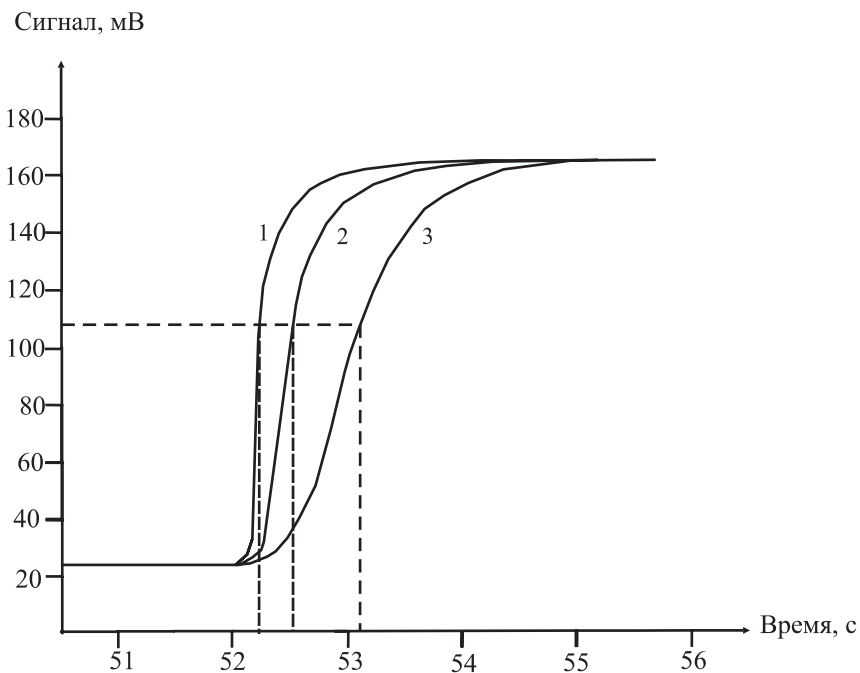


Рис. 4. Диаграмма выходных сигналов: 1 — ПИД, 2 — МДТП, 3 — ДТП

Таблица 4

Результаты оценки инерционности методом 1

Детектор	Постоянная времени τ_0 , с	Инерционность относительно ПИД
МДТП	0,655	2,26
	0,700	
	0,655	
	$\tau_{0(\text{ср})} = 0,670$	
ДТП	1,896	7,40
	1,896	
	1,968	
	$\tau_{0(\text{ср})} = 1,920$	
ПИД	0,252	1,00
	0,250	
	0,248	
	$\tau_{0(\text{ср})} = 0,250$	

В табл. 4 представлены результаты оценки инерционности первым методом для МДТП и ДТП относительно ПИД.

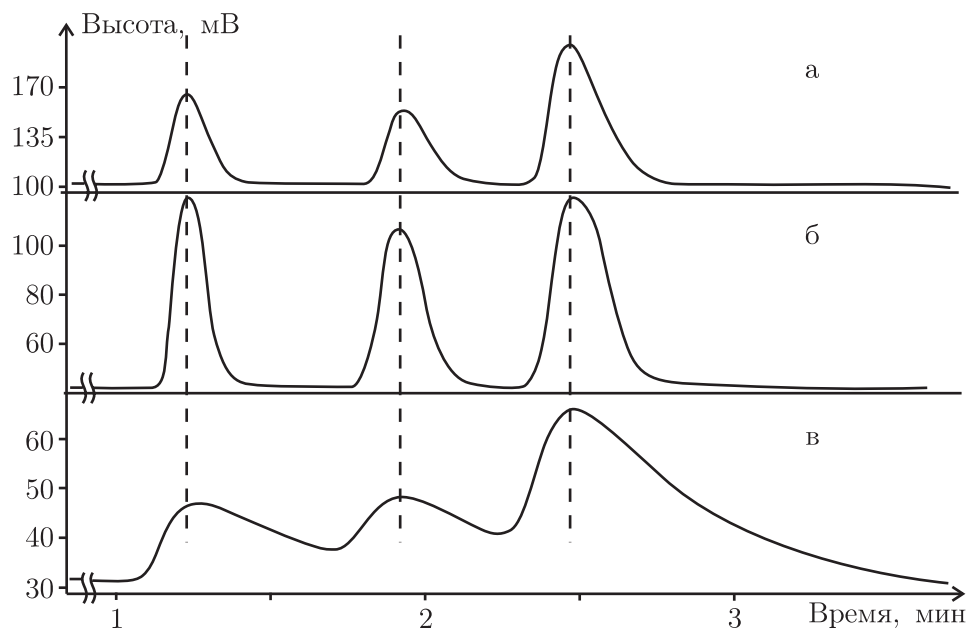


Рис. 5. Хроматограммы разделения н-пропана, изобутана и н-бутана: а — МДТП; б — ПИД; в — ДТП.

Метод 2 осуществлялся с использованием кварцевой капиллярной колонки, заполненной аэросилом А-175 (12 м × 0,53 мм) и газовой смеси углеводородов (пропан-бутановая фракция). Режим испытаний: температура колонки — 27°C; температура испарителя — 25°C; температура детекторов МДТП и ДТП — 27°C; температура ПИД — 150°C расход газа-носителя (гелий) — 1 см³/мин.; деление потока 1:10; объем вводимой пробы — 10 мкл (ручной ввод микрошприцем).

На рис. 5 а, б, в приведены хроматограммы разделения н-пропана, изобутана и н-бутана при использовании детекторов МДТП, ПИД и ДТП, соответственно.

Оценку инерционности проводили по величине степени разделения R_S для хроматографических пиков изобутана и бутана по уравнению:

$$R_S = \frac{\Delta l}{w_{h1} + w_{h2}}, \quad (4)$$

где Δl — разность удерживания изобутана и бутана; w_{h1} и w_{h2} — ширина пика на середине высоты, соответственно для изобутана и бутана.

В табл. 5 приведены результаты оценки инерционности методом 2.

Таблица 5

Результаты оценки инерционности вторым методом

Детектор	Δl , с	w_{h1} , с	w_{h2} , с	R_S
МДТП	13,30	4,02	4,57	1,54
	13,27	4,03	4,47	1,56
	13,36	4,07	4,39	1,58
				$\overline{R}_S = 1,56$
ПИД	13,30	3,73	4,72	1,57
	13,28	3,70	4,68	1,58
	13,21	3,64	4,61	1,60
				$\overline{R}_S = 1,58$
ДТП	18,37	10,59	12,69	0,79
	19,18	10,83	12,91	0,81
	18,62	10,71	12,78	0,79
				$\overline{R}_S = 0,80$

Заключение

1. Уровень флуктуационных шумов макета МДТП ($1,71 \cdot 10^{-7}$) Ис ДТП, используемым в моделях "Кристалл 2000М" и "Кристалл 5000" ($1,75 \cdot 10^{-7}$), сопоставим по своим значениям.

2. Предел детектирования макета МДТП составляет $1,54 \cdot 10^{-9}$ г/см³, предел детектирования ДТП равен $3,26 \cdot 10^{-9}$ г/см³, что позволяет при использовании МДТП повысить чувствительность детектирования примерно в два раза.

3. Линейно-динамический диапазон МДТП практически не отличается от ДТП.

4. Относительное среднее квадратичное отклонение среднего арифметического результата измерения выходного сигнала не превышает для МДТП $S_r \leq 1,5\%$, что согласуется с техническими требованиями для газовых хроматографов "Кристалл 2000М" и "Кристалл 5000".

5. Учитывая, что в настоящее время не существует нормативно-технической документации по определению инерционности (постоянной времени) детектирующих устройств, оценку инерционности МДТП и ДТП осуществляли двумя методами, используя относительные характеристики по отношению к практически безынерционному детектору ПИД:

5.1. Инерционность по первому методу для МДТП в 2,68 больше, чем для ПИД, а для ДТП в 7,68 больше, чем для ПИД.

5.2. Инерционность по второму методу для МДТП на 1,3% больше, чем для ПИД, а для ДТП на 49,4% больше, чем для ПИД.

6. В результате проведенных исследований было установлено, что макет МДТП обладает приемлемой инерционностью и достаточной чувствительностью для удовлетворения жестких требований при работе с капиллярными открытыми колонками.

Литература

- [1] Высокоэффективная газовая хроматография / под ред. К.Хайвер. пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 288 с.
- [2] Golay, M.J.E. In Gas Chromatography. Eds D.H.Desty / M.J.E. Golay. – London, 1958. –Р. 36.
- [3] Руденко, Б.А. Капиллярная хроматография / Б.А.Руденко. – М.: Наука, 1978. – 221 с.
- [4] Dziuban, J.A. Portable gas chromatograph with integrated components / J.A.Dziuban, J.Mroz, M.Szczygielska // Sens. Actuators. – 2004. – A 115 – P. 318–330.
- [5] Бражников, В.В. Детекторы для хроматографии / В.В.Бражников. – М.: Машиностроение, 1992. – 320 с.

- [6] Active valves and pumps for microfluidics / W.K.Schomburg // J.Micromech. Microeng. – 1993. – No. 3. – P. 216–218.
- [7] Berezkin, V.G. Chromatographic Adsorption Analysis: Selected Works of M.S. Tswett / V.G.Berezkin // Ellis Horwood, New York, 1990, see: L.S. Ettre, Milestones in Chromatography, LC GS North America, 2003. – P. 458–468.
- [8] Dziuban J., Gorecka-Drzazga A., Nieradko L. Silicon components for gas chromatograph, in: Proceedings of the 14th European Conference on Solid-State Transducers, 2000, Copenhagen, Denmark. – P. 55–58.
- [9] Арутюнов, Ю.И. Детектор по теплопроводности для газовой хроматографии. Патент РФ №2266534 по заявке СамГУ от 02.02.2004г. / Ю.И. Арутюнов, И.А. Платонов, В.С. Устюгов // Бюл. изобр. №35 от 20.12.2005г.

Поступила в редакцию 25/VII/2006;
в окончательном варианте — 25/VII/2006.

ESTIMATION OF PRINCIPAL TECHNICAL PARAMETERS OF THERMAL CONDUCTIVITY QUICK-RESPONSIBLE DETECTOR FOR GAS CHROMATOGRAPHY

© 2006 I.A. Platonov, Y.I. Arutyunov²

A model of the new quick-response thermal conductivity detector (QTCD) for a gas chromatography is constructed (the patent of the Russian Federation №2066534 under application SamSU of 02.02.2004). Tests of QTCD for determination of its characteristics in comparison with similar characteristics of the thermal conductivity detector (TCD) and the flame ionization detector (FID) which are used in gas chromatographs "Crystal 2000M" and "Crystal 5000" are carried out jointly with "Chromatec".

Paper received 25/VII/2006.

Paper accepted 25/VII/2006.

²Platonov Igor Artemevich (pia@ssu.samara.ru), Arutyunov Yuri Ivanovich, Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.