

УДК 543.544.25

МАЛОИНЕРЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2006 И.А.Платонов, Ю.И.Арутюнов¹

Разработан малоинерционный детектор по теплопроводности для газовой хроматографии, характеризующийся повышенной чувствительностью и точностью детектирования.

Введение

Особенности процесса капиллярной хроматографии предъявляют весьма жесткие требования к детектирующим системам хроматографов. Однако известные детекторы по теплопроводности [1, 2] обладают повышенной инерционностью, которая исключает их использование для детектирования сигналов в хроматографических устройствах с открытыми капиллярными колонками. Большая инерционность этих детекторов вызвана, с одной стороны величиной объема камеры детектора, с другой — длительностью процесса установления теплового равновесия в газовом потоке между нагретым термочувствительным элементом и стенкой камеры.

Целью настоящей работы являлась разработка малоинерционного детектора по теплопроводности, характеризующегося высокой чувствительностью и точностью детектирования [3].

Задача повышения чувствительности и точности детектирования решается за счет того, что в предлагаемом детекторе по теплопроводности, содержащем нагреватель, подключенный к источнику электрического тока, пленочный термочувствительный элемент, установленный в газовом канале на выходе разделительной колонки параллельно нагревателю в непосредственной близости от него и включенный в мостовую измерительную схему, параллельно нагревателю установлен второй пленочный термочувствительный элемент на том же расстоянии от нагревателя, что и первый, причем

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.

первый и второй термочувствительные элементы включены в противоположные плечи мостовой измерительной схемы, а источник электрического тока нагревателя содержит авторегулятор, поддерживающий постоянными температуру и сопротивление нагревателя, выполненного, например, из металлической нити. На рисунке изображена электрическая схема детектора по теплопроводности для газовой хроматографии, а также приведена газовая схема детектора.

Детектор по теплопроводности содержит корпус 1, два пленочных термочувствительных элемента 2, включенных в противоположные плечи измерительного моста, который имеет клеммы подключения питания 3 и измерительные входные клеммы 4, нагреватель 5, источник питания нагревателя с авторегулятором температуры 6, два постоянных сопротивления 7 для уравнивания измерительного моста, вместо которых могут быть также использованы термочувствительные элементы второго сравнительного детектора, включенного в газовую линию чистого элюента, вставку 8 для подачи вспомогательного газа, штуцер 9 с накидной гайкой 10 для присоединения капиллярной колонки.

Детектор по теплопроводности работает следующим образом: элюат, выходящий из капиллярной хроматографической колонки поступает в газовое пространство между нагревателем 5 и двумя термочувствительными элементами 2 и переносит тепло от нагревателя к каждому из термочувствительных элементов. В результате чего температура чувствительного элемента повышается и одновременно увеличивается их омическое сопротивление.

Известно [4], что сигнал детектора по теплопроводности U_0 (напряжение разбаланса измерительного моста на выходных клеммах 4) или чувствительность детектора определяется геометрическими характеристиками термочувствительного элемента и камеры детектора (длина, диаметр, толщина пленки металла и др.), электрическими параметрами термочувствительного элемента и измерительного моста (ток или напряжение питания моста U на клеммах 3, температура и омическое сопротивление чувствительного элемента, температура нагревателя или стенок камеры детектора), а также теплопроводностью чистого газа-носителя (элюента) и смеси газа-носителя с анализируемым веществом (элюата).

Измерительный мост находится в равновесии, когда напряжение на выходных клеммах 4 отсутствует и $U_0 = 0$. Это условие соблюдается при равенстве отношений омических сопротивлений измерительного моста

$$\frac{R_{\pi 1}}{R_4} = \frac{R_3}{R_{\pi 2}}, \quad (1)$$

где $R_{\pi 1}$ и $R_{\pi 2}$ — сопротивления пленочных термочувствительных элементов 2, включенные в противоположные плечи измерительного моста; R_3 и R_4 — постоянные сопротивления 7, служащие для уравнивания измерительного моста.

При изменении омического сопротивления термочувствительных элемен-

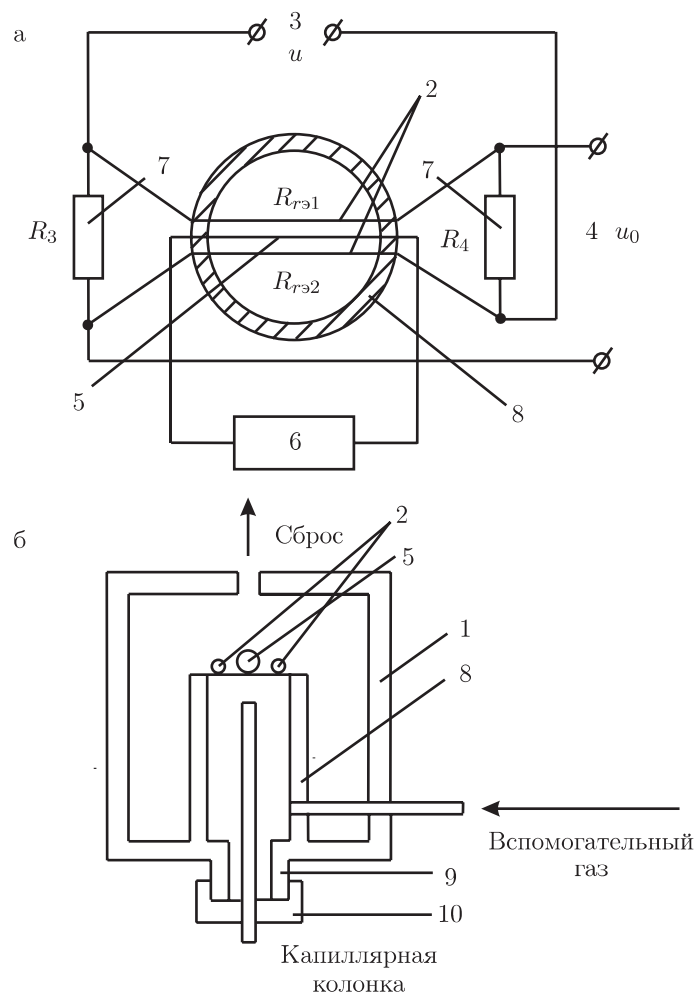


Рис. 1. Схема малоинерционного детектора по теплопроводности для газовой хроматографии а — Электрическая схема малоинерционного детектора по теплопроводности для газовой хроматографии б — Газовая схема малоинерционного детектора по теплопроводности для газовой хроматографии 1 — корпус; 2 — пленочные термочувствительные элементы; 3 — клеммы подключения питания; 4 — измерительные клеммы; 5 — нагреватель; 6 — авторегулятор температуры; 7 — сопротивление; 8 — вставка для подачи вспомогательного газа; 9 — штуцер; 10 — накидная гайка для присоединения колонки

тов на величину ΔR , в результате процесса переноса тепла от нагревателя 3 в газовой среде элюента, равновесие измерительного моста нарушается, вследствие чего на выходных клеммах 4 возникает разность потенциалов U_0 , которую приближенно можно рассчитать по уравнению:

$$U_0 \cong UR_{нагр} \left[\frac{(R_{r31} + R_{r32} + 2\Delta R) - (R_3 + R_4)}{(R_{r31} + R_{r32} + 2\Delta R)(R_3 + R_4)} \right], \quad (2)$$

где U — напряжение питания измерительного моста на клеммах $\mathcal{Z}$; $R_{нагр}$ — сопротивление нагрузки измерительного моста.

Из уравнения (2) видно, что применение в конструкции детектора еще одного термочувствительного элемента позволяет увеличить чувствительность детектора примерно в два раза.

1. Экспериментальная часть

Экспериментальное определение чувствительности и точности детектирования известного и предлагаемого детектора по теплопроводности проводилось на примере хроматографирования кислорода и азота в воздухе на капиллярной колонке с молекулярными ситами СаА длиной $L = 1500$ см и внутренним диаметром $d_C = 0,025$ см. Температура колонки $T_C = 50^\circ\text{C}$. Объем вводимой пробы краном дозатора $V_{np} = 0,125$ см³. Деление потока в узле ввода пробы 1:64. В качестве вспомогательного газа использовали водород, который подавали в газовую полость вставки δ с расходом 12 см³/мин.

По результатам анализа кислорода и азота были рассчитаны: среднее значение сигнала детектора на выходе измерительного моста $\overline{U}_{0i}$; среднее квадратическое отклонение единичного измерения S_{xi} ; границы доверительного интервала измерения выходного сигнала ΔX_i . Вычисления проводили следующим образом:

$$\overline{U}_{0i} = \sum \frac{U_{0i}}{n}, \quad (1)$$

где U_{0i} и $\overline{U}_{0i}$ — единичное и среднее значение измерения выходного сигнала соответственно; $n = 10$ — число последовательных анализов;

$$S_{xi} = \sqrt{\frac{\sum^n (U_{0i} - \overline{U}_{0i})^2}{n - 1}} \quad (2)$$

$$\Delta X_i = \pm \frac{S_{xi}}{\sqrt{n}} t \quad (P = 0.95; \quad f = n - 1); \quad (3)$$

Результаты эксперимента представлены в таблице.

Таблица

Сравнительные данные экспериментальной проверки известного и предлагаемого детектора

№ п/п	Сорбаты	Известный			Предлагаемый		
		$\overline{U}_{0i}$	S_{xi}	ΔX_i	$\overline{U}_{0i}$	S_{xi}	ΔX_i
1	Кислород	128,75	31,02	22,17	243,34	6,14	4,39
2	Азот	142,65	29,51	21,09	271,03	6,45	4,61

2. Обсуждение результатов

Предлагаемый детектор по теплопроводности для газовой хроматографии характеризуется новой совокупностью существенных признаков, обеспечивающих достижение технического результата. Так, установка параллельно нагревателю второго термочувствительного элемента и включение его вместе с первым в противоположные плечи мостовой измерительной схемы позволяет повысить чувствительность детектора примерно в два раза. Кроме того, использование в источнике электрического тока нагревателя специального авторегулятора, поддерживающего постоянным сопротивление, а следовательно, и температуру этого нагревателя, значительно уменьшает погрешность измерения, так как при этом исключается влияние потока и состава анализируемого газа на температуру нагревателя, относительно которой измеряется изменение температуры (сопротивления) плечных термочувствительных элементов, пропорциональное концентрации анализируемого вещества в газе.

Как видно из приведенных в таблице данных, предлагаемый детектор по теплопроводности для газовой хроматографии при анализе одной и той же пробы воздуха обеспечивает повышение чувствительности детектирования примерно в 1,9 раза:

- для кислорода

$$243,43/128,75 = 1,89,$$

- для азота

$$217,03/142,65 = 1,9.$$

Кроме того, предлагаемый детектор имеет меньшую погрешность измерения выходного сигнала. Так, граница доверительного интервала измерения для кислорода уменьшилась с 22,17 до 4,39 мВ, а для азота с 21,09 до 4,61 мВ.

Использование предлагаемого детектора по теплопроводности для газовой хроматографии позволяет повысить чувствительность детектора при работе с капиллярными хроматографическими колонками приблизительно в два раза, а также точность измерения выходного сигнала за счет стабилизации температуры нагревателя.

Заключение

Таким образом, при решении поставленной задачи создается технический результат, который заключается в повышении чувствительности и точности измерения концентрации анализируемых веществ на выходе хроматографической колонки. Предлагаемый детектор может быть использован в газохроматографических приборах как с наполненными, так и с полыми

капиллярными и микронасадочными разделительными колонками для анализа сложных смесей веществ природного и техногенного происхождения в различных отраслях: химической, нефтяной, газовой, нефтехимической, металлургии, медицине, биологии, экологии и др.

Литература

- [1] Бражников, В.В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии / В.В.Бражников. – М.: Наука, 1974. – 223 с.
- [2] Berezkin, V.G. Chromatographic Adsorption Analysis: Selected Works of M.S. Tswett, Ellis Horwood, New York, 1990 / V.G.Berezkin see: Ettre, L.S. Milestones in Chromatography / L.S.Ettre. –LC GS North America, 2003. – P. 458–468.
- [3] Арутюнов, Ю.И. Детектор по теплопроводности для газовой хроматографии. Патент РФ №2266534 по заявке СамГУ от 02.02.2004. / Ю.И.Арутюнов, И.А.Платонов, В.С.Устюгов // Бюл. изобр. №35 от 20.12.2005.
- [4] Бражников, В.В. Детекторы для хроматографии / В.В.Бражников. – М.: Машиностроение, 1992. – 320 с.

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

A QUICK-RESPONSE CONDUCTIVITY DETECTOR FOR THE GAS CHROMATOGRAPHY

© 2006 I.A. Platonov, Y.I. Arutyunov²

A quick-response thermal conductivity detector for the gas chromatography is developed. It is characterized by the raised sensitivity and accuracy of detecting.

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.