

Динамические характеристики микродетектора теплопроводности для газоаналитических приборов

И. А. ПЛАТОНОВ¹, П. К. ЛАНГЕ², И. Н. КОЛЕСНИЧЕНКО¹, В. И. ПЛАТОНОВ¹

¹ Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С. П. Королёва, Самара, Россия, e-mail: lange_distance@mail.ru
² Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

Проведено сравнение динамических характеристик микро-, стандартного детекторов теплопроводности и пламенно-ионизационного детектора. Динамические характеристики оценены по постоянной времени. Показано, что микродетектор имеет высокую чувствительность, характеризуется малой постоянной времени. Предложено использовать такой детектор в газоаналитических экспресс-анализаторах и системах скоростной хроматографии.

Ключевые слова: микродетектор, теплопроводность, постоянная времени, инерционность, чувствительность.

The dynamic characteristics of a miniature thermal conductivity sensor in comparison with the characteristics of a standard thermal conductivity sensor and a flame-ionization sensor are considered. The dynamic characteristics were estimated by the time constant of the sensor. It was shown that this sensor has a high sensitivity and is also characterized by a small time constant. The use of such a detector in gas express analyzers and systems for high-speed chromatography is suggested.

Key words: microsensor, thermal conductivity, time constant, inertance, sensitivity.

В настоящее время при решении задач количественного и качественного анализа состава многокомпонентных смесей все большее распространение получают хроматографы с капиллярными колонками, позволяющие значительно сократить время анализа.

Хроматограф позволяет разделить многокомпонентные смеси газов или жидкостей на отдельные составляющие, которые поочередно регистрируются хроматографическим детектором — сенсором, реагирующим на определенные физико-химические свойства отдельного компонента. В современных хроматографах используют более 40 видов различных детекторов, но самым распространенным является детектор теплопроводности [1, 2]. Данный детектор конструктивно сходен с термоанемометрическим измерителем расхода газа и представляет собой нагреваемые электрическим током проволоочные терморезисторы, включенные в мостовую цепь. Резисторы обдуваются потоком инертного газа-носителя, в котором находятся отдельные компоненты анализируемого вещества (пробы). При прохождении определенного компонента в потоке газа мимо терморезистора его температура изменяется вследствие изменения теплоемкости газового потока. Этот фактор вызывает изменение сопротивления терморезистора и появление соответствующего сигнала (во времени) в диагонали мостовой цепи (хроматографического пика). Широкое распространение детекторов теплопроводности можно объяснить универсальностью, позволяющей анализировать широкий класс веществ (органических, неорганических, металлоорганических и др.), а также низкой стоимостью. Большинство хроматографических детекторов других видов реагируют на определенные классы веществ, что во многих случаях является недостатком.

Особенности процесса капиллярной хроматографии определяют высокие требования к быстродействию хроматографических детекторов, поскольку длительность регистрируемых пиков может не превышать нескольких секунд. Однако известные детекторы теплопроводности (ДТП) [3, 4] имеют повышенную инерционность, затрудняющую их использование в капиллярных хроматографических системах. Причины большой инерционности этих детекторов — значительный объем камеры и длительность процесса установления теплового равновесия в газовом потоке между нагретым терморезистором и стенкой камеры.

Чувствительность некоторых детекторов повышают, устанавливая в микропленочной конструкции ДТП два пленочных термочувствительных элемента параллельно нагревателю в непосредственной близости от него и на одинаковом расстоянии. Данное конструктивное решение увеличивает чувствительность детектора примерно в два раза [5]. Достоинством такого микродетектора теплопроводности (МДТП), изготовленного в виде микросхемы, является его малая инерционность.

Для оценки инерционности детектора на практике используют следующую схему. Пробу исследуемого компонента (жидкого или газообразного) вводят через пробоотборное устройство в поток инертного газа (обычно азота или гелия). В случае жидкой

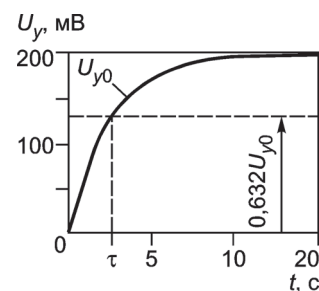


Рис. 1. График функции (1), описывающей изменение сигнала детектора

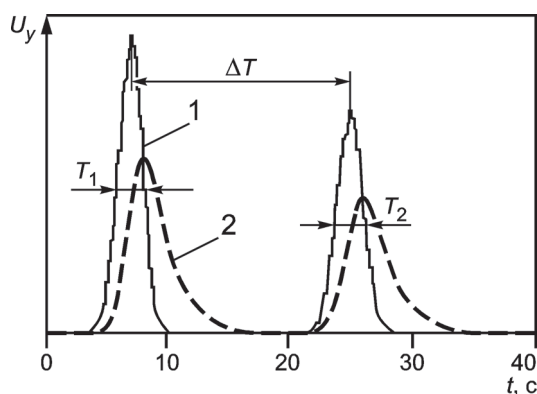


Рис. 2. Диаграммы сигналов, формируемых безынерционным (а) и инерционным (б) хроматографическим детекторами

пробы температуру в устройстве устанавливают достаточной для перевода пробы в газообразное состояние. Вместе с инертным газом такая проба поступает в детектор, формирующий сигнал U_y , пропорциональный объему вводимой пробы.

С учетом физических процессов в детекторе полагают [1], что он представляет собой апериодическое звено первого порядка, его входной параметр является скачкообразной функцией, и сигнал на выходе описывается выражением:

$$U_y = U_{y0}(1 - e^{-t/\tau}), \quad (1)$$

где U_{y0} — сигнал, формируемый детектором в установившемся режиме; τ — постоянная времени детектора; t — время.

В момент времени $t = \tau$ сигнал на выходе детектора имеет вид

$$U_y = U_{y0}(1 - e^{-1}) = 0,632U_{y0}. \quad (2)$$

Постоянную времени детектора τ можно определить по графику функции (1), показанному на рис. 1. График изменения сигнала различных детекторов может отличаться от экспоненциальной функции (1), однако простота расчета τ с использованием описанного выше способа определила его преимущественное распространение на практике [2], в том числе при нормировании характеристик детекторов серийно выпускаемых приборов.

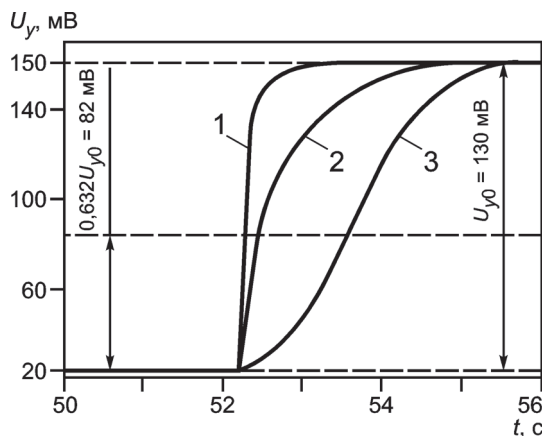


Рис. 3. Диаграмма выходных сигналов U_y :

1 — пламенно-ионизационный детектор; 2 — микродетектор теплопроводности; 3 — детектор теплопроводности

Другой способ оценки инерционности детектора основан на использовании характеристик сигнала, формируемого им во время анализа состава пробы вещества. На рис. 2 представлены диаграммы хроматографических сигналов, создаваемых безынерционным (пламенно-ионизационным) и инерционным детекторами. Рассматриваемый сигнал состоит из двух пиков, каждый из которых соответствует определенному компоненту анализируемой пробы. Площадь пика пропорциональна концентрации компонента, а время, соответствующее вершине пика (время удерживания), позволяет идентифицировать компонент анализируемой пробы.

Сигнал (хроматографический пик), формируемый инерционным детектором, можно представить в виде гауссовой функции [4]:

$$U_y = U_{ym} \exp[-(t - t_1)^2 / (2\sigma^2)], \quad (3)$$

где σ — параметр, характеризующий ширину пика; t_1 — время удерживания; U_{ym} — высота пика (его максимальное значение).

Из свойств гауссовой функции следует, что практическая ширина хроматографического пика T составляет 6σ , но в хроматографической практике ее принято оценивать по половине его высоты U_{ym} [3]. Из (3) можно найти соотношение между T и σ :

$$T = \sigma \sqrt{8 \ln 2}.$$

Из рис. 2 следует, что использование инерционного детектора расширяет хроматографический пик, уменьшает его высоту и изменяет время удерживания, что теоретически можно объяснить прохождением сигнала гауссовой формы (входного параметра) через детектор (апериодическое звено первого порядка). В связи с этим в практике хроматографии инерционность конкретного детектора часто определяют по степени разделения R_s двух соседних пиков (см. рис. 2) согласно выражению

$$R_s = \Delta T / (T_1 + T_2), \quad (4)$$

где T_1, T_2 — ширина соседних пиков на половине их высоты, ΔT — расстояние между вершинами соседних пиков.

Экспериментальную оценку инерционности (по постоянной времени) конструкции МДТП по сравнению с серийным ДТП и пламенно-ионизационным детектором (ПИД) проводили на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» двумя методами.

В методе 1 пробу 0,01% об. пропана в гелии анализировали при следующем режиме:

температура испарителя, МДТП и ДТП	25 °С
температура ПИД	150 °С
расход газа-носителя (гелий)	10 см ³ /мин
объем вводимой краном-дозатором пробы газовой смеси (ПГС)	3 см ³
температура на пленочных элементах детектора	80 °С

Инерционность оценивали по формуле (2).

На рис. 3 показаны диаграммы формирования выходных сигналов исследуемых детекторов ПИД, МДТП, ДТП. В табл. 1 представлены результаты оценки инерционности методом 1 для МДТП, ДТП относительно ПИД.

Т а б л и ц а 1

Результаты оценки инерционности детекторов методом 1

Детектор	Параметры инерционности	
	τ , с	R_s (относительно ПИД)
МДТП	3,07	2,26
ДТП	10,07	7,40
ПИД	1,36	1,00

В методе 2 газовую смесь углеводородов (пропан-бутановая фракция) анализировали при следующем режиме хроматографа:

температура колонки, МДТП и ДТП 27 °С
 температура испарителя 25 °С
 температура ПИД 150 °С
 расход газа-носителя (гелий) 1 см³/мин
 деление потока 1:10
 объем вводимой пробы (ручной ввод
 микрошприцем) 10 мм³ (10 мкл)

Инерционность оценивали по степени разделения R_s для хроматографических пиков изобутана и бутана в соответствии с (4). В табл. 2 приведены результаты оценки инерционности методом 2.

Т а б л и ц а 2

Результаты оценки инерционности детекторов методом 2

Детектор	Параметры пика			Инерционность R_s	
	ΔT , с	T_1 , с	T_2 , с	абсолютная	относительно ПИД
МДТП	13,21	4,04	4,48	1,56	0,987
ДТП	18,72	10,71	12,79	0,80	0,506
ПИД	13,26	3,76	4,67	1,58	1,0

Из полученных данных следует, что инерционность, оцененная по методу 1, для МДТП в 2,26 и для ДТП в 7,4 раза больше, чем для ПИД. Инерционность по методу 2 на 1,3 % больше для МДТП и на 49,4 % больше для ДТП, чем для ПИД.

В результате проведенных исследований установлено, что МДТП имеет приемлемую инерционность и достаточную чувствительность для работы в хроматографе с капиллярными открытыми колонками. Преимуществом МДТП является малая инерционность, что позволяет применять его в экспресс-анализаторах газовых потоков, а также в скоростной хроматографии. Малые габаритные размеры дают возможность использовать МДТП в конструкциях микрохроматографов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №14-08-00700), Министерства образования и науки РФ в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57514X0106).

Л и т е р а т у р а

1. Боте Г. К., Бредель Г., Обст Д. Детектирование разделяемых компонентов // Руководство по газовой хроматографии / Пер. с нем. М.: Мир, 1969.
2. Бражников В. В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии. М.: Наука, 1974.
3. Высокоэффективная газовая хроматография / Под ред. К. Хайвер, пер. с англ. М.: Мир, 1993.
4. Berezkin V. G. Chromatographic Adsorption Analysis: Selected Works of M. S. Tswett, E. Horwood. N. Y., 1990.
5. Ланге П. К., Платонов И. А., Арутюнов Ю. И. Малоинерционный детектор по теплопроводности для газовой хроматографии // Сб. «Информационно-измерительные и управляющие системы». Самара: СамГТУ. 2013. Вып. 1(8). С. 97—102.

Дата принятия 17.12.2014 г.