В. В. Бражников

ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ



МОСКВА
«МАШИНОСТРОЕНИЕ»
1992

ББК 24.4с
Б87
УДК 543.544 : 53.084.873

Рецензент М. В. Кулаков

Бражников В. В.

Б87 Детекторы для хроматографии. — М.: Машиностроение, 1992. — 320 с.: ил.
ISBN 5-217-01276-5

Рассмотрены физические принципы работы детекторов для газовой, жидкостной, тонкослойной и инструментальной хроматографии. Даны классификация детекторов, их характеристики, а также методы калибровки. Отражены способы обработки хроматографической информации и метрологические основы детектирования. Указаны методы повышения чувствительности и избирательности детектирования.

Для ИТР, занимающихся хроматографическим анализом в различных областях науки и техники.

Б $\frac{1708000000-644}{038\ (01)-92}$ 141—91 ББК 24.4с

ISBN 5-217-01276-5

© В. В. Бражников, 1992

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5

Список условных обозначений 6

Введение 11

Глава I. **Классификация детекторов** 13

1. Дифференциальные и интегральные детекторы 13
2. Концентрационные и потоковые детекторы 14
3. Физические, физико-химические и биологические детекторы . . 17
4. Деструктивные и недеструктивные детекторы 18
5. Классификация детекторов по чувствительности 18
6. Селективные и неселективные детекторы 18
7. Классификация детекторов в газовой хроматографии 19
8. Классификация детекторов в жидкостной хроматографии . . . 21
9. Классификация детекторов в тонкослойной хроматографии . . . 25

Глава II. **Характеристики детекторов** 27

1. Чувствительность, предел детектирования, уровень флуктуационных шумов 27
2. Ионизационная эффективность и фоновый ток 31
3. Линейность 33
4. Инерционность 34
5. Селективность 35
6. Воспроизводимость и стабильность показаний 38
7. Зависимость работы детектора от параметров хроматографического эксперимента 39
8. Время выхода на режим 39
9. Время непрерывной работы 40
10. Прочие характеристики 40

Глава III. **Методы калибровки детекторов** 42

1. Калибровка способом расчета 42
2. Метод абсолютной калибровки 43
3. Метод насыщения 44
4. Метод экспоненциального разбавления 46
5. Метод диффузионного разбавления 48
6. Метод калибровки с применением двухдетекторной системы и делителей потоков 50

Глава IV. **Метрологические аспекты детектирования** 52

1. Нормирование и расчет метрологических характеристик детекторов 53
2. Основные метрологические характеристики детекторов 58

Глава V. **Детекторы для газовой хроматографии** 61

1. Основные типы детекторов 61
2. Детекторы по теплопроводности 61
3. Термисторный детектор по теплопроводности 79
4. Детектирование по теплопроводности с конверсией 83
5. Термохимический детектор 83
6. Детектор по плотности 84
7. Пламенно-фотометрический детектор 87
8. Пламенно-ионизационный детектор 93
9. Электронозахватный детектор 107
10. Термоионный детектор 132
11. Фотоионизацнонный детектор 162
12. Хемилюмннесцентный детектор 169

Глава VI. **Детекторы для жидкостиой хроматографии** 173

1. Основные типы детекторов 173
2. Фотометрические детекторы 174
3. Рефрактометрические детекторы 191
4. Флуориметрические детекторы 199
5. Электрические детекторы 205
6. Электрохимнческие детекторы 208
7. Детекторы радиоактивности 221
8. Акустические детекторы 222
9. Детекторы светового рассеяния 223
10. Газохроматографические детекторы 224

Глава VII. **Методы детектирования в инструментальной тонкослойной хроматографии** 227

1. Определение площади пятен 230
2. Денситометрия 231
3. Спектральные измерения 233
4. Флуориметрия 236
5. Радиоизотопное детектирование 238
6. Фотоакустическое детектирование 238
7. Применение газохроматографических детекторов 240

Глава VIII. **Специальные случаи применения детекторов** 246

1. Детекторы для капиллярной хроматографии 247
2. Мультидетектирование в хроматографин 262
3. Гнбридные методы детектирования 279

Заключение 288

Приложение 291

Список литературы 315

ПРЕДИСЛОВИЕ

Хроматографическое разделение веществ впервые было реализовано М. С. Цветом в 1903 г. при исследовании пигментов, участвующих в фотосинтезе растений. Позднее был предложен целый ряд хроматографических методов, основой которых является процесс распределения компонентов анализируемой смеси между двумя фазами с последующим их разделением, происходящим вследствие перемещения подвижной фазы вдоль неподвижной.

В настоящее время наибольшее распространение получили методы газовой, жидкостной и тонкослойной хроматографии, в которых подвижной фазой является газ-носитель или жидкий элюент с введенной в него пробой разделяемых компонентов, а неподвижной — адсорбент или жидкая фаза, нанесенная на соответствующий инертный носитель. Эти методы широко используются для целей анализа и контроля промышленных процессов. С помощью хроматографии решаются многие задачи в области химии, биологии, биотехнологии, медицины, физической химии и других наук. Хроматографические методы анализа начинают широко применяться в космических исследованиях.

Представленный в монографии материал по хроматографическим детекторам достаточно полно освещает достигнутые к настоящему времени успехи в этой области. Дальнейшее развитие хроматографии немыслимо без развития новых и совершенствования существующих методов детектирования.

Автор выражает благодарность Ф. Я. Фролову и Г. Г. Васиярову, принимавшим участие в обсуждении ряда вопросов, связанных с механизмами работы некоторых типов детекторов, их эксплуатацией и методами обработки хроматографической информации.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

А

ААС — атомно-абсорбционная спектроскопия
АД — акустнческий детектор
АМД — амперометрический детектор для жидкостной хроматографии
АЭС — атомно-эмиссионный спектрометр (спектрометри и)

Б

БУДТП — блок управлении детектора по теплопроводности

В

ВАД — вольтамперометрический детектор для жидкостной хроматографии
ВД — детектор вязкости
ВЧД — высокочастотный детектор

Г

ГД — гравиметрический детектор
ГЖХ — газожидкостная хроматография
ГХ — газовая хроматография (газовый хроматограф)
ГПХ — гель-хроматография

Д

ДАФ — детектор азотно-фосфорный (ДТИ)
ДБ — детектор биологический
ДВВ — детектор высоковакуумный
ДГ — детектор гальванический
ДД — детектор дифференциальный
ДДП — детектор давления паров
ДДС — детектор двойных связей
ДЕД — деструктивный детектор
ДКА — детектор коаксиальный аргоновый
ДКМ — детектор кулонометрический для ГХ
ДМ — денситометр
ДП — детектор по плотностн
ДПД — детектор по диэлектрической постоянной
ДПИ — детектор пламенно-ионизационный
ДПЛ — детектор поляриметрический
ДПО — детектор потенциометрический
ДПП — детектор потенциала поверхности
ДПР — детектор постоянной скорости рекомбинации
ДПС — детектор по сечению ионизации
ДПТ — детектор полупроводниковый тонкопленочный
ДПУ — детектор—пневматический усилитель в качестве детектора
ДПФ — детектор пламенно-фотометрический
ДПФ-Ф — ДПФ в режиме анализа фосфора
ДПФ-С — ДПФ в режиме анализа серы
ДПЭ — детектор плазменный эмиссионный

ДПЭ-ИС — индуктивно связанный ДПЭ
ДПЭК — детектор по подвижности электронов косвенный
ДПЭЛ — детектор пьезоэлектрический
ДПЭ-М — ДПЭ микроволновой
ДПЭП — детектор по подвижности электронов прямой
ДПЭ-ПТ — ДПЭ постоянного тока
ДР — детектор разрядный
ДРА — детектор по радиоактивности дли ГХ
ДСП — детектор сопротивления потоку
ДТА — детектор теплоты адсорбции
ДТАН — дифференциальный термический анализатор
ДТИ — термоионный детектор (ТИД, ТАД, Na-ТИД, ДАФ и др.)
ДТП — детектор по теплопроводиости
ДТП-К — ДТП с конверсией
ДТП-Т — термисторный ДТП
ДТХ — детектор термохимический
ДУФ — детектор по поглощению ультрафиолетового света для ГХ
ДФИ — детектор фотоионизациоиный
ДФИ-Р — разрядный ДФИ
ДФИ-УФ — ультрафиолетовый ДФИ
ДХЛ — детектор хемилюминесцентиый для ГХ
ДХЛ-НА — ДХЛ для анализа нитрозоаминов
ДЭ — детектор электрический
ДЭЗ — детектор электронозахватный
ДЭП — детектор по электропроводности для ГХ
ДЭПК — детектор по электропроводности Кулсоиа
ДЭПХ — детектор по электропроводности Холла

Е

ЕМД — емкостный детектор
е. о. п. — единица оптической плотности
е. п. п. — единица показателя преломления (е. р.)

Ж

ЖХ — жидкостная кроматография (жидкостиый хроматограф)

И

ИД — интегральные детекторы
ИК — инфракрасный (инфракрасная область спектра)
ИКД — инфракрасный детектор для ГХ и ЖХ
ИКД-П — ИКД с переменной длиной волны
ИКС — инфракрасный спектрометр
ИКС-ФП — ИКС с преобразованием Фурье (ФПИКС)
ИЛ — ионная ловушка
ИЛ-МС — масс-спектрометр типа «ионная ловушка»
ИОХ — ионнообменная хроматография
ИРД — ионизационно-резонансный детектор

К

КГХ — капиллярная газовая хроматография
КД — концентрационный детектор
КЖХ — капиллярная жидкостная хроматография (хроматограф)
КК — капиллярная К
ККК — кварцевая КК
КЛД — калориметрический детектор
КМД — кулонометрический детектор дли ЖХ
КРД — комбинационного рассеяния детектор

Л

ЛД — лазерный детектор
лД — диапазон линейности детектора

М

МГХ — микроколоночная ГХ
МД — мультидетектор
МДГХ — мультидетекторная ГХ (газовый хроматограф)
МДЖХ — мультидетекторная ЖХ (жидкостный хроматограф)
МЖХ — микроколоночная ЖХ
млн$^{-1}$ — частей на 10^6 частей ПФ
млрд$^{-1}$ — частей на 10^9 частей ПФ
МПД — микроволновой плазменный детектор (ДПЭ-М)
МС — масс-спектрометрия (масс-спектрометр)

Н

НДД — недеструктивный детектор
НФ — неподвижная фаза
НСД — неселективный детектор

О

ОС — оптическое сканирование пятна в ТСХ
ОСШ — отношение сигнала к шуму
оф-ВЭЖХ — обращенно-фазовая высокоэффективная ЖХ

П

ПАД — пламенно-аэрозольный детектор для ЖХ
ПГД — полярографический детектор для ГХ и ЖХ
ПД — потоковый детектор
ПДК — предельно допустимая концентрация
ПИД — детектор поверхностной ионизации (течеискатель)
ПЛД — пламенный детектор
ПМД — поляриметрический детектор дли ГХ и ЖХ
ПМД-Н — непрямой ПМД
ПМР — проточная магниторезонаснаи спектроскопия (ПМР-спектрометр)
ПОД — поляризационный детектор
ПФ — подвижная фаза
пф-ВЭЖХ — прямофазовая высокоэффективнаи ЖХ
ПФД — пламенно-фотометрнческий детектор для ЖХ
ППД — потенциометрический детектор для ЖХ
ПЦД — потенциометрический детектор
ПЭД — пироэлектрнческий детектор
ПЭС — плазменно-эмиссионный спектрометр

Р

РАД — радиоактивности детектор для ЖХ
РАД-Р — РАД реакционный
РАД-С — РАД сцинтилляционный
РМД — рефрактометрический детектор (рефрактометр)
РМД-И — РМД интерференционный
РМД-О — РМД по отклонению
РМД-Ф — РМД Френели
РМД-Х — РМД на основе эффекта Христансена

С

СД — селективный детектор
СКР — спектрометр комбинационного рассеяния
СКК — стеклянные капиллярные колонки
СКО — среднее квадратическое отклонение

СКФХ — сверхкритическая флюидная хроматографии
СКФЭ — сверхкритическая флюидная экстракции
СО — сканирование образа пятна в ТСХ
СПФ — спектрофотометр (спектрофотометрический детектор)
СРД — светового рассеяния детектор
СФД — спектрофотометрический детектор

Т

ТАД — термоаэрозольный детектор
ТАД-А — термоаэрозольный детектор для аиализа азота
ТАД-Ф — термоаэрозольный детектор для аиализа фосфора
ТГА — термогравиметрический анализ
ТГД — термогравиметрический детектор
ТЛД — лазерный детектор термических линз для ЖХ
ТМД — термомеханический детектор для ЖХ
ТПД — детектор тока потока для ЖХ
ТРД — транспортные детекторы для ЖХ
трн$^{-1}$ — частей пробы на 10^{12} частей ПФ
ТСХ — тонкослойная хроматография
ТСХ-Д — тонкослойная хроматография под давлением
ТЭА — анализатор термоэнергии для анализа натрозоаминов

У

УД — универсальный детектор
УЗД — ультразвуковой детектор
УФ — ультрафиолетовый (ультрафиолетовая область спектра)
УФД — ультрафиолетовый абсорбционный детектор по поглощенню
УФД-ВИД — УФД в УФ и видимой областях спектра
УФД-Н — непрямой УФД
УФД-П — УФД с переменной длиной волны
УФД-Р — реакционный послеколоночный УФД
УФД-ФМ — УФД с фотодиодной матрицей
УФД-Ч — УФД на основе эффекта Черенкова

Ф

ФАД — фотоакустический детектор
ФИД — фотоионизационный детектор для ЖХ
ФИКД — фильтровый ИКД
ФКД — фотокалориметрический детектор
ФДМ — фотодиодная матрица
ФДМД — фотодиодный матричный детектор
ФМД — флуориметрический детектор
ФМД-Н — непрямой ФМД
ФМД-Л — лазерный флуориметрический детектор
ФМД-П — ФМД с переменной длиной волны
ФМД-Р — реакционный послеколоночный ФМД
ФМД-Х — рентгеновский ФМД
ФМД-2ф — двухфотониый ФМД
ФМД-β — ФМД с наведенной β-излучением флуоресценцией
ФМС — спектрофлуориметр
ФПД — детектор фотопроводимости
ФУФД — фильтровый УФД
ФФМД — фильтровый ФМД

Х

ХЛД — хемилюминесцентный детектор для ЖХ
ХЛД-НА — ХЛД для анализа нитрозоаминов
ХЛД-Р — реакционный ХЛД
ХМС — хромато-масс-спектрометрия (спектрометр)

Э

ЭДД — электродинамический детектор для ЖХ
ЭКР — экстраколоночное расширение пиков
ЭМД — эмиссионный детектор
ЭПД — детектор по электропроводности для ЖХ
ЭПД-Ф — фотоэлектропроводимости для ЖХ
ЭПР — электронный парамагнитный резонаис
ЭПРС — ЭПР-спектрометр
ЭФ — электрофорез
ЭХ — эксклюзнонная хроматография
ЭХД — электрохимический детектор

Я

ЯКР — ядериая квадрупольная резонансная спектроскопия (спектрометр)
ЯМР — ядерная магнитная резонансная спектроскопия (спектрометр)

ВВЕДЕНИЕ

В ходе развития газовой, жидкостной и тонкослойной хроматографии было предложено большое количество различных методов детектирования. Существуют уже более 70 типов хроматографических детекторов. В качестве детекторов для хроматографии используются также масс-спектрометры, ИК- и УФ-спектрометры, поляриметры, интерферометры и другие приборы и методы физико-химического анализа. Однако некоторые из предложенных методов хроматографического детектирования не получили достаточно широкого распространения. Поэтому далее основное внимание уделено наиболее широко применяемым в хроматографической практике детекторам и в первую очередь детекторам по теплопроводности, а также ионизационным методам детектирования в газовой хроматографии и оптическим методам детектирования в жидкостной и тонкослойной хроматографии.

Как в отечественной, так и в зарубежной литературе по хроматографии имеется ряд обзоров, посвященных детекторам различных типов [4—15]. В некоторых монографиях и учебниках по хроматографии содержатся главы, относящиеся к детекторам, однако методы детектирования в опубликованных работах описаны далеко не полно [1, 3, 22, 23, 28, 30, 40].

В предлагаемой читателю книге рассмотрены различные типы детекторов, необходимые для обнаружения выходящих из хроматографической колонки компонентов пробы.

Хроматографическим детектором называется устройство, предназначенное для обнаружения и измерения компонентов в потоке подвижной фазы. Изменение состава подвижной фазы при попадании в нее определенных компонентов сопровождается изменением различных физико-химических свойств бинарной смеси компонент + подвижная фаза. Это изменение регистрируется во времени хроматографическим детектором. Запись результатов хроматографического разделения по показаниям детектора называется хроматограммой.

Хроматографические детекторы обеспечивают:

фиксацию разделенных на хроматографической колонке веществ;

количественную оценку в целях расчета состава разделяемой смеси;

возможность идентификации компонентов по показаниям детектора.

Обычно детектор устанавливается на выходе хроматографической колонки, причем возможны схемы, когда к одной колонке подсоединяются несколько детекторов и, наоборот, с несколькими колонками соединяется один детектор.

Основные технические характеристики современных приборов как в газовой, так и в жидкостной хроматографии таковы, что вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к этим приборам, и в ближайшие годы попытки их улучшения будут сопря-

жены с чрезмерными затратами при малой эффективности. Исключение составляют чувствительность и селективность детекторов, быстродействие и погрешность хроматографического анализа, воспроизводимость ввода проб, а также эффективность и селективность хроматографических колонок. Именно в этих областях в настоящее время ведутся интенсивные работы и ожидается технический прогресс в будущем.

За последнее время в газовой хроматографии (ГХ), большое развитие получили высокочувствительные и селективные методы детектирования. Особенно важным стал вопрос создания новых детекторов для жидкостной и тонкослойной хроматографии. Традиционно применяемые детекторы, такие как ультрафиолетовые, рефрактометрические и флуориметрические, сложны и трудоемки.

Создание и внедрение универсального детектора для ЖХ позволило бы значительно расширить области ее применения. Так как различные отрасли науки и промышленности предъявляют неодинаковые требования к детектирующим устройствам, особенно важно знать преимущества и недостатки существующих детекторов, используемых для ГХ и ЖХ. А так как количественные аспекты хроматографического анализа в значительной степени зависят от возможностей того или иного детектора, одним из основных требований хроматографиста является наличие хорошего детектора.

Большинство фирм, выпускающих газохроматографическую аппаратуру, обычно включают в состав современных лабораторных приборов не более четырех — шести детекторов.

По данным журнала «*Analytical Chemistry*», за 1990 г. в области ГХ 35 зарубежных фирм серийно выпускают детекторы по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационные детекторы (ДПИ), 30 фирм — электронного захвата (ДЭЗ), 20 фирм — системы, объединяющие газовый хроматограф с масс-спектрометром (ГХ + + МС), 15 фирм — термоионный детектор (ДТИ), 10 фирм — пламенно-фотометрический детектор (ДПФ), 5 фирм — фотоионизационный детектор (ДФИ), 3 фирмы — детектор плотности (ДП) и т. д.

В области ЖХ в настоящее время 63 зарубежные фирмы серийно производят ультрафиолетовый абсорбционный детектор (УФД) на фиксированную длину волны, 52 фирмы — спектрофотометрические детекторы (СПФ), 39 фирм — флуориметрические детекторы (ФМД), 32 фирмы — рефрактометрические (РМД), 15 фирм — электрохимические (ЭХД) и т. п. Большинство фирм, выпускающих ЖХ, обычно в состав приборов включают не менее трех-четырех детекторов.

Глава 1

КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕТЕКТОРОВ

1. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Как известно, детекторы в хроматографии разделяются на дифференциальные (ДД) и интегральные (ИД).

При дифференциальном методе детектирования количество компонента, выходящего из колонки к определенному моменту времени, определяется значением интеграла по времени от произведения расхода W газа на его концентрацию в данный момент времени $\left(\int_t WC\right)$. Если считать W постоянной, что действительно соблюдается для малых концентраций компонентов в подвижной фазе (ПФ), то интеграл концентрации компонента по времени $\left(W\int_t C\right)$ пропорционален площади под хроматографической кривой.

Таким образом, хроматографический пик (рис. 1, *а*) является дифференциальной кривой количества выходящего из колонки компонента. Обычно в ДД изменение какого-либо физико-химического свойства сравнивается с изменением того же свойства ПФ при одинаковых условиях. В этих случаях используются две измерительные ячейки, одна из которых является рабочей, а другая сравнительной. Через сравнительную ячейку пропускается дополнительный поток ПФ. Часто о таком способе получения сигнала детектора также говорят как о дифференциальном. Однако этот метод не следует смешивать с дифференциальным методом детектирования, при котором даже одна рабочая ячейка является ДД. Метод применения двух ячеек детектора с целью компенсации флуктуаций параметров эксперимента, таких как температура, давление, скорость потока и другие, следует называть разностным методом в отличие от дифференциального метода детектирования.

При интегральных методах детектирования регистрируется не мгновенная концентрация вещества, а его общее количество на выходе из хроматографической колонки. Поэтому ИД не требуют проведения специальной калибровки.

Хроматограмма смеси нескольких компонентов, полученная интегральным методом детектирования, при условии их полного

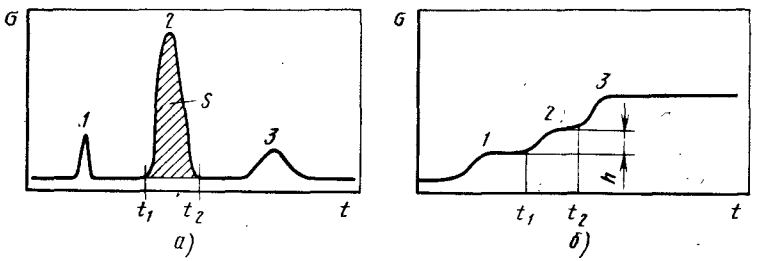


Рис. 1. Дифференциальная (*а*) и интегральная (*б*) хроматограммы:
***1—3* — хроматографические пики, соответствующие компонентам разделяемой смеси**

разделения состоит из ряда ступеней, отделенных друг от друга участками, параллельными нулевой линии (рис. 1, *б*). Такая хроматограмма подобна хроматограмме, характерной для фронтального метода анализа многокомпонентной смеси с применением ДД.

При расчете состава смеси высоты ступеней, соответствующие отдельным компонентам, складываются. В интегральном методе детектирования необходимо исключить влияние ПФ на показания детектора. Это осуществляется путем химического ее удаления или посредством извлечения анализируемых веществ из потока ПФ с помощью поглотителей с последующим сбором и определением количеств компонентов смеси.

Наиболее распространенными интегральными методами детектирования являются методы титрования. В ГХ известны также методы измерения объемов выходящих из колонки веществ при постоянном давлении или измерения давления при постоянном объеме с удалением газа-носителя. В качестве газа-носителя обычно используется CO_2, который затем поглощается концентрированным раствором щелочи.

Таким образом, для ДД площадь S хроматографического пика пропорциональна количеству компонента, выходящего из колонки за интервал времени $t_1 - t_2$. Высота ступени h хроматограммы интегрального детектора пропорциональна массе компонента, выходящего из колонки за время $t_1 - t_2$.

Так как ИД, обладающие малой чувствительностью, точностью, воспроизводимостью и недостаточным быстродействием, практически не нашли распространения в хроматографической практике, в монографии основное внимание уделено дифференциальным методам детектирования.

2. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И ПОТОКОВЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Сигнал ДД может быть пропорционален концентрации или массе (потоку) компонента. В зависимости от этого детекторы подразделяют на концентрационные и потоковые.

В концентрационном детекторе существует прямая пропорциональность между его выходным сигналом σ_C и концентрацией C анализируемого вещества в объеме детектора:

$$\sigma_C = A_C C,$$

где A_C — коэффициент пропорциональности, характеризующий чувствительность детектора.

Для дифференциального детектора $C = dG/dV$, где G — количество анализируемого компонента, а V — объем, занимаемый им. Поэтому $\sigma_C = A_C dG/dV$.

При $W = dV/dt = \text{const}$

$$dG = \frac{\sigma_C\, dV}{A_C} = \frac{\sigma_C W\, dt}{A_C}; \quad G = \frac{W}{A_C}\int_{t_1}^{t_2} \sigma_C\, dt.$$

Так как площадь пика (рис. 2, *а*) $S = \int_{t_1}^{t_2} \sigma_C\, dt$, то $G = WS/A_C$ или $S = A_C G/W$.

Таким образом, для концентрационного детектора площадь пика обратно пропорциональна расходу ПФ через него и прямо пропорциональна количеству (массе) компонента, поэтому с увеличением расхода газа площадь пика уменьшается, а высота не изменяется (рис. 2, *а*). Концентрацию рассчитывают по площади пика.

Сигнал потокового детектора определяется количеством вещества, попадающего в детектор в единицу времени, т. е. потоком вещества $j = dG/dt$.

Для потокового детектора сигнал $\sigma_j = A_j j$, где A_j — коэффициент пропорциональности, постоянный в линейной области детектора.

Аналогично предыдущему:

$$G = \frac{1}{A_j}\int_{t_1}^{t_2} \sigma_j\, dt = \frac{1}{A_j} S_j; \; S_j = A_j G,$$

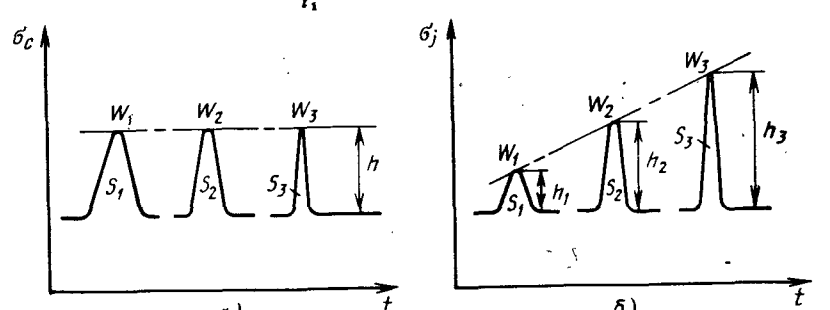


Рис. 2. Зависимость показаний детектора от расхода подвижной фазы:
а — концентрационного; $h_1 = h_2 = h_3 = h$; $S_1 > S_2 > S_3$; *б* — потокового; $h_3 > h_2 > h_1$; $S_1 = S_2 = S_3$; $W_3 > W_2 > W_1$ — расходы подвижной фазы

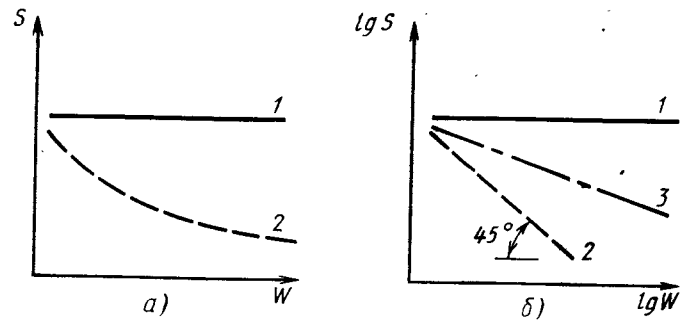


Рис. 3. Зависимость площади пика от расхода ПФ детекторов:
***1* — потокового; *2* — концентрационного; *3* — промежуточного**

т. е. площадь пика потокового детектора прямо пропорциональна количеству вещества, поэтому количество вещества можно определять по площади пика.

Для потокового детектора с увеличением расхода ПФ площадь пика не изменяется, а его высота увеличивается, так как при этом увеличивается поток компонента (рис. 2, *б*).

Можно также выделить массовые детекторы, сигнал которых прямо пропорционален массе поступающего в них вещества $\sigma_G = A_G\dot{G}$. К массовым детекторам относятся все ИД, в которых происходит накопление вещества и, следовательно, сигнала. Следует отметить, что если для концентрационного детектора расход ПФ не остается постоянным, то его нельзя отнести ни к одному из указанных выше типов детекторов. На практике, чтобы установить, является детектор концентрационным или потоковым, строят зависимость показаний детектора от расхода ПФ.

Существуют статический и динамический методы определения типа детекторов. При статическом методе обычно при различных расходах ПФ вводят пробы и измеряются площади полученных пиков. Строят зависимости площади пика от расхода (рис. 3, *а*) или логарифма площади от логарифма расхода ПФ (рис. 3, *б*).

В логарифмических координатах идеальный концентрационный детектор имеет характеристику в виде прямой с наклоном 45° к оси расходов, а идеальный потоковый детектор — в виде прямой, параллельной оси расходов. Некоторые типы детекторов не всегда можно отнести к потоковому или концентрационному. Для них зависимости площади от расхода имеют промежуточное значение (рис. 3, *б*).

И потоковые, и концентрационные детекторы широко используются в хроматографии. Так как высота хроматографических пиков для концентрационного детектора не зависит от расхода, можно применять метод измерения высот пиков при постоянной температуре колонки. Для потоковых детекторов проводить анализ хроматограмм по высотам пиков можно только в случае постоянного расхода газа. Однако их показания мало зависят от

температуры анализа и не зависят от давления, что является их определенным преимуществом по сравнению с концентрационными детекторами. В то же время с помощью концентрационных детекторов можно более точно измерить время удерживания, так как их показания зависят от расхода газа.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ

К физическим детекторам обычно относят детекторы, принцип действия которых основан на измерении физических свойств анализируемых веществ и ПФ. К таким физическим свойствам относятся, например, молекулярная масса, плотность, теплопроводность, теплоемкость, потенциал ионизации, сечение ионизации, сродство к электрону, электрическая проводимость, показатель преломления, диэлектрическая постоянная, поглощение света, флуоресценция, хемилюминесценция и другие. К физическим детекторам относятся также ультразвуковой детектор, детекторы для измерения радиоактивных веществ, контактной разности потенциалов, детекторы по подвижности электронов и некоторые другие. Таким образом, большинство применяемых в хроматографии детекторов являются физическими детекторами.

В физико-химических детекторах анализируемые вещества в процессе детектирования вступают в химические реакции. Продукты реакции фиксируются (как, например, при детектировании с конверсией) на основе измерения показателей их физических свойств. Измеряются также теплота химических реакций, температура пламени, ионизационные токи и световая эмиссия при сгорании органических соединений, потенциалы растворов при титровании и другие характеристики, полученные в результате химических реакций с анализируемыми веществами. Особое место занимают реакционные детекторы, основанные на использовании принципа дериватизации анализируемых веществ.

Биологические детекторы применяются исключительно редко и в основном для детектирования биологически активных веществ. Во многих случаях в качестве детекторов используются биологические объекты, которые помещаются непосредственно на выходе хроматографической колонки. Такие детекторы иногда бывают на несколько порядков более чувствительны, чем физические и физико-химические детекторы. Однако недостаточное их быстродействие и невозможность количественной оценки, а также развитие за последнее время детекторов для анализа биологически важных веществ (например, ДЭЗ) ограничивают использование биологических детекторов. Для анализа пахучих веществ в парфюмерии и пищевой промышленности иногда применяют специальные устройства (типа воронки) для использования человеческого носа в качестве детектора.

4. ДЕСТРУКТИВНЫЕ И НЕДЕСТРУКТИВНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Недеструктивными называются детекторы, в которых в процессе детектирования концентрация анализируемых веществ в ПФ не меняется, иначе говоря, в детекторе не происходит химических превращений и отсутствуют потери измеряемых компонентов смеси. В связи с этим возможна многократная регистрация анализируемых соединений с применением нескольких следующих друг за другом детекторов.

В деструктивных детекторах в результате химических реакций, а также изменения физических свойств вещества концентрация анализируемых веществ уменьшается вплоть до полного исчезновения, причем это уменьшение зависит от полноты превращения веществ. Поэтому возможна только одноразовая регистрация, а при необходимости использования нескольких детекторов деструктивные детекторы устанавливаются последними. Следовательно, все химические детекторы являются деструктивными.

Большинство физических детекторов не являются деструктивными. Однако в некоторых типах ионизационных детекторов в результате ионизации, захвата электронов и рекомбинации ионов значительная доля анализируемых веществ претерпевает определенные изменения, поэтому такие детекторы иногда также относят к деструктивным. Следует иметь в виду, что в том случае, когда ионизируется только 0,1% введенного в детектор вместе с потоком ПФ анализируемого соединения (эффективность ионизации $\approx 10^{-3}$), детектор можно считать недеструктивным и применять в схемах, используемых для недеструктивных детекторов. ДЭЗ, для которых эффективность ионизации иногда равна 100%, очевидно, следует отнести к деструктивным детекторам.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕТЕКТОРОВ ПО ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

Одной из основных характеристик детекторов является их чувствительность. Иногда детекторы подразделяют на детекторы низкой, средней и высокой чувствительности. Разделение, естественно, условное. К детекторам низкой чувствительности обычно относят все типы ДТП в ГХ и РМД в ЖХ.

Высокочувствительными детекторами считаются ДПИ, ДЭЗ, ДТИ, ФМД, ЭХД и МС. Все остальные детекторы относятся в той или иной мере к одной из трех групп, причем иногда для одних веществ детектор является высокочувствительным, а на другие почти не реагирует. Поэтому используется также разделение детекторов на селективные и неселективные.

6. СЕЛЕКТИВНЫЕ И НЕСЕЛЕКТИВНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

В течение всего периода развития хроматографии исследование детекторов в целях их применения для количественного хроматографического анализа было направлено в первую очередь на

поиск систем, дающих примерно одинаковые показания ко всем детектируемым соединениям. Очевидным преимуществом таких систем является универсальность и сведение калибровки детектора до минимума. Однако аналитический метод должен предусматривать не только возможность разделения и измерения количества компонентов, но и способы идентификации каждого компонента после разделения.

Хроматография по большинству качеств является универсальным аналитическим методом. Однако идентификация компонентов требует применения трудоемких методов сбора и анализа различными методами каждого компонента после выхода его из хроматографической колонки. А так как разделительная способность хроматографических колонок увеличивается с уменьшением размера пробы, применение малых проб (около 10^{-9} г и меньше) становится обычным явлением. Сбор и идентификация таких проб практически невозможны. Поэтому наряду с развитием универсальных детекторов в последнее время существенное распространение получили селективные детекторы разных типов, основанные на использовании таких различий, как присутствие некоторых специфических атомов или функциональных групп в молекулах, способность захватывать свободные электроны, и некоторых других.

Селективные детекторы позволяют определить специфические соединения в сложных смесях без разделения, сбора и анализа отдельных фракций и обеспечивают дополнительную возможность анализа соединений, имеющих одинаковые удерживаемые объемы.

К таким селективным специфическим детекторам в первую очередь относятся ДЭЗ и ДТИ в ГХ, ФМД и ЭХД в ЖХ.

7. КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕТЕКТОРОВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Как уже отмечалось, детекторы в ГЦ подразделяют на: дифференциальные и интегральные; физические, физико-химические и биологические; универсальные и селективные. Физико-химические и биологические детекторы, как правило, селективные. Из них к универсальным можно отнести только ДПИ, и то с учетом, что он регистрирует главным образом органические соединения.

Основную группу селективных физико-химических детекторов (по количеству и распространенности) составляют пламенные и плазменные детекторы. К первым относятся прежде всего ДТИ в режимах детектирования P и N и ДПФ в режимах детектирования P и S. Имеется большое разнообразие плазменных детекторов, различающихся между собой лишь способом создания плазмы (радиочастотная плазма, низкочастотная плазма и т. п.).

Физические детекторы могут быть универсальными и селективными, причем и тех и других достаточно много. К настоящему времени уже испробованы почти все физические принципы, которые могут быть положены в основу детектирования (рис. 4).

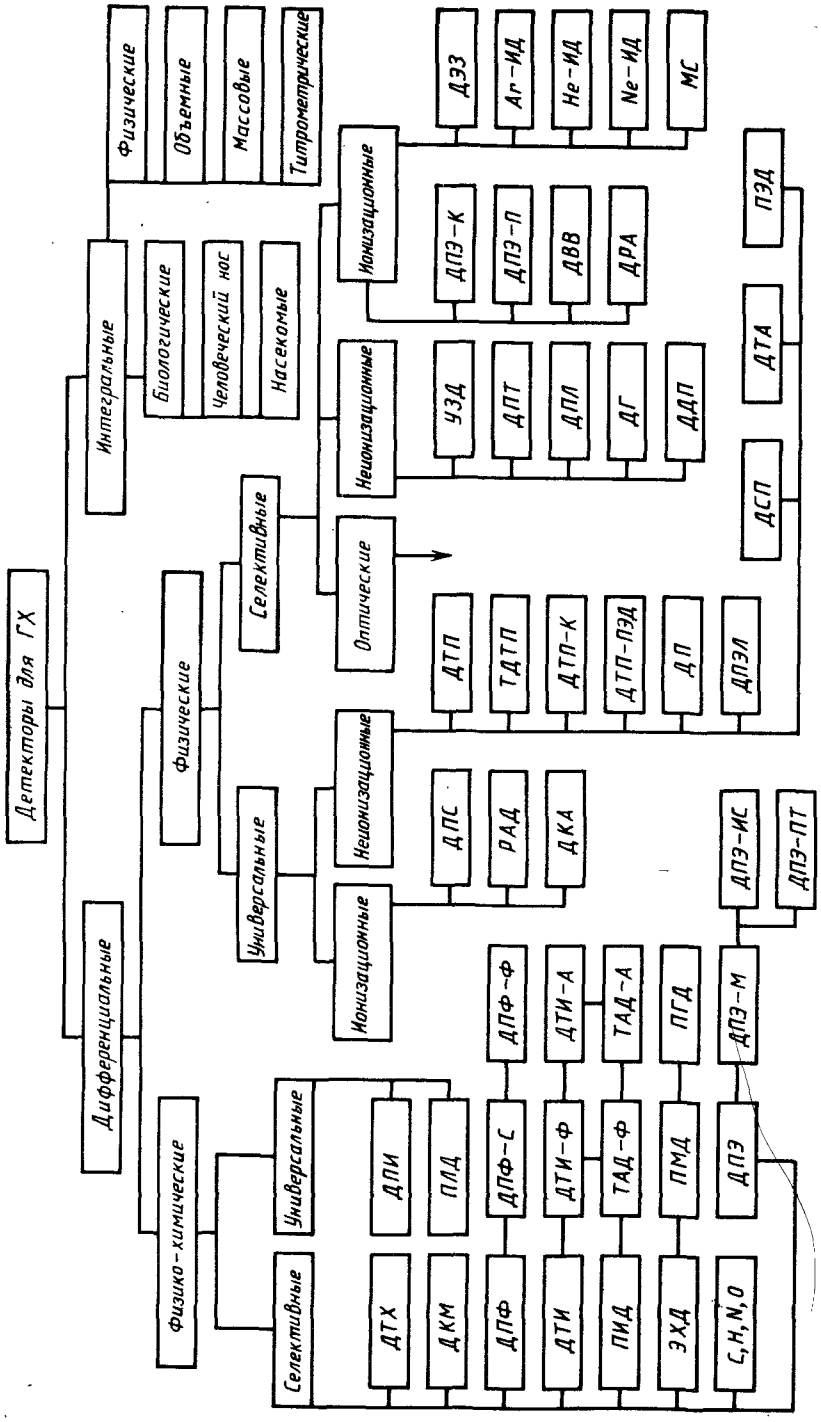


Рис. 4. Методы детектирования в ГХ (обозначение детекторов см. в алфавитном указателе терминов)

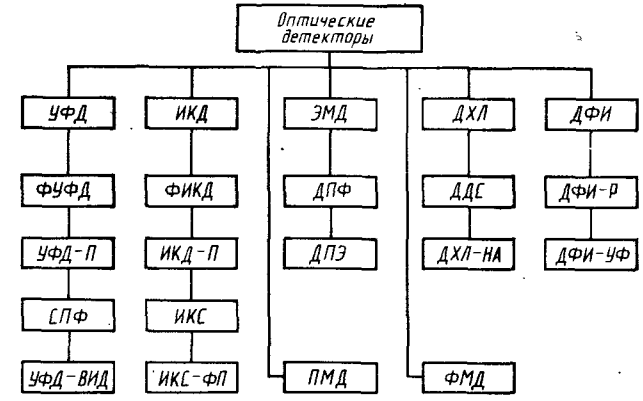


Рис. 5. Оптические методы детектирования в ГХ

Среди универсальных физических детекторов по простоте и широте применения выделяются тепловые детекторы: ДПТ и ДП. Из селективных наиболее часто применяются ДЭЗ, Не—ИД и МС. Однако здесь следует помнить, что применение селективного детектора для определения даже небольшого круга анализируемых веществ часто позволяет решать глобальные аналитические задачи (например, анализ пестицидов в пищевых продуктах), имеющие большую экономическую и экологическую эффективность.

Особое место среди физических детекторов в ГХ занимают оптические детекторы, которые могут быть отнесены как к универсальным, так и к селективным устройствам. Например, ДФИ при энергии фотонов 11 э·В или УФД при длине волны поглощения света 254 нм могут быть универсальными для достаточно большой группы анализируемых веществ и стать селективными при соответствующем выборе энергии фотонов или длины волны поглощения света. Оптические детекторы для ГХ выделены нами в самостоятельную группу (рис. 5). Обозначения детекторов представлены в алфавитном указателе терминов.

Спецификация проведена для ориентации потребителей и разработчиков хроматографической аппаратуры на имеющиеся достижения в области детектирования в ГХ.

8. КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕТЕКТОРОВ В ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

К настоящему времени предложено более 20 различных типов детекторов для ЖХ. Классификация детекторов показывает, что основную массу предложенных детекторов можно разделить на следующие классы: оптические, электрические, электрохимические и детекторы для измерения радиоактивных веществ. Основными детекторами в ЖХ являются оптические (рис. 6). Уже имеются детекторы, основанные на поглощении света в УФ-, ИК- и види-

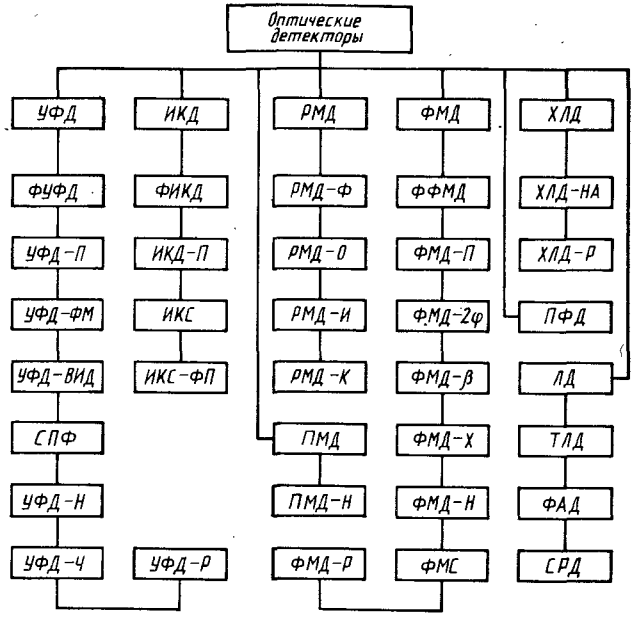


Рис. 6. Оптические методы детектирования в ЖХ

мой областях света, на флуоресценции, хемилюминесценции, рефракции, поляризации, рассеянии света.

К оптическим детекторам кроме УФД, ИКД, РМД и ФМД относятся также все детекторы, в которых используются лазерное излучение, такие как СРД, ФАД, ФКД, ФИД и ПЛД.

Регистрация сигнала в оптических детекторах осуществляется: на фиксированной длине волны; с помощью фильтров на нескольких длинах волн; при переменной длине волны, устанавливаемой вручную или автоматически. Имеются спектральные детекторы со сканированием спектра в определенном диапазоне длин волн с помощью дифракционной решетки или фотодиодной матрицы.

Оптические детекторы разделяют также по способу регистрации сигнала. Различают детекторы прямого действия, в которых используются прямая зависимость оптического свойства среды от концентрации анализируемого вещества, и непрямые, в которых анализируемое вещество само не регистрируется, а лишь вызывает изменение оптического свойства среды. Оптические детекторы в ЖХ различаются также по источникам света. В них используются ламповые и лазерные источники света, эффект Черенкова или источники β-излучения для создания потока света необходимой длины волны. В последнее время стали делить детекторы по способу обработки выходной информации. Например, разработаны детекторы, основанные на использовании преобразования Фурье.

Некоторые другие типы детекторов для ЖХ: электрохимические, электрические, физико-химические, термические, по радиоактивности, физические и газохроматографические представлены на рис. 7.

К электрическим детекторам обычно относят ДПД, ЕМД (например, А. с. 525020 СССР, МКИ G 01 N 31/08), ТПД (например, А. с. 637668 СССР, МКИ G 01 N 31/08 или Пат. 3902848 США, МКИ G 01 N 27/30) и некоторые другие.

В капиллярной и микроколоночной ЖХ все большее применение находят такие распространенные газохроматографические детекторы, как ДЭЗ, ДТИ, ДПФ. Особенно перспективно объединение капиллярных ЖХ-колонок с приборами физико-химического анализа: МС, АЭС, ААС, ЭПР, ЯМР и др.

Основным детектором в ионной хроматографии является ДПЭ. Большое распространение в ЖХ приобрели детекторы по радиоактивности, что связано главным образом с расширенным применением сложных меченых органических соединений при биологических и медицинских исследованиях. Особо следует отметить развитие послеколоночных реакционных детекторов, в состав которых обычно входит один из оптических детекторов или детектор по радиоактивности. Реакционные детекторы позволяют за счет химических реакций поднять чувствительность детектирования в ЖХ на несколько порядков.

В некоторых детекторах используются сразу несколько принципов детектирования, причем такие детекторы можно также разделить на две группы: с механическим совмещением нескольких детекторов разных или одинаковых типов в единой конструкции и с регистрацией различных физико-химических явлений в одной ячейке детектора. К первой группе детекторов можно отнести ЭХД с двумя рабочими электродами, один из которых окислительный, а другой восстановительный. Типичными представителями второй группы являются кварцевый флуориметрический—фотоакустический — фотоионизационный детектор или ультрафиолетовый — электрохимический детектор.

Мультидетектирование является чрезвычайно эффективным методом для идентификации анализируемых веществ, причем следует иметь в виду, что как последовательное, так и параллельное расположение нескольких детекторов в ЖХ не рекомендуется в связи со значительным экстраколоночным размыванием пиков. Существенным недостатком мультидетекторов в ЖХ является пока еще более низкая чувствительность входящих в их состав детекторов по сравнению с индивидуальными детекторами.

Использование в качестве детекторов для ЖХ различных приборов физико-химического анализа, таких как МС, ААС, ПМД, СПФ, ИКС, представляет самостоятельную область исследования.

В хроматографии начинают применяться системы, объединяющие ЖХ с атомно-эмиссионными спектрами для детектирования следов металл-органических соединений Cu, Zn, Ca, Mg и других

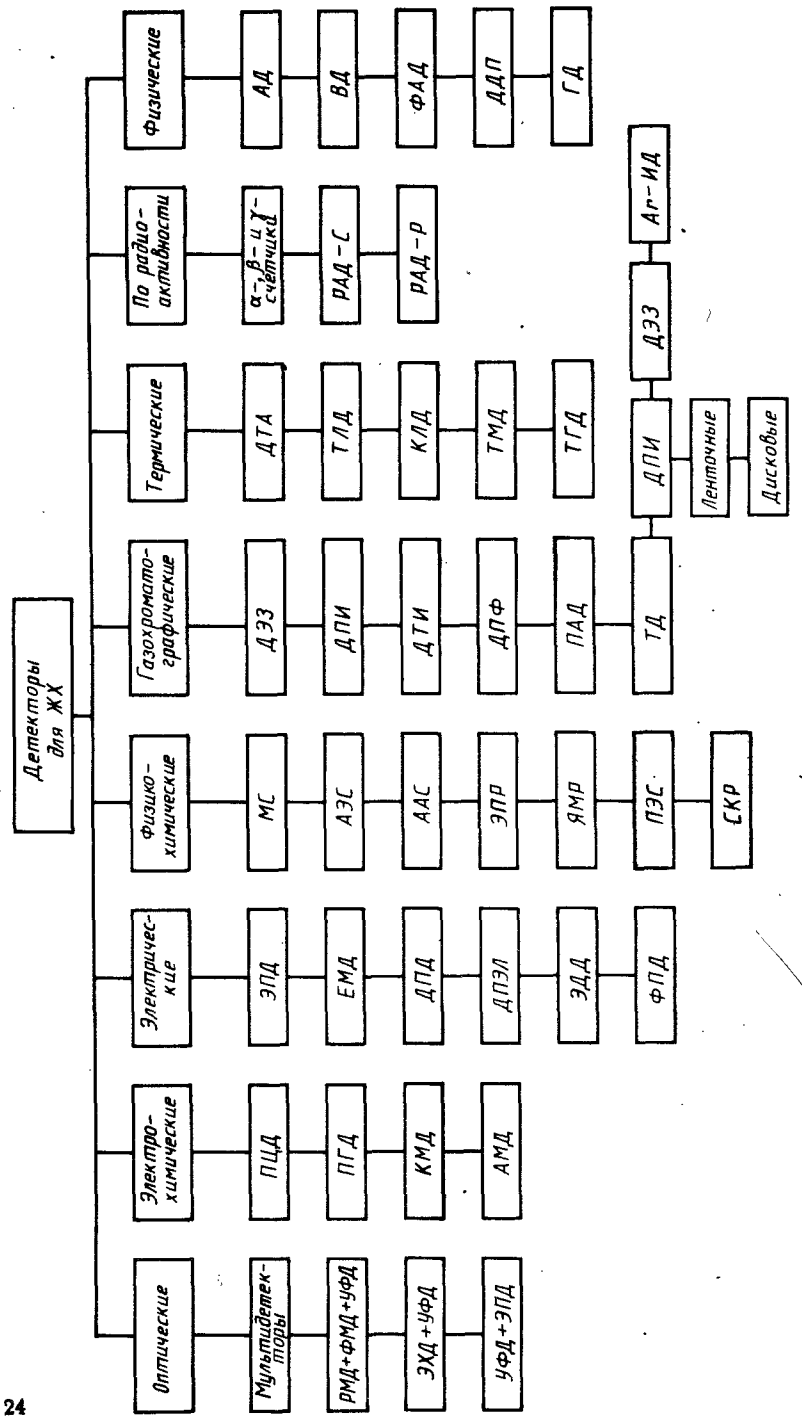


Рис. 7. Методы детектирования в ЖХ

в виде, например, халатов. Чувствительность метода на уровне чувствительности УФД при 254 нм. Воспроизводимость 5 ... 20% для проб <20 нг. ЖХ с использованием метода детектирования, специфического для отдельного химического элемеита, является быстрым и воспроизводимым методом анализа, важным средством идентификации следов элемента в химических соединениях.

9. КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕТЕКТОРОВ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В ТСХ, как правило, используются те же физические и физико-химические принципы детектирования, что и в ЖХ. Существенным отличием является необходимость детектирования пятен на пластинках главным образом после их проявления. С учетом последнего все методы детектирования в ТСХ подразделяют на прямые и косвенные. При прямых методах высоту или площадь хроматографического пика для пятна определяют непосредственно на ТСХ-пластинке, а при косвенных методах — анализируемое вещество извлекается из пластины путем местной экстракции или механическим снятием сорбента вместе с анализируемым веществом с последующей экстракцией последнего. Косвенный метод по возможностям детектирования более совершенен, чем прямой, однако погрешность предварительной пробоподготовки сильно влияет на результаты всего анализа.

Погрешность измерения прямого метода может быть меньше косвенного, особенно в случае многократного измерения одних и тех же пятен. Здесь используются в основном пять методов: прямое измерение площади пятна, оптическая денситометрия, спектроденситометрия, флуориметрия и радиометрия.

Подразделение денситометрии на оптическую и спектральную достаточно условно, однако широко используется в научной литературе. Спектроденситометры различаются между собой по способу регистрации потока света: по отражению и по пропусканию. Часто в одном приборе используются оба способа. Спектроденситометры, в отличие от денситометров, позволяют вести измерения на нескольких длинах волн или сканировать имеющийся диапазон длин волн.

Косвенные методы детектирования в ТСХ допускают применение всего арсенала используемых в настоящее время в научных исследованиях приборов физико-химического анализа: полярографов, поляриметров, флуориметров, рефрактометров, МС и других. Отдельную группу составляют методы детектирования путем определения биологической активности анализируемых веществ с использованием растений или живых организмов. Классификация методов детектирования в ТСХ представлена на рис. 8.

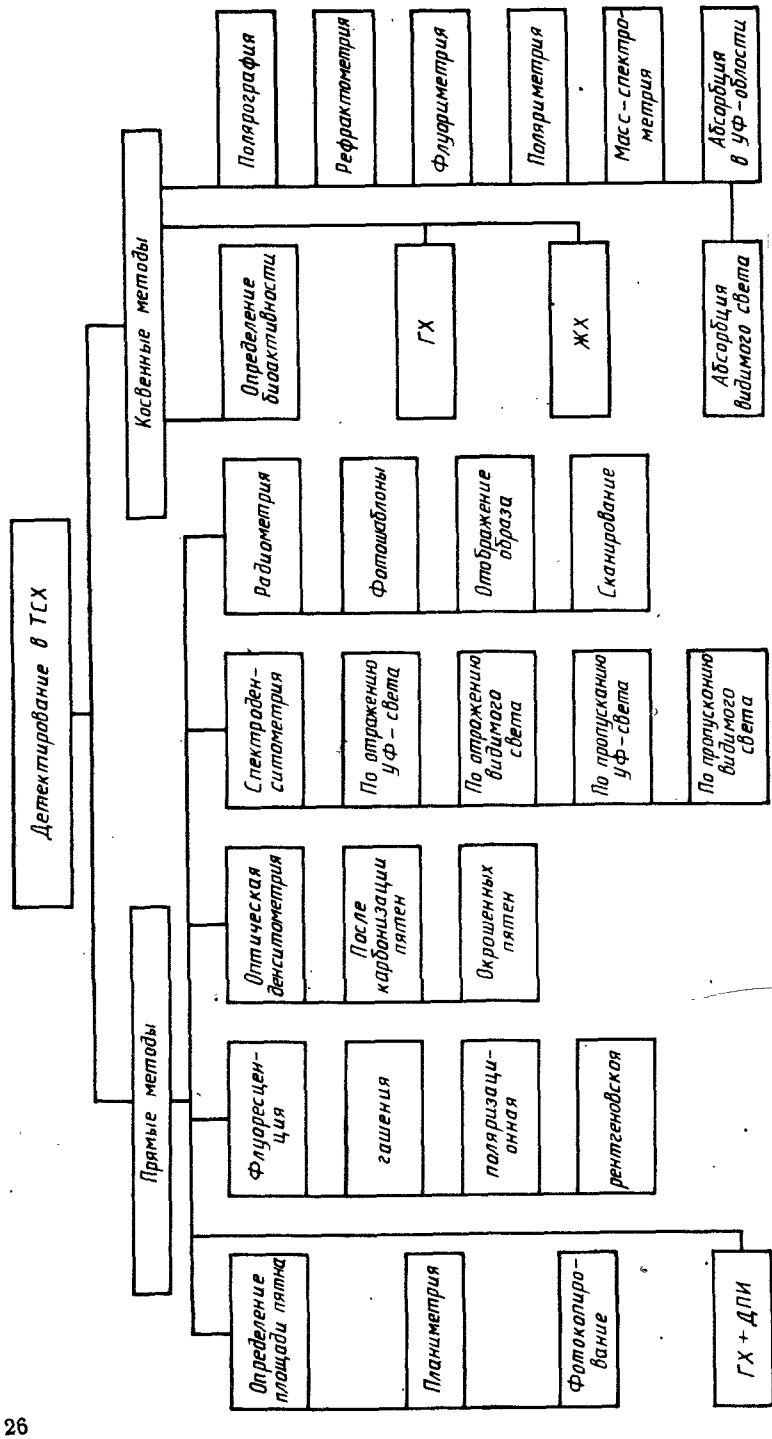


Рис. 8. Методы детектирования в ТСХ

Глава II

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРОВ

Выбор хроматографических детекторов определяется следующими основными требованиями: 1) измеряемое физико-химическое свойство должно резко меняться с изменением состава ПФ, т. е. детектор должен обладать высокой чувствительностью к анализируемым компонентам; 2) указанное свойство должно изменяться пропорционально концентрации определяемого компонента; такая пропорциональность желательна для всех компонентов, что упрощает расчет состава смеси; 3) детектор по возможности должен мгновенно регистрировать анализируемые компоненты, т. е. необходимо обеспечить достаточное быстродействие детектирующей системы; 4) рабочий объем системы детектирования и объем соединительных линий должны быть по возможности минимальными, чтобы исключить дополнительное размывание хроматографических пиков в системе детектирования; 5) физико-химические свойства смесей ПФ с анализируемым веществом зависят не только от состава ПФ, но также и от их температуры, давления и других условий хроматографического эксперимента, поэтому в общем случае следует заботиться о поддержании их постоянства во время анализов или применять детекторы, показания которых практически не зависят от экспериментальных параметров.

1. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ, ПРЕДЕЛ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ, УРОВЕНЬ ФЛУКТУАЦИОННЫХ ШУМОВ

Чувствительностью детектора обычно называется отношение выходного сигнала к входному, который определяется количеством вещества, поступающего в детектор вместе с потоком ПФ.

Для дифференциальных детекторов выходной сигнал σ имеет форму пика и выражается через высоту пика, его площадь или произведение объема удерживания на высоту пика. Выходной сигнал детектора целесообразно выражать в единицах, характерных для основного явления, происходящего в детекторе. Например, если измеряется высота пика, то для ДТП выходной сигнал σ_C обычно определяется в милливольтах (мВ), для ионизационных детекторов в амперах (А), а для рефрактометра в единицах показателя преломления (е. п. п.) или единицах рефракции (е. р.).

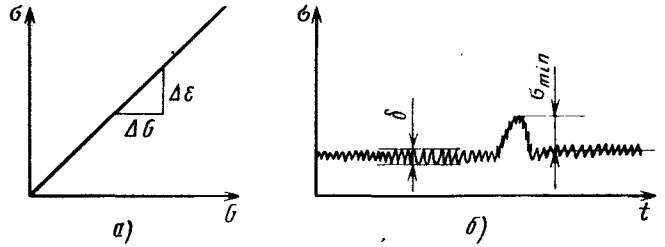


Рис. 9. Зависимость сигнала детектора от количества введенного в него анализируемого вещества

Для концентрационного детектора $\sigma_C = A_C C$, где σ_C — выходной сигнал, мВ; C — концентрация, мг/мл; A_C — коэффициент преобразования, мВ·мл/мг.

Таким образом, чувствительность детектора может определяться как коэффициент преобразования состава смеси компонента с ПФ в сигнал. На рис. 9, *а* представлена зависимость сигнала детектора σ от количества введенного в него вещества G. В этих координатах чувствительность детектора $A = \Delta\sigma/\Delta G$.

Сигнал детектора, а следовательно, и его чувствительность можно увеличить с помощью электронной схемы. Поэтому чувствитель детектора не является достаточной характеристикой для оценки того минимального количества вещества, которое детектор может надежно и воспроизводимо регистрировать, причем увеличение чувствительности не всегда приводит к снижению этого минимального количества вещества.

В связи с этим вводится еще одна величина, характеризующая чувствительность детектора, которая называется пределом детектирования (ГОСТ 4.163—85) или минимально детектируемым количеством.

Пределом детектирования G_{min} называется такое содержание вещества в ПФ, которое вызывает сигнал, равный удвоенной амплитуде шумов. Тогда чувствительность детектора $A = 2\Delta x/G_{min}$, где Δx — уровень шумов.

Уровень флуктуационных шумов определяется как расстояние между крайними положениями нулевой линии за определенное время и при частоте флуктуаций не менее 0,05 Гц.

Для концентрационного детектора

$$C_{min} = 2\Delta x/A_C,$$

где C_{min} — минимальная концентрация компонента в ПФ, определяемая детектором.

Предел детектирования и уровень шумов детектора являются одними из основных его характеристик. Это хорошо видно на следующем примере для двух различных детекторов, имеющих чувствительность 10^5 и 10^3 мВ·мл/мг, уровень шумов 10^{-2} и 10^{-5} мВ, предел детектирования $2\cdot10^{-7}$ и $2\cdot10^{-8}$ мг/мл соответственно.

Таблица 1

Таблица для перевода некоторых единиц предела детектирования

Грамм		моль *	г/с **	%	$млн^{-1}$	$млрд^{-1}$
Доля	Специальное название					
10^{-9}	Нанограмм (нг)	10^{-11}	10^{-10}	10^{-4}	1	1000
10^{-10}	—	10^{-12}	10^{-11}	10^{-5}	10^{-1}	100
10^{-11}	—	10^{-13}	10^{-12}	10^{-6}	10^{-2}	10
10^{-12}	Пикограмм (пг)	10^{-14}	10^{-13}	10^{-7}	10^{-3}	1
10^{-13}	—	10^{-15}	10^{-14}	10^{-8}	10^{-4}	10^{-1}
10^{-14}	—	10^{-16}	10^{-15}	10^{-9}	10^{-5}	10^{-2}
10^{-15}	Фемтограмм (фг)	10^{-17}	10^{-16}	10^{-10}	10^{-6}	10^{-3}
10^{-16}	—	10^{-18}	10^{-17}	10^{-11}	10^{-7}	10^{-4}
10^{-17}	—	10^{-19}	10^{-18}	10^{-12}	10^{-8}	10^{-5}
10^{-18}	Аттограмм (аг)	10^{-20}	10^{-19}	10^{-13}	10^{-9}	10^{-6}
10^{-19}	—	10^{-21}	10^{-20}	10^{-14}	10^{-10}	10^{-7}
10^{-20}	—	10^{-22}	10^{-21}	10^{-15}	10^{-11}	10^{-8}
10^{-21}	Зептограмм (зг)					

* — для молекулярной массы анализируемого соединения, равной 100;
** — для ширины пика, равной 10 с и измеренной на половине его высоты.

Как следует из приведенного примера, второй детектор, чувствительность которого в 100 раз меньше чувствительности первого детектора, позволяет обнаружить в 10 раз меньше концентрации веществ за счет более низкого уровня шумов. Шумы зависят как от детектора, так и от измерительной схемы. Усилители и регистраторы имеют свои шумы.

Уровень шума зависит также от постоянных времени детектора и измерительной схемы. Ловелок предложил измерять C_{min} при значениях постоянных времени для всех систем, равных 1 с.

Предел детектирования особенно важно знать при анализе микропримесей. Сравнение пределов детектирования различных детекторов — задача весьма сложная, что обусловлено использованием исследователями разных единиц выражения этих пределов для различных тестовых веществ и невозможностью в некоторых случаях перевода этих единиц друг в друга вследствие недостатка данных. Для установления связи между единицами измерения предела детектирования иногда требуется знать молекулярную массу и плотность анализируемого соединения, плотность и расход подвижной фазы и время, за которое выходит пик (ширину пика в секундах).

Для преобразования разных единиц измерения предела детектирования может быть использована табл. 1.

В технической документации на хроматографы в нашей стране для каждой детектирующей системы нормируется уровень флуктуационных шумов Δx нулевого сигнала в процентах шкалы реги-

стратора и минимально допустимое значение амплитуды $A_д$ выходного сигнала в максимуме хроматографического пика при определенной средней концентрации C контрольного вещества в детекторе.

В этом случае амплитуда сигнала в процентах $A_д = K_i\overline{C}$, где K_i — коэффициент пропорциональности или чувствительности определенного детектора к i-му контрольному веществу.

Значение концентрации можно определить по формуле $\overline{C} = G/\tau_{0,5}$, где G — количество контрольного вещества в пробе, г; $\tau_{0,5}$ — ширина хроматографического пика, измеренная на половине его высоты, с.

Если в качестве контрольного вещества, измеренного в граммах, используется газ (например, пропан), то

$$G_г = \frac{0{,}01PV_гM_гC_г}{R_г(t+273)},$$

где P — барометрическое давление, Па; $V_г$ — объем газовой пробы (дозы), см³; $M_г$ — молекулярная масса газа; C— концентрация газовой пробы, % (об); $R_г = 8{,}3$ Дж/(моль·К) — газовая постоянная; t — комнатная температура, °С.

Если в качестве контрольного вещества используются жидкие пробы (например, растворы линдана в гексане), то

$$G_ж = 10^{-3}V_жC_ж,$$

где $C_ж$ — концентрация жидкой пробы, мг/см³; $V_ж$ — объем жидкой пробы (дозы), см³.

Расчетные минимальные значения амплитуды A выходного сигнала должны быть меньше действительных значений $A_д$, получаемых из следующего соотношения:

$$A_д = (M_1/M_ш)h,$$

где M_1 — перемноженные масштабы для входа и выхода блока управления детектором; $M_ш$ — масштаб, при котором замеряется шум детектора; h — высота пика, % шкалы регистратора.

Масштаб измерения подбирают таким образом, чтобы высота пика была в диапазоне 40 ... 80% шкалы регистратора.

Предел детектирования C_{min} (в г/с) вычисляют по формуле

$$C_{min} = (2(\Delta x)/A_д)\overline{C}.$$

Следует иметь в виду, что поскольку сигнал ДПИ пропорционален количеству атомов углерода в молекуле, то при проведении калибровок может быть получена разная чувствительность ДПИ для различных углеводородов при прочих равных условиях. Для ДТП при использовании в качестве газа-носителя гелия чувствительность по гептану несколько выше, чем чувствительность по пропану, в связи с более низкой теплопроводностью паров гептана. Детекторы хроматографа ЛХМ-80 имеют следующие пределы обнаружения: ДТП — $1\cdot10^{-3}$% (об) по пропану; ДПИ — $5\cdot10^{-12}$ г (С)/с по ацетону; ДЭЗ — $3\cdot10^{-12}$ г/с по линдану; ДТА-Ф— $3{,}5\cdot10^{-14}$ г (Р) /с по метафосу; ДПФ-С — $6\cdot10^{-13}$ г (S)/с по пропазину; ДПФ-Ф $2\cdot10^{-11}$ г (Р)/с по метафосу; ИРД — $2\cdot10^{-11}$ г/с по метафосу и $2\cdot10^{-12}$ г/с по линдану.

2. ИОНИЗАЦИОННАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ И ФОНОВЫЙ ТОК

В связи с широким применением ионизационных детекторов возникает необходимость разделения детекторов на ионизационные и неионизационные. Эта классификация детекторов довольно условна, так как часто отдельный детектор может иметь несколько принципов детектирования, один из которых может быть более важен, чем другие.

К неионизационным детекторам обычно относят ДТП; спектральные детекторы; детекторы, основанные на сорбционных и поверхностных эффектах; детекторы, связанные с различными химическими превращениями анализируемых веществ, а также некоторые другие типы детекторов.

Ионизационным детектором называется такой детектор, в котором анализируемые соединения под действием различных внешних факторов, таких как радиоактивное излучение (табл. 2), захват электрона, водородное пламя, УФ-свет, высокочастотный разряд и т. п., превращаются в отрицательные или положительные ионы, которые собираются на электродах и регистрируются с помощью усилителя и вторичного регистрирующего прибора. Ионизационными детекторами являются также детекторы, работа которых основана на непрерывном измерении силы электрического тока, проходящего через газ, или определении некоторого свойства, имеющего непосредственное отношение к электропроводности газа. К наиболее распространенным ионизационным детекторам относятся ДПИ, ДЭЗ, ДТИ, ДФИ.

Для сравнения и оценки ионизационных детекторов в ГХ обычно используют такие их важные характеристики, как ионизационная эффективность и фоновый ток детектора.

Обычно наблюдаемое в детекторе количество ионов меньше количества ионов, которое могло бы образоваться в идеальных условиях. Эффективностью ионизации, или ионизационной эффективностью E, называются отношение суммарного заряда ионов в кулонах (или количества электричества), получаемого при прохождении через детектор одного моля исследуемого вещества, к заряду (количеству электричества), который может быть получен при полной ионизации одного моля вещества ($9{,}65\cdot10^4$ Кл): $E = q/(9{,}65\cdot10^4)$, где q — заряд ионов, Кл.

В общем случае чем ниже ионизациионная эффективность для определенной группы анализируемых веществ, чем меньше чувствительность детектора к этим веществам. Исключение составляет лишь ДПИ, который, несмотря на невысокое значение E (10^{-5}) вследствие низкого фонового тока (10^{-11} ... 10^{-12} А) имеет высокую чувствительность (ток сигнала до 10^{-7} ... 10^{-8} А).

Таблица 2

Источники радиоактивного излучения для ионизационных детекторов

Изотоп	Тип излучения	Активность, $3{,}7\cdot10^{-9}$ Бк	Энергия частиц, Мэ·В	Пробег в воздухе, см	Период полураспада, лет	Максимальная рабочая температура, °С	Тип детектора
$^{90}Sr_{38}$	α	10 ... 50	0,541	100	28	350	Ar-ИД, ДПС
$^{142}Pm_{61}$	β, γ	20 ... 50	0,218	20	2,6	300	ДПС
$^{3}H_{1}$	β	100 ... 500	0,018	0,5 ... 1	12,5	220	ДЭЗ, Ar-ИД, ДПЭ-П
$^{226}Ra_{88}$	α, β, γ	0,03	4,779	2,5	1620	—	Ar-ИД
$^{210}Pb_{33}$ (RaD)	β, γ	0,1 ... 10	0,018 (85%) 0,065	2,0	19	250	Ar-ИД, ДЭЗ
$^{63}Ni_{28}$	β	10 ... 15	0,067	—	125	400	ДЭЗ

Для определения величины E необходимо знать силу тока I_s в пике, размер пробы G и время $t_п$ прохождения пика через детектор. Если $I_e = 10^{-9}$ А, $G = 10^{-8}$ моль, $t_п = 10$ с, то $E = 10^{-5}$.

Ионизационная эффективность является, следовательно, безразмерной величиной. Иногда эту величину называют «кажущейся ионизационной эффективностью», а под ионизационной эффективностью подразумевается количество электричества, полученное в результате прохождения через детектор одного моля вещества. В этом случае ионизационная эффективность выражается в кулонах на моль (Кл/моль).

Ионизационная эффективность обычно неодинакова для детекторов разных типов и зависит от свойств применяемого газа-носителя и ионизируемого вещества. Ионизационная эффективность для некоторых типов ионизационных детекторов имеет следующие средние значения: ДПС — 10^{-2}; ДПИ — 10^{-5}; ДФИ — 10^{-4}; Ar-ИД — 10^{-2} ... 10^{-3}; ДЭЗ — $3\cdot10^{-1}$ ... 10^{-3}.

Если через ионизационный детектор пропускается чистый газ-носитель, то концентрация заряженных частиц и сила тока

детектора будут постоянными. Возникает так называемый фоновый ток детектора. Все ионизационные детекторы дают фоновый ток, однако сила тока существенно зависит от типа детектора. Например, для Ar-ИД фоновый ток составляет примерно 10^{-10} А, а для ДПИ 10^{-12} А. Фоновый ток ДТИ примерно в 100 раз выше, чем фоновый ток других ионизационных детекторов, и равен 10^{-8} ... 10^{-9} А.

Измерение фонового тока, которое, к сожалению, редко проводят на практике, позволяет оценить присутствие загрязнений в детекторе и их количество, определить улет неподвижной фазы из колонки и загрязнение газа-носителя, течи в системе, а также бывает полезным в ряде других случаев.

На наш взгляд, в современных автоматических хроматографах с ионизационными детекторами должны быть предусмотрены автоматическое измерение и контроль фонового тока.

3. ЛИНЕЙНОСТЬ

Если детектор работает в области линейной зависимости сигнала от количества или концентрации введенного в него вещества, то его называют линейным (рис. 10, *а*). На линейном участке зависимости нет необходимости проводить калибровку детектора, если известен тангенс угла наклона. Работа детектора в нелинейной части рассматриваемой зависимости недостаточно точна и надежна. Поэтому определяется верхняя граница использования детектора в линейной части зависимости. Обычно точка с отклонением от линейности не более 3% принимается как верхний предел линейности детектора G_{max}. Отношение G_{max} к пределу детектирования G_{min} называется диапазоном линейности детектора и обозначается лД. Эта величина безразмерная. Например, для ДПИ $лД = 10^7$.

В связи с большими значениями лД на практике более удобно построение зависимости сигнала детектора от концентрации в логарифмическом масштабе (рис. 10, *б*). В этом случае линейность детектора определяется как тангенс угла наклона логарифмиче-

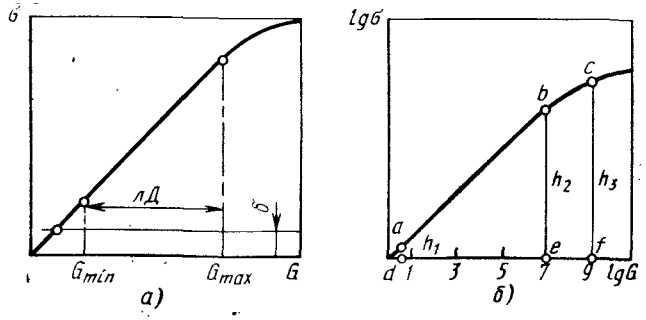


Рис. 10. К определению линейности детектора

ской зависимости сигнала детектора от концентрации. При идеальной линейности наклон зависимости $\lg \sigma - \lg G$ должен быть равен 1,00.

Линейность ДПИ обычно составляет 0,95 ... 0,99. Для представленной на рис. 10, *б* зависимости линейность ДПИ равна 0,97 (0,96 ... 0,99 в пределах 3% допустимого отклонения), а линейный диапазон $лД = 10^7$. За точкой *b* линейность становится ниже 0,96, а $лД$ на участке кривой от *b* до *c* равен 50.

4. ИНЕРЦИОННОСТЬ

Инерционность является одной из основных динамических характеристик детектора, так как влияет на форму хроматографической кривой. Инерционность детектора зависит от его объема, конструкции измерительной камеры, свойств чувствительного элемента детектора и от инерционности системы измерения сигнала.

Инерционность детектора определяется постоянной времени, которая обычно обозначается τ и выражается в секундах.

Для диффузионной измерительной камеры концентрационного детектора концентрация пробы, поступающей в измерительную ячейку в момент времени t, изменяется по экспоненциальному закону: $C_t = C_0 (1 - e^{-t/\tau})$, где C_0 — постоянная концентрация пробы, поступающей в детектор с потоком подвижной фазы.

Из приведенного уравнения видно, что постоянная времени определяется как время с момента поступления вещества в детектор, по прошествии которого показания детектора достигнут значения $(1 - 1/e) = 0{,}632$ от максимального значения сигнала. При этом сигнал концентрационного детектора

$$\sigma_C = A_C C = A_C C_0 (1 - e^{-t/\tau}).$$

При постоянном расходе ПФ приведенные выше результаты справедливы и для потокового детектора.

Постоянная времени идеального детектора равна нулю, т. е. $\tau = 0$ (рис. 11, *а*). Однако на практике все детекторы имеют постоянные времени, отличные от нуля. Обычно $\tau = 10^{-3} \ldots 10$ с.

Для диффузионной камеры ГХ-детектора постоянная времени не должна зависеть от расхода газа-носителя. Однако в связи с увеличением турбулентности потока газа в детекторе при увеличении его расхода постоянная времени детектора уменьшается. Для проточной камеры детектора наблюдается линейная зависимость

$$C_t = C_0 (W/V)\, t,$$

где V — объем измерительной камеры детектора; V/W — время, за которое газ проходит через детектор.

В этом случае постоянная времени определяется из уравнения $\tau = 0{,}632 V/W$.

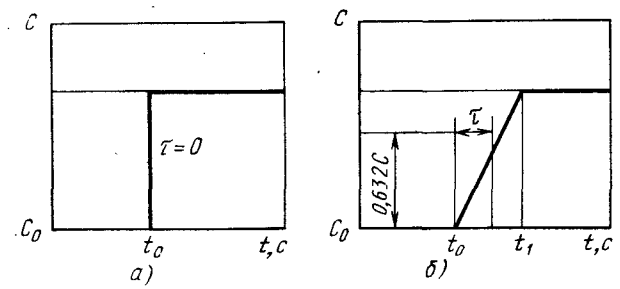


Рис. 11. Постоянная времени для идеального и реального детекторов:
t_0 — момент времени попадания анализируемого вещества в детектор; t_1 — момент времени достижения максимального значения сигнала детектора; C — концентрация; τ — постоянная времени; *а* — концентрация пробы; *б* — изменение концентрации

При малых расходах ПФ постоянная времени детектора может иметь большие значения, что может привести к искажению формы пика, однако его площадь не изменяется. Поэтому при использовании для количественного анализа инерционных детекторов обычно измеряют площадь пика, а не его высоту.

Так как инерционность детектора влияет на время удерживания и высоту пика, вводятся поправки на инерционность детектора. Если инерционность детектора трудно оценить на основании анализа его конструкции, то пользуются экспериментальными зависимостями сигнала детектора от времени при мгновенном изменении концентрации на входе в детектор. В систему хроматографического детектирования кроме детектора входят также его измерительная схема и регистратор. Суммарная инерционность всей системы определяется инерционностью перечисленных выше элементов.

Постоянную времени системы хроматографического детектирования с достаточной степенью точности находят путем сложения постоянных времени отдельных элементов системы. Если эти постоянные времени различаются примерно на порядок, то их суммирование дает более точные результаты (около 0,5%).

Таким образом, постоянная времени детектора зависит от многих факторов: коэффициента диффузии анализируемых веществ с учетом температуры и давления детектора; длины и объема измерительной камеры и расхода ПФ, причем увеличение расходов ПФ уменьшает физический объем детектора. Необходимо также учитывать постоянные времени регистратора, усилителя и других электронных блоков.

5. СЕЛЕКТИВНОСТЬ

В настоящее время развитие хроматографии, используемой в различных областях науки и техники, достигло той стадии, когда проведение надежной идентификации компонентов в смеси только на основе определения характеристики удерживания затруд-

нено. Поэтому значительно повысился интерес к использованию селективных детекторов, которые, в отличие от универсальных, имеют сильно различающиеся показания для разных соединений. Это легко понять, если учесть, что при использовании хроматографии для анализа сложных смесей природных материалов (биологических и биотехнологических проб, природных масел и т. п.) идентификация отдельных компонентов без использования селективных детекторов практически невозможна.

Селективное детектирование облегчает также количественный анализ и, особенно, анализ следов примесей, причем появляется возможность детектирования соединений с одинаковыми удерживаемыми объемами. С помощью селективных детекторов можно получать сведения о химической природе анализируемых соединений.

В связи с широким применением пестицидов возникла необходимость в создании хроматографических детекторов, дающих показания только для пестицидов, причем с чрезвычайно большой чувствительностью. Высокая токсичность органических пестицидов приводит к необходимости определения, в каком виде и и в каких количествах остатки этих соединений содержатся, например, в пищевых продуктах.

Неселективные детекторы мало подходят для анализа следов целевых компонентов в биологических объектах или остатков органических пестицидов в пищевых продуктах, поскольку извлеченные из этих объектов экстракты (даже после предварительной очистки) содержат еще достаточно большие количества посторонних веществ с теми же значениями времени удерживания. Поэтому наряду с универсальными детекторами необходимо также специфические — селективные детекторы.

В настоящее время существуют два определения селективности детектора:

1. Селективность детектора s — это отношение чувствительности A_1 определенного детектора для одного вещества или группы веществ к чувствительности A_2 для другого вещества или группы веществ: $s = A_1/A_2$. При этом детектор предлагается считать «селективным», если значения его чувствительности для двух веществ различаются по крайней мере на порядок.

Было установлено, например, что чувствительность ДТИ в 15 раз больше для хлорсодержащих инсектицидов и в 300 раз больше для фосфорсодержащих соединений, чем чувствительность для углеводородов. Поэтому ДТИ можно считать селективным по отношению к хлор- и фосфорсодержащим соединениям.

2. Под селективностью понимают также отношение A_{1a}/A_{2a} чувствительностей двух детекторов к одному и тому же веществу a, причем это отношение должно значительно отличаться от отношения A_{1b}/A_{2b} чувствительностей этих же детекторов к другому веществу b, т. е. $s = A_{1a}/A_{2a} \gg A_{1b}/A_{2b}$.

Пригодность предложенных определений селективности детектора в значительной мере зависит от способов использования того или иного детектора. Если для качественного и количественного анализа сложной смеси используется один детектор, то для характеристики этого детектора более подходит первое определение. Если анализ проводится с двумя, включенными параллельно или последовательно, детекторами, причем в качестве одного используется универсальный детектор, обычно применяют второе определение.

Иногда термин «селективность» используют для детекторов, показания которых к различным веществам также различаются, но обычно их не считают селективными. Например, ДПИ можно отнести к селективным детекторам, так как он обеспечивает высокую чувствительность к органическим соединениям (углеводородам) по сравнению с его чувствительностью к другим соединениям, на которые он либо вообще не реагирует, либо реагирует, слабо. Тем не менее ДПИ не считается селективным, что в общем случае соответствует общепринятой терминологии в отношении ДПИ.

В соответствии со вторым определением селективность детектора может быть найдена одним из следующих трех методов:

1. Снимают показания двух детекторов при проведении одного анализа, причем детекторы устанавливают на выходе колонки параллельно или последовательно. Одновременно получают две хроматограммы, пики на которых сравниваются. Преимуществом метода является тот факт, что оба детектора работают при одинаковых экспериментальных условиях; необходимо только знать количества анализируемого вещества, попадающее в селективный и в неселективный (сравнительный) детекторы.

2. Показания селективного и неселективного детекторов могут быть определены в двух последовательно проведенных анализах на одной хроматографической колонке, что можно сделать на большинстве современных хроматографов. Так как этом случае может возникнуть большая погрешность вследствие невоспроизводимости ввода пробы, необходимо проводить калибровку детекторов по всем анализируемым веществам.

3. Независимые хроматографы используют для сравнения показаний детекторов для стандартной смеси. В этом случае погрешность измерения может быть еще больше, чем в предыдущем случае.

На наш взгляд, наиболее корректным является первое определение селективности детектора, отражающее возможность избирательного детектирования некоторых групп или классов анализируемых веществ.

В том случае, когда используется один селективный детектор, для определения отношений показаний детектора к отдельным компонентам смеси должен быть проведен ее полный количественный анализ.

6. ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ ПОКАЗАНИЙ

Кроме перечисленных выше основных характеристик детекторов имеются также другие характеристики, которые необходимо учитывать в хроматографической практике.

Под воспроизводимостью работы детектора подразумевают повторяемость его показаний во времени при постоянных чувствительности, фоновом токе и экспериментальных условиях. При этом необходимо учитывать воспроизводимость ввода пробы в хроматограф. Для ДТИ, например, вопроизводимость показаний определяется постоянством концентрации соли щелочного металла в детекторе. Например, при 12-кратном введении $250 \cdot 10^{-12}$ г тимета в растворе было найдено среднее отклонение $\pm 8 \cdot 10^{-12}$ г, т. е. погрешность составляла ±3,3%. Эти данные следует признать хорошими, особенно с учетом воспроизводимости ввода жидкого образца, которая обычно составляет ±3%. Двухпламенный ДТИ показал максимальное отклонение от средней чувствительности за 8 ч работы порядка 5 ... 6% (относительных). При этом средняя погрешность измерений составляла ±1,2 отн. %.

Дрейфом нулевой линии обычно называют уход нулевой линии с предварительно установленного положения. Подобно сигналам детектора, записанным в координатах «показания—время», дрейф также может быть положительным и отрицательным. Дрейф нулевой линии при работе в изотермическом режиме может быть вызван нестабильностью температуры и расхода ПФ в детекторе, а также нестабильностью питающего напряжения и дрейфом нуля электронных блоков (например, усилителя). Дрейф нулевой линии обычно определяется как максимальное отклонение нулевой линии

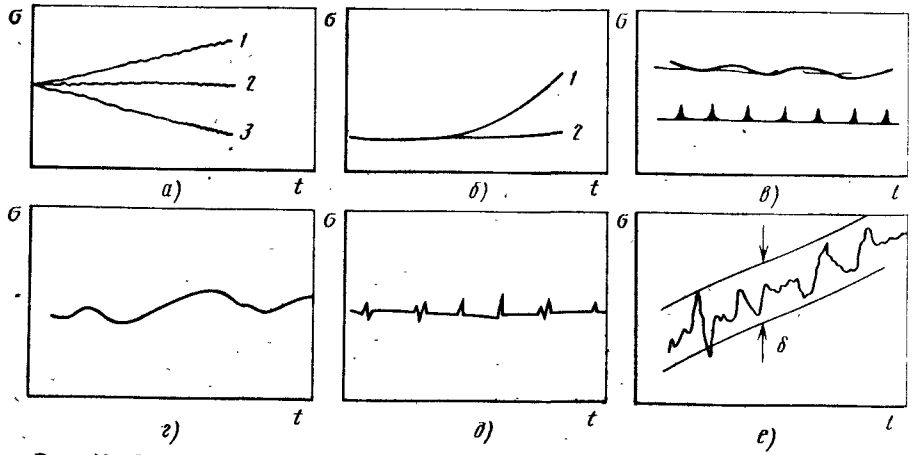


Рис. 12. Дрейф и флуктуации нулевой линии:

а — постоянный дрейф; *1* — положительный дрейф; *2* — дрейфа нет; *3* — отрицательный дрейф; *б* — дрейф при программировании температуры; *в* — упорядоченные флуктуации; *г* — беспорядочный дрейф нулевой линии; *д* — беспорядочные флуктуации; *е* — сильный дрейф с шумом

за 0,5 ч непрерывной работы. В современных интеграторах и усилителях некоторых типов предусматриваются меры компенсации дрейфа нулевой линии.

Кроме дрейфа могут также иметь место смещения нулевой линии, которые обычно называются флуктуациями. Упорядоченные флуктуации (например, синусоидальной формы) обычно возникают в результате неисправностей электронных блоков (регуляторов температуры, выпрямителей, стабилизаторов и др.) или как следствие инерционности применяемых термостатов. Беспорядочные смещения нулевой линии могут быть связаны с плохим заземлением прибора, резкими изменениями условий окружающей среды, загрязнениями в колонке и детекторе, а также с другими причинами, подробное описание которых, методы их проверки и устранения обычно приводятся в инструкции по эксплуатации для каждого конкретного хроматографа.

Примеры шума, дрейфа и флуктуаций нулевой линии иллюстрирует рис. 12. В случае сильного шума и беспорядочного дрейфа нулевой линии использовать детектор практически невозможно.

7. ЗАВИСИМОСТЬ РАБОТЫ ДЕТЕКТОРА ОТ ПАРАМЕТРОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Работа и характеристики детекторов различных типов в разной степени зависят от стабильности таких параметров опыта, как температура детектора и окружающей среды, от давления и расхода ПФ, расходов дополнительных потоков газов и жидкостей, стабильности питающих напряжений, улета неподвижной фазы в колонке, концентрации загрязнений, содержащихся в ПФ, пробе, НФ и некоторых других. Основными являются температура детектора и расход ПФ. Зависимость показаний концентрационного и потокового детектора от расхода ПФ была рассмотрена выше.

Чувствительность многих детекторов зависит от примесей в ПФ, летучести и типа используемой НФ, возможности конденсации анализируемых веществ в детекторе, чистоты источников ионизации и оптических элементов.

8. ВРЕМЯ ВЫХОДА НА РЕЖИМ

Большинство хроматографических детекторов не дают достаточно стабильных показаний сразу после их включения. Необходимо некоторое время для стабилизации показаний детектора, которое обычно называют временем выхода на режим. Для детекторов различных типов это время колеблется от нескольких минут до нескольких часов. Детекторы, характеристики которых мало зависят от экспериментальных параметров, скорее выходят на режим.

Время выхода на режим детектора почти не связано со временем выхода на режим всех остальных блоков хроматографа в связи

с малым значением последнего. Время выхода на режим для ионизационных и оптических детекторов обычно меньше, чем время выхода на режим детекторов других типов.

Обычно время выхода на режим определяется от момента включения прибора до получения стабильных характеристик, нормированных в технической документации на детектор.

9. ВРЕМЯ НЕПРЕРЫВНОЙ РАБОТЫ

Под временем непрерывной работы подразумевается не время жизни детектора, а срок его работы без проведения дополнительной калибровки. Если это время зависит только от механической и реакционной стойкости детектора, то оно может быть довольно большим, по крайней мере около года.

Для детекторов некоторых типов время непрерывной работы зависит от чистоты ПФ и НФ, а также самого детектора. Поэтому рекомендуется периодически проводить очистку детектора, если это возможно. Для детекторов, проведение калибровки которых зависит от истощения или отравления чувствительного элемента, время непрерывной работы не очень велико (от нескольких дней до нескольких месяцев).

Таким образом, для большинства хроматографических детекторов наблюдаются три периода работы: выход на режим, работа и истощение—период ухудшения чувствительности и стабильности показаний.

10. ПРОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Простота устройства и обслуживания детектора. Эти качества не должны обеспечиваться за счет ухудшения основных характеристик детектора (чувствительности, линейности и др.).

Удобство использования. Сюда относятся такие, например, вопросы, как нарушение работы детектора при перегрузках, возможность поломки детектора в результате неправильной работы с ним или ошибок оператора, возможность его разборки и очистки и т. п.

Стоимость и доступность. Дешевые и широко доступные детекторы не всегда являются самыми лучшими. Масс-спектрометр, например, который используется в качестве детектора для идентификации соединений, несмотря на высокую стоимость, находит широкое применение в хроматографических лабораториях. Стоимость детектора должна быть экономически обоснованной и окупаться его совершенством и эффективностью.

Необходимость дополнительных узлов, электронных блоков и приспособлений. Это требование неразрывно связано с тремя предыдущими, так как простота, доступность, малая стоимость и удобство использования самого детектора могут и не иметь большого значения по сравнению с аналогичными характеристиками электронных блоков и дополнительных приспособлений, необходимых для работы с этим детектором. В этом случае детектор вместе с дополнительными узлами и электронными блоками следует рассматривать как единое целое.

Прочность и надежность конструкции детектора. Детектор должен быть устойчивым также к вибрации и ударам. Это требование связано со сроком службы детектора.

Безопасность применения детектора. Работа с хроматографическими детекторами связана в основном с четырьмя источниками опасности: применением водорода, радиоактивными источниками, высоким напряжением и УФ-излучением. При сборке, ремонте и работе с такими детекторами требуется соблюдение мер предосторожности. Для жидкостных хроматографов в связи с применением горючих растворителей важное значение имеет пожаробезопасность.

Реакционная стойкость. Наличие этого свойства у чувствительных элементов и материалов детекторов является необходимым условием для их стабильной работы. Для анализа агрессивных соединений применяются некоторые типы детекторов специальной конструкции.

Масса и потребляемая энергия. Для некоторых случаев применения детекторов, например для космических исследований, имеют также значение масса и количество потребляемой детектором электроэнергии.

Глава III

МЕТОДЫ КАЛИБРОВКИ ДЕТЕКТОРОВ

В настоящее время для большинства детекторов проводится калибровка, которая заключается в установлении зависимости выходного сигнала детектора от количества или концентрации введенного в детектор вещества [13].

При калибровке детекторов высокой чувствительности необходимо учитывать требования количественного анализа микропримесей, т. е. учитывать потери пробы за счет адсорбции на носителе, неподвижной фазе (при использовании для калибровки хроматографических колонок) и на поверхности аппаратуры, а также возможность реакции анализируемых соединений с содержащимися в ПФ примесями.

1. КАЛИБРОВКА СПОСОБОМ РАСЧЕТА

Сигнал детектора зависит от природы детектируемого соединения и в принципе может быть рассчитан на основе известных свойств соединения с учетом системы детектирования. Однако недостаточное развитие теории большинства детекторов и неясность механизма детектирования позволяют выполнить такие расчеты лишь для некоторых типов детекторов.

Интегральные детекторы не требуют калибровки, так как измеряют общее количество анализируемого вещества. В связи с тем, что в дифференциальных детекторах определяется изменение какого-либо свойства, обусловленное присутствием в потоке ПФ того или иного компонента, они нуждаются в калибровке, если их сигналы не могут быть получены методом расчета.

Если площадь пика прямо пропорциональна количеству анализируемого компонента и не зависит от его природы, можно непосредственно складывать площади пиков и вычислять содержание каждого компонента в смеси без калибровки. При этом состав смеси, рассчитанный по площади пиков, как утверждают некоторые исследователи, очень близок в массовому содержанию компонентов. Другие считают, что он близок к молярным или объемным процентам. Погрешность метода высокая, и он применим лишь для ориентировочных расчетов.

Прямой расчет показаний детектора по известным свойствам анализируемых соединений возможен лишь для некоторых типов детекторов. В частности при работе с ДП в ГХ чувствительность рассчитывают по известным молекулярным массам компонента и газа-носителя. В связи с этим калибровка детектора не требуется. В линейной области состав смеси можно рассчитать по формулам:

в объемных долях

$$C_o = \frac{v_k}{v_1 + v_2 + \ldots + v_k} = \frac{S_k/(M_k - M_{гн})}{\sum\limits_n S_i/(M_i - M_{гн})};$$

в массовых долях

$$C_в = \frac{(S_k M_k)/(M_k - M_{гн})}{\sum\limits_n S_i M_i/(M_i - M_{гн})},$$

где v_k — объем k-го компонента в пробе при нормальных условиях, см^3, S_k — площадь k-го пика компонента, см^2; M_i и $M_{гн}$ — молекулярные массы компонента и газа-носителя.

Для ДПС количество вещества G_A можно вычислить по площади пика S_A, зная молекулярные поперечные сечения вещества F_A и газа-носителя $F_{гн}$, по формуле

$$G_A = \frac{PVS_A M_A F_{гн}}{R_г [I_ф T t_п (F_A - F_{гн}) - S_A T P F_{гн}}},$$

где V — объем газа-носителя, в котором выходит пик, см^3; T — температура детектора, К; P — давление в детекторе, МПа; $t_п$ — ширина пика, с; M_A — молекулярная масса вещества A; $R_г$ — газовая постоянная, см^3/моль; $I_ф$ — фоновый ток детектора, А.

Для других типов детекторов пока еще недостаточно разработаны методы расчета.

2. МЕТОД АБСОЛЮТНОЙ КАЛИБРОВКИ

Поскольку чувствительность одного и того же детектора к различным веществам различна, при проведении количественного анализа необходимо построение калибровочных графиков зависимости сигнала детектора (площади, высоты или произведения объема удерживания на высоту пика) от количества введенного вещества. Метод абсолютной калибровки обычно применяют при анализе микропримесей путем ввода в детектор проб различной массы. Если смесь состоит из нескольких компонентов, необходимо проводить калибровку по всем компонентам. Количества веществ затем определяют по калибровочным графикам.

Для высокочувствительных детекторов анализируемое вещество растворяют в подходящем растворителе, а из приготовленного раствора путем дальнейшего разбавления тем же растворителем составляют ряд смесей для калибровки детектора.

Погрешность метода сильно зависит от погрешности ввода проб. Воспроизводимость ввода проб шприцем небольшая (±3%). Лучшие результаты получены при применении автоматических устройств для ввода газовых и жидких проб. Воспроизводимость ввода пробы составляет в этом случае ±1,5%.

В связи с этим метод более применим при наличии точных дозирующих устройств.

После ввода достаточного количества различных по размеру проб (не менее трех) строят график зависимости площади или высоты пика от количества или концентрации пробы, по которому определяют также диапазон линейности детектора. Погрешность метода в лучшем случае составляет 1 ... 2%.

Для линейной части калибровочной характеристики детектора можно рассчитать константу чувствительности детектора по площади проявительного пика.

Метод абсолютной калибровки может применяться при неполной десорбции всех компонентов из колонки и при способе обратного потока. Следует отметить, что метод абсолютной калибровки требует много времени и наличия эталонных чистых веществ.

3. МЕТОД НАСЫЩЕНИЯ

Для насыщения газа-носителя парами компонента, по которому проводится калибровка, можно применять простое устройство, показанное на рис. 13. В термостатируемый барботер *9*, изготовляемый из стекла и заполняемый жидким анализируемым веществом, подаются два потока газа-носителя. С помощью регулируемых вентилей *1*, *2* можно установить соотношение газовых потоков, обеспечивающее необходимую концентрацию испытуемого вещества, определяемую детектором. Во время приготовления смеси требуемой концентрации детектор *6* продувается инертным газом через вентиль *3* и четырехходовой кран *5*.

После установления стационарных условий поворотом четырехходового крана *5* поток газа-носителя, содержащего пары

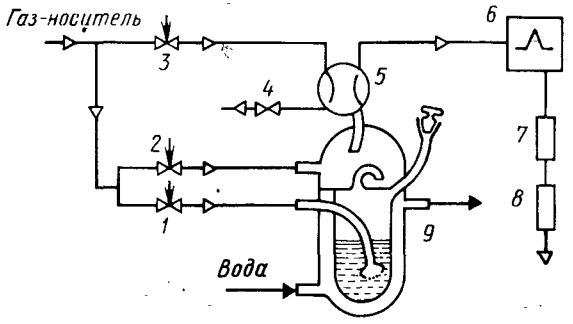
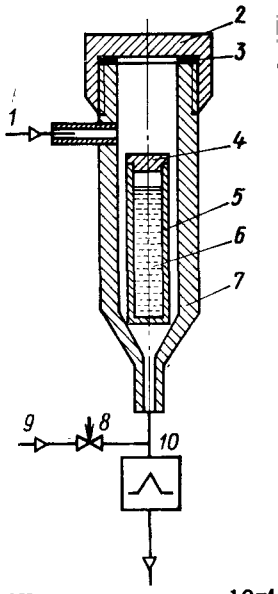


Рис. 13. Устройство для калибровки детекторов методом насыщения

Рис. 14. Устройство для насыщения газа-носителя парами тестового вещества



анализируемого вещества, направляется в детектор, а поток инертного газа через вентиль *4* — в атмосферу. Высота ступени, записанной на ленте «фронтальной диаграммы», соответствует исходной концентрации вещества в потоке. На выходе из детектора помещают две небольшие взвешенные трубки *7*, *8*, соединенные последовательно и заполненные активированным углем. По привесу угля за известное время и по объему пропущенного газа-носителя определяют концентрацию вещества в потоке, что позволяет строить калибровочный график зависимости высоты ступени от концентрации, по которому можно найти также и линейность детектора.

Метод позволяет определять предел детектирования до 10^{-4} моль. При дальнейшем разбавлении потока вносятся значительные ошибки вследствие адсорбции вещества на стенках аппаратуры. Этот метод можно применять для калибровки детекторов низкой и средней чувствительности.

Разновидностью описанного выше метода калибровки детекторов в ГХ является метод насыщения потока газа-носителя парами органического вещества при определенной температуре. Для реализации метода используется похожее на испаритель газового хроматографа устройство, представленное на рис. 14. Газ-носитель *1* подается на вход обогреваемой камеры *7*, в которую через верхнее отверстие, закрываемое крышкой *2* с уплотнителем *3*, помещается герметично закрытая пробкой *4* фторопластовая ампула *5* с тестовым веществом *6*. При повышенной температуре летучее органическое соединение внутри ампулы начинает диффундировать через ее тонкие стенки, создавая постоянный для заданных температуры и расхода газа-носителя поток тестового вещества, направляемый в детектор *10*. При необходимости этот поток можно разбивать с помощью дополнительного потока газа *9*, подаваемого через регулируемый вентиль *8*.

Рассмотренное устройство обеспечивает хорошие результаты при калибровке хроматографов, предназначенных для анализа загрязнений воздуха производственных помещений летучими органическими растворителями (ацетоном, бензолом, толуолом, спиртом, эфирами и т. п.). С помощью него при тщательной работе и с учетом адсорбции тестовых веществ в коммуникациях могут быть получены концентрации растворителей на уровне ПДК и ниже.

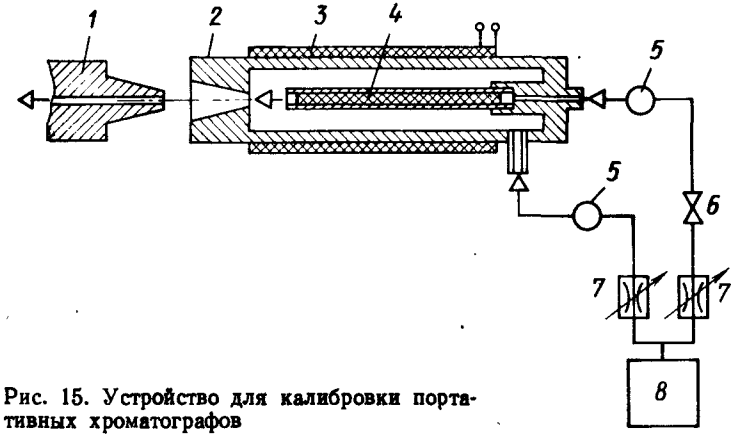


Рис. 15. Устройство для калибровки портативных хроматографов

Предложено также устройство для калибровки переносных газовых хроматографов, используемых в качестве датчиков и предназначенных для анализа паров малолетучих органических веществ в окружающей среде (рис. 15). Обогреваемый корпус *2* устройства с помощью конусного уплотнения *1* может соединяться с входом газового хроматографа. Анализируемое вещество, присутствие которого предполагается в атмосфере, в виде мелкораздробленного порошка помещается в кварцевую трубку *4* и ограничивается с обеих сторон тампонами из кварцевой ваты. Трубка *4* устанавливается в корпусе *2* и через нее продувается поток инертного газа от побудителя расхода *8* через регулируемый пневмодроссель *7*, запорный клапан *6* и измеритель расхода *5*. Второй поток газа используется для разбавления первого, т. е. уменьшения концентрации тестового вещества, концентрация которого определяется расходами потоков и температурой нагревателя *3*, управляемого терморегулятором. Погрешность поддержания температуры и расхода газа должны быть не более $\pm 1{,}1$ °С и $\pm 0{,}1$ см³/мин. С помощью представленного на рис. 15 устройства удается воспроизводимо создавать концентрации высококипящих органических веществ на уровне предела детектирования ДЭЗ.

4. МЕТОД ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

Для калибровки высокочувствительных ионизационных детекторов в ГХ Ловелок предложил сравнительно простой метод для одновременного измерения предела детектирования и линейности детектора. Им было применено устройство, реализующее метод экспоненциального разбавления (рис. 16, *а*). Газ-носитель поступает через игольчатый вентиль *1* в смесительный сосуд *3* объемом около 200 см³ с магнитной мешалкой *4*. В сосуд *3* через

систему *2* вводится проба анализируемого вещества. Сосуд подсоединяется к детектору *6*. Сигнал с детектора через усилитель *7* поступает на регистратор *8*. Количество поступающего в детектор потока может дополнительно регулироваться с помощью сбросного вентиля *5*.

Газ-носитель пропускают через сосуд объемом V при постоянном расходе W. В поток газа-носителя вводят известное количество G_0 испытуемого газа или пара и наблюдают за изменением показаний детектора по мере разбавления газа в смесительной камере до тех пор, пока сигнал детектора не станет равным уровню шумов δ (рис. 16, *б*). Концентрация в момент ввода пробы $C_0 = G/V$. Если обозначить через dG количество вещества, уносимого с газом из сосуда в единицу времени, то

$$dG = -WCdt = VdC,$$

где C — концентрация газа в камере в момент времени t. Так как при $t = 0$ концентрация $C = C_0 = G_0/V$, то, интегрируя предыдущее уравнение, получаем

$$C = C_0 e^{-(W/V)t}.$$

Для концентрационного детектора сигнал σ пропорционален концентрации:

$$\sigma = A_C C = A_C C_0 e^{-(W/V)t}.$$

Отсюда $\lg \sigma = \lg A_C C_0 - (W/V)\, t$.

Полученное соотношение показывает, что логарифм сигнала детектора, зафиксированного регистратором *8*, линейно меняется во времени, а наклон прямой равен отношению W/V (рис. 16, *в*). Если обозначить W/V через τ, то

$$\operatorname{tg} \varphi = \lg e/\tau = 0{,}434/\tau.$$

Диапазон линейности детектора определяется той частью графика (см. рис. 16, *б*), где он представляет собой прямую линию с заданным наклоном. Если расчетный наклон, вычисляемый

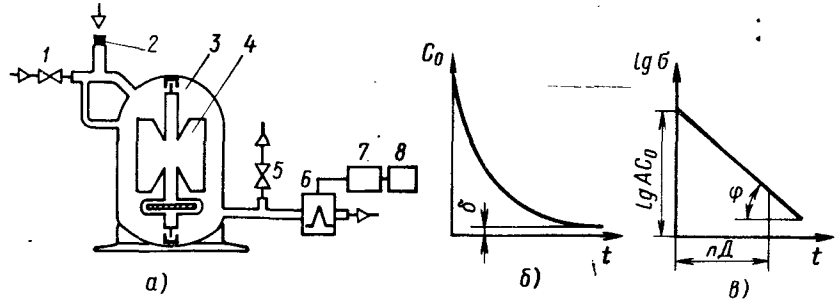


Рис. 16. Устройство для калибровки детекторов методом экспоненциального разбавления:

а — схема; *б* — зависимость концентрации от времени; *в* — калибровочный график детектора

по известной величине $\tau = V/W$, совпадает с экспериментально найденным по графику, то детектор линеен.

Концентрацию вещества легко вычислить в любой момент времени, если точно известно введенное количество этого вещества. Точно так же можно найти предел детектирования.

Рассматриваемый метод удобен, так как позволяет калибровать детектор до очень малых концентраций, однако при этом необходимо соблюдать ряд требований.

Необходимо прежде всего исключить возможность адсорбции анализируемого вещества в системе ввода пробы. Поэтому метод больше пригоден для калибровки детектора по газам. Для ДТП и ДПИ в качестве калибровочного вещества можно использовать пропан. Для менее летучих веществ предлагается изготовлять аппаратуру из фторопласта, поверхность которого более инертна, и работать при повышенных температурах.

Необходимо также хорошее перемешивание газа в сосуде (А. с. 1004875 СССР, МКИ G01 N 31/08) при небольшом выходе газа из сосуда. Для точных измерений важно поддерживать постоянными температуру и давление во время опыта.

5. МЕТОД ДИФФУЗИОННОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

Калибровка детекторов в ГХ методом диффузионного разбавления основана на том, что пар диффундирует в газовый поток с поверхности жидкости через длинный капилляр, заполненный испытуемым веществом (рис. 17, *а*).

Жидкость из капилляра *4* медленно испаряется в движущийся поток газа, проходящий мимо открытого конца капилляра через смесительную камеру. Зная размеры капилляра и скорость понижения уровня жидкости, можно вычислить концентрацию пара в газовом потоке, поступающем в детектор *2*. Капиллярные трубки

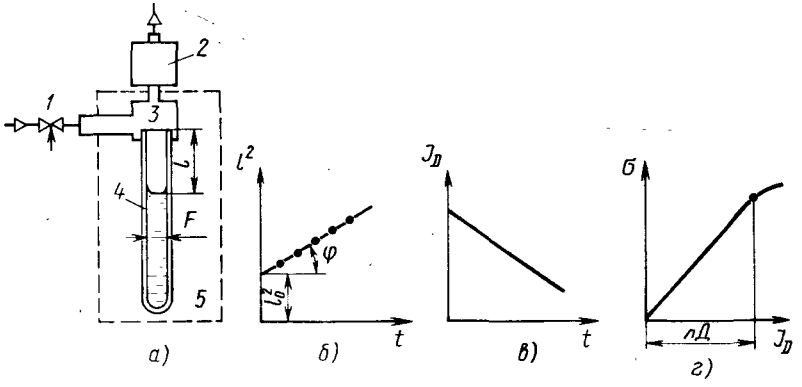


Рис. 17. Устройство для калибровки детекторов методом диффузионного разбавления:

а — схема; *1* — ввод газа-носителя; *2*— детектор; *3* — смесительная камера; *4* — капиллярная трубка; *5* — термостат; *б—г* — калибровочные графики детектора

длиной 12 см и диаметром 50...450 мкм, изготовляемые на установке для вытягивания стеклянных капилляров из калиброванной трубки, заполняются под вакуумом с последующим центрифугированием. Уровень жидкости в капилляре подгоняется нагреванием. Погрешность термостатирования ±0,1 °С. Для калибровки до 10^{-6}% (мольных) погрешность метода составляет ±1%, а при калибровке до 10^{-8}% (мольных) точность несколько ниже. Меняя диаметр d капилляра, длину l пути пара в нем и температуру T, можно получать концентрации, различающиеся в 1000 раз и более.

Скорость диффузии J_D тестового вещества с молекулярной массой M описывается следующим уравнением:

$$J_D = \frac{DMPf}{R_r T d} \ln \frac{P}{P - p},$$

где D — коэффициент диффузии газа; R_r — газовая постоянная; f и d — площадь поперечного сечения капилляра и диаметр капилляра; P — давление у открытого конца капилляра; p — давление пара вещества в капилляре; T — температура капилляра.

В открытой капиллярной трубке $J_D = \rho f/(2t) = (l^2 - l_0^2)\, l$, где ρ — плотность жидкости при температуре T; l_0 и l — протяженность газового объема над уровнем жидкости в капилляре вначале и в момент времени t.

Так как l^2 линейно меняется со временем $l^2 = 2Kt/(\rho f) + l_0^2$, то

$$K = [DMPt/(R_r T)] \ln [P/(P - p)].$$

Таким образом, если на основе наблюдений изменения l со временем построить зависимость l^2 от t (рис. 17, *б*), то получим прямую с наклоном $2K/(\rho f)$:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2K}{\rho f} = \frac{2DMP}{R_r T \rho} \ln \frac{P}{P - p}.$$

Отсюда видно, что при определенных температуре и давлении, наклон прямой ($l^2 - t$) является постоянной величиной, характеризующей данное вещество и не зависящей от площади поперечного сечения капилляра. Тангенс угла наклона позволяет определить скорость диффузии или поток вещества J_D (г/с):

$$J_D = \operatorname{tg} \varphi \rho f/(2l).$$

Находя значения tg φ из калибровочного графика (рис. 17, *б*) и зная ρ и f, можно вычислить значения J_D, по которым строят калибровочные графики зависимости J_D от времени (рис. 17, *в*) и от показаний детектора (рис. 17, *г*).

Метод практически неприменим для малолетучих жидкостей, так как время, необходимое для определения величины l, слишком велико (порядка нескольких дней).

6. МЕТОД КАЛИБРОВКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХДЕТЕКТОРНОЙ СИСТЕМЫ И ДЕЛИТЕЛЕЙ ПОТОКОВ

Описанные выше методы калибровки мало пригодны для определения концентраций, составляющих 0,01...0,001 млн$^{-1}$, вследствие возможной адсорбции в системе ввода пробы в детектор, что искажает результаты анализа. Ловелок предложил метод калибровки ДЭЗ с применением микродетектора по сечению ионизации и «изокинетического делителя» (рис. 18, *а*).

Известное количество испытуемого вещества, смешанное с двумя внутренними стандартами и растворенное в подходящем, не захватывающем электроны, растворителе, вводится в капиллярную хроматографическую колонку. Поток из колонки разделяется делителем потоков, состоящим из 20 одинаковых капиллярных трубок длиной 30 см и внутренним диаметром 0,25 мм. Поток из 19 трубок идет на ДПС, а из одной трубки, смешиваясь с дополнительным потоком газа, попадает в ДЭЗ. Концентрация одного внутреннего стандарта в смеси больше, чем другого. Поэтому при малых пробах, когда на хроматограмме нет пика одного из них, количество тестового вещества вычисляют по площади другого пика. Для больших проб ведется проверка по двум внутренним стандартам (рис. 18, *б*).

Использование такого устройства для калибровки позволяет получать точные воспроизводимые результаты, пригодные для построения калибровочных графиков. Несмотря на потери в колонке (особенно для очень малых проб), наличие двух внутренних стандартов уменьшает возможность ошибки.

При работе ДЭЗ в режиме с прогрессивно изменяющимся разбавлением потока от 1 : 1 до 1 : 200 калибровку детектора можно проводить в широких пределах и получать примерно одинаковые показания ДЭЗ по всем соединениям (независимо от степени захвата ими электронов), выходящим из хроматографической колонки.

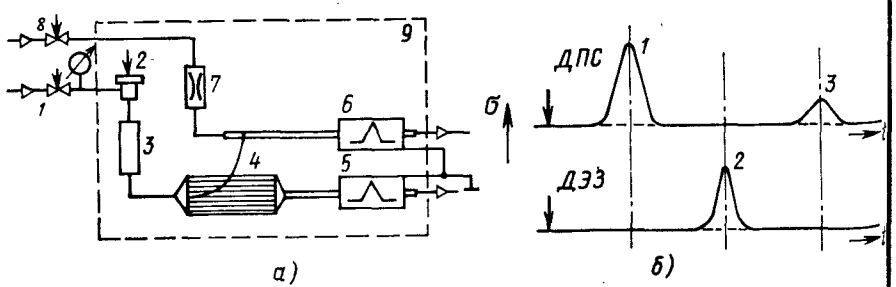


Рис. 18. Установка для калибровки детектора с делением потока:

а — схема; *1* — ввод подвижной фазы (He); *2* — ввод пробы; *3* — колонка; *4* — изокинетический делитель; *5* — микроДПС; *6* — ДЭЗ; *7* — капиллярное сопротивление; *8* — ввод газа для ДЭЗ (Ar + 3% CH_4); *9* — термостат; *б* — хроматограмма для двухдетекторной системы; *1* — толуол; *2* — хлороформ; *3* — циклооктатетраен

Предложенная схема дает возможность непосредственно сравнивать высокочувствительные детекторы с детекторами низкой чувствительности, показания которых могут быть рассчитаны.

В некоторых хроматографах на выходе из хроматографической колонки для калибровки высокочувствительных детекторов устанавливаются делители потоков. Например, если деление потоков осуществляется в соотношении 1 : 300 при нормальных рабочих условиях эксплуатации ДЭЗ, то разбавленный поток пропускается через калибруемый детектор, а основной поток — через один из универсальных детекторов (ДПИ, ДТП, ДП).

Для параллельной работы двух детекторов и более на выходе из колонки используются делители потоков с отношением 1 : 1, 1 : 1 : 1 и т. д., что позволяет сравнивать работу нескольких детекторов (в качестве одного из них используется универсальный детектор) и проводить одновременную запись их показаний с применением многоканальных регистраторов.

Таким образом, в настоящее время используются в основном шесть методов калибровки хроматографических детекторов. Наибольшее распространение получил метод абсолютной калибровки детекторов по эталонным веществам, особенно в ЖХ. Метод достаточно прост, однако требует много времени и наличия чистых стандартных образцов. Погрешность в сильной степени зависит от квалификации оператора и наличия точных дозирующих устройств.

В ТСХ при использовании косвенных способов детектирования методы калибровки применяемых приборов практически не отличаются от описанных выше. Прямые методы детектирования в ТСХ требуют наличия эталонных по плотности, прозрачности, флуоресценции и т. п. пятен, что трудно достижимо в реальных условиях. Методы калибровки детекторов для ТСХ будут описаны далее.

Имеются и другие методы калибровки детекторов, которые, однако, в той или иной степени являются разновидностями перечисленных выше способов (А. с. 1385067 СССР, МКИ G01 N 30/70). Например, предлагается (А. с. 693255 СССР, МКИ G01 31/08) использовать специальную емкость на входе в детектор, первоначально заполненную газом-носителем, с последующим отключением газа-носителя и подачи в сосуд потока анализируемого вещества. Этот метод, по сути, является «антиподом» метода экспоненциального разбавления.

Некоторые из рассмотренных выше методов калибровки хроматографических детекторов можно применять только для детекторов низкой чувствительности, другие же специально разработаны для высокочувствительных детекторов. Выбор метода калибровки в каждом конкретном случае зависит от поставленной аналитической задачи, типа применяемого детектора и допустимой погрешности калибровки.

Глава IV

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

Метрологические аспекты детектирования тесно связаны с метрологическими основами аттестации методик анализа и метрологией всего хроматографа как средства измерения. Методика анализа влияет на основные метрологические характеристики детекторов — на их чувствительность и на воспроизводимость. Это можно продемонстрировать на ряде примеров. При приготовлении для калибровки детекторов смеси газов по давлению можно получить концентрацию 0,01%. Однако при сравнительно небольшом расходе газа-носителя уже на пустой колонке эта концентрация уменьшается за счет размывания по крайней мере на два порядка. Обычно за счет размывания пиков в хроматографической колонке предел обнаружения прибора в 5...20 раз больше, чем предел детектирования, особенно для компонентов с большим временем удерживания. В ГХ с программированием температуры предел детектирования для сильно удерживаемых компонентов уменьшается. Стабильность поддержания температуры и расхода ПФ в колонке увеличивают воспроизводимость показаний.

В то же время метрологические характеристики детекторов определяют основные метрологические показатели методики анализа и в первую очередь погрешности. Например, чем выше чувствительность детектора, меньше линейность и больше зависимость его показаний от экспериментальных параметров, тем больше может быть погрешность всего хроматографического анализа.

Детектор в хроматографе, как правило, является основным источником инструментальной составляющей погрешности измерений. Он же может служить источником методической погрешности при обработке результатов измерений вследствие возможного изменения режима его работы и действия влияющих факторов во время анализа. Методические погрешности, связанные с работой детектора, могут быть как систематическими, изменяющимися по определенному закону, который можно учесть и тем самым скомпенсировать погрешность, так и случайными, обусловленными нерегулярным дрейфом нулевой линии, сильными шумами и случайными изменениями условий измерений [25, 31].

1. НОРМИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТЕКТОРОВ

В СССР существует гостированная система испытаний хроматографов на стадиях научных исследований, разработки и серийного внедрения. Хроматографические приборы, являющиеся средством измерения, подвергаются соответствующим испытаниям (табл. 3).

Разработаны типовые программы государственных приемочных испытаний лабораторных аналитических хроматографов: газовых стационарных, универсального назначения (ТПр-52—87) и жидкостных (ТПр-36—88), в которых оговариваются порядок, последовательность и методика проведения испытаний, а также перечень и технические характеристики образцовых средств измерений и вспомогательной аппаратуры, используемых при испытаниях.

Программы предназначены для проведения испытаний хроматографов, на которые распространяются ГОСТ 8.001—80, ГОСТ 4.163—85, ГОСТ 26703—87 и ГОСТ 8.485—83. В программах содержатся методики определения уровня флуктуационных шумов и дрейфа нулевого сигнала детекторов: ДТП, ДПИ, ДЭЗ, ДТИ, ДПФ в ГХ и УФД, СПФ, РМД в ЖХ, минимального значения амплитуды выходного сигнала, предела детектирования, среднего квадратического отклонения выходного сигнала, времени выхода на режим, изменения выходного сигнала за нормируемое время и других технических и метрологических характеристик, нормированных в технической документации на хроматографы. Режимы работы колонки, испарителя, детектора должны быть регламентированы в нормативно-технической документации на хроматограф конкретного типа. Методика подготовки и проведения проверок должна быть описана в технических условиях на хроматограф в разделе «Методы испытаний».

Например, уровень флуктуационных шумов Δx нулевого сигнала определяется как минимальная амплитуда повторяющихся колебаний нулевого сигнала с длительностью импульсов, не превышающей 10 с. При отсутствии повторяющихся колебаний уровень шумов детектора считают равным 0,5% минимального значения выходного тока (напряжения) детектора, соответствующего конечному значению шкалы прибора, измеряющего выходной сигнал. Изменения выходного сигнала в виде одиночных импульсов при оценке уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала не учитывают. При этом дрейф нулевого сигнала $\delta_{x,t}$ принимают равным наибольшему смещению нулевого сигнала за 1 ч. Проверку шумов и дрейфа нулевого сигнала проводят со специально предназначенной для этих целей хроматографической колонкой.

Формулы для расчета основных метрологических характеристик детекторов в ГХ и ЖХ представлены в табл. 4. Числовые значения некоторых метрологических характеристик газовых и жидкостных хроматографов с различными типами детекторов представлены в табл. 5 в соответствии с ГОСТ 26703—87.

Таблица 3

Виды испытаний хроматографических приборов

Этап разработки	НИР	ОКР		Серийный выпуск
Вид испытаний	Лабораторные	Предварительные	Приемочные государственные (межведомственные, ведомственные)	Приемо-сдаточные
Нормативно-техническая документация	ГОСТ 7.32—81 ГОСТ 16504—81	ГОСТ 2.103—68 ГОСТ 16504—81	ГОСТ 8.001—80 ГОСТ 15.001—88 ГОСТ 8.383—80	ГОСТ 26964—86 ГОСТ 16504—81
Частота проведения испытаний	По необходимости	1 раз перед приемочными испытаниями	1 раз перед внедрением	При выпуске партии изделий
Число испытуемых приборов	1	3		Все
Кто проводит	Разработчик	Разработчик и заказчик	Госстандарт или комиссия (разработчик, изготовитель, заказчик, потребители, лаборатория госнадзора)	ОТК изготовителя
Объем испытаний	Определяется ТЗ	В соответствии с программой		Определяется ТУ
Чем заканчиваются испытания в случае неудачи	Доработкой прибора	Повторные испытания	Повторные испытания после устранения замечаний	Повторные испытания конкретных приборов

Продолжение табл. 3

Этап разработки	Серийный выпуск			
Вид испытаний	Периодические	Испытания на надежность	Типовые	Контрольные государственные
Нормативно-техническая документация	ГОСТ 26964—86 ГОСТ 16504—81	ГОСТ 16504-81	ГОСТ 26964—86 ГОСТ 16504—81	ГОСТ 8.001—80 ГОСТ 8.383—80
Частота проведения испытаний	1 раз в 3 года	После выпуска установочной партии; 1 раз в 2 года	Каждый раз после внесения изменений в документацию	По плану Госстандарта СССР
Число испытуемых приборов	Метод случайного отбора после приемо-сдаточных испытаний	Не менее двух; зависит от годового выпуска	Определяется программой	Соответствует периодическим испытаниям
Кто проводит	Комиссия руководителя предприятия (ОТК, заказчик, потребитель, ...)	Службы надежности или комиссия	Комиссия руководителя предприятия	Территориальные органы Госстандарта СССР
Объем испытаний	Определяется ТУ		В соответствии с программой и ТУ	В соответствии с программой
Чем заканчиваются испытания в случае неудачи	Повторные испытания на удвоенном числе приборов	Корректировка конструкторской документации	Не вносятся изменения	Запрет на выпуск средств измерений

Таблица 4

Расчет основных метрологических характеристик детекторов

Наименование характеристики, единица измерения	Обозначение по ГОСТ 4.163—85	Определение	Расчетные формулы	Примечание
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала детектора, А (В, е. о. п.; е. р.)	Δx	Минимальная амплитуда повторяющихся колебаний нулевой линии с полупериодом, не превышающим 10 с, зарегистрированная в течение 10 мин работы хроматографа на диаграммной ленте регистратора	$\Delta x = \frac{\Delta' x I^0_{\text{вх}} K_{\text{у}}}{U^0_{\text{вых}}}$; $\Delta x = \frac{\Delta' x V_{\text{вх}} K_{\text{у}}}{U^0_{\text{вых}}}$, где $\Delta' x$ — максимальное значение амплитуды на выходе усилителя; $I^0_{\text{вх}}$ ($U^0_{\text{вх}}$) и $I^0_{\text{вых}}$($U^0_{\text{вых}}$)— значения входного и выходного тока (напряжения); $K_{\text{у}}$ — коэффициент деления выходного сигнала	При отсутствии флуктуаций шум принимается равным 0,5% значения самой чувствительной шкалы
Дрейф нулевого сигнала, А/ч (мВ/ч, е. о. п./ч; е. р./ч)	$\delta_{x,t}$	Наибольшее смещение нулевой линии за 1 ч непрерывной работы хроматографа	$\delta_{xt} = \frac{\delta'_{xt} I^0_{\text{вх}} K_{\text{у}}}{U^0_{\text{вых}}}$; $\delta_{xt} = \frac{\delta'_{xt} U^0_{\text{вх}} K_{\text{у}}}{U^0_{\text{вых}}}$;	При измерении в течение 0,5 ч значение дрейфа удваивается
Минимальная амплитуда выходного сигнала, % от конечного значения шкалы регистратора	$A_{\text{д}}$	Максимальная средняя высота пика h при вводе стандартной смеси с известным содержанием контрольных веществ	$A_{\text{д}} = UK_{\text{у}}(h/H)$ (концентрационный детектор); $A_{\text{д}} = IK_{\text{у}}(h/H)$ (потоковый детектор), где H — ширина диаграммной ленты; U (I) — значение выходного напряжения (тока) для наиболее чувствительного диапазона	Для ДТП и ДПИ определяется по пропану или октану, для ДЭЗ — по линдану, для ДПФ-Ф и ДТИ — по метафосу, для ДПФ-С — по азобензолу, для СПФ и УФД — по антрацену

Продолжение табл. 4

Наименование характеристики, единица измерения	Обозначение по ГОСТ 4.163—85	Определение	Расчетные формулы	Примечание
Предел детектирования г/см³ (г/с)	$C_{\min}$	Минимально обнаруживаемое детектором количество (концентрация) пробы в подвижной фазе	$C_{\min} = \frac{2\Delta_x \bar{C}}{A_{\text{д}} W}$ (концентрационный детектор) $C_{\min} = \frac{2\Delta_x \bar{C}}{A_{\text{д}}}$ (потоковый детектор), где W — расход ПФ, см³/с	Расчетный параметр
Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала хроматографа (СКО), %	δ_t δ_h δ_S	Относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала из 10 последних измерений контрольного вещества после выхода на режим	$\delta_t = \frac{100}{\bar{t}} \sqrt{\sum_1^{100} \frac{(\bar{t} - t_i)^2}{n-1}}$, где $\bar{t}$ ($\bar{h}$, $\bar{S}$) — среднее арифметическое значение времени удерживания (высоты, площади) пика в серии измерений; n — число измерений	Допускается исключать аномальные результаты по СТ СЭВ 545—77 при вероятности 0,01
Систематическое изменение выходного сигнала, %	δ_t	Изменение сигнала в течение цикла непрерывной работы хроматографа за нормируемое время: 48 ч для ГХ и 16 ч для ЖХ	$\delta_t = \frac{\bar{x}_0 - \bar{x}_t}{\bar{x}_0} \cdot 100$ где $\bar{x}_0$ и $\bar{x}_t$ — средние арифметические значения десяти измерений выходного сигнала в начале и конце цикла	10 серий измерений по пять в каждой для ГХ; три серии по пять в каждой для ЖХ

Таблица 5

Нормирование основных метрологических характеристик газовых и жидкостных хроматографов с различными детекторами в соответствии с ГОСТ 26703—87 по I (до 1993 г.) и II (до 1999 г.) ступенями технического уровня и качества

Детектор	Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала		СКО выходного сигнала, %		Изменение выходного сигнала за 48 ч для ГХ и 16 ч для ЖХ, %	
	I ступень	II ступень	I ступень	II ступень	I ступень	II ступень
ДТП	$1 \cdot 10^{-6}$ В	$1 \cdot 10^{-6}$ В	2,0	1,0	±5,0	±4,0
ДПИ	$2 \cdot 10^{-14}$ А	$1 \cdot 10^{-14}$ А	2,0	1,0	±5,0	±4,0
ДТИ	$2 \cdot 10^{-13}$ А	$1 \cdot 10^{-13}$ А	4,0	3,0	±10,0	±8,0
ДЭЗ	$1 \cdot 10^{-12}$ А	$1 \cdot 10^{-12}$ А	4,0	2,0		
ДПФ	$2 \cdot 10^{-11}$ А	$1 \cdot 10^{-11}$ А	6,0	3,0		
УФД	$5 \cdot 10^{-5}$ е. о. п	$2 \cdot 10^{-5}$ е. о. п	1,0 *	0,5 *	±5,0	±3,0
СПФ	$1 \cdot 10^{-4}$ е. о. п	$5 \cdot 10^{-5}$ е. о. п	1,5 **	1,0 **		
РМД	$4 \cdot 10^{-8}$ е. р.	$2 \cdot 10^{-8}$ е. р.				

Обозначения: е. о. п — единиц оптической плотности; е. р. — единиц рефракции; * — с автоматическим вводом пробы; ** — с ручным вводом пробы.

2. ОСНОВНЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРОВ

Метрологические характеристики детекторов служат для:

выбора необходимого типа детектора при анализе конкретной смеси;

предсказания возможностей (по чувствительности, линейности и т. п.) выбранного типа детектора;

сравнения выбранного детектора как с детекторами, подобными ему по типу, так и с другими детекторами.

Стандартная программа испытаний детекторов при серийном производстве хроматографов не должна быть очень большой. Для серийно выпускаемых детекторов на основе нескольких измерений, для проведения которых требуется 15...20 мин, могут быть с достаточной степенью точности установлены другие метрологические характеристики на основе средних показателей для детекторов данного типа. Для новых детекторов необходимо проводить значительно больше измерений. Поэтому программа испытаний нового детектора должна отличаться от программы контроля качества продукции при серийном производстве детекторов.

Различными по объему должны быть испытания детекторов и на разных стадиях научных исследований, разработки и серийного внедрения. Как видно из табл. 6, основными метрологическими

Таблица 6

Проверка метрологических характеристик детекторов на различных этапах их разработки и внедрения

Наименование показателя качества	Вид испытаний							
	лабораторные	предварительные	приемочные	приемо-сдаточные	периодические	на надежность	типовые	госконтрольные
	НИР	ОКР		Серийный выпуск				
Уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала	+	+	+	+	+	+	+	+
Предел детектирования	+	+	+	+	+	+	+	+
СКО выходного сигнала	+	+	+	+	+	+	+	+
Систематическое изменение выходного сигнала	+	+	+	+	+	+	+	+
Дрейф нулевого сигнала	+	+	+	+	+	+	+	+
Время выхода на режим	+	+	+	+	+	+	+	+
Минимальная амплитуда выходного сигнала	+	+	+	—	—	—	—	—
Мощность дозы радиоактивного излучения	+	+	+	+	+	—	+	+
Температура доступных прикосновению частей	+	+	+	+	+	—	+	+
Герметичность	+	+	+	+	+	+	+	+
Электрическая прочность изоляции	—	+	+	+	+	—	+	+
Электрическое сопротивление изоляции и заземления	—	+	+	+	+	—	+	+
Максимальная потребляемая энергия	—	+	+	+	+	—	+	+
Требования безопасности (техника безопасности, пожаробезопасность, давление, температура)	+	+	+	+	+	+	+	+
Погрешность деления выходного сигнала	—	+	+	—	+	—	—	+
Устойчивость к механическим воздействиям	—	+	+	—	+	+	—	+
Устойчивость к климатическим воздействиям	—	+	+	—	+	—	—	+
Диапазон линейности	+	+	—	—	—	—	—	—
Влияние параметров среды на рабочем месте оператора на показания (температура, расход, напряжение, давление и т. п.)	+	—	—	—	—	—	—	—
Максимальный размер пробы	+	—	—	—	—	—	—	—
Определяемые вещества или классы веществ	+	—	—	—	—	—	—	—
Максимальная рабочая температура	+	—	—	—	—	—	—	—
Время непрерывной работы	+	—	—	—	—	—	—	—
Ионизационная эффективность (для ионизационных детекторов)	+	—	—	—	—	—	—	—
Фоновый ток (то же)	+	—	—	—	—	—	—	—
Постоянная времени	+	—	—	—	—	—	—	—
Селективность	+	—	—	—	—	—	—	—
Нерекомендуемые сорбенты и материалы	+	—	—	—	—	—	—	—

характеристиками детекторов являются уровень флуктуационных шумов, дрейф нулевого сигнала, время выхода на режим, СКО выходного сигнала и стабильность сигнала за нормируемое время. Эти характеристики проверяют на всех стадиях НИР и ОКР любого хроматографа.

Например, уровень шумов при отсутствии входного сигнала является одной из важнейших характеристик детектора, так как определяет предел детектирования. Причинами шумов часто могут являться колебания рабочих параметров детектора (температуры, расхода газов, напряжения питания и атмосферного давления). Поэтому необходимо также оценивать влияние этих параметров на стабильность работы детектора и указывать необходимую точность их поддержания.

Проведение испытаний и соответствующих измерений основных характеристик для всех возможных режимов детектора является обязательным для любого изготовленного детектора.

В настоящее время нет данных о надежности работы детекторов. Однако они требуются экспериментатору. Поэтому необходимо разработать методику и организовать проведение испытаний надежности детекторов различных типов для определения как наработки на отказ, так и зависимости числа отказов от режимов работы детектора.

Некоторые фирмы к выпускаемому детектору прикладывают хроматограммы разделения смеси наиболее характерных для данного типа детектора анализируемых соединений при определенных экспериментальных условиях, а также записанный на диаграммной ленте уровень шума при максимально возможной чувствительности для выбранных условий. В большинстве случаев это бывает полезным для потребителей.

Часто характеристики детектора зависят от качества изготовления тех или иных его деталей (например, от качества чувствительных элементов). Поэтому проведение специальных метрологических испытаний каждого детектора, при которых определяются основные метрологические характеристики детекторов, является обязательным.

В большинстве случаев необходима калибровка каждого детектора по всем анализируемым компонентам. Однако при проведении серийных испытаний детекторов нет возможности определять его чувствительность ко всем веществам. В связи с этим обычно указываются классы веществ, к которым детектор имеет наибольшую чувствительность (особенно для селективных детекторов), и приводится его чувствительность (чаще предел детектирования) лишь по одному веществу.

В настоящее время при метрологических испытаниях хроматографов наиболее часто применяется метод разбавления проб и приготовления смесей со стандартным, точно известным содержанием анализируемых компонентов.

Глава V

ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

К настоящему времени в ГХ предложено уже более 50 детекторов. Описание работы многих из них представлено в ряде обзоров и книг [4—9, 15, 18, 21, 28, 32]. Наиболее широко распространенные детекторы для ГХ с кратким описанием принципа их работы представлены в табл. 7.

Практически все детекторы в ГХ могут быть условно разделены на неионизационные и ионизационные. Детекторы также подразделяют на недеструктивные и деструктивные; универсальные и селективные, причем большинство ионизационных детекторов являются селективными и деструктивными, а большинство неионизационных — универсальными и недеструктивными.

1. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ДЕТЕКТОРОВ

Как правило, отечественные и зарубежные фирмы, выпускающие газохроматографическую аппаратуру (Приложение. Табл. 1П), включают в состав прибора не более пяти-шести детекторов, причем обычно два-три из них постоянно установлены на хроматографе, а остальные прилагаются в качестве сменных или поставляемых по специальным заявкам. К основным детекторам обычно относятся ДТП, ДП, ДТИ, ДЭЗ, ДПФ, ДФИ. Реже и по специальным заявкам поставляются ДЭПХ, ТЭА, МПД, УФД, ИКД. Приборы физико-химического анализа типа МС, ААС и другие выпускаются отдельно и могут быть использованы в качестве хроматографических детекторов с помощью переходных устройств — интерфейсов. В настоящей главе будут рассмотрены лишь наиболее часто применяемые газохроматографические детекторы: неионизационные (ДТП, ДП, ДТХ, ДПФ) и ионизационные (ДПИ, ДЭЗ, ДТИ, ДФИ и др.).

2. ДЕТЕКТОРЫ ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

В настоящее время ДТП различных конструкций широко используются в аналитической, препаративной и промышленной ГХ.

Применение нагретой проволоки для определения теплопроводности газов относится еще к 1840 г., однако только в начале

Таблица 7

Наиболее широко распространенные детекторы в ГХ

Наименование детектора	Аббревиатура	Принцип работы	Классификация
По теплопроводности	ДТП	Регистрируется различие в теплопроводности анализируемого вещества и газа-носителя	Универсальный, недеструктивный, неионизационный
Детектор плотности	ДП	Регистрируется различие плотностей смеси анализируемого вещества с газом-носителем и чистого газа-носителя	
Масс-спектрометр	МС	Образование молекулярных и фрагментарных ионов при электронном ударе или химической ионизации	Универсальный, деструктивный, ионизационный
Пламенно-ионизационный	ДПИ	Образование и регистрация ионов при сгорании анализируемых веществ в пламени	Универсальный для соединений, содержащих С и Н, деструктивный, ионизационный
Фотоионизационный	ДФИ	Фотохимическое образование и регистрация ионов под действием жесткого УФ-излучения на анализируемое вещество	Селективен в зависимости от потенциалов ионизации, недеструктивный, ионизационный
Электронозахватный	ДЭЗ	Захват анализируемым веществом тепловых электронов, образованных при облучении β-частицами или высокоэнергетическими электронами газа-носителя	Селективный, недеструктивный, ионизационный
Ультрафиолетовый	УФД	Поглощение УФ-света специфическим хромофором анализируемого вещества	
Микроволновой плазменный	ДПЭ-М	Возбуждение анализируемого вещества в микроволновой плазме и излучение света на длине характеристической волны присутствующего в веществе элемента	
Пламенно-фотометрический	ДПФ	Возбуждение анализируемого вещества в пламени и излучение света в зависимости от типа присутствующего в веществе элемента	Селективный, недеструктивный, неионизационный
Атомно-абсорбционный спектрометр	ААС	Тепловая атомизация с последующим поглощением света на специфической длине волны	
Анализатор термоэнергии	АТЭ	Тепловое разложение нитрозоаминов с выделением оксида азота, который при реакции с озоном дает хемилюминесценцию	
Электрохимический	ЭХД	Поглощение анализируемых веществ потоком жидкости и электрохимическое детектирование их в потоке	Селективный, деструктивный (А. с. 177 152 СССР, МКИ G01 N 31/08; А. с. 385214 СССР, МКИ G01 N 31/08)
Индуктивно связанный плазменно-эмиссионный	ДПЭ-ИС	Тепловая атомизация, возбуждение, радиочастотная ионизация, излучение на длине волны, специфической для каждого элемента анализируемого соединения	Селективный, деструктивный, ионизационный
Плазменно-эмиссионная спектроскопия при постоянном токе	ДПЭ-ПТ	Тепловая атомизация, возбуждение, ионизация постоянным током, излучение света	
Термоионный, щелочно-пламенно-ионизационный	ДТИ	Образование и регистрация ионов в водородном пламени в присутствии ионов щелочного металла (Na, Cs, K, Rb)	Селективный к N и P, деструктивный, ионизационный
Детектор электролитической проводимости по Холлу	ДЭПХ	Тепловое выделение из анализируемых веществ органических и неорганических ионов, определение электрической проводимости растворов ионов	
Термохимический	ДТХ	Каталитическое разложение анализируемого вещества и регистрации теплового эффекта	Селективный, деструктивный, неионизационный
Пьезоэлектрический	ДПЭЛ	Избирательная адсорбция анализируемых органических веществ на пьезоэлектрических химических датчиках с применением различных покрытий	
ИК-спектрометр	ИКС ИКД	Поглощение света в ИК-области спектра анализируемым веществом	

20-го века началось детальное исследование этого метода. В 1915 г. Шекспир разработал устройство для измерения теплопроводности газовых смесей и анализа их состава, которое он назвал катарометром. Однако временем появления ДТП обычно считают 1933 г., когда была опубликована монография «Газовый анализ путем изменения теплопроводности». Особенно большим изменениям и усовершенствованиям ДТП подверглись с момента опубликования классической работы Димбата, Портера и Стросса в 1956 г.

По мере развития ГХ наблюдалось приспособление ДТП ко все более жестким требованиям количественного хроматографического анализа. Значительное внимание стало уделяться развитию теории детектирования по теплопроводности.

Следует отметить, что, несмотря на развитие и повсеместное внедрение высокочувствительных ионизационных детекторов, ДТП не потеряли популярности в хроматографической практике. Так, в США более 70% всех газовых хроматографов имеют ДТП. Это связано с преимуществами ДТП, к числу которых относятся следующие:

простота и низкая стоимость как самого детектора, так и электронных блоков к нему;

универсальность (возможность анализа практически любых веществ);

достаточная чувствительность для многих хроматографических анализов;

высокая линейность до сравнительно больших концентраций;

хорошая воспроизводимость и стабильность работы и показаний.

Описание ДТП можно найти в большинстве книг по ГХ [27, 30]. Наиболее полные описания содержатся в книгах [3, 22]. Многие статьи и обзоры по хроматографическим детекторам также имеют разделы по ДТП. Поэтому ниже будут показаны лишь наиболее важные для практической работы преимущества и особенности ДТП.

Обычно ДТП состоит из камеры в металлическом корпусе, через которую продувается поток газа-носителя. Чувствительный элемент детектора (проволочный резистор или термистор) помещается в центре камеры (чаще всего коаксиально ее стенкам).

При нагреве чувствительного элемента от любого источника стабилизированного постоянного напряжения возможны четыре вида потерь теплоты (рис. 19):

$Q_{тепл}$ — потери теплоты от нагретого элемента к более холодной стенке камеры за счет теплопроводности газа-носителя;

$Q_{онв}$ — за счет конвекции газового потока в камере детектора. Свободная конвекция в камерах малого диаметра при относительно небольших расходах газа невелика, и ею можно пренебречь. В этом случае основным источником тепловых потерь является принудительная конвекция, в результате которой теплота уносится из ячейки с газом-носителем. В газе-носителе с высокой тепло-

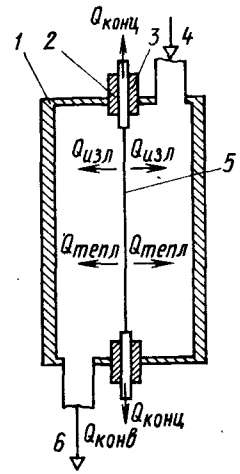


Рис. 19. Схема камеры ДТП и основные виды потерь теплоты:

1 — корпус камеры; *2* — держатели чувствительного элемента; *3* — изоляторы; *4* — вход газа-носителя; *5* — чувствительный элемент; *6* — выход газа-носителя

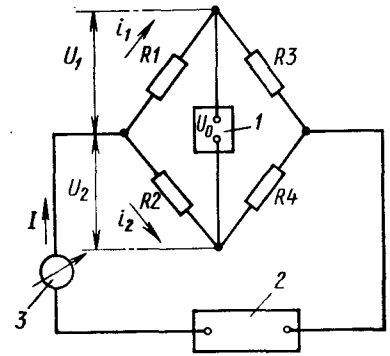


Рис. 20. Электрическая мостовая схема ДТП в режиме постоянного напряжения:

1 — регистратор; *2* — источник питания; *3* — измеритель тока моста; *R1* — чувствительный элемент рабочей камеры детектора; *R2* — чувствительный элемент сравнительной камеры; *R3*, *R4* — постоянные резисторы (плечи) мостовой схемы

проводностью теплота передается главным образом за счет теплопроводности. Для газа с низкой теплопроводностью потери теплоты зависят от его теплоемкости. Поэтому вклад принудительной конвекции в теплопотери нагретого элемента ДТП иногда называют «эффектом теплоемкости»;

$Q_{изл}$ — за счет излучения. Интенсивность излучения пропорциональна разности $T_э^4 - T_{ст}^4$ четвертых степеней абсолютных температур нагретого элемента и стенок камеры детектора и возрастает с увеличением этой разности;

$Q_{конц}$ — концевые потери через соединения нагретого элемента с подводящими ток проводами. Эти потери обычно малы, и их не учитывают.

Таким образом, основными источниками тепловых потерь, составляющими 75% теплообмена в ячейке, являются потери, связанные с теплопроводностью и теплоемкостью газа, протекающего через детектор (табл. 8).

Так как абсолютное измерение тепловых потерь от нагретого элемента трудно осуществить, обычно используется разностный метод измерения, причем два чувствительных элемента объединяются в одном блоке. Одна камера, через которую пропускается чистый газ-носитель, называется сравнительной, а другая, в которую поступает поток газа-носителя из хроматографической колонки, — рабочей. Подобное устройство и является ДТП. Чувствительные элементы ДТП включаются в электрическую мостовую схему (рис. 20).

Таблица 8

Физико-химические свойства некоторых газов, используемых в качестве газов-носителей или добавок к ним

Газ	Температура кипения, °С	Молекулярная масса	Плотность, кг/м³ (при 0 °С и 0,1 МПа)	Удельная теплоемкость (в интервале температур, °С), кДж/(кг·К)	Поперечное относительное сечение ионизации (Н = 1)	Потенциал ионизации, э·В	Сродство к электрону, э·В
H_2	—262,7	2,016	0,090	14,23 (0 ... 200)	2,0	15,427	—0,72
He	—268,9	4,003	0,178	5,23	0,69	24,581	0,19
Ne	—245,9	20,183	0,900	—	1,75	21,559	—0,57
Ar	—185,7	39,944	1,784	0,523	10,9	15,755	—
Kr	—153,0	83,800	3,739	—	17,4	17,996	—
Xe	—108,0	131,300	5,890	—	24,1	12,127	—
N_2	—195,8	28,016	1,251	1,05 (0 ... 200)	7,68	15,600	—
O_2	—183,0	32,000	1,429	0,92 (20 ... 440)	6,58	12,200	0,87
CO_2	—78,5	44,011	1,977	1,026 (0 ... 600)	10,74	13,790	3,80
CH_4	—161,6	16,043	0,717	2,483 (18 ... 208)	8,17	12,990	1,08
C_2H_4	—104,0	28,054	1,260	1,691 (10 ... 102)	12,34	10,510	—1,81

В последнее время в сравнительной и рабочей камерах ДТП устанавливается по два чувствительных элемента или чаще используются детекторы с двумя сравнительными и двумя рабочими камерами. Чувствительные элементы ДТП с двумя камерами являются двумя плечами мостовой схемы, а детектор обычно называется двухплечевым; четыре чувствительных элемента являются четырьмя плечами моста, а ДТП называется четырехплечным (рис. 21).

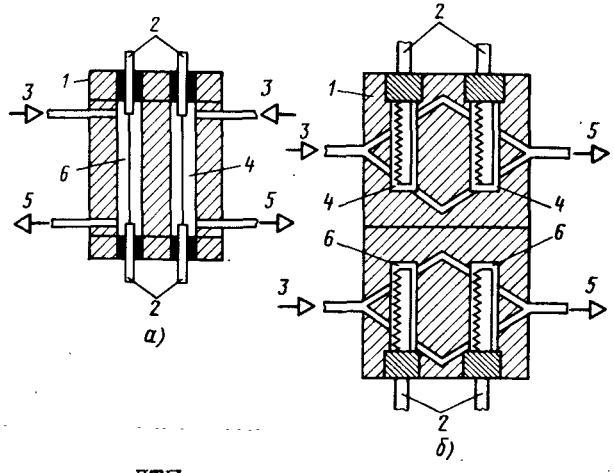


Рис. 21. Конструкции ДТП:

а — двухплечиого; *б* — четырехплечного; *1* — корпус детектора; *2* — чувствительный элемент; *3* — вход газа-иосителя; *4* — сравнительная камера; *5* — выходы газа; *6* — рабочая камера

редложены более сложные конструкции камер ДТП, например с шестью ЧЭ (А. с. 708221 СССР, МКИ G 01 N 31/08).

При пропускании чистого газа-носителя через все камеры детектора мост сбалансирован и сигнала нет. Когда выходящая из колонки проба попадает в рабочую ячейку (или ячейки) детектора, теплопроводность смеси (газ-носитель + проба) изменяется. В связи с этим меняется температура чувствительного элемента в рабочей камере, а следовательно, и его сопротивление. Получается разбаланс моста, являющийся сигналом ДТП, который затем регистрируется. Зависимость сигнала ДТП (или разбаланса моста $V_{0\,max}$) от его рабочих параметров выражается уравнением

$$V_{0\,max} = \left[\frac{\ln r_{гт}/r_н}{2\pi l_н}\right]\left[\frac{\alpha V_1 R_0 i_1^2}{4J}\right]\left[x\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_{гн}}\right)\right],$$

где $r_н$ и $l_н$ — радиус и длина нити (спирали) чувствительного элемента; $r_{ст}$ — радиус камеры детектора (от нити до стенки); α — температурный коэффициент сопротивления; J — тепловой эквивалент Джоуля; R_0 — сопротивление чувствительного элемента в «холодном» состоянии; λ и $\lambda_{гн}$ — теплопроводность вещества и газа-носителя; V_1 и i_1 — напряжение и ток на чувствительном элементе.

Из приведенного выше уравнения видно, что чувствительность ДТП определяется геометрическими характеристиками чувствительного элемента (первый сомножитель правой части уравнения), электрическими параметрами чувствительного элемента и моста (второй сомножитель) и теплопроводностью газа-носителя и анализируемых веществ (третий сомножитель).

Таким образом, чувствительность ДТП зависит от:

теплопроводностей газа-носителя и смеси газа-носителя с анализируемым веществом;

тока моста, причем с увеличением тока увеличивается чувствительность, но уменьшается стабильность нулевой линии;

температуры чувствительного элемента детектора, так как ее увеличение приводит к увеличению $R_т$ и, следовательно, чувствительности детектора;

сопротивления чувствительного элемента, причем чем больше R_0, тем выше $R_т$ для определенного тока детектора (R_0 зависит от $r_н$, $l_н$ и α);

температуры детектора, так как с ее уменьшением увеличивается ΔT и повышается чувствительность;

расхода газа-носителя, поскольку ДТП является типичным концентрационным детектором;

давления в детекторе, причем небольшое увеличение чувствительности ДТП может быть получено путем использования его при пониженном давлении при прочих постоянных рабочих условиях. Однако, так как теплопроводность уменьшается с уменьшением давления, ДТП не может быть использован при давлениях ниже 3,5 КПа.

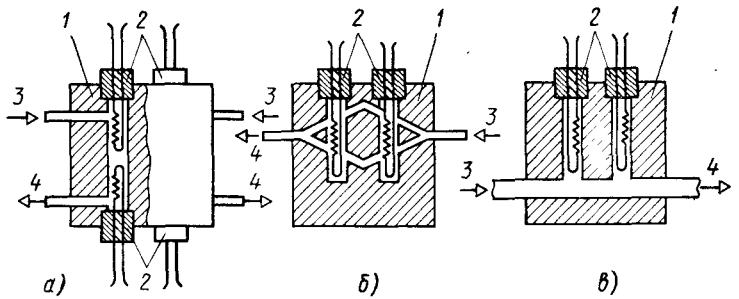


Рис. 22. Конструкция четырехплечного ДТП с различными камерами:
а — проточной; *б* — полудиффузионной; *в* — диффузионной; *1* — корпус детектора; *2* — чувствительные элементы; *3* — вход газа-носителя; *4* — выход газа

По тому, каким образом газ-носитель проходит через ДТП, камеры детектора делят на проточные, диффузионные и проточно-диффузионные (рис. 22). Проточные камеры мало инерционны (постоянная времени менее 1 с), зато чувствительны к колебаниям расхода газа-носителя. Диффузионные камеры обладают значительно большей инерционностью (постоянная времени может доходить до 20 с), однако практически нечувствительны к изменениям расхода газа через детектор. Проточно-диффузионные камеры имеют промежуточные характеристики.

Корпус ДТП обычно изготовляется из легированной стали, латуни, алюминия и делается массивным для сглаживания колебаний внешней температуры. Корпус детектора для анализа агрессивных веществ изготовляют из никеля или монеля, а иногда из фторопласта (тефлона). В некоторых случаях камеры детектора делаются из стекла. Имеют значение и размеры камер, определяющие рабочий объем детектора. Для аналитических колонок диаметр камер обычно составляет 3...6 мм, а длина 20...60 мм. Для капиллярных колонок большого диаметра ($>$ 0,5 мм) разработаны камеры ДТП диаметром около 1 мм и длиной 20...30 мм. Рабочий объем такого ДТП не превышает 15...20 мкл.

Основное падение температуры происходит недалеко от нагретого чувствительного элемента ДТП (меньше 1 мм от элемента), а увеличение диаметра камеры выше 2 мм почти не влияет на потери теплоты и, следовательно, на чувствительность детектора.

Находят применение проволочные и термисторные чувствительные элементы (рис. 23). Проволочные элементы изготовляются в виде нитей и спиралей. Иногда применяются двойные спирали. Нитевые элементы имеют очень малую инерционность, однако трудно получить большое сопротивление прямой нити накала с сохранением оптимальных характеристик детектора. Предложен (А. с. 966588 СССР, МКИ G 01 N 31/08) ДТП с графитовыми нитями диаметром $15 \cdot 10^{-4}$ см и длиной 20 мм. Сопротивление такой нити при комнатной температуре составляет около 1,7 кОм. Установлено, что ДТП с графитовыми нитями при определенном соотношении между диаметрами его нити и канала может успешно конкурировать с ДТП со спиральными чувствительными элементами. Однако нитевые элементы в настоящее время полностью заменены на спиральные. На сравнительно небольшой длине спирали позволяют получить сопротивление около 100 Ом и более.

При выборе материала чувствительного элемента кроме необходимости получения высокого сопротивления элементов следует учитывать свойства анализируемых веществ. Фирма «Гоу-Мак» (*Gow-Mac*, США) для анализа агрессивных веществ предлагает, например, проволочные чувствительные элементы из никеля (12,5 и 25 Ом), золоченого вольфрама (24 и 48 Ом), платиново-иридиевые (12 Ом) и тефлонированные вольфрамовые (18 Ом) элементы. Термисторные шарики для защиты от разрушающего действия газа-носителя (H_2) и анализируемых веществ обычно покрыты тонкой стеклянной оболочкой.

Чем выше сопротивление чувствительного элемента, тем выше его чувствительность. Обычно для чувствительного элемента приводится паспортное значение сопротивления R_0 в «холодном» состоянии (например, при 25 °С). Чем больше значение R_0 для данного чувствительного элемента, тем больше будет R_T и тем

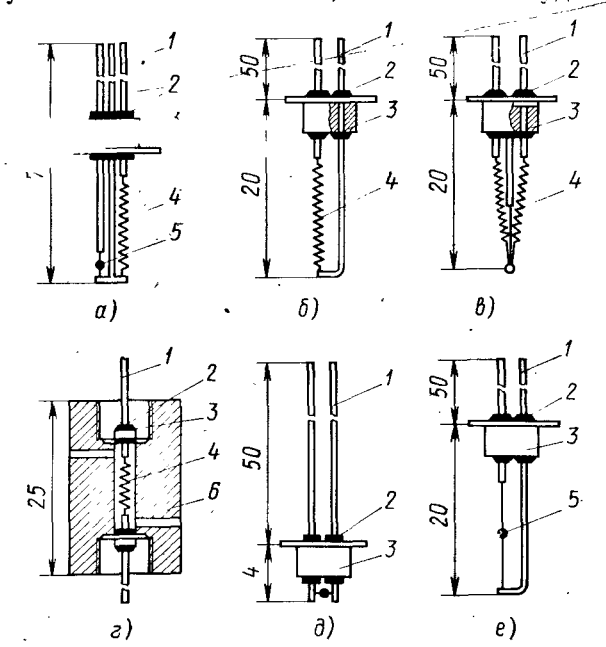


Рис. 23. Конструкции чувствительных элементов ДТП фирмы Гоу-Мак:
а — совмещенные проволочный и термисторный элементы; *б* — проволочный элемент в виде спирали; *в* — двойная спираль; *г* — коаксиально расположенный элемент; *д* — термисторный элемент микро-ТДТП; *е* — термисторный элемент обычного ТДТП: *1* — держатели; *2* — изолятор; *3* — вкладыш; *4* — проволочный чувствительный элемент; *5* — термисторный чувствительный элемент; *6* — корпус детектора

больше разность сопротивлений плеч моста при температурах T_1 и T_2 ($R_{T_1} - R_{T_2}$), определяющая его разбаланс.

Ниже для сопоставления приведены температурные коэффициенты α и удельные электрические сопротивления ρ наиболее часто используемых в качестве чувствительных элементов материалов:

Материал	$\alpha \times 10^3$, K^{-1}	$\rho \times 10^6$, Ом·м
Платина	3,9	10,5
Никель	6,0	6,9
Вольфрам	6,5	5,5

Необходимо отметить, что все чувствительные элементы одного детектора должны иметь одинаковые сопротивления, от чего сильно зависит стабильность его работы. Элементы ДТП чувствительны к вибрации, поэтому монтаж элементов в вертикальном положении более предпочтителен. Вибрация детектора приводит к значительному увеличению уровня шумов. Чувствительный элемент в камере детектора должен быть расположен по возможности коаксиально, так как в этом случае потери теплоты от него к стенке будут одинаковыми по всей камере. Если чувствительный элемент располагается не коаксиально, то в случае, например, четырехплечевого ДТП все элементы должны быть повернуты к центру блока детектора.

Стабильность работы ДТП зависит от:

стабильности питающего напряжения и тока моста;

стабильности температуры детектора (считается, что погрешность термостатирования ДТП не должна быть больше $\pm 0{,}05$ °С для температур до 100 °С и $\pm 0{,}1$ °С для температур выше 100 °С);

наличия примесей в газе-носителе;

постоянства давления в детекторе; резкие изменения давления в детекторе (например, при открывании и закрывании дверей в комнате) могут вызывать флуктуации нулевой линии;

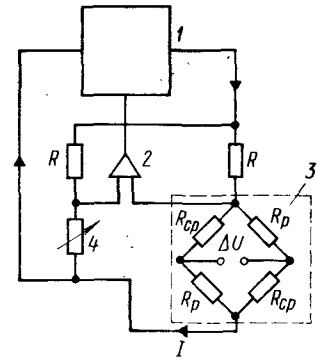
механической (к вибрациям) и химической стабильности чувствительных элементов;

постоянства сопротивления мостовой схемы, в частности, при колебаниях температуры в комнате.

Существует четыре режима работы ДТП: режим постоянного тока (РПТ); постоянного напряжения (РПН) на чувствительных элементах детектора; постоянной температуры (РПТ) чувствительных элементов и постоянной средней температуры (РСТ). Показано, что чувствительность в РПТ в 7—10 раз выше, чем чувствительность во всех остальных режимах, однако отношение сигнала к шуму и пределы детектирования во всех случаях примерно одинаковые. В РПТ и РПН линейность повышается при высоких концентрациях анализируемых веществ в связи с более высокими потерями теплоты на концах чувствительных элементов.

Рис. 24. Схема, поясняющая принцип работы моста ДТП хроматографа модели 3700 фирмы «Вариан» в РСТ:

1 — источник регулируемого постоянного напряжения; *2* — усилитель в цепи обратной связи; *3* — ДТП; *4* — резистор баланса; ΔU — выходной сигнал моста; $R = 0{,}5\,(R_р + R_{ср}) = \text{const}$; $R_р \approx R_{ср}$



Работа ДТП в режимах постоянных напряжений, тока и средней температуры описывается следующими уравнениями теплового баланса:

$$I^2R_0(1 + \alpha T) = Q_{\text{тепл}} + Q_{\text{изл+пров}} + Q_{\text{мп}},$$

где $Q_{\text{тепл}}$ — потери теплоты за счет теплопроводности; $Q_{\text{тепл}} = A\lambda_{\text{тн}}(T_э - T_{ст})$; A — коэффициент, зависящий от геометрии ячейки; $\lambda_{\text{тн}}$ — теплопроводность газа-носителя; $T_э$ и $T_{ст}$ — температуры чувствительного элемента и стенки ячейки детектора; $Q_{\text{изл+пров}}$ — потери теплоты за счет излучения и проводимости; $Q_{\text{мп}}$ — потери теплоты за счет массопереноса.

При малых концентрациях анализируемых веществ $Q_{\text{изл+пров}} = K_1(T_э - T_{ст})$ и $Q_{\text{мп}} = K_2(T_э - T_{ст})$, где K_1 и K_2 — константы.

Уравнение теплового баланса принимает вид

$$I^2R_0(1 + \alpha T) = J(T_э - T_{ст}),$$

где $J = (A\lambda_{\text{тн}} + K_1 + K_2)$ — эффективность потери теплоты.

Рассмотрим четырехплечевый мост ДТП (рис. 24) с одинаковыми по сопротивлению чувствительными элементами ($R_р = R_{ср}$) для рабочих и сравнительных ячеек. Введем следующие обозначения: I_0 — начальный ток; J_0 — начальная эффективность потери теплоты; T_0 — начальная температура нити; ΔI — изменение тока за счет изменения эффективности ΔJ; $\Delta T_р$ и $\Delta T_{ср}$ — изменения температуры нитей в рабочей и сравнительной ячейках. Запишем уравнения теплового баланса:

для рабочей ячейки

$$(I_0 - \Delta I)^2 R_0[1 + \alpha(T_0 - \Delta T_р)] = (J_0 - \Delta J)[T_0 + \Delta T_р - T_{ст}];$$

для сравнительной ячейки

$$(I_0 - \Delta I)^2 R_0[1 + \alpha(T_0 - \Delta T_{ср})] = J_0[T_0 - \Delta T_{ср} - T_{ст}].$$

Разделив первое уравнение на второе, после некоторых преобразований получим

$$(\Delta T_{ср} + \Delta T_р) = \frac{\Delta J}{J_0}(T_0 - T_{ст})\frac{(1 + \alpha T_0)}{(1 + \alpha T_{ст})} \approx H.$$

Величина H является инвариантной для РПТ, РПН и РСТ.

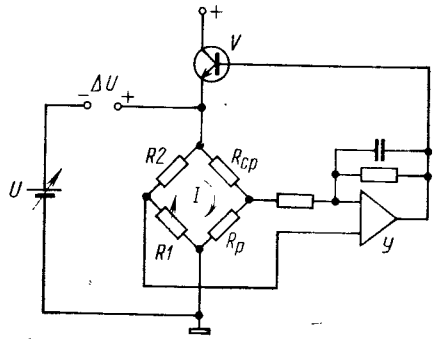


Рис. 25. Принципиальная электрическая схема моста ДТП в РПТ

При РПН уменьшение ΔJ в рабочей ячейке, связанное с появлением анализируемого вещества в газе-носителе, приводит к повышению температуры (и, соответственно, сопротивления) нити на величину $\Delta T_р$. Так как напряжение моста постоянное, то ток на сравнительных и рабочих чувствительных элементах при этом уменьшается, что приводит к уменьшению температуры сравнительных чувствительных элементов на $\Delta T_{ср}$. Однако сумма $\Delta T_р + \Delta T_{ср} \approx H$ остается практически неизменной.

При РПТ ток через сравнительный чувствительный элемент не меняется, и поэтому $\Delta T_{ср} = 0$ и, следовательно, $\Delta T_р \approx H$.

При РСТ нагрузка моста изменяется при изменении ΔJ таким образом, что эквивалентное «среднее» сопротивление моста из четырех элементов остается постоянным. Это означает, что $\Delta T_р \approx \Delta T_{ср} \approx \Delta T$ или $2\Delta T \approx H$.

Напряжение, подаваемое на мост (см. рис. 24), контролируется с помощью усилителя обратной связи по среднему значению сопротивления моста. Для рассматриваемой схемы нет необходимости работы при высоких температурах чувствительных элементов. Кроме того, предусмотрено автоматическое отключение питания моста при отсутствии газа-носителя. Если сигналом ДТП является разбаланс моста ΔU, то в РПТ:

$$\Delta U_{РПТ} = I(R_р - R_{ср}) = IR_0\{[1 + \alpha(T + \Delta T_р)] - (1 - \alpha T)\} = IR_0\alpha\Delta T_р.$$

Так как в этом случае $\Delta T_р \approx H$, то $\Delta U_{РПТ} = IR_0\alpha H$.

По аналогии, в режимах РПН и РСТ получаем $\Delta U_{РТП} = IR_0\alpha H$ и $\Delta U_{РСТ} = IR_0\alpha H$.

Таким образом, чувствительность $A = \Delta U/\Delta J$ одинакова для всех трех режимов работы при условии, что изменения температуры и тока остаются малыми, т. е. при малых концентрациях анализируемых веществ. При одинаковом уровне шумов отношение сигнала к шуму и предел детектирования будут также одинаковыми.

Сигнал ДТП для рассматриваемых режимов работы может быть описан следующим уравнением:

$$\sigma = \frac{IR_0(\Delta J/J_0)(1 + \alpha T)}{(1 + \alpha T)/[\alpha(T - T_{ст})] - 1}. \qquad (1)$$

Знаменатель этого выражения обычно имеет значение 7...10.

Как правило, мост для работы с ДТП в РПТ (рис. 25) состоит из одного рабочего чувствительного элемента сопротивлением $R_р$ с пассивным сопротивлением нагрузки $R_{ср}$ на одной стороне моста и резисторами баланса $R1$ и $R2$ — на другой. Сопротивления резисторов $R1$ и $R2$ намного больше, чем $R_р$ и $R_{ср}$, поэтому основной ток I проходит через $R_р$ и $R_{ср}$.

Сигнал разбаланса моста через усилитель $У$ подается на транзистор V в цепь обратной связи моста. В результате изменения тока моста будут пропорциональны отклонениям в переносе теплоты в рабочей ячейке ДТП. При этом сопротивление и температура чувствительного элемента остаются постоянными, а мост сбалансированным. Изменение напряжения питания (ΔU) моста при этом является сигналом ДТП. Приближенно можно записать, что $\sigma = \Delta U = (U/2)(\Delta\lambda/\lambda_{гн})$, где $\Delta\lambda = \lambda_{гн} - \lambda_{см}$, а $\lambda_{см}$ — теплопроводность смеси газа-носителя с пробой.

На основании этой формулы можно считать, что чувствительность ДТП в РПТ прямо пропорциональна напряжению питания U и обратно пропорциональна теплопроводности $\lambda_{гн}$ газа-носителя. Учитывая, что при уменьшении ΔJ напряжение питания уменьшается на ΔU и $R_р$ остается постоянным, подставляем в уравнение теплового баланса значение $I = U/[R_{ср} + R_0(1 + \alpha T)]$. В результате получаем

$$U^2 = (R_{ср} + R_р)^2 J(T - T_{ст})/R_{ср},$$

где $R_р = R_0(1 + \alpha T)$.

При дифференцировании обеих частей последнего уравнения находим

$$2U\Delta U = \Delta J(R_{ср} + R_р)^2(T - T_{ст})/R_{ср};$$

$$\Delta U = (I\Delta J/J)[(R_{см} + R_р)/2].$$

Поскольку изменение ΔJ мало, то $J = J_0 - \Delta J \approx J_0$. Тогда

$$\Delta U = (I\Delta J/J_0)[(R_{ср} + R_р)/2].$$

Если $R_{ср} = |R_р| = |R_0(1 + \alpha T)|$, то

$$\Delta U = IR_0(\Delta J/J_0)(1 + \alpha T).$$

Сравнение последнего уравнения с уравнением (1) показывает, что чувствительность ДТП для режима постоянной температуры выше в 7—10 раз, однако отношение сигнала к шуму и предел детектирования в этом случае имеют тот же порядок, что и в других режимах работы ДТП.

Большинство современных блоков управления детектором (БУДТП) рассчитаны на использование с чувствительными элементами определенного сопротивления (например, около 30 Ом). Для получения более стабильной работы моста и лучших его характеристик необходимо обеспечить совместимость моста и детектора.

Упрощенная схема БУДТП для четырехплечевого ДТП, работающего по принципу постоянства температуры чувствительных элементов, показана на рис. 26.

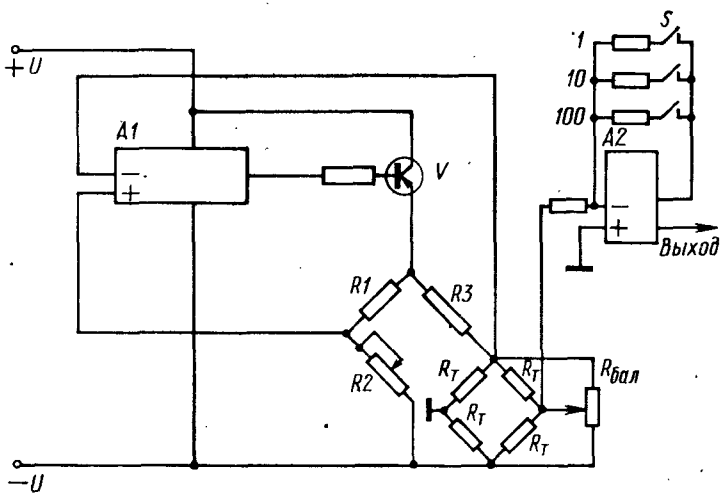


Рис. 26. Упрощенная схема БУДТП для работы в РПТ

Чувствительные элементы R_T ДТП соединены в мостовую схему и включены в качестве одного из плеч внешнего моста, состоящего из резисторов *R1* — *R3*. Измерительная диагональ внешнего моста подключена к операционному усилителю *A1*, на входе которого установлен транзистор *V*. Изменение сопротивления измерительного плеча моста R_T при попадании анализируемого соединения в рабочие ячейки вызывает изменение эквивалентного сопротивления моста ДТП, которое в свою очередь приводит к разбалансу внешнего моста. На выходе усилителя *A1* появляется сигнал, который регулирует ток внешнего моста с помощью транзистора до тех пор, пока этот мост не будет сбалансирован в результате изменения тока через внутренний мост и приведения его сопротивления к первоначальному значению.

Таким образом, в процессе детектирования имеет место автоматическая стабилизация сопротивления моста ДТП, в результате чего температура чувствительных элементов остается постоянной. Температура чувствительных элементов устанавливается с помощью декадного переключателя *S*. Сигнал с моста ДТП усиливается операционным усилителем *A2*. Коэффициент усиления в диапазоне 1...100 регулируется путем выбора резистора в цепи обратной связи. Регулятор усиления выведен на переднюю панель БУДТП. Потенциометрами *R2* и $R_{бал}$ осуществляется грубая и точная установка нуля блока.

К настоящему времени предложено много схем БУДТП, различающихся не только принципами действия, но и наличием дополнительных элементов и схем для стабилизации работы блока и устранения влияния некоторых внешних факторов.

Однако следует отметить, что для получения высокой чувствительности ДТП наибольшее значение имеют электрическая и механическая стабильности работы самого детектора, точность поддержания температуры детектора, давления и расхода газа-носителя через детектор. Колебания температуры в комнате могут отражаться на постоянстве сопротивления резисторов БУДТП и, следовательно, на стабильности его работы.

Необходимо также по возможности уменьшать переменную составляющую постоянного тока моста и влияние термических эффектов электродвижущей силы.

Для успешной работы с ДТП необходимо учитывать, что:

гелий является наилучшим газом-носителем. Для получения оптимальных характеристик гелий должен быть как можно чище;

для предохранения элементов детектора от перегорания и окисления всегда сначала следует подавать поток газа-носителя, а затем включать ток моста и выключать ток прежде, чем прекратить подачу газа-носителя;

по этим же причинам после выключения прибора, особенно после проведения анализов при высоких температурах, рекомендуется продувать газ-носитель до охлаждения детектора в целях предотвращения обратной диффузии воздуха к нагретым элементам детектора;

для увеличения времени работы элементов ДТП необходимо работать при минимальной температуре элементов (токе моста), допустимой для данного анализа;

для получения более высокой чувствительности следует увеличивать ток моста, принимая во внимание, однако, инертность, термическую и химическую стабильности анализируемых веществ;

предел детектирования для большинства соединений не более нескольких микрограммов;

чувствительность увеличивается пропорционально току моста в третьей степени и $\Delta T = T_э - T_{ст}$ в степени 3/2;

хроматографическая система должна быть полностью герметичной. Нестабильность нулевой линии часто является результатом течей, причем воздух попадает в систему газа-носителя, даже находящуюся под давлением;

для предотвращения конденсации пробы необходимо поддерживать детектор при температуре выше температуры колонки;

все блоки детектора (регистратор, термостат, источник питания, мост и др.) должны быть заземлены с использованием одного заземляющего провода;

необходимо обеспечить стабильность расхода газа-носителя, для чего использовать точные регуляторы потока; прекратить работу, если кончается газ-носитель в баллоне, и сменить баллон;

строго соблюдать пункты инструкции по обслуживанию ДТП.

В настоящее время работы в области ДТП связаны главным образом с созданием новых конструкций, улучшением рабочих параметров и снижением их чувствительности к влияющим факторам. Применение пленочной технологии и гибридных микросхем в микроэлектронике в сочетании с широким использованием квар-

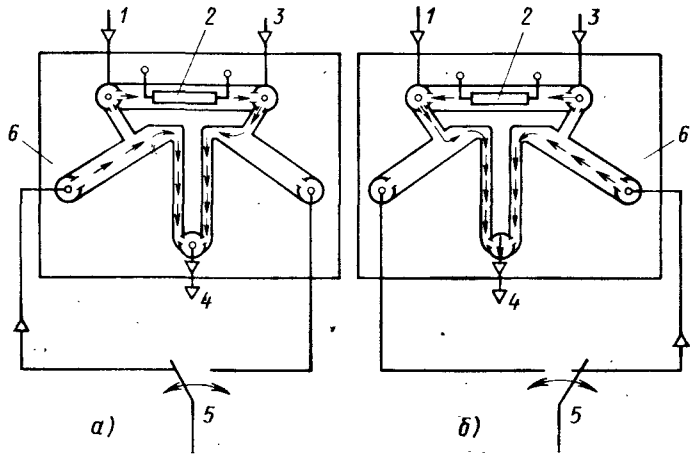


Рис. 27. Схема детектора теплопроводности фирмы «Хьюлетт—Пакард» при включении потоков газа-носителя:

а — рабочего; *б* — сравнительного; *1* — поток из рабочей колонки; *2* — чувствительный элемент детектора; *3* — поток из сравнительной колонки; *4* — выход газа; *5* — переключатель потоков; *6* — корпус детектора

цевых капиллярных колонок малого диаметра в ГХ накладывают отпечаток на конструкции современных неионизационных детекторов.

Нитевые ДТП имеют ограничения по диаметру ячейки (не менее 1 мм) и постоянной времени (не менее 0,5 с). Поэтому применение ДТП, особенно с учетом необходимости программирования температуры в широких пределах при анализе сложных смесей в капиллярной хроматографии, ограничены. Однако в последнее время предложено несколько технических решений, позволяющих уменьшить размеры ячейки ДТП, снизить шумы и дрейф нулевой линии, повысить отношение сигнала к шуму и уменьшить зависимость работы ДТП от флуктуаций его параметров.

Необычный ДТП модели 588А предложен фирмой «Хьюлетт-Пакард» (*Hewlett-Packard*, США). Детектор имеет очень малую ячейку (5 мкл) с одним чувствительным элементом (рис. 27). Рабочий *1* и сравнительный *3* потоки газов из колонок попеременно проходят через ячейку, переключаясь с частотой 10 Гц. Работа электронных блоков детектора синхронизирована с переключением потоков, причем измеряется теплопроводность газов-носителей, поступающих из двух одинаковых колонок. Сигнал сравнительного потока вычитается из сигнала рабочего потока. Так как оба потока измеряются одним и тем же чувствительным элементом, сигнал такого ДТП практически не зависит от изменений температуры чувствительного элемента. Этим также устраняется дрейф. Детектор собирается из двух небольших керамических корпусов и герметизируется прокладкой из золота. Время выхода на режим

около 30 мин. В нерабочем состоянии детектор вынимается из разъема, причем необходимо только 30 с для его запуска, если зона установки детектора предварительно нагрета до заданной температуры. Корпус детектора по размерам и принципу монтажа напоминает микросхему.

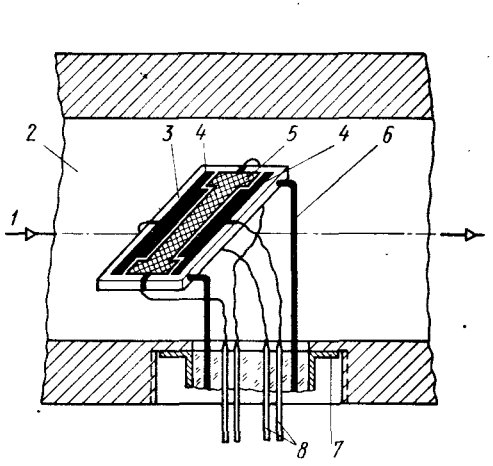
Практически аналогичный по принципу действия ДТП применен в переносном малогабаритном микропроцессорном газовом хроматографе ХПМ-4 (ОКБА, г. Дзержинск; завод «Хроматограф», г. Москва). Другой, но похожий принцип регистрации сигнала использован в ДТП хроматографа «Автохром» (завод «Хроматограф», г. Москва). В детекторе с частотой 10 Гц измеряются сигналы в сравнительной и рабочей ячейках. Эти сигналы сравниваются, и их разность регистрируется и выдается на вторичный прибор. Такой ДТП управляется микропроцессором и также имеет быстрый выход на режим, более стабильную нулевую линию; он может быть применен при повышенных температурах в термостате колонок и при программировании температуры.

С целью снижения уровня шумов и повышения отношения сигнала к шуму (ОСШ) предложен новый способ работы для широко распространенных детекторов, таких, например, как ДТП и ДПИ. Способ состоит в создании модулированного потока пробы на выходе из колонки газового хроматографа с помощью сравнительного потока чистого газа-носителя и переключающегося крана, управляемого электрической схемой временных импульсов. Количество пробы во входящем в детектор потоке изменяется от максимума до минимума при заданной частоте переключения крана. Сравнительный поток на входе в детектор модулируется в противофазе, причем различия выходных сигналов детектора, обусловленных этими потоками, фиксируются схемой синхродетектора, который компенсирует дрейф нулевой линии системы. Для концентрационных детекторов (ДТП) можно получить двукратное увеличение ОСШ. Для потоковых детекторов (ДПИ) имеется дополнительная возможность повышения ОСШ путем увеличения длительности импульсов сравнительного потока.

Поток пробы сжимается в специальном объеме перед детектором и в следующую половину цикла вводится в него, при этом сигнал потокового детектора удваивается при неизменном уровне шумов. Еще лучше результаты обеспечивают нелинейные детекторы (например, ДПФ), для которых сигнал пропорционален концентрации в степени n.

Для уменьшения рабочего объема ДТП предложено применять пироэлектрические чувствительные элементы (ЧЭП), изготовляемые по методу пленочной технологии вакуумного напыления. Схема расположения ЧЭП в канале детектора показана на рис. 28.

Чувствительный элемент состоит из пироэлектрической пластины *3* ($LiTaO_3$), двух электродов *4* и узкой пленки нагревателя сопротивлением 200 Ом. Для получения сигнала ДТП на нагреватель *5* подается переменное напряжение. Дифференциальный сиг-



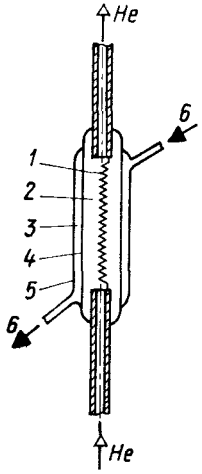


Рис. 28. Пироэлектрический чувствительный элемеят ДТП:
1 — поток газа-иосителя; *2* — ячейка ДТП; *3* — пластииа пироэлектрика; *4* — электроды; *5* — иагреватель; *6* — держатели; *7* — корпус; *8* — электрические выводы

Рис. 29. Конструкция ячейки ДТП

нал переменного пироэлектрического напряжения на электродах соответствует связанному с изменением состава газа изменению теплового равновесия между ЧЭП и газом. Предел детектирования около 100 млн$^{-1}$.

Перспективность ЧЭП связана и с их высокой температурной чувствительностью к изменениям потока, малой постоянной времени и малыми размерами. Рабочий объем такого ДТП может быть не более 20 мкл.

Детектор с ЧЭП, имеющий на порядок бо́льшую чувствительность, чем ДТП, используется в газовых хроматографах «Цвет-2000» и «Цвет-600» (ОКБА, г. Дзержинск; А. с. 1516972 СССР, МКИ G01 N 30/66). Такой детектор позволит существенно расширить аналитические возможности хроматографов в химической, нефтехимической и металлургической промышленности.

ДТП может быть использован как для хроматографического анализа, так и для измерения расходов газовых и жидких смесей (А. с. 542138.МКИ G01 N 31/08). Ячейка детектора (рис. 29) выполнена в виде двух коаксиальных цилиндров *4* и *5*, кольцевая полость *3* между которыми служит для пропускания потока анализируемой смеси *6*. Во внутреннем цилиндре *2*, продуваемом инертным газом He, установлен чувствительный элемент (ЧЭ) *1* из вольфрама или пироэлектрик. При изменении состава или расхода потока ПФ нарушается баланс измерительного моста. Предел детектирования при применении ЧЭ от серийного ДТП и при детектировании глицерина в потоке ацетона составляет $5 \cdot 10^{-4}$% (массовых).

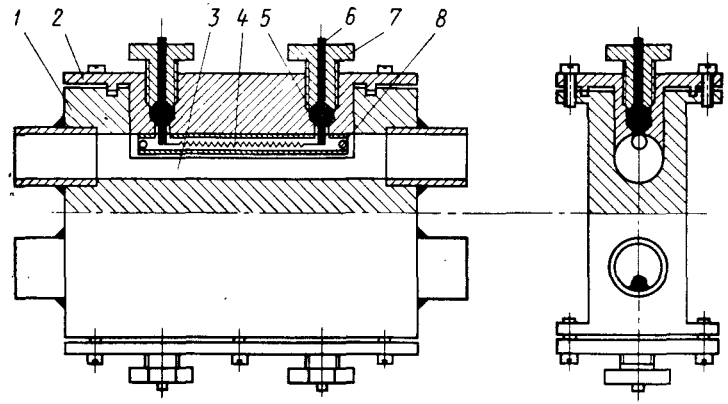


Рис. 30. ДТП для препаративной ГХ

Поток пробы не контактирует с ЧЭ, за счет чего повышаются надежность и стабильность работы ДТП.

В препаративной ГХ в подавляющем большинстве установок используются ДТП, размещаемые на байпасном потоке. В этом случае при установке чувствительного элемента по центру ячейки канала диаметром 25 мм рабочий объем детектора составит около 2 см^3. Детектор стабильно работает при расходах потока газа-носителя до 1000 см^3/мин при токе накала 250 мА. При более высоких расходах шум резко возрастает и наблюдается инверсия пиков [5]. Поэтому предложен ДТП (А. с. 159688, СССР, G01 N 31/08) для препаративной ГХ, отличающийся тем, что его рабочий и сравнительный ЧЭ заключены в отражатели трубчатого типа, установленные в каналах сравнительного и рабочего потоков.

Схема детектора представлена на рис. 30. Корпус *1* детектора и крышка *2* образуют цилиндрический канал *3*, в котором установлена вольфрамовая спираль *4*, натянутая между держателями *6* и герметизированная с помощью фторопластовых сальников *5* и втулок *7*. Чувствительный элемент смещен относительно оси канала и защищен отражателем трубчатого типа, припаянным к крышке детектора. Торцы отражателя заполнены тампонами *8* из тонкой проволоки. Детектор в условиях препаративной хроматографии при больших расходах потока газа-носителя обладает высокой чувствительностью, малой инерционностью и не дает инверсии пиков.

Характеристики некоторых типов ДТП приведены в табл. 9.

3. ТЕРМИСТОРНЫЙ ДЕТЕКТОР ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Разновидностью ДТП является термисторный детектор (ДТП-Т), обладающий способностью к изменению электрического сопротивления с изменением температуры. Чувствительный элемент такого детектора представляет собой шарик диаметром

Таблица 9

Характеристики некоторых типов ДТП

Фирма	Страна	Модель	Показатели качества						
			Рабочий объем ячейки, мкл	Количество; материал чувствительных элементов	Режим регистрации сигнала	Чувствительность, мВ·мл/мг	Уровень шумов, мкВ	Предел детектирования, $\times 10^9$, г/мл	Диапазон линейности $\times 10^{-3}$
«Хроматограф», г. Москва	СССР	«Агат-2»	500	4; вольфрам	РПН	—	8,0	2,0	1,0
ОКБА, г. Дзержинск		«Цвет-560», «Цвет-570»				—	—	—	
«Хьюлетт-Пакард»	США	5890	≈3,5	1; вольфрам	—	—	—	0,4	>1,0
«Варнан»		3700	500	4; вольфрамрений	—	10^3	<0,6	—	>10
«Пай-Юникам»	Великобритания	4900	70	4; вольфрам	—	—	—	**2,0**	**0,1**
«Карло-Эрба»	**Италия**	*Mega, HWD-45*	<500		РПТ	$2 \cdot 10^6$	—	0,1	>1,0
«Делси»	Франция	*DI-700*	600	4; вольфрам, никель, платина-иридий		$4 \cdot 10^4$	10 ... 40	0,4	50
«Шимадзу»	Япония	GC-8A; GC-9A; GC-14A	<500	4; вольфрамрений		—	5,0	—	—

около 0,5 мм из смеси оксидов Mn, Co и Ni со специальными добавками для получения необходимых электрических характеристик. Шарики покрыты тонкой стеклянной оболочкой, чтобы сделать их инертными по отношению к окружающей среде. Максимальное сопротивление термисторов, используемых в настоящее время, составляет примерно 8 кОм.

Термисторные шарики имеют высокий отрицательный температурный коэффициент сопротивления, причем наклон их температурных характеристик растет экспоненциально с уменьшением температуры.

Сопротивление термисторов подчиняется уравнению

$$R_T = R_0 \exp [\beta (1/T - 1/T_0)].$$

Постоянная термистора β зависит от материала, из которого изготовлен термисторный шарик, и ее значения могут иметь сильный разброс даже для одной партии термисторов (3500...4000), поэтому часто бывает трудно подобрать совершенно одинаковую пару термисторов. Если характеристические кривые термисторов пересекаются, то фактически с этой парой термисторов можно работать только в одной точке (например, при 100 °С).

Температурный коэффициент сопротивления термисторов (для 25 °С) изменяется в диапазоне $-4 \cdot 10^{-2} ... 6 \cdot 10^{-2}$ и приближенно описывается уравнением $\alpha = -\beta/T^2$.

Оптимальная температура термистора, как правило, на 40° выше температуры стенок детектора, которая обычно бывает известна, поэтому $\alpha \approx -\beta/(T_{ст} + 40)^2$.

Значение сигнала ДТП-Т можно найти с помощью уравнения

$$\Delta U_{0\,max} = \left[\frac{r_{ст} - r_т}{4\pi r_{ст} r_т}\right]\left[\frac{U_1 R_0 i_1^2 \beta \exp\{\beta (1/T - 1/T_0)\}}{4JT^2}\right] \times$$
$$\times \left[x\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_п}\right)\right],$$

где $r_{ст}$ и $r_т$ — радиусы рабочей ячейки ТДТП и термисторного шарика; U_1 и i_1 — напряжение и ток термистора; x — мольная доля вещества в газе-носителе; λ и $\lambda_{тп}$ — теплопроводности вещества и газа-носителя.

Первый сомножитель этого уравнения учитывает влияние геометрических факторов, второй — электрических факторов и третий — фактора теплопроводности анализируемого вещества и газа-носителя.

Обычно фирма, поставляющая термисторы, указывает значения β, R_0, а также φ_T (константу рассеяния) для данного термистора, помещенного в очищенный воздух, при температуре 25 °С. При использовании в качестве газа-носителя другого газа константу рассеяния можно пересчитать по формуле $\varphi_{Tг} = \varphi_{T\,воздух}\lambda_г/\lambda_{воздух}$.

Константа рассеяния термистора является одной из его основных характеристик, так как она непосредственно связана с инер-

ционностью термисторного детектора. Константа рассеяния определяется как энергия, необходимая для повышения температуры термистора (или другого элемента) относительно температуры окружающей среды на 1 °С. Значение этой константы определяется площадью поверхности, теплоемкостью и массой термисторного шарика, а также теплопроводностью окружающей среды. Максимальная рабочая температура термисторного чувствительного элемента обычно не больше 150 °С, так как выше этой температуры чувствительность детектора резко падает. При низких температурах частично за счет увеличения ΔT, но главным образом вследствие увеличения сопротивления термистора может быть получена более высокая чувствительность, чем чувствительность нитиевого ДТП.

Следует учитывать, что зависимость показаний термистора от тока моста имеет максимум, т. е. существует оптимальная сила тока термистора, которую необходимо поддерживать. В общем случае максимальная чувствительность наблюдается при силе тока моста около 10...15 мА. Следует также иметь в виду, что стеклянное покрытие термисторных шариков может разрушаться. Это приводит к взаимодействию пробы и газа-носителя с термисторами, и при использовании, например, водорода в качестве газа-носителя оксиды термистора могут восстанавливаться. Разрушение термистора можно выявить путем его осмотра и по дрейфу нулевой линии.

ДТП-Т вследствие малого рабочего объема может применяться с капиллярными и микронасадочными колонками, например, для анализа изотопов кислорода и водорода на стеклянных адсорбционных капиллярных колонках. Однако постоянная времени термистора (1...10 с) выше, чем у ДТП, а линейность значительно меньше. В общем случае применять ДТП-Т вместо ДТП не рекомендуется, кроме некоторых специальных случаев.

Чувствительность ДТП-Т, работающего при 0 °С и ниже, на несколько порядков выше, чем его чувствительность, например, при 30 °С. Это свойство термисторов особенно важно для анализа газов при низких температурах.

Таким образом, для термисторного детектора необходимо учитывать следующее:

электрические характеристики детектора таковы, что дают максимальную чувствительность при определенном токе моста, больший или меньший ток вызывают уменьшение сигнала;

обычно максимальная чувствительность (примерно такая же, что и чувствительность ДТП) наблюдается при силе тока моста около 10 мА;

чувствительность детектора с уменьшением температуры увеличивается, при высоких температурах анализа (больше 150 °С) чувствительность детектора резко падает;

для ДТП-Т особенно необходимо соблюдать рекомендации фирмы, выпускающей детектор.

Преимуществами ДТП-Т являются: малый рабочий объем детектора; большое начальное сопротивление чувствительного элемента; высокий температурный коэффициент сопротивления; возможность работы при небольших токах моста и в связи с этим применение маломощных источников питания.

Недостатки термисторного детектора следующие: более высокая, чем у ДТП, инерционность; уменьшение чувствительности с увеличением температуры в детекторе; меньшая, чем у ДТП, линейность.

4. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ С КОНВЕРСИЕЙ (ДТП-К)

ДТП применяется при анализе органических соединений путем конверсии определяемых веществ на катализаторах с последующим детектированием продуктов конверсии. Обычно между колонкой и ДТП помещается трубка с катализатором. Этот метод применяется в целях повышения чувствительности ДТП и упрощения калибровки, которая проводится только для CO_2, H_2 или CH_4. Сигнал детектора становится пропорциональным числу атомов углерода или водорода в молекуле и не зависит от теплопроводности исходного анализируемого вещества.

Конверсия до CO_2 проводится в трубчатой печи на катализаторе (обычно оксид меди) при температуре 750...800 °С. Органические соединения окисляются до CO_2 и H_2O. Вода удаляется в осушающей трубке, а CO_2 с потоком газа-носителя (He) попадает в ДТП.

Конверсия до H_2 проводится в трубках с оксидом меди и восстановленным железом. Получающаяся вода разлагается на H_2 и O_2; CO_2 поглощается в трубке с аскаритом, а H_2 детектируется с применением газа-носителя азота.

Конверсия до CH_4 проводится в потоке газа-носителя (H_2), который пропускается перед вводом в детектор через никелевый катализатор. Происходит гидрирование органических соединений до CH_4 с последующим определением CH_4 на ДТП.

Недостатком детектирования с конверсией являются большие постоянные времени и увеличение мертвого объема детектирования, которое вызывает дополнительное размывание пика.

Предложен полупроводниковый детектор (А. с. 238871 СССР, МКИ G01 N 31/08), на ЧЭ которого нанесена пленка ZnO толщиной 0,2 мкм, при этом на поверхности ЧЭ при температуре около 550 °С осуществляется каталитическая реакция взаимодействия анализируемого вещества с кислородом, содержащимся в газе-носителе. При использовании смесей $He + 10^{-4}\%$ O_2, $N_2 + 0{,}5\%$ O_2 или воздуха в качестве газов-носителей чувствительность детектора к ацетону составляет $10^{-5}\%$ (объемных).

5. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР

Принцип действия термохимического детектора (ДТХ) основан на измерении теплового эффекта каталитического сжигания пробы на поверхности платиновой нити. В качестве ячейки для каталити-

ческого сжигания может служить обычная камера ДТП с платиновым чувствительным элементом; газ-носитель — воздух. Наиболее распространенной является конструкция ДТХ, в которой платиновая спираль с проволокой диаметром около 30 мкм запрессовывается в шарик из Al_2O_3 диаметром около 1 мм. Сопротивление такого чувствительного элемента около 10 Ом. Поверхность шарика покрывается Pt—Pd-катализатором. Рабочая температура 400...500 °С. Выделяющаяся при сжигании теплота повышает температуру нити и, следовательно, ее сопротивление. Изменение сопротивления нити, пропорциональное концентрации анализируемого вещества, фиксируется с помощью обычной мостовой схемы (Пат. 3607084 США, МКИ B01 J11/12; Пат. 4111658 США, МКИ G01 N 27/16; Пат. 4305724 США, МКИ G01 N 27/46).

Перепад температуры между стенкой и чувствительным элементом в ДТХ не играет роли. Достаточно нагреть чувствительный элемент до необходимой температуры, чтобы осуществлялось каталитическое сгорание анализируемой смеси. ДТХ применяется для анализа только горючих веществ, причем его чувствительность к этим соединениям выше, чем чувствительность ДТП, так как тепловой эффект каталитического сгорания пробы достаточно велик.

Для детектирования метана необходимо учитывать, что его каталитическое окисление происходит при более высокой температуре, чем других углеводородов. В случае применения в качестве газов-носителей гелия и водорода ДТХ может работать как обычный ДТП, правда, со значительно меньшей чувствительностью. Чувствительность, например, ДТХ хроматографа «Газохром 3101» завода «Хроматограф» (г. Москва) составляет $5 \cdot 10^{-4}$% по H_2, $1 \cdot 10^{-3}$% по CH_4 и $1 \cdot 10^{-3}$% по CO. Недостатком детектора является постепенное уменьшение каталитической активности платиновых чувствительных элементов. Поэтому требуется периодическая замена элементов и связанная с этим перекалибровка детектора.

6. ДЕТЕКТОР ПО ПЛОТНОСТИ

Детектор плотности (ДП) был впервые описан Мартиным. Однако предложенный им детектор был настолько сложен по устройству, что, несмотря на некоторые последующие упрощения, не нашел достаточно широкого применения. Предложена (А. с. 307333 СССР, G01 N 31/08) более простая конструкция ДП (рис. 31).

В качестве чувствительных элементов детектора могут быть использованы как проволочные элементы, так и термисторы, причем чувствительности таких детекторов примерно одинаковы и равны, например, $8...20 \cdot 10^{-6}$ мг/мл для бутана. Работа детектора основана на измерении разности давления в верхней и нижней частях вертикальной трубки, заполненной газом, выходящим из хроматографической колонки, при попадании в нее вместе с газом-

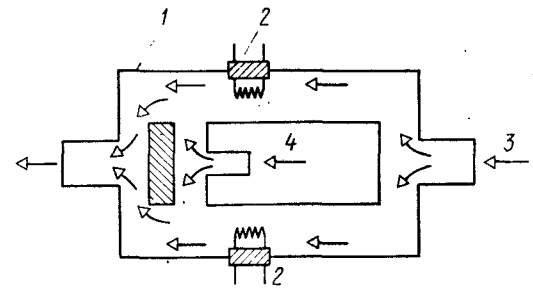


Рис. 31. Схема ДП:
1 — корпус детектора; *2* — чувствительные элементы детектора; *3* — вход сравнительного потока; *4* — вход газа-носителя из колонки

носителем анализируемого компонента. Изменения давления в канале, пропорциональные изменению плотности газового потока, вызывают различные потоки газа-носителя в верхнем и нижнем каналах детектора, в которых установлены чувствительные элементы *2*. Сигнал ДП связан с различным уносом теплоты от одинаковых чувствительных элементов.

С увеличением давления в детекторе разность плотностей возрастает и увеличивается чувствительность детектора. Чувствительность ДП уменьшается с увеличением температуры. Это является недостатком при анализе высококипящих соединений, однако для анализа постоянных газов и летучих органических веществ этот недостаток не играет существенной роли.

Выбор газа-носителя для ДП имеет большое значение. При работе следует помнить, что наилучшими газами-носителями, как было показано еще Мартиным и Джеймсом, являются газы с низкой теплопроводностью и высокой теплоемкостью. Это необходимо для того, чтобы теплота от нагреваемых чувствительных элементов отводилась в основном за счет ее уноса с газом-носителем. При этом детектор должен быть чрезвычайно чувствительным к изменениям потока. Установлено, что при необходимости обеспечения высокой чувствительности ДП применение в качестве газов-носителей He и H_2 не рекомендуется. Однако при использовании таких газов, как Ar, N_2 и CO_2 чувствительность ДП получается не ниже, чем чувствительность ДТП с газами-носителями H_2 и He. Это является большим преимуществом ДП, так как He сравнительно дорогой газ, а H_2 — взрывоопасен. Кроме того, следует также иметь в виду, что молекулярные массы газа-носителя и анализируемых веществ должны значительно различаться.

Для ДП характерна высокая линейность ($5 \cdot 10^5$). Кроме того, по его показаниям можно рассчитать количество компонента, если известна его молекулярная масса. Поэтому при работе с ДП его калибровка не требуется, кроме введения 5%-ной поправки для газа-носителя водорода с учетом его высокой теплопроводности. С применением двух и более газов-носителей могут быть рассчитаны молекулярные массы анализируемых соединений в целях их идентификации.

ДП используется для определения молекулярных масс соединений с температурами кипения до 400 °С. Погрешность определения составляет около 4%, что вполне достаточно для большинства случаев идентификации компонентов по их молекулярной массе. Например, для гептана (C_7H_{16}; $M = 100$) различия в молекулярной массе ± 2 единицы достаточно, чтобы не спутать его с другими соединениями, имеющими близкие к гептану удерживаемые объемы.

При определении молекулярной массы расходы газов через детектор необходимо поддерживать постоянными. Размер пробы знать не обязательно. Определение проводится следующим образом:

1. Приготовляют смесь одного вещества (I) известной молекулярной массой M с определяемым веществом (II) неизвестной молекулярной массы M_x.

2. Снимают две хроматограммы с применением двух газов-носителей (например, Ar и N_2).

3. Рассчитывают площади пиков: S_{Ia} и S_{IIa} для одного газа-носителя (а) с молекулярной массой M_a; $S_{Iб}$ и $S_{IIб}$ — для другого газа-носителя (б) с молекулярной массой $M_б$.

4. Составляют пропорцию

$$\frac{S_{Ia}}{S_{IIa}} \frac{(M-M_a)}{(M_x-M_a)} = \frac{S_{Iб}}{S_{IIб}} \frac{(M-M_б)}{(M_x-M_б)}.$$

5. Зная M, M_a, $M_б$ и определив S_{Ia}, S_{IIa}, $S_{Iб}$ и $S_{IIб}$, находят M_x по формуле

$$M_x = \frac{S_{Iб}S_{IIa}M_a/(M-M_a) - S_{Ia}S_{IIб}M_б/(M-M_б)}{S_{Iб}S_{IIa}/(M-M_a) - S_{Ia}S_{IIб}/(M-M_б)}.$$

Ряд зарубежных фирм выпускает ДП, однако эти детекторы не нашли достаточно широкого применения в хроматографической практике. Фирма «Гоу-Мак» (*Gow-Mac*, США) серийно выпускает ДП с чувствительными элементами, состоящими из соединенных последовательно вольфрамовой спирали и термисторного элемента. Чувствительность такого ДП более чем в 2 раза выше чувствительности обычного детектора, причем достигнута также более высокая стабильность его работы и меньшая погрешность, например, при анализе газов и низкокипящих соединений. Постоянная времени ДП составляет 1...2 с, предел детектирования $(3...5)10^{-10}$ г/с для N_2, O_2, CO_2, CO и $1 \cdot 10^{-11}$ г/с — для H_2 и CH_4.

К ДП может быть отнесен также предложенный в 1968 г. детектор (А. с. 228332 СССР, МКИ G01 N 31/08) в виде эжекторного насоса (рис. 32). Сигнал детектора пропорционален плотности анализируемого вещества и не зависит от его типа. При увеличении плотности анализируемого вещества в сужении *5* канала *4* создается разрежение, происходит подсасывание потока газа *3* и возникает

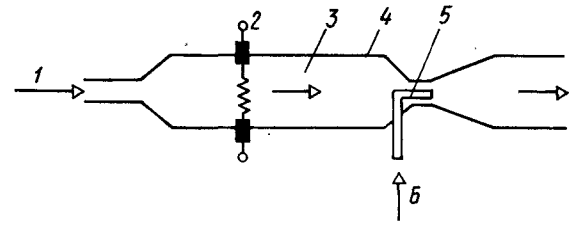


Рис. 32. Схема ДП в виде эжекторного насоса

сигнал детектора на ЧЭ *2*. Газ-носитель *6* и подсасываемый газ *1* могут быть различными.

В Советском Союзе газовые хроматографы с ДП серийно не выпускаются.

7. ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР

Пламенно-фотометрический детектор (ДПФ) известен уже более 20 лет. Впервые он был предложен в 1962 г. для обнаружения серо- и фосфорсодержащих соединений в воздухе. В 1966 г. был создан первый ДПФ специально для газовой хроматографии. В связи с высокой чувствительностью ДПФ при детектировании серо- и фосфорсодержащих соединений он широко применяется в хроматографической практике и серийно выпускается большинством ведущих в области хроматографического приборостроения фирм.

Принцип действия ДПФ основан на возбуждении анализируемых соединений в обогащенном по водороду пламени. При возвращении возбужденных молекул в основное состояние возникает эмиссия света на определенной длине волны, характерной для данного соединения. Интенсивность света характеристической длины волны является количественной мерой испускающего его соединения. Свет регистрируется фотоумножителем, который выдает сигнал в виде хроматографического пика.

Основное применение ДПФ нашел для анализа серосодержащих органических и неорганических соединений. В связи с тем, что ДЭЗ и ДТИ обладают более высокой чувствительностью к фосфорсодержащим соединяющим, они составляют конкуренцию ДПФ при анализе этих соединений. Несмотря на то, что ДПФ селективен главным образом к соединениям, содержащим серу и фосфор, он является достаточно чувствительным и селективным к галогенам, азоту, бору, таким металлам, как олово, хром, селен и германий. ДПФ был также использован для анализа алифатических вторичных аминов и их производных.

Такие соединения, как CO, CO_2, N_2O_4, SO_2, N_2F_4, HF, CS_2, H_2S, которые практически нельзя определить с помощью ДПИ, анализируются на ДПФ с высокой чувствительностью.

Известно, что пламя в ДПФ выполняет три функции: в горячей зоне пламени исходные соединения, содержащие серу, разлага-

ются; из продуктов разложения прямо или косвенно выделяются атомы серы; в более холодной зоне пламени образуются возбужденные молекулы серы S_2^*.

Механизм работы ДПФ до конца не выяснен, и исследования в этом направлении продолжаются. Однако можно с большой вероятностью представить следующие реакции, происходящие в ДПФ:

а) на первой стадии в горячей области водородного пламени происходит разложение исходных серосодержащих соединений (S—*AB*) с образованием атомов серы или сероводорода:

$$S - AB \xrightarrow{t^\circ} S + AB;$$

$$S - AB \xrightarrow[H_2]{t^\circ} H_2S + AB;$$

б) на второй стадии осуществляются различные обратимые реакции в верхней части пламени с образованием S_2:

$$H_2S + H \rightleftarrows HS + H_2;$$

$$HS + H \rightleftarrows S + H_2;$$

$$S + S \rightarrow S_2;$$

в) на третьей стадии молекулы серы возбуждаются по одному из механизмов:

рекомбинация атомов водорода

$$H + H + S_2 \rightarrow S_2^* + H_2\ (+4{,}5\ э\cdot В);$$

образование воды

$$H + OH + S_2 \rightarrow S_2^* + H_2O\ (+5{,}1\ э\cdot В);$$

двойное сочетание

$$S + S \rightarrow S_2^*\ (+ > 10\ э\cdot В);$$

тройное сочетание

$$M + S + S \rightarrow S_2^* + M\ (+ < 9\ эВ),$$

где M — третье тело.

Вопрос о том, какой из этих механизмов истинный или преобладает над другими, остается до настоящего времени открытым;

г) на четвертой стадии в холодном внешнем конусе пламени возбужденная молекула серы возвращается в основное состояние и происходит излучение света в диапазоне длин волн 300...450 нм:

$$S_2^* \rightarrow S_2 + h\nu.$$

Наиболее интенсивные полосы эмиссии серы приходятся на 384,0 и 394,1 нм. Имеются и другие пики средней интенсивности при 374,1; 404,7 и 415,0 нм.

Ниже приведены рабочие параметры одного из типичных ДПФ при анализе серосодержащих соединений:

Темновой ток фотоумножителя, А	$4\cdot10^{-9}$
Фоновый ток с пламенем, А	$2\cdot10^{-8}$
Уровень шумов с пламенем, А	$2\cdot10^{-10}$
Предел детектирования, г/с (S)	$10^{-10}...10^{-11}$ ($\sim$5 млрд$^{-1}$)
Диапазон детектирования, млн$^{-1}$	0 ... 10
Диапазон линейности	10^2 ... 10^3
Селективность по отношению к углеводородам (S/C)	10^4 ... 10^5
Чувствительность (наклон зависимости log σ—log C)	1,7 ... 2,0
Максимальная рабочая температура, °С	300 ... 350

ДПФ хроматографа «Агат» (завод «Хроматограф», г. Москва) состоит (рис. 33) из основания *7* ДПИ с обычной водородной горелкой *5* и дополнительным конусом *4*, ограничивающим пламя. В ДПФ подается газ-носитель из хроматографической колонки *9*, водород — по каналу *11* и воздух — по каналу *12*.

В детекторе предусмотрены поджиг пламени спиралью *2*, светонепроницаемая крышка *1*, теплозащитное кольцо *14* и радиатор *15*. Эмиссия света через кварцевую трубку *3*, теплозащитное окно *13* и оптический фильтр *16* попадают на фотоумножитель *17*, коаксиальный разъем *18* которого соединен с электрометрическим усилителем. Колонка *9* герметизируется сальником *10*. Нижняя часть детектора обогревается с помощью нагревателя *8*, а верхняя—защищена корпусом *6*. Для анализа соединений, содержащих P и S, пригодны оптические фильтры, пропускающие максимальную длину волны 526 и 394 нм соответственно. Иногда используют двухканальные детекторы, на которых при наличии одного пламени можно одновременно регистрировать P и S, применяя два разных оптических фильтра и два фотоумножителя.

Фирма «Вариан» (*Varian*, США) выпускает двухпламенные ДПФ (рис. 34). В нижнем пламени происходит сгорание органических веществ,

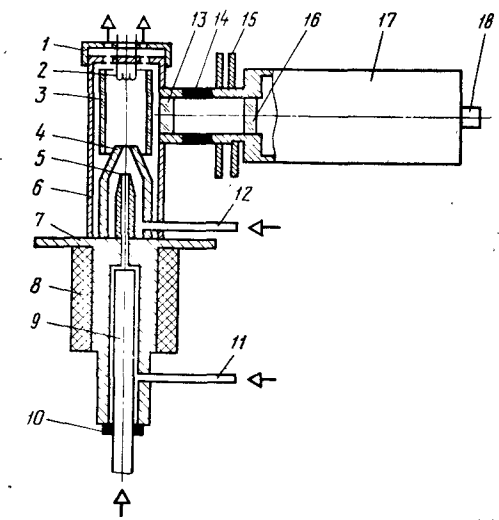


Рис. 33. Конструктивная схема ДПФ хроматографа «Агат»:
1 — крышка; *2* — спираль поджига; *3* — кварцевая трубка; *4* — конус; *5* — горелка; *6* — корпус ДПФ; *7* — основание ДПФ; *8* — нагреватель; *9* — колонка; *10* — уплотнение; *11* — вход водорода; *12* — вход воздуха; *13* — тепловой фильтр; *14* — тепловая развязка; *15* — радиатор; *16* — оптический фильтр; *17* — фотоумножитель; *18* — коаксиальный разъем к усилителю

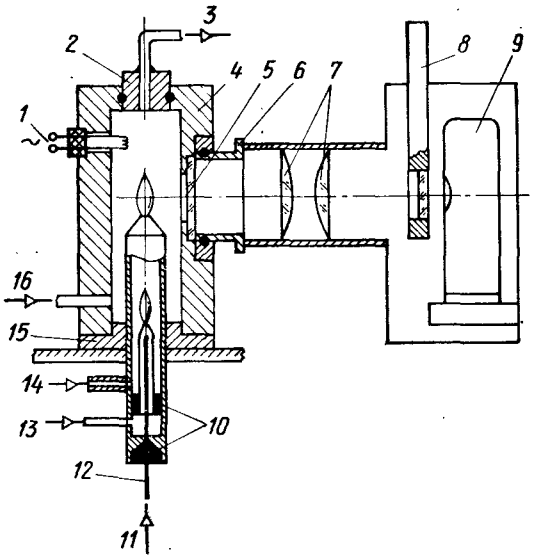


Рис. 34. Конструкция двухпламенного ДПФ фирмы «Вариан»:

1 — поджиг; *2* — заглушка; *3* — выход газов; *4* — корпус; *5* — окно; *6* — тепловой разъем; *7* — линзы; *8* — оптический фильтр; *9* — ФЭУ; *10* — уплотнения; *11* — вход газа-носителя; *12* — ККК; *13* — вход воздуха; *14* — вход водорода; *15* — основание детектора; *16* — вход воздуха

в том числе растворителя. В верхнем пламени наблюдается эмиссия представляющих интерес молекул. Детектор более устойчив при вводе больших концентраций органических веществ.

Зависимость сигнала σ ДПФ от количества G, попадающего в детектор содержащего серу анализируемого вещества, нелинейна и выражается уравнением

$$\sigma = KG^n,$$

где K и n — постоянные для выбранных экспериментальных условий.

В большинстве случаев значения $n = 1{,}5...2$. Диапазон линейности $лД$ для ДПФ обычно составляет 10^2. Применение логарифмических усилителей и представление сигнала в логарифмических координатах в виде зависимости log—log с наклоном, равным 2, позволяет увеличить $лД$ до 10^3.

Предел детектирования для соединений, содержащих фосфор, обычно составляет около $1 \cdot 10^{-12}$ г/с по фосфору.

К галогенсодержащим соединениям предел детектирования составляет $10^{-6}...10^{-11}$ моль. Измерение SO_2 и H_2S в воздухе можно проводить на уровне $< 0{,}1$ млн$^{-1}$.

Одним из новых направлений развития ДПФ является повышение его чувствительности к металлорганическим соединениям путем введения в пламя ДПФ предварительно очищенных фтором кварцевой ваты или кварцевого стержня. Наблюдаемая поверхностная люминесценция, например, при детектировании органических соединений олова (эмиссия в области 390 нм) и при температуре ДПФ не менее 200...300 °С дает возможность получить один из самых чувствительных методов детектирования в хромато-

графии. Предел детектирования по олову составляет $5 \cdot 10^{-16}$ г/с или $4 \cdot 10^{-18}$ моль/с. Недостатком детектора является отравление поверхности кварца с течением времени. Присутствие фтора в анализируемом соединении увеличивает стабильность работы детектора и его время жизни.

Проведены работы (А. с. 13554098 СССР, G01 N 30/74) по применению ДПФ в высокоэффективной ГХ с кварцевыми капиллярными колонками.

Изучен эффект уменьшения чувствительности ДПФ к сере в присутствии примесей в газе-носителе или при неполном разделении с пиком основного компонента. В качестве тестовых применялись смеси P- и S-содержащих веществ в н-октане при концентрациях $5 \cdot 10^{-7}$ ... $5 \cdot 10^{-6}$ г/мл. При исследовании влияния углеводородов на показания и экспоненту n использовались циклогексан и метан, причем первый добавлялся к раствору тиофена в октане, а второй при расходе 0,5 см^3/мин смешивался с газом-носителем. При увеличении температуры ДПФ от 100 до 190 °С высота пика тиофена в присутствии циклогексана уменьшалась на 5,7 ... 10% соответственно по сравнению с чистым сигналом.

В связи с широким применением ДПФ при анализе проб окружающей среды исследовано влияние паров воды на показания детектора. В присутствии паров воды показания ДПФ увеличиваются для тиофена на 12% и для бутилмеркаптана на 25%. Концентрация паров воды в газе-носителе измерялась ДТП. При высоких температурах хроматографической колонки подавление сигнала может быть связано с улетом НФ. При 130 °С улет НФ с сорбента 5% *SE*-30 на Хромосорбе *W* соответствует потоку циклогексана $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ г/с, т. е. потоку, при котором начинает заметно проявляться подавление сигнала. Присутствие углеводородов и воды не влияет на значение экспоненты n.

Соединения серы присутствуют в природной нефти, угле и нефтяных сланцах, они загрязняют воздух при сгорании топлива. Соединения серы, имеющие неприятный запах, попадают в продукты питания, они отравляют катализаторы при химических реакциях, обладают достаточно высокой реакционной способностью, в их присутствии подвергаются коррозии многие конструкционные материалы. Серьезные проблемы, например, возникают в нефтехимии при анализе карбонилсульфида в пропилене на уровне 2 млн$^{-1}$ (S) или тиофена в бензоле на уровне 0,5 млн$^{-1}$ (S). Приведенные выше примеры показывают перспективность практического использования ДПФ в будущем.

При работе с ДПФ следует иметь в виду, что присутствие летучих органических соединений в газе-носителе или пробе снижает чувствительность однопламенных детекторов, причем чувствительность падает экспоненциально с ростом концентрации мешающих примесей.

Такое резкое уменьшение чувствительности можно объяснить деактивацией возбужденных молекул при их рекомбинации или столкновении с органическими соединениями и продуктами их разложения, причем эмиссия S_2^* уменьшается по всему диапазону длин волн от 300 до 400 нм. Одной из трудностей при работе с однопламенным ДПФ является возможность гашения пламени при вводе жидких проб анализируемых веществ в растворителе объемом более 1 мкл.

Для устранения этих нежелательных эффектов фирмой «Вариан» и был предложен двухпламенный ДПФ (см. рис. 34). Сгорание всей массы пробы вместе с растворителем и парами органических загрязнителей происходит в нижнем, относительно обогащенном кислородом пламени, а регистрация сигнала эмиссии осуществляется над верхним относительно обедненным кислородом пламенем.

Чувствительность ДПФ зависит от интенсивности эмиссии света, связанной с хемилюминесценцией. Интенсивность эмиссии увеличивается с уменьшением температуры пламени и увеличением количества водорода в диффузионном пламени относительно содержания воздуха и газа-носителя (N_2). Температура пламени уменьшается с относительным уменьшением массы горючих газов и увеличением теплопроводности газа-носителя (H_2 или He по сравнению с N_2). Если расходы горючих газов уменьшаются, фоновый ток и уровень шумов ДПФ также уменьшаются, при этом отношение сигнала к шуму становится больше. Показания ДПФ примерно пропорциональны концентрации H_2 в третьей степени. По этой причине обычно работают при высоких концентрациях H_2 и точном контроле расходов газов (А. с. 1239587 СССР, G01 N 30/72). Максимальная концентрация H_2 лимитируется нестабильностью пламени, которое может погаснуть при выходе пиков растворителя или основных компонентов.

При использовании H_2 в качестве газа-носителя важно поддерживать его поток постоянным в целях уменьшения погрешности количественных измерений. Однако He предпочтительнее в качестве газа-носителя по сравнению с H_2.

Так как температура ДПФ влияет на фоновый ток и уровень шумов, очень важно поддерживать ее постоянной. Диапазон линейности ДПФ мал, поэтому необходимо экспериментально определять экспоненту n, которая для различных конструкций детектора может быть различной. В целях повышения чувствительности ДПФ к серосодержащим соединениям иногда в водородное пламя добавляют SO_2 или другие содержащие серу газы.

Возможности снижения уровня шумов ДПФ сильно ограничены значительным влиянием пламени на шум. Например, доля уровня шумов от пламени эквивалентна сигналу, полученному при концентрации SO_2, равной 5 млрд$^{-1}$.

На основе сказанного выше может быть сделан вывод, что достигнутые к настоящему времени пределы детектирования для

ДПФ близки к теоретическим, поэтому должны быть созданы новые конструкции детекторов или предложены новые принципы эмиссионного детектирования. Одним из возможных путей в разработке ДПФ нового поколения может быть создание беспламенных детекторов.

Характеристики некоторых типов ДПФ приведены в табл. 10.

8. ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР

Ионизационные детекторы. Характерными признаками ионизационных детекторов являются возникновение в их камерах положительных или отрицательных ионов под действием различных источников ионизации на поступающие в детектор анализируемые вещества и наличие электрометрических усилителей для регистрации малых сигналов этих детекторов в виде незначительных изменений их постоянного фонового тока (рис. 35). В присутствии заряженных частиц в межэлектродном пространстве детектора через измерительный резистор $R_н$ протекает ток I. В результате на $R_н$ возникает падение напряжения U. Если через детектор протекает чистый газ-носитель, то концентрация заряженных частиц и сила тока детектора будут постоянными. При попадании компонента в детектор концентрация заряженных частиц в общем случае увеличивается. Увеличивается ток, который вызывает дополнительное падение напряжения на $R_н$. Появляется сигнал детектора, который регистрируется в виде пика.

При попадании в ионизационный детектор, например, органического вещества его сигнал будет составлять примерно 10^{-12} А при фоновом токе 10^{-14} А. Чтобы получить напряжение, достаточное для регистрации, ток должен проходить через нагрузку с высоким сопротивлением $R_н = (10^9 \dots 10^{10})$ Ом. При соединении такой нагрузки с регистратором, имеющим намного более низкое входное сопротивление ($>10^3$ Ом), общее сопротивление цепи настолько уменьшается, что сигнал не регистрируется. Поэтому между нагрузкой и регистратором устанавливается усилитель, который служит для согласования низкого сопротивления измерительного прибора с высоким сопротивлением нагрузки.

Стандартный усилитель обычно дает возможность также пере-

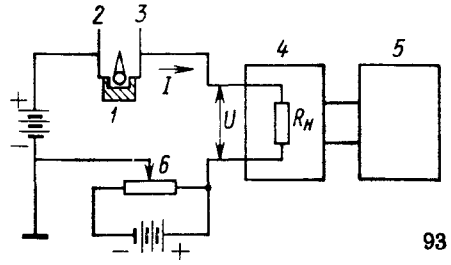


Рис. 35. Схема, поясняющая принцип регистрации сигнала ионизационного детектора:

1 — источник ионизации; *2* — потенциальный электрод; *3* — коллекторный электрод; *4* — усилитель; *5* — регистратор; *6* — источник компенсационного напряжения

Таблица 10

Характеристики некоторых типов ДПФ

Фирма	Страна	Модель	Максимальная рабочая температура, °С	Уровень шумов $\times 10^{11}$, А	Предел детектирования $\times 10^{12}$, г/с		Диапазон линейности $\times 10^{-6}$		Длина волны оптического фильтра, нм	
					по S	по P	по S	по P	для S	для P
«Хроматограф», г. Москва	СССР	«Агат-5»	250	8,0	3,0	0,3	0,1	1,0	—	—
ОКБА, г. Дзержинск	СССР	«Цвет-540», «Цвет-550», «Цвет-570»	300	—	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$ мг/см³	$6{,}4 \cdot 10^{-13}$ мг/см³	0,1	1,0	—	—
ОКБА, г. Йошкар-Ола	СССР	«Кристалл-2000»	300	20	10	1,0	0,1	1,0	380	526
«Перкин-Элмер»	США	8500	300	—	0,1	—	1,0	—	—	—
«Трейкор»	США	540	400	—	2,0	1,0	1,0	1,0	—	—
«Делси»	Франция	*DI-700*	300	—	—	1,0	—	1000	—	—
«Шимадзу»	Япония	GC-8A, GC-9A, GC-14A	250	0,01	50	1,4	—	1,0	—	—

ключать полярность сигнала, выбирать род работ и масштаб сигнала. Для реализации предельных возможностей ионизационного детектора с усилителем, т. е. для измерения тока сигнала менее 10^{-12} А при входном сопротивлении 10^{10} ... 10^{12} Ом сопротивление изолятора коллекторного электрода детектора должно быть не менее 10^{12} Ом. Однако при нагреве детектора без специального охлаждения изолятора сопротивление последнего падает до 10^{10} Ом, а при нагреве до температуры 500 ... 600 °С — до 10^{8} Ом. Такое падение сопротивления изолятора приводит к утечке полезного сигнала и к неустойчивой работе усилителя.

Рис. 36. Конструкция изолитора измерительного электрода

Для устранения нежелательных токов утечки предложено (А. с. № 597957 СССР, G01 N 27/62) использовать изолятор, в котором имеется по крайней мере один проводящий слой, подключенный к выходу усилителя (рис. 36). Сигнал с измерительного электрода *4*, установленного в корпусе *1* ионизационного детектора, подается на усилитель *5*, с выхода которого сигнал 100%-ной положительной обратной связи подается на дополнительный электрод *3*, расположенный внутри изолятора *2*. Разность потенциалов между дополнительным и измерительным электродами всегда будет близка к нулю независимо от значения полезного сигнала. При этом утечка полезного сигнала исключается, требование к значению сопротивления изолятора снижается, а стабильность работы ионизационного детектора повышается.

Фоновый ток ионизационного детектора целесообразно компенсировать противоположно направленным током такой же силы. В этом случае при отсутствии пробы тока практически нет, и на регистраторе записывается нулевая линия. Для компенсации фонового тока применяются источники дополнительного компенсационного напряжения. Используются в основном два различных метода компенсации: компенсация по напряжению и компенсация по току.

Пламенно-ионизационный детектор. В настоящее время пламенно-ионизационный детектор (ДПИ) является одним из наиболее распространенных и популярных детекторов в ГХ. Впервые ДПИ был предложен и описан в 1958 г. С тех пор этот детектор по всем характеристикам не был превзойден ни одним из вновь предложенных детекторов.

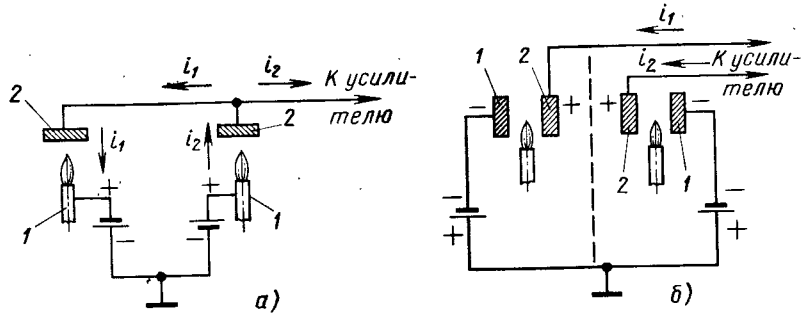


Рис. 37. Схемы дифференциального ДПИ:

а — с одним усилителем; *б* — с двумя усилителями или одним дифференциальным усилителем; i_1 и i_2 — ионизационные токи

ДПИ обладает высокой чувствительностью и имеет предел детектирования примерно того же порядка, что и все остальные ионизационные детекторы. ДПИ имеет чрезвычайно высокий линейный динамический диапазон (до 10^7), что дает ему ряд преимуществ при проведении количественных анализов. Детектор прост по конструкции, обладает малым рабочим объемом и малой инерционностью. Он широко применяется с капиллярными и микронасадочными колонками. ДПИ малочувствителен к колебаниям расхода газа-носителя, давления и температуры, поэтому его с успехом используют при анализах с программированием температуры в колонке.

ДПИ чувствителен к большинству органических соединений. Детектор практически не чувствителен к воде в газе-носителе и пробе, в связи с чем его достаточно широко используют при анализе проб, содержащих воду, в том числе проб окружающей среды.

Схемы, поясняющие принцип действия дифференциального ДПИ, приведены на рис. 37. В детекторе устанавливается источник ионизации, которым в данном случае является горящее водородное пламя, воздействующее на пробу, выходящую из хроматографической колонки и попадающую вместе с газом-носителем в пламя. В детекторе имеются два электрода — потенциальный *1*, в качестве которого часто используется горелка, и коллекторный *2*. К первому электроду прикладывается напряжение для сбора ионов, со второго снимается сигнал детектора. Разность ионизационных токов $i_1 - i_2 = I_ф$ является фоновым током.

Водородное пламя, горящее в воздухе или кислороде, всегда генерирует ионы. Однако при попадании в пламя анализируемого вещества (особенно углеродсодержащего соединения), скорость образования ионов и их количество сильно увеличиваются. В результате возникает ток сигнала детектора.

Существуют две основные теории механизма детектирования: одна предполагает ионизацию за счет энергии пламени, а другая — за счет столкновения возбужденных молекул и атомов. В 1963 г.

В. И. Калмановский [18] предложил механизм детектирования, основанный на том, что ионизация происходит не за счет энергии пламени, а главным образом за счет энергии окисления углерода. В определенной зоне пламени происходит предварительная термическая диссоциация молекул органических веществ, попадающих в пламя вместе с газом-носителем. Образуются содержащие углерод радикалы, которые, по-видимому, должны находиться в пламени в возбужденном состоянии, так как только в этом случае облегчается последующая их ионизация. Эти радикалы поступают затем в наиболее горячую часть пламени, в которой происходит сгорание водорода в кислороде. В этой зоне радикалы окисляются и ионизируются с образованием заряженных частиц. Происходит процесс так называемой хемиионизации.

Установлена значительная зависимость характеристик ДПИ от структуры водородного пламени. В диффузионном пламени эффективность ионизации возрастает до насыщения с увеличением количества кислорода в пламени; в гомогенном пламени эта зависимость имеет максимум при содержании кислорода, близком к стехиометрическому. Эти зависимости были объяснены [22] различием в процессах термодеструкции в восстановительной и окислительной средах. Было показано, что гомогенное пламя не подходит для хроматографических целей и что напряженность электрического поля в детекторе не влияет на процесс образования заряженных частиц, а определяет только полноту их сбора.

На фоновый ток ДПИ оказывают влияние термическая ионизация газов, наличие примесей органических веществ в водороде, воздухе и газе-носителе, паров неподвижной фазы в газе-носителе, а также термоионная эмиссия с поверхности электродов.

Постоянная времени самого ДПИ составляет около 10^{-3} с и определяется главным образом инерционностью применяемых усилителей и регистраторов.

Калмановский считает [19], что предел детектирования ДПИ ограничен тепловыми шумами измерительных высокоомных резисторов и не может быть меньше $\sim 3 \cdot 10^{-13}$ г/с в «идеальных» условиях. Реально полученные им значения предела детектирования составляют (1 ... 3) 10^{-12} г/с.

Таким образом, процессы, происходящие в ДПИ, можно представить следующим образом:

1) $H_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Горение}} H_2O$ (уносится избытком воздуха);

2) $AOB + O_2 \xrightarrow{\text{Горение}} CO_2 + H_2O + e^- + (\text{ионы})^+$ (неосновной процесс);

3) $OAB \xrightarrow{\text{Диссоциация}} CH^*$ (возбуждение);

4) $2CH^* + O_2 \xrightarrow{\text{Окисление}} 2CHO^+ + 2e^-$ (основной процесс);

5) $\sum e^- \xrightarrow{\text{сбор электронов}}$ (ионизационный ток),

где AOB — анализируемое органическое вещество.

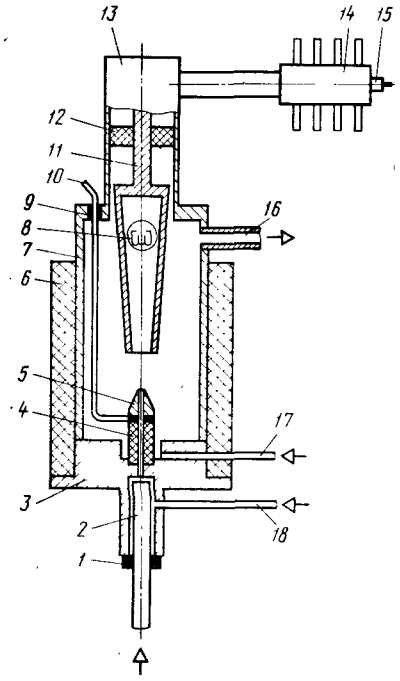


Рис. 38. Конструкция ДПИ хроматографа «Агат»:

1 — уплотнение; *2* — колонка; *3* — основание; *4, 9, 12* — изоляторы; *5* — горелка и потенциальный электрод; *6* — нагреватель; *7* — корпус; *8* — спираль поджига; *10* — электрический разъем; *11* — коллекторный электрод; *13* — крышка; *14* — радиатор; *15* — коаксиальный разъем; *16* — выход газов; *17* — вход воздуха; *18* — вход водорода

Предложенный механизм детектирования объясняет экспериментальные данные, полученные с ДПИ, и в том числе пропорциональность сигнала детектора числу атомов углерода в молекуле углеводорода.

Все ДПИ содержат следующие общие конструктивные элементы: корпус, горелку, электроды, изоляторы, вводы воздуха, водорода и газа-носителя, спираль для поджигания пламени. Корпус детектора обычно представляет собой металлический цилиндр, который должен разбираться таким образом, чтобы был удобный доступ к электродам и горелке детектора (А. с. 1286989 СССР, МКИ G01 N 30/70; А. с. 1295337 СССР, МКИ G01 N 30/70; А. с. 1516939 СССР, МКИ G01 N 27/62).

Отличительными особенностями представленной на рис. 38 конструкции ДПИ хроматографа «Агат» являются близкое расположение выхода колонки *2* по отношению к горелке *4*, наличие спирали *8* для поджига пламени и дополнительное охлаждение изолятора *15* коллекторного электрода *11* с помощью радиатора *14*.

Горелку ДПИ обычно изготовляют из антикоррозионной стали, никеля или кварца. К материалу горелки предъявляется три требования: он должен быть термически и химически стабилен и не должен плавиться при температуре водородного пламени. Форма пламени имеет большое значение для работы ДПИ. Должно выдерживаться определенное соотношение между расходами водорода, газа-носителя и диаметром сопла горелки. Поэтому при работе с заполненными колонками и при расходе газа-носителя около 30 ... 50 $см^3$/мин диаметр сопла обычно делают около 0,5 ... ... 0,8 мм. Для капиллярных колонок применяются горелки с выходным отверстием около 0,3 мм. Некоторые фирмы прилагают набор горелок с отверстиями различных диаметров. Электроды детектора для увеличения их термической и химической стабильности обычно изготовляют полированными из никеля или антикоррозионной стали.

Существуют две различные конструкции ДПИ (рис. 39):

с двумя электродами, причем потенциальным электродом является горелка (рис. 39, *а*). В этом случае горелка делается металлической, а собирающий электрод цилиндрическим;

с двумя электродами и так называемой «плавающей» горелкой (рис. 39, *б*). Горелка может быть изготовлена из кварца. Металлическая горелка в этом случае обычно заземляется.

Расстояние между электродами определяется размером пламени и влияет на чувствительность, уровень шумов и напряжение питания.

ДПИ может применяться при достаточно высоких температурах (например, выше 500 °С), причем наиболее жесткие требования предъявляются к изоляторам электродов. Поэтому чаще всего применяют изоляторы из керамики, которые могут быть размещены в достаточно горячей части детектора. Иногда изоляторы предохраняют от контакта с потоком газа-носителя и пробы из колонки и с продуктами их сгорания. Такие меры позволяют работать с ДПИ длительное время без его очистки и ухудшения характеристик. Применяются также меры для дополнительного охлаждения изоляторов путем выноса их в холодную зону или обдува потоком газа.

Важно отметить недопустимость термоионной эмиссии с металлической поверхности отрицательного электрода. Поэтому необходимо, чтобы отрицательный электрод не раскалялся в пламени.

Расстояние между электродами не имеет большого значения. Оно влияет на напряжение, соответствующее току насыщения. Например, при обычно применяемых расстояниях 10 ... 12 мм

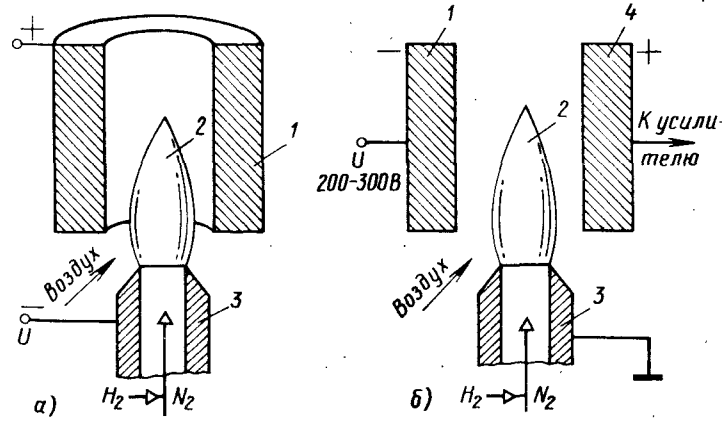


Рис. 39. Схемы ДПИ с горелкой в качестве электрода и с двумя электродами:

1, 4 — электроды; *2* — водородное пламя; *3* — горелка

Таблица 11

Оптимальные расходы газов в ДПИ

Газ	Долевое соотношение расходов газов	Расход, см³/мин		Примечание
		оптимальный диапазон	предельный	
Газ-носитель	1 ... 2	5 ... 50	100	Без примесей органнческих веществ
Водород	1	5 ... 50	50	Чистый (лучше электролитнческий)
Воздух	10	500 ... 5000	5000	Без пыли и органнческнх примесей

может потребоваться напряжение 40 ... 180 В. При расстоянии выше 15 мм увеличивается уровень шумов.

В ДПИ в основном применяются три газа: газ-носитель, водород и воздух (табл. 11). В качестве газа-носителя чаще всего используют азот и иногда водород или гелий. Водород или воздух необходимы для горения пламени.

Ко всем газам предъявляются следующие требования:

в газах не должно содержаться примесей органических веществ и солей щелочных металлов;

в газах не должно быть пыли, которая приводит к нестабильности горения пламени, вызывая резкое увеличение шумов детектора;

для получения нужной температуры пламени необходимо правильное долевое соотношение азота, водорода и воздуха. Недостаток воздуха приводит к неполному сгоранию и уменьшению чувствительности. Большой избыток воздуха увеличивает шумы детектора в связи с появлением турбулентности потока.

Небольшое количество влаги в газах не оказывает сильного влияния на работу ДПИ.

При работе ДПИ в промышленных хроматографах должны быть приняты меры по взрывобезопасност детектора. Для этой цели предложено выходной патрубок ДПИ заполнять мелким песком или другим инертным сыпучим материалом (А. с. 162361 СССР, МКИ G01 N 31/08).

Для поджигания пламени в ДПИ на уровне сопла горелки или выше устанавливается небольшая спираль, нагреваемая электрическим током. Выше или рядом с пламенем иногда помещается термопара, контролирующая наличие пламени. В этом случае может быть реализована система автоматического поджигания пламени при охлаждении термопары.

В ряде конструкций ДПИ (А. с. 162361 СССР, МКИ G01 N 31/08) предусмотрен автоматический поджог пламени при неоднократном его угасании, и если пламя не поджигается, выключается

подача водорода. В хроматографе «Кристалл-2000» (ОКБА, г. Йошкар-Ола), перед поджигом пламени автоматически вдвое увеличивается расход H_2, и после поджига расход также автоматически устанавливается на прежнем значении. В случае, если пламя не загорелось, производится автоматический поджог до 3 раз, после чего фиксируется аварийное состояние хроматографа. Контроль за наличием пламени осуществляется по фоновому току ДПИ. Визуальный контроль за пламенем проводится по зеркальной поверхности. При поднесении палочки с зеркалом на конце к выходу детектора с горящим пламенем на зеркале появляются капельки воды.

В связи с широким использованием в ГХ программирования температуры чаще всего применяются ДПИ с двумя идентичными колонками при строго одинаковых экспериментальных параметрах как колонки, так и детектора. Это позволяет устранить влияние на фоновый ток детектора колебаний расхода газа-носителя и температуры, связанных с загрязнением газа-носителя и улетом неподвижной фазы из колонки. Кроме того, такое применение позволяет значительно снизить дрейф нулевой линии и улучшить стабильность работы детекторов. В этом случае один из детекторов, в который поступает анализируемая проба, является рабочим, а другой — сравнительным.

Для повышения стабильности и надежности работы ДПИ предложено использовать горелки (А. с. 762540 СССР, МКИ G01 N 30/68), соединенные со смесительной камерой, к которой подведены конец хроматографической колонки и ввод водорода (рис. 40). Горелки изготовлены из керамики и имеют два металлизированных сопла, одно из которых является измерительным, а другое служит потенциальным электродом. Ось симметрии горелок совпадает с осью корпуса детектора.

Для использования ДПИ с кварцевыми капиллярными колонками (ККК) в высокоэффективной капиллярной ГХ необходимо провести модификацию конструкции и оптимизацию его параметров. При этом оптимизируются расходы горючих и вспомогательных газов, диаметр сопла горелки, расстояние между электродами, напряжение питания, постоянная времени. Получены, например, следующие значения оптимизированных параметров для ДПИ с ККК: уровень шумов $1 \cdot 10^{-14}$ А; постоянная времени 50 мс, напряжение питания 180 В, диаметр сопла 0,15 мм, расстояние от конца горелки до коллектора 2,5 мм, расходы азота 20 см³/мин, водорода 24 см³/мин, диапазон линейности от 300 нг до 30 пг для гексадекана; чувствительность 20 мКл/г (С). ДПИ может быть использован для селективного детектирования металлоорганических соединений, для чего к водороду добавляют небольшое количество силана и смешивают его перед горелкой с кислородом в соотношении 1 : 1. Пламя горит в атмосфере водорода. С помощью МС установлено, что при сгорании органических соединений в пламени образуются гидратированные протоны

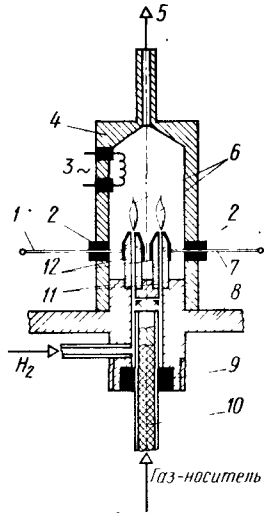


Рис. 40. ДПИ с двумя горелками:

1 — потенциальный электрод; *2* — изоляторы; *3* — система поджига; *4* — корпус; *5* — выход газов; *6* — пламя; *7* — коллекторный электрод; *8* — основание; *9* — уплотнение; *10* — колонка; *11* — кварцевые горелки; *12* — наконечники горелок

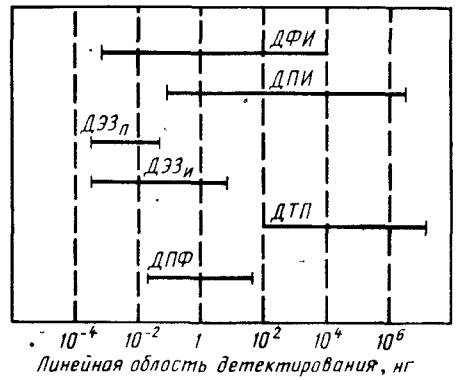


Рис. 41. Линейные области детектирования различных детекторов $ДЭЗ_п$ — питание постоянным током; $ДЭЗ_и$ — импульсное питание

$(H_2O)_nH^+$. Для обычных органических и металл-органических соединений средние молекулярные массы таких комплексов равны 38 и 62 соответственно. Менее подвижные ионы более эффективно собираются на коллекторном электроде, расположенном в нескольких сантиметрах над пламенем. Селективность к металлорганическим веществам по сравнению с углеводородами составляет 10^5 ... 10^6. Предел детектирования равен 10^{-15} моль.

ДПИ является одним из наиболее линейных детекторов в ГХ (рис. 41). По различным оценкам диапазон его линейности составляет 10^6 ... 10^7 (рис. 42). Как показали исследования работы ДПИ для летучих углеводородов C_1—C_6 с использованием в качестве газов-носителей He, N_2, Ar и их смесей, для повышения линейности ДПИ в области больших концентраций следует учитывать полученные методом экспоненциального разбавления поправочные коэффициенты.

Существуют два варианта включения ДПИ:

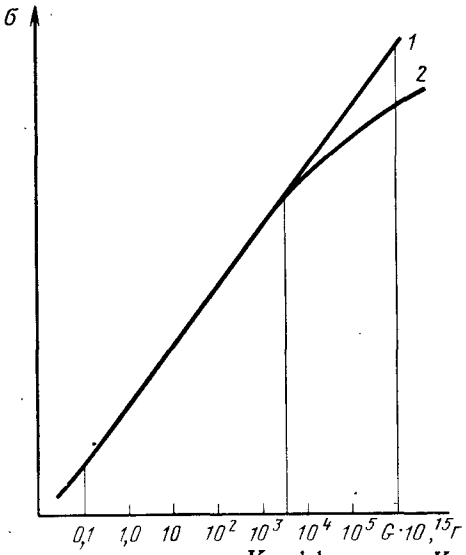
1) включение по схеме вычитания с одним усилителем и двумя источниками питания. В этом случае применяется обычный усилитель, на который подается только разностный сигнал токов двух детекторов;

2) схема с двумя усилителями, включенными по схеме вычитания, и двумя источниками питания.

Чувствительность ДПИ пропорциональна содержанию атомов углерода в исследуемом веществе. Для насыщенных углеводор

Рис. 42. Диапазон линейности ДПИ двух типов:

1 — хроматографа модели DI-700 фирмы «Делси»; *2* — хроматографа серии «*Mega*» фирмы «Карло-Эрба». ДПИ предназначен для анализа метилового эфира жирной кислоты C_{16} с использованием в качестве внутреннего стандарта метилового эфира C_{11}; объем пробы 1 мкл; расход газа-носителя 100 см³/мин



дов довольно точно соблюдается следующее соотношение: $K_C = M/(12N)$, где K_C — поправочный коэффициент площади пика; M и N — молекулярная масса и количество атомов углерода анализируемого соединения.

Коэффициент K_C равен 1,33; 1,22; 1,19 и 1,18 соответственно для метана, пропана, гептана и октана. Коэффициент K_C позволяет перевести показания ДПИ на 1 г вещества в показания на 1 г углерода. После внесения поправок в показания детектора полученные значения используются для вычисления состава смеси. Однако чувствительность ДПИ к определенному соединению зависит в основном от количества в молекуле атомов углерода, связанных с атомами водорода или с другими углеродными атомами. Небольшой вклад дают углеродные атомы, связанные с галогенами, амино- и гидроксильными группами. Содержание в молекуле полностью окисленных углеродов (таких как карбоксильные или карбонильные группы) практически не влияет на чувствительность детектора.

Используя эти данные, можно приближенно оценить показания ДПИ по многим органическим соединениям, причем эти оценки достаточно хорошо согласуются с экспериментально получаемыми данными. Чувствительность детектора для любого органического соединения лишь несколько изменяется с изменением состава газов в пламени. Однако для получения точных количественных результатов необходима калибровка ДПИ по каждому анализируемому веществу. Это хорошо видно на примере данных по относительной чувствительности ДПИ к различным соединениям, содержащим четыре атома углерода:

Соединение	*Относительная чувствительность*	K_C
Н-бутанол	1,00	1,54
Изо-бутанол	0,98	1,54
Втор-бутанол	0,95	1,54
Трет-бутанол	1,09	1,54
Диэтиловый эфир	0,84	1,54
Н-бутирилальдегид	0,85	1,50
2-бутанон	0,93	1,50

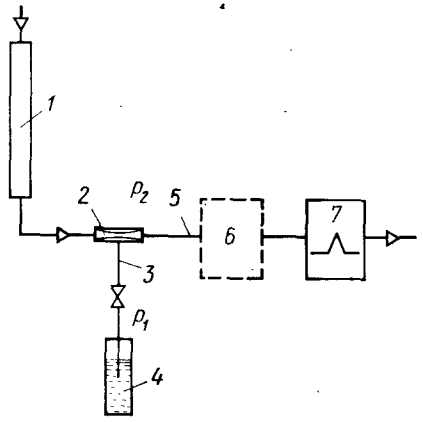


Рис. 43. Устройство для равночувствительного детектирования

Из приведенных данных следует, что применение коэффициента K_C не является достаточно точным способом и может привести к серьезным ошибкам при расчете состава смеси.

Устройство, обеспечивающее одинаковую чувствительность ко всем определяемым веществам (А. с. 575566 СССР, МКИ · G01 N 31/08), представлено на рис. 43.

Выход хроматографической колонки *1* через сужение *2* в трубопроводе соединен с детектором *7* трубопроводом *5*. К месту сужения подведен капилляр *3*, соединенный с емкостью *4* с индикаторным веществом, в которой установлено давление P_1. В момент выхода анализируемого компонента увеличивается динамическое давление и соответственно уменьшается статическое давление P_2, которое становится меньше P_1. За счет этого из капилляра *3* в трубопровод *5* подсасывается определенное количество индикаторного вещества, функционально связанное с содержанием анализируемого компонента в ПФ. Индикаторное вещество поступает в детектор *7*, сигнал которого пропорционален количеству поступающего в него индикаторного вещества. Между детектором *7* и сужением *2* может быть установлен сепаратор *6* для отделения индикаторного вещества от ПФ. При применении ДПИ в качестве индикаторного вещества могут быть использованы гексан или ацетон.

Так как чувствительность ДПИ зависит от температуры пламени, необходимо поддерживать постоянными расход водорода и соотношение между количеством водорода и газа-носителя. ДПИ — типичный потоковый детектор, поэтому его показания (площадь пика) не зависят от расхода газа-носителя и определяются количеством вещества, поступающего в детектор в единицу времени (например, в г/с). Однако, так как состав газов в пламени зависит от расхода газа-носителя, чувствительность все же может незначительно изменяться.

ДПИ нечувствителен к целому ряду соединений, включая постоянные газы. Поэтому ДПИ не может быть использован для анализа, например, таких соединений, как: COS, CS_2, SO_2, NO, NO_2, H_2S, N_2O, CO, CO_2, H_2O, $SiCl_4$, NH_3, HCOOH, $(COOH)_2$, SiF_4 и др. Следует особо отметить, что ДПИ не только не дает показаний по перечисленным выше соединениям, но его чувствительность к другим соединениям не изменяется в их присутствии, если концентрации этих соединений не настолько большие, чтобы изменить состав пламени. Это свойство отличает ДПИ от большинства других ионизационных детекторов и дает ему неоспоримые преимущества, особенно при обнаружении загрязнений в воздухе и анализе водных смесей, таких как спиртные напитки, биологические и пищевые экстракты.

В связи с нечувствительностью ДПИ к большинству газов эти газы и их смеси могут быть использованы в качестве газов-носителей в некоторых специальных случаях. Например, CO_2, используемый в качестве газа-носителя при анализе жирных кислот, уменьшает хвосты пиков и увеличивает их удерживаемые объемы. Пары H_2O уменьшают хвосты при анализе свободных жирных кислот. Добавление аммиака улучшает разделение эфиров аминокислот, в которых имеются свободные аминогруппы. ДПИ можно также применять для анализа следов некоторых негорючих соединений (CO, H_2O, CO_2) путем пропускания газа-носителя перед вводом в детектор через дополнительную колонку с катализатором. Например, CO и CO_2 восстанавливаются водородом на никелевом катализаторе до CH_4, а H_2O при реакции с карбидом кальция переходит в C_2H_2.

Среди других характеристик ДПИ можно отметить следующие: высокое быстродействие (малая постоянная времени); небольшой рабочий объем (возможность применения с капиллярными колонками); максимальная температура использования до 500 °С; дешевый газ-носитель (N_2); сравнительно низкая стоимость детектора.

Недостатками ДПИ являются: нечувствительность к ряду соединений; деструктивность; взрывоопасность (в связи с применением H_2); необходимость электрометрического усилителя.

Соблюдение правил работы с ДПИ позволяет получать данные, трудно достижимые с помощью детекторов других типов.

Одними из основных правил являются следующие:

1. Соблюдать установленные для данной конструкции детектора расходы газов и строго выдерживать соотношение между газом-носителем, водородом и воздухом.

2. Для получения точных количественных результатов необходима калибровка для каждого анализируемого вещества. Использование поправочных коэффициентов иногда приводит к значительным ошибкам.

3. Нелетучие продукты сгорания могут оседать на электродах и изоляторах, нарушая стабильность работы ДПИ; загрязнение изоляторов может усиливать абсорбцию ими воды, вызывая ухудшение качества изоляции и появление токов утечки. Это необходимо помнить при анализе соединений, содержащих Si, и при применении силиконовых неподвижных фаз.

4. Прогреть детектор перед включением термостата колонок до температуры выше 100 °С в целях предотвращения конденсации примесей, содержащихся в газе-носителе и неподвижной фазе,

Таблица 12

Характеристики некоторых типов ДПИ

Фирма	Страна, город	Модель	Показатели качества								
			Максимальная температура, °С	Предел чувствительности по линдану × 10^{14}, А/г	Уровень шумов × 10^{14}, А	Чувствительность, мК/г	Диапазон линейности × 10^{-7}	Предел детектирования × 10^{13}, г/с	Материал горелки	Способ поджига пламени
«Хроматограф»	СССР, г. Москва	«Агат-1», «Агат-6»	450	4,0	8,0			5 (Н-гексан) 1 ... 3	Металл	Ручной
ОКБА	СССР, г. Дзержинск	«Цвет-540», «Цвет-550», «Цвет-560»	400	—	0,1	—	▲0,1			
ОКБА	СССР, г. Йошкар-Ола	«Кристалл-2000»		4,0	2,0	—				Автомат
«Вариан»	США	3700	420		4,0	15,0	▲1,0	4	—	—
«Трейкор»		540	400	—	5,0			5	Кварц	—
«Карло-Эрба»	Италия	«Mega»	450	2,0	2,0	12,0	0,1	3	Керамика	—
«Делси»	Франция	DI-700	405	1,0	10^{-4}	▲15,0	▲1,0	1	Кварц	Ручной
«Шимадзу»	Япония	GC-8A, GC-9A, GC-14A	400	2,0	10^{-4}	—	1,0	3 (дифенил)		—

на стенках детектора, изоляторах и электродах. Не выключать пламя и обогрев детектора до охлаждения термостата колонок.

В заключение следует отметить, что ДПИ, обладающий рядом преимуществ по сравнению с детекторами других типов, в настоящее время устанавливается практически в каждом хроматографе. Характеристики некоторых типов ДПИ приведены в табл. 12.

9. ЭЛЕКТРОНОЗАХВАТНЫЙ ДЕТЕКТОР

При классических физических исследованиях поведения электронов в газах изучение образования отрицательных ионов ограничивалось лишь несколькими простейшими веществами. На основе этих исследований в 1957 г. Ловлок предложил электронозахватный детектор (ДЭЗ) для определения электронного сродства органических соединений, основанный на захвате тепловых электронов в камере с радиоактивным источником. Было также установлено, что сродство некоторых веществ к электронам с тепловыми энергиями часто бывает связано с их биологической активностью. Последующие достижения при использовании ДЭЗ для анализа органических, металлоорганических и неорганических соединений, для анализа токсичных соединений и пестицидов показали пригодность его для точных количественных измерений. Именно поэтому ДЭЗ находит все более широкое распространение в химии, биологии, медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, парфюмерии и других областях [11, 12].

Процессы столкновения электронов с молекулами можно наблюдать в простейшей ионизационной камере, содержащей инертный газ и источник радиоактивного излучения.

Схематично процессы, происходящие в ДЭЗ, показаны на рис. 44. В зоне ионизации β-частицы, испускаемые радиоактив-

Рис. 44. ДЭЗ плоскопараллельной конструкции:
1 — катод; *2* — радиоактивный источник; *3* — молекулы газа-носителя; *4* — положительные ионы газа-носителя; *5* — отрицательные ионы пробы; *6* — молекулы пробы; *7* — электроны; *8* — анод; *9* — вход газа-носителя из колонки; *10* — зона ионизации; *11* — β-частицы; *12* — выход газа из детекторов; скорость дрейфа электрона 10^6 см/с; скорость дрейфа иона 1 ... 10 см/с; скорость газа-носителя в детекторе 1 ... 2 см/с

ным источником, сталкиваются с молекулами азота с образованием электронов и положительных ионов: $\beta^- + N_2 \rightarrow N_2^+ + e^-$.

Образовавшиеся медленные электроны движутся к аноду под действием приложенного напряжения. При этом свободные электроны после образования удаляются из камеры достаточно быстро за счет высокой подвижности. Собираясь на аноде, электроны дают ток $I_ф$, усиливаемый электронометрическим усилителем. Сила тока в ячейке детектора зависит от концентрации заряженных частиц, которая в свою очередь определяется как скоростью образования ионов, так и скоростью их гибели.

При попадании в ДЭЗ соединения, способного захватывать электроны, свободные электроны захватываются с образованием отрицательных ионов. Площадь сечения захвата свободных электронов обычно мала (порядка 10^{-17} см^2). Однако на пути длиной 1 см при атмосферном давлении медленные электроны (~1 э·В) имеют примерно 10^9 соударений с молекулами газа, поэтому вероятность захвата очень высока и эффективность ионизации приближается к 100% для сильно захватывающих электроны газов и паров. Введение электронозахватывающих молекул приводит к потере электронов, что обусловливает изменение ионизационного тока в камере в зависимости от концентрации анализируемого вещества.

В ДЭЗ плоскопараллельной конструкции газ-носитель движется навстречу отрицательно заряженным ионам. Так как скорость дрейфа свободных электронов значительно больше линейной скорости газа-носителя, на захват свободных электронов поток газа-носителя практически не влияет. Отрицательные молекулярные ионы движутся медленнее к аноду, и поток газа увеличивает время прохождения ими камеры, а следовательно, и вероятность рекомбинации, которая играет определенную роль в гибели заряженных частиц при атмосферном давлении. Рекомбинация атомарного иона при столкновении со свободным электроном происходит с очень малой вероятностью, так как избыток энергии электрона не может быть рассеян. Если атомарный ион сталкивается с отрицательным ионом, то появляется возможность избыточной энергии перейти в энергию колебаний молекулы. При этом скорость движения иона будет значительно меньше, чем скорость электрона, что также облегчает рекомбинацию. В результате вероятность рекомбинации возрастает на несколько порядков и общая концентрация ионов уменьшается.

Образование отрицательных ионов, как правило, имеет резонансный характер, т. е. течение процесса очень интенсивно в каком-то более или менее узком интервале энергии электронов. Поэтому для получения воспроизводимых результатов необходимо, чтобы в детекторе были электроны только со строго определенным распределением по энергии. Если на электроны, находящиеся в газе при атмосферном давлении, воздействует электрическое поле, то распределение электронов по энергиям будет

Таблица 13

Сродство к электрону атомов, молекул и радикалов

Соединение, атом, радикал	Сродство к электрону, э·В	Соединение, атом, радикал	Сродство к электрону, э·В	Соединение, атом, радикал	Сродство к электрону, э·В
H	0,75	Sb	2,00	I	3,23
O_2	0,87	C	2,08	ClO_2	3,43
P	0,90	CCl_2	2,10	B	3,54
S	1,04	OH	2,16	Te	3,60
CH_2	1,08	BF_2	2,17	F	3,62
NH_2	1,21	O	2,33	Se	3,70
NO_2	1,62	I_2	2,40	Cl	3,82
CH	1,65	$SiCl_2$	2,60	ClO_3	3,96
Cl_2	1,70	SH	2,60	ClO_4	5,82
Si	2,00	ClO	2,91		

сильно зависеть от формы этого поля и будет невоспроизводимым для детекторов различной конфигурации.

В присутствии молекул, обладающих сродством к электронам, потеря ионов f за счет рекомбинации при напряжении U будет

$$f = KCl^4/(N^+N^-U^2),$$

где K — коэффициент рекомбинации, зависящий от степени захвата веществом электронов; C — концентрация ионов; l — расстояние между электродами; N^+ и N^- — подвижности положительных и отрицательных ионов.

Увеличение времени столкновения и рекомбинации положительных и отрицательных ионов повышает чувствительность детектора.

Чувствительность ДЭЗ к различным соединениям зависит от степени электроотрицательности или сродства к электрону этих соединений. В табл. 13 приведены данные сродства к электрону некоторых атомов, молекул и радикалов. Однако электронное сродство испытуемого вещества зависит от энергии свободных электронов. Среднее значение энергии электронов в ионизационной камере определяется электрическим полем и природой газа-носителя. Большинство исследований электронного захвата связано с использованием электронов с тепловой энергией, т. е. электронов, находящихся в тепловом равновесии с инертным газом-носителем при температуре 20 ... 300 °С.

При исследовании поведения электронов в различных газах получены зависимости энергии свободных электронов от напряженности электрического поля. Средняя энергия свободных электронов при данной напряженности электрического поля больше у одноатомных и меньше у многоатомных газов и меняется от 10 э·В для Ar до 0,1 э·В для CO_2 при разных напряженностях поля.

При соответствующем подборе газа-носителя и напряжения, приложенного к ячейке, можно получить электроны с любой средней энергией в указанном диапазоне, вследствие чего ДЭЗ может быть селективно чувствительным к соединениям различных классов.

Свободные электроны захватываются молекулами ($A_1 \cdot A_2$) в газовой фазе несколькими путями.

1. Временный захват без диссоциации согласно схеме:

$$A_1A_2 + e^- \rightleftarrows A_1A_2^-.$$

Образующиеся отрицательные ионы метастабильны, причем их время жизни может достигать нескольких микросекунд. При этом концентрация электронов в среднем уменьшается, и существуют некоторые равновесные концентрации ионов и электронов.

2. Постоянный захват без диссоциации:

$$A_1A_2 + e^- \rightarrow A_1A_2^- (\pm \text{энергия}).$$

Освобождающаяся при этом энергия обычно передается другим молекулам при последующих столкновениях. Количественной характеристикой процесса является площадь поперечного сечения электронного захвата, которая уменьшается с увеличением температуры и энергии электронов.

3. Захват электронов с диссоциацией молекул на составные части A_1 и A_2:

$$A_1A_2 + e^- \rightarrow A_1 + A_2^- (\pm \text{энергия}).$$

В этом случае баланс выражается следующим образом: $E_1 + E_2 > E$, где E_1 — энергия, освобождающаяся при образовании отрицательного иона из атомов или радикалов, входящих в состав соединения; E_2 — кинетическая энергия столкновения; E — энергия, требуемая для диссоциации молекулы.

Так как энергия, необходимая для диссоциации молекулы, гораздо больше энергии, образующейся при получении отрицательного иона, увеличение энергии электронов сначала приводит к увеличению вероятности процесса захвата электрона. С ростом энергии электронов достигается максимум сечения захвата, а затем оно убывает.

Первоначально ДЭЗ применялся при постоянном напряжении питания на потенциальном электроде. Затем для сбора электронов стали применять короткие импульсы потенциала с более длительными интервалами между ними. Напряжения амплитудой 50 В и длительностью 0,5 мкс бывает обычно достаточно. чтобы собрать все присутствующие в детекторе электроны, и недостаточно, чтобы начался сбор отрицательных ионов на аноде. При интервале между импульсами около 100 мкс теряется не более 5% электронов, выделенных источником излучения, за счет рекомбинации и диффузии к стенкам детектора. Чтобы стандартизировать распределение электронов по энергиям, предложено включать электрическое поле только на короткое время (~1 мкс). За это время все электроны успевают собраться на коллекторе, и процессы «прилипания» электронов к молекулам будут идти в отсутствие электрического поля, т. е. когда электроны имеют, как и молекулы газа, практически тепловую энергию. В качестве газа-носителя применяется аргон, содержащий некоторое количество какого-либо не захватывающего электроны газа или пара для уменьшения энергии свободных электронов до энергии теплового равновесия с газом-носителем. Наиболее подходящим оказался метан с концентрацией 5 ... 10% (точная концентрация не обязательна). Могут применяться и другие газы и пары (CO_2, пары H_2O, H_2). Присутствие «гасящего» газа служит также для удаления метастабильных атомов аргона сразу же после их возникновения путем столкновений их с молекулами добавляемого вещества.

Таким образом, импульсному методу питания постоянным напряжением свойственны следующие особенности:

в течение некоторого времени в детекторе поля нет, и свободные электроны находятся в тепловом равновесии с молекулами газа;

по сравнению с безымпульсным методом увеличивается время, в течение которого могут происходить столкновения между захватывающими молекулами и электронами;

появляется возможность регулирования чувствительности детектора путем использования различных интервалов между импульсами;

менее вероятно возникновение механизма детектирования, характерного для детекторов других типов.

Последняя особенность связана с тем, что ионизационная камера при низких напряжениях питания может работать не только как ДЭЗ, но и как детекторы других типов — детектор сечения ионизации, аргоновый ионизационный детектор и детектор по подвижности электронов. Возможность работы детектора по различным механизмам зависит от состава газа в камере детектора (природы газа-носителя), мощности радиоактивного источника, приложенного напряжения, конструкции детектора и условий совместного анализа сильно и слабо абсорбирующих электроны соединений при различных концентрациях этих соединений.

При рассмотрении влияния этих факторов было установлено, что результаты показаний ДЭЗ, особенно в случае сложных смесей, могут быть не только неточными, но и совсем неверными.

За последнее время предложен ряд новых режимов работы ДЭЗ: при постоянном токе; при переменной частоте; вольтамперометрический и смешанные режимы.

При модулированном импульсном питании (рис. 45) необходимая чувствительность ДЭЗ обеспечивается путем установки измеренных ранее значений A, B и C выходного сигнала (рис. 46)

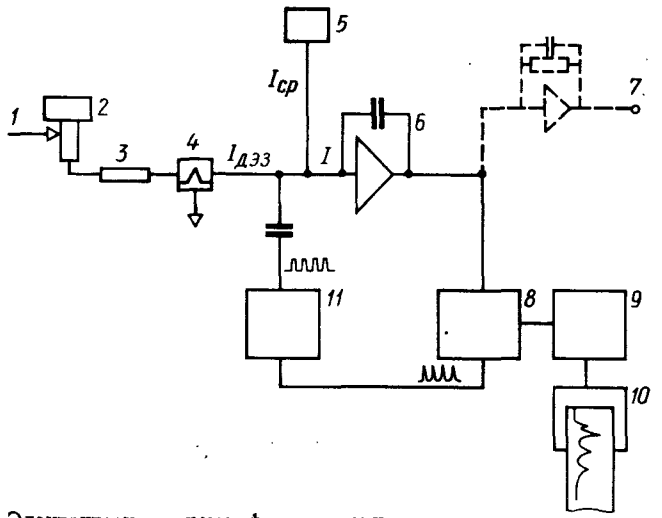


Рис. 45. Электрическая схема формирования импульсного напряжения питания ДЭЗ хроматографа модели *DI*-700 фирмы «Делси»:

1 — вход газа-носителя; *2* — испаритель; *3* — колонка; *4* — ДЭЗ; *5* — источник тока; *6* — интегратор; *7* — аналоговый выход сигнала; *8* — преобразователь напряжение-частота; *9* — микропроцессор; *10* — регистратор тока сравнения; *11* — блок спрямления формы импульсов; $I_{ср} > 0$; $I_{ДЭЗ} < 0$; $I = I_{ср} + I_{ДЭЗ} = 0$

на прежнем уровне. В связи с тем, что при постоянных значениях *A*, *B* и *C* чувствительность ДЭЗ сохраняется, сокращается время на калибровку детектора, которая проводится значительно реже. Кроме того, появляется возможность контролировать установленное ранее значение $I_{ср}$ (рис. 47) в процентах от алгебраической

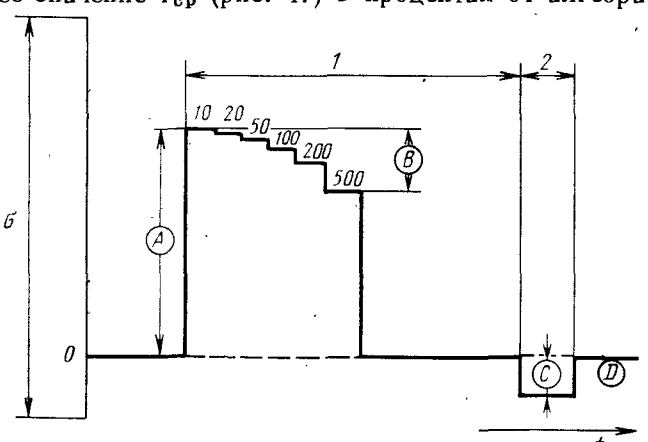


Рис. 46. Положение нулевой линии ДЭЗ в зависимости от частоты импульсного питания f = (10 ... 500) мкс$^{-1}$: чувствительность 10^{-10} А/мВ, аттенюатор × 64; температура детектора 280 °С:

1 — питание включено; *2* — питание выключено; *A* — начальный сигнал; *B* — изменение сигнала при изменении частоты импульсов; *C* — сигнал при выключении; *D* — нулевая линия; σ — полный диапазон изменения сигнала;

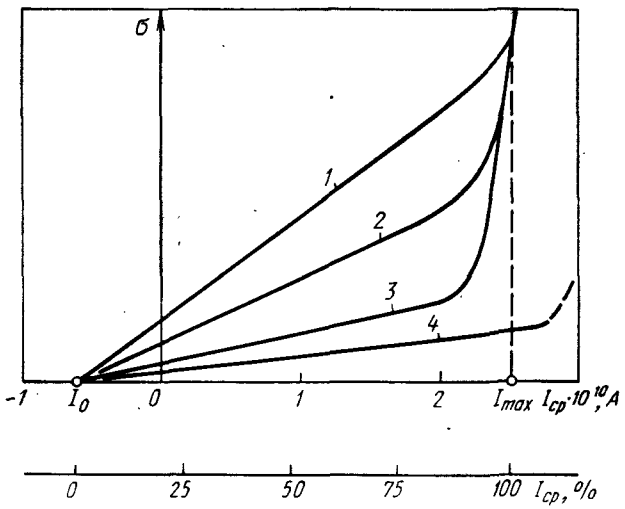


Рис. 47. Зависимость сигнала ДЭЗ от тока сравнения $I_{ср}$ для чистого газа-носителя в детекторе:

1 — при включении ДЭЗ; *2* — через 30 мин после включения; *3* — через 2 ч стабилизации с газом-носителем N_2; *4* — через 2 ч стабилизации с газом-носителем Ar + 5% CH_4 с уменьшением отношения сигнала к шуму в соответствии с уравнением $I_{ср} \cdot 100/(I_{max} - I_0)$, %

суммы величин $I_{max} - I_0$, где I_{max} и I_0 соответствуют значениям *A* и *C* (см. рис. 46). При применении импульсного питания увеличиваются чувствительность и диапазон линейности детектора (до 10^4) по сравнению с соответствующими характеристиками при питании постоянным напряжением.

Начальный сигнал *A* (рис. 46) имеет большее значение для более чистого детектора; значение *B* увеличивается с уменьшением концентрации посторонних примесей в газе-носителе или (и) пробе, поступающих в детектор из колонки, испарителя, мембраны, соединительных трубок и фильтров. Величина *C* стабильна, если имеет значения в области, расположенной ниже нулевой линии. В случае нестабильности *C* необходимо проверить герметичность системы и возможность противодиффузии O_2 из атмосферного воздуха. Если линия *C* становится выше нулевой линии, то это значит, что радиоактивный источник ^{63}Ni окислился или загрязнился. После специальной очистки источника линия *C* обычно возвращается на прежний уровень с вероятностью 90%.

В табл. 14 представлены результаты сравнения ДЭЗ для трех различных режимов работы.

Рассмотрим три основные конструкции ДЭЗ.

1. Детектор плоскопараллельной конструкции (см. рис. 44) пригоден для работы в постоянном и импульсном режимах. Так как выходящий через анод поток газа-носителя не должен быть турбулентным, на поверхности анода укрепляется тонкая медная

Таблица 14

Характеристика ДЭЗ при различных режимах работы

Режим	Тип радиоактивного источника (активность) $3{,}7\cdot10^{-10}$ Бк	Уровень шума, пА	Линейность	Предел обнаружения, пг
Вольтамперометрический	^{63}Ni (15) $^{3}H_1$ (500)	1,5 3,0	$0{,}5\cdot10^{3}$ $0{,}5\cdot10^{3}$	0,02 0,05
Постояниой частоты	^{63}Ni (15) $^{3}H_1$ (250)	1,5 3,0	10^{3} $2\cdot10^{3}$	2,0 4,0
Постоянного тока	^{63}Ni (7,5) $^{3}H_1$ (250)	5 Гц —	10^{4} 10^{4}	0,1 0,05

сетка. Расход газа для детектора с камерой диаметром около 10 мм должен быть всегда больше 100 см³/мин, чтобы уменьшить постоянную времени детектора и замедлить скорость дрейфа отрицательных ионов к аноду.

2. Цилиндрическая коаксиальная конструкция показана на рис. 48. Сравнение плоскопараллельного и цилиндрического детекторов показало, что цилиндрический детектор менее селективный, однако вследствие возможности использования более мощного источника β-излучения ($9{,}3\cdot10^{10}$ Бк) обеспечивает почти на порядок большую чувствительность, чем плоскопараллельный с активностью источника ($3{,}7\cdot10^{10}$ Бк). Небольшой объем цилиндрического детектора (всего 0,7 мл) позволяет работать при более низких расходах газа N_2, чем детектор плоскопараллельной конструкции. В дальнейшем сравнение этих детекторов при оптимальных условиях с двумя газами-носителями при постоянном и импульсном питании показало, что цилиндрический детектор более линеен и имеет бо́льшую чувствительность, причем для работы предпочтительнее импульсное питание и газноситель Ar + CH_4.

3. Детектор двухкамерной конструкции (А. с. 212610, СССР, G01 N 31/08) обеспечивает защиту радиоактивного источника от контакта с поступающей из хроматографической колонки пробой путем обдува радиоактивного источника потоком чистого азота. Для удаления электронов из камеры с источником применяется третий, дополнительный электрод. При этом исключаются побочные эффекты прямой ионизации от радиоактивного источника, и можно использовать другой, более стабильный радиоактивный источник, способный выдерживать более высокую температуру.

На рис. 49 показаны четыре схемы основных типов ДЭЗ, выполненные в однотипном корпусе [35]:

обычно применяемого двухэлектродного однокамерного детектора (рис. 49, *а*);

двухэлектродного ДЭЗ, в котором защитный поток газа-носителя выходит из отверстий, расположенных вокруг источника (рис. 49, *б*);

трехэлектродного детектора без защитного потока (рис. 49, *в*);

трехэлектродного двухкамерного ДЭЗ с защитой радиоактивного источника дополнительным потоком инертного газа (рис. 49, *г*).

ДЭЗ газового хроматографа модели 3700 фирмы «Вариан», выпускаемого заводом «Хроматограф» г. Москва по лицензии, работает по методу импульсного питания постоянным током (рис. 50). В представленной на рис. 50, *а* схеме ДЭЗ непосредственно

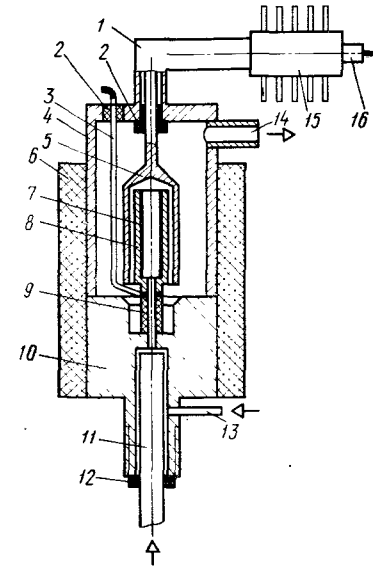


Рис. 48. Конструкция коаксиального ДЭЗ хроматографа «Агат» (завод «Хроматограф», г. Москва):

1 — выносной коллекторный электрод; *2*, *9* — изолятор; *3* — потенциальный электрод; *4*, *10* — верхняя и нижняя части корпуса; *5* — коллектор; *6* — трубка; *7* — радиоактивный источник; *8* — катод; *11* — колонка; *12* — уплотнение; *3* — вход дополнительного потока; *14* — выход газов; *15* — радиатор; *16* — разъем

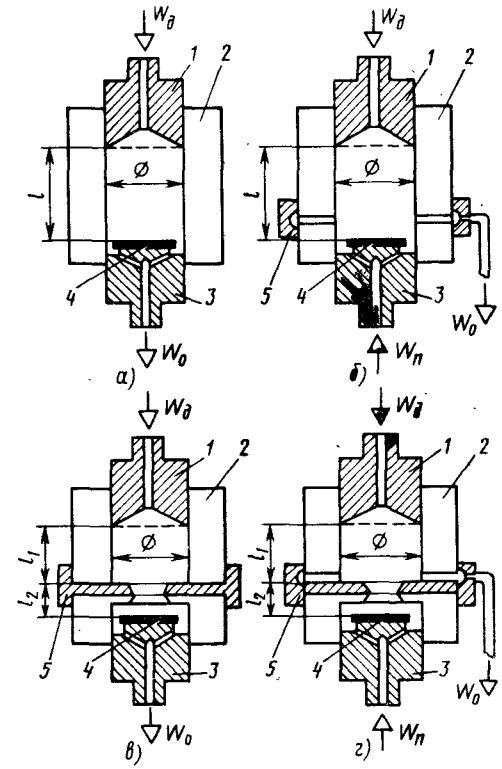


Рис. 49. Универсальная двухкамерная плоскопараллельная конструкция ДЭЗ:

а — двухэлектродный; *б* — двухэлектродный, двухкамерный с поддувом; *в* — трехэлектродный; *г* — трехэлектродный с поддувом; *1* — анод; *2* — корпус; *3* — катод; *4* — радиоактивный источник; *5* — дополнительный электрод; $W_д$ — поток на колонки; W_0 — сброс; $W_п$ — дополнительный поток; *l*, l_1 и l_2 — размеры камер детектора

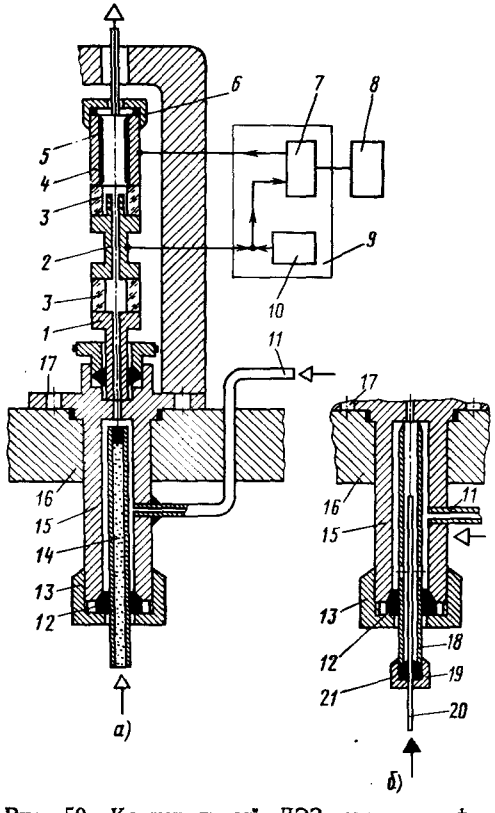


Рис. 50. Коаксиальный ДЭЗ хроматографа модели 3700 (завод «Хроматограф», г. Москва):

а — конструкция и электрическая схема питания; *б* — схема соединения ДЭЗ с колонкой для ЖХ; *1* — газовый разъем; *2* — анод; *3* — изоляторы; *4* — катод; *5* — радиоактивный источник; *6* — крышка; *7* — источник импульсов переменной частоты; *8* — электрометрический усилитель; *9* — блок питания ДЭЗ; *10* — источник частоты сравнения; *11* — вход дополнительного потока газа; *12* — уплотнение; *13* — гайка; *14* — колонка; *15* — основание детектора; *16* — крышка термостата; *17* — крепление детектора; *18* — втулка; *19* — гайка; *20* — капилляр; *21* — уплотнение

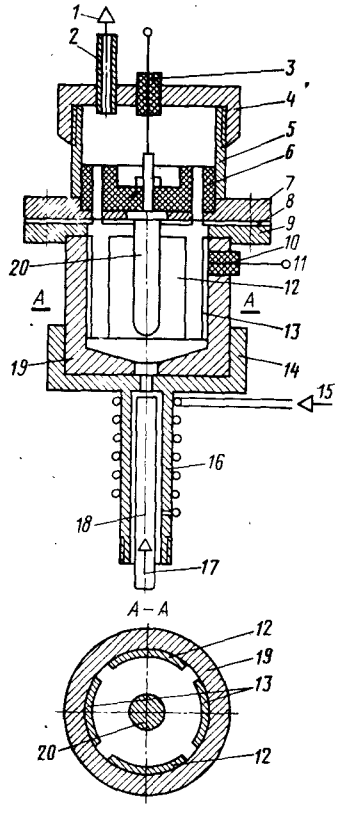


Рис. 51. Конструкция ИРД:

1 — выход газов; *2* — выходная трубка; *3*, *10* — изоляторы; *4* — крышка; *5* — корпус выходной камеры; *6* — изолятор коллектора; *7*, *9* — фланцы; *8* — прокладка; *11* — вывод потенциального электрода; *12* — источники излучения; *13* — потенциальные электроды; *14* — основание; *15* — вход дополнительного потока газа; *16* — штуцер; *17* — вход газа-носителя; *18* — колонка; *19* — корпус; *20* — измерительный электрод

введен в контур обратной связи блока питания. На электрод *4* с радиоактивным источником *5* подаются отрицательные импульсы напряжения от регулируемого генератора частоты *7*. Образованные в ячейке ДЭЗ с чистым газом-носителем свободные электроны движутся к коллектору *2* навстречу потоку газа-носителя и, собираясь на коллекторе, дают ионизационный ток. Исходная частота импульсов контролируется электронной схемой таким образом, чтобы ионизационный ток был равен току сравнения,

который имеет постоянную силу и подается от источника частоты сравнения *10*. Выходной сигнал подается на электрометрический усилитель *8*.

При попадании захватывающей электроны пробы в детектор из хроматографической колонки *14* автоматически возрастает частота импульса пропорционально концентрации анализируемого соединения. Выходной сигнал электрометрического усилителя представляет собой напряжение, пропорциональное частоте импульсов. Разность частот пропорциональна концентрации пробы в детекторе.

Трехэлектродный ДЭЗ с питанием переменным напряжением, названный авторами ионизационно-резонансным (ИРД) (рис. 51), использовался в хроматографах «Газохром 1106» и ЛХМ80, выпускавшихся до 1989 г. заводом «Хроматограф» (г. Москва) [14]. Здесь он будет рассмотрен как пример одного из необычных направлений развития серии ДЭЗ.

На потенциальные электроды *1*, *2* (рис. 52), изготовленные в виде пластин, с выходной обмотки *7* генератора подается переменное напряжение с частотой f. Центральный измерительный электрод *5* выполнен в виде стержня и через измерительный высокоомный резистор *4* электрометрического усилителя *6* соединен с заземленной средней точкой обмотки генератора *7*. При ионизации газа внутри рабочего объема ИРД с помощью двух расположенных напротив друг друга радиоактивных источников *3* через измерительный резистор *4* протекает ионизационный ток, который при подаче на потенциальные электроды переменного напряжения является функцией $\varphi(U/f)$. Зависимость ионизационного тока от U/f имеет резонансный характер, отчего детектор и получил свое название.

Максимальное значение ионизационного тока в камере ИРД реализуется при значении $U/f = \pi d^2/\mu$, где d — диаметр камеры; μ — подвижность собираемых ионов.

При попадании в детектор анализируемого вещества образуются отрицательные ионы за счет захвата свободных электронов, вероятность рекомбинации носителей отрицательного заряда с положительными ионами увеличивается, что вызывает уменьшение фонового тока.

В целях повышения чувствительности ИРД (А. с. 716373, СССР, G01 N 27/62) измерительный электрод *4* установлен в изоляторе *2* по центральной оси корпуса *1* (рис. 53) и снабжен несколькими плоскими или спиральными ребрами *6*, размещенными в рабочем объеме детектора. В торцовых каналах *3* и *10* измерительного электрода имеются каналы *5* и *9* для отвода и подвода газа с анализируемым веществом. В рабочем объеме установлены два источника излучения *7* и *13* и два потенциальных электрода *14*. Снизу через продольные отверстия *12*, расположенные под источниками излучения *7* и *13*, вводится дополнительный поток продувочного газа. За счет увеличения поверхности измери-

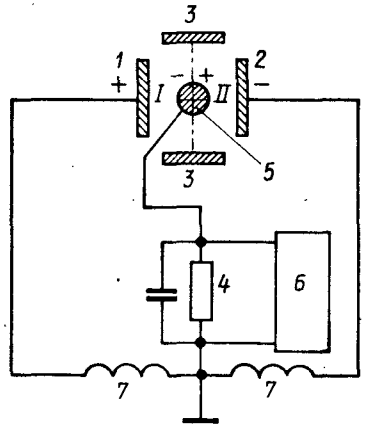


Рис. 52. Электрическая схема включения ИРД:

1, 2 — потенциальные электроды; *3* — радиоактивные источники; *4* — измерительный резистор; *5* — измерительный электрод; *6* — усилитель; *7* — трансформатор

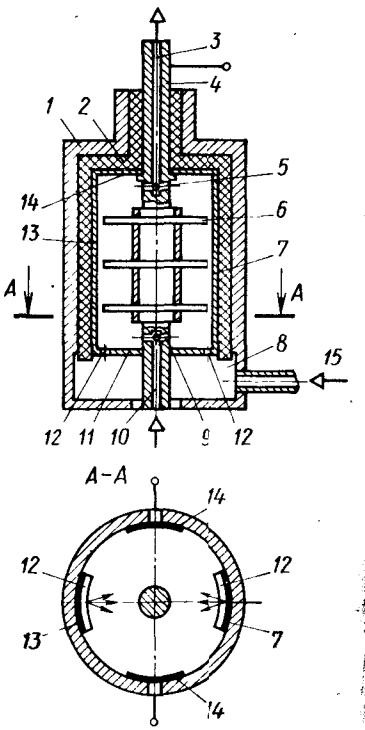


Рис. 53. Конструкция одного из вариантов ИРД повышенной чувствительности:

1 — корпус детектора; *2* — изолятор; *3, 5* — отверстия для выхода газа; *4* — измерительный электрод; *6* — ребра измерительного электрода; *7, 13* — радиоактивные источники; *8* — предварительная камера; *9, 10* — вход газа-носителя; *11* — перегородка с отверстиями; *12* — отверстия; *14* — потенциальные электроды; *15* — вход дополнительного потока газа

тельного электрода увеличивается количество собираемых положительных ионов, что приводит к увеличению фонового тока ионизационного детектора.

Такая конструкция измерительного электрода позволяет увеличить в 5 раз чувствительность детектора, исключает контакт анализируемых веществ с радиоактивным источником, повышает стабильность показаний и долговечность работы детектора.

Для увеличения диапазона линейности детектора предложено (Пат. 4567368 США, МКИ G01 N 27/66) использовать импульсный ДЭЗ в режиме подачи биполярных импульсов различной амплитуды, длительности и порядка чередования в зависимости от концентрации анализируемого вещества. Детектор используется в приборах фирмы «Вариан» (США). Разработан ряд других конструкций ДЭЗ (А. с. 940055 СССР, МКИ G01 N 31/08; А. с. 1293644 СССР, МКИ G01 N 30/68).

Основным ограничением уменьшения рабочего объема ДЭЗ является наличие радиоактивного источника, с уменьшением размера которого пропорционально уменьшается чувствительность детектора. Для устранения этого недостатка был предложен ДЭЗ без радиоактивного источника, в котором в качестве источника электронов используется термоэлектронный эмиттер

(А. с. 375548 СССР, G01 N 31/08). Применение такого источника позволяет создавать уникальный метод работы ДЭЗ, обладающий высокой чувствительностью и позволяющий получить большой диапазон линейности. Отношение сигнала к шуму, равное 180 : 1, было получено для уровня 1 пг, причем диапазон линейности составляет 10^6. С помощью этого метода можно детектировать пробы массой до 10^{-15} г. Увеличение чувствительности, по-видимому, связано с явлением усиления пространственного заряда.

Предложен магнетронный ДЭЗ (А. с. 1441304 СССР, МКИ G01 N 30/70), который состоит из камеры *9* молекулярного сепаратора *7* и камеры *5* ионизации (рис. 54). Электроны, испускаемые термоэмиссионным катодом *2* (с прямым или косвенным подогревом *3*), направляются с помощью ускоряющего электрода *7* в пространство, находящееся под воздействием магнитного поля, создаваемого постоянным магнитом *4* из высококоэрцитивного сплава (например, кобальта с самарием).

Электроны под воздействием поля приобретают винтовую траекторию, при этом увеличиваются их длина пробега и вероятность захвата электронов анализируемыми веществами. В рабочий объем детектора *5* после прохождения молекулярного сепаратора *7*, где откачивается большая часть газа-носителя, поступает поток, состоящий из молекул анализируемого соединения и остаточного газа-носителя. При захвате электронов их количество, попадающее на анод *7*, расположенный в ионизационной камере, уменьшается и соответственно уменьшается сила тока детектора. Камера молекулярного сепаратора *9* и ионизационная камера *5* откачиваются вакуумным насосом через патрубки *6* и *8* до остаточного вакуума (0,2—0,4 Па), что необходимо для обеспечения требуемой длины свободного пробега электрона. Так как ДЭЗ является концентрационным детектором, его чувствительность при использовании молекулярного сепаратора увеличивается.

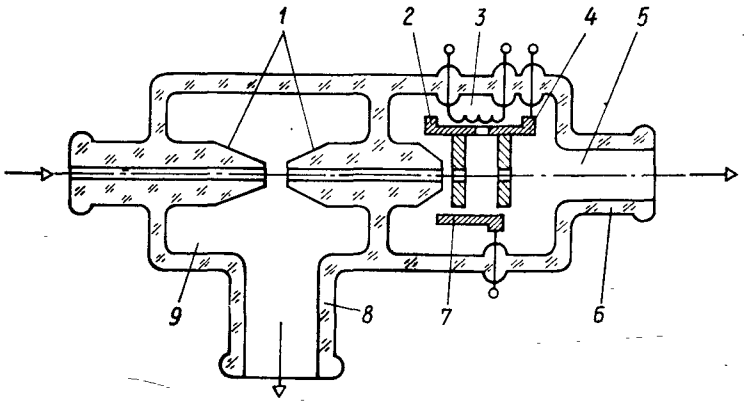


Рис. 54. Магнетронный ДЭЗ

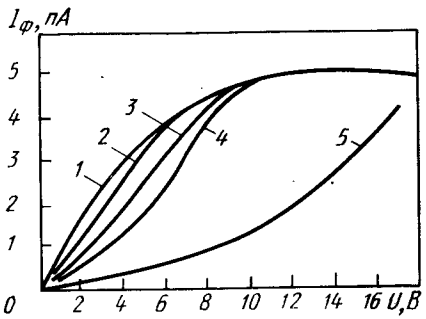


Рис. 55. Зависимость фонового тока ДЭЗ от напряжения питания:

1 — чистый азот; *2* — азот с примесью углеводорода; *3* — азот с эфиром; *4* — азот со спиртом; *5* — азот с галогенсодержащим веществом

В связи с тем, что плотность потока электронов от термоэмиссионного источника выше, чем от радиоактивных источников, а энергия электронов меньше, эффективность ионизации ДЭЗ с термоэмиссионным источником выше, чем эффективность ионизации ДЭЗ с радиоактивным источником при меньшем уровне шумов.

Изучение работы ДЭЗ без радиоактивного источника перспективно также и с точки зрения возможности создания детектора с применением пленочной технологии электровакуумного напыления металлов.

Для ДЭЗ получен, пока еще непревзойденный до настоящего времени, абсолютный минимум предела детектирования в хроматографии, равный $1{,}6 \cdot 10^{-10}$ моль для N,N′-дипентафторбензоилпентафторанилина. Получение такой чувствительности особенно важно с точки зрения использования ДЭЗ для анализа следов биологических веществ, которые, как правило, содержат функциональные группы, необходимые для образования сильно захватывающих электроны производных.

Фоновый ток детектора $I_ф$ — это сигнал, получаемый при ионизации молекул газа-носителя. Одна β-частица в среднем ионизирует 10 молекул азота. Зависимость ионизационного тока от напряжения U, подаваемого на детектор, представлена на рис. 55.

Наблюдаемое в ДЭЗ уменьшение ионизационного тока в зависимости от концентрации анализируемого вещества подобно абсорбции света, описываемой законом Бэра.

Установлено, что ионизационный ток ДЭЗ $I_σ$ в присутствии испытуемого вещества с концентрацией C при импульсном питании может быть определен по формуле

$$I_σ = I_ф\,[1 - \exp(-K_1K_2C)],$$

где K_1 — константа, зависящая от напряженности поля в камере и электронного сродства молекулы; K_2 — коэффициент, учитывающий геометрию камеры и рабочие условия.

Для одних соединений (например, бензофенола) указанная формула соответствует показаниям детектора в довольно широком диапазоне концентраций, для других (например, CCl_4) наблюдаются значительные отклонения от этой формулы.

Чувствительность ДЭЗ зависит от сродства анализируемых молекул к электрону, которое изменяется в широких пределах (табл. 15).

Таблица 15

Относительные коэффициенты электронного сродства три- и тетрациклических ароматических углеводородов

Высокое сродство к электрону	Коэффициент	Высокое сродство к электрону	Коэффициент	Низкое электронное сродство	Коэффициент
Хлорбензол	1,0	Пиреи	6,0	Трифеинилен	0,015
Цис-стильбен	1,0	Антрацеи	12,0	Фенантреи	0,05
Кризеи	1,2	Бензаантрацеи	29	Нафталии	0,01
Бензафеиантрен	1,3	Монометилбен-	16 ...	Бензол	0,01
Нафтацен	1,7	заантрацен	80	Толуол	0,01
Траис-стильбен	4,0	Циклоаитрацен	210	Стирол	0,01
		Азулеи	340		

Вероятность электронного захвата составляет примерно 1 : 10^6 для разных молекул и зависит от присутствия в молекуле какого-либо захватывающего атома или от ее структуры. Углерод и водород почти не имеют сродства к электронам, поэтому углеводороды не захватывают свободных электронов. Кислород и галогены, напротив, легко захватывают свободные электроны с образованием стабильных отрицательных ионов. Молекулы, содержащие атомы кислорода и галогенов, захватывают электроны, причем возможность захвата электрона зависит от возможности диссоциации гетероатома. Так, эфиры слабо или совсем не захватывают электроны, а ангидриды, перекиси и дикетоны являются сильно захватывающими электроны веществами. Для галогенов степень поглощения электронов возрастает с легкостью диссоциации галогена в ряду $I > Br > Cl > F$.

Среди углеводородов исключением являются ароматические соединения (такие как циклооктатрен, антрацен), которые являются сильно захватывающими электроны веществами.

Относительная чувствительность ДЭЗ в единицах площади пика к различным органическим соединениям характеризуется данными, приведенными в табл. 16.

Для целого ряда соединений ДЭЗ самый чувствительный детектор, а его селективность позволяет полностью реализовать чрезвычайно высокую чувствительность, так как присутствие обычных примесей не мешает его работе.

Линейность ДЭЗ с источником ^{63}Ni примерно на порядок ниже по сравнению с линейностью ДЭЗ с источником $^3H_1$ (рис. 56). Диапазон линейности детектирования лД различных типов ДЭЗ составляет 10^2 ... 10^4. Линейность ДЭЗ с ^{63}Ni-источником, работающего в режиме импульсного питания с интервалами между импульсами 100 ... 2000 мкс, может быть значительно увеличена путем аналогового преобразования сигнала в линейную функцию концентрации пробы. При различных температурах и интервалах между импульсами преобразованные таким образом показания

Таблица

Относительная чувствительность ДЭЗ к некоторым органическим соединениям

Соединение	Относительная чувствительность	Соединение	Относительная чувствительность
Гексаи	0,9	Тиодаи	$6{,}0\cdot10^5$
Гептаи	1,2	Келтаи	$1{,}6\cdot10^6$
Октаи	1,5	ДДД; ДДТ	$2{,}0\cdot10^6$
Декаи	2,6	ДДЕ	$3{,}2\cdot10^6$
Хлорбензол	$0{,}5\cdot10^3$	Пентахлор	$4{,}8\cdot10^6$
Антрацен	$3\cdot10^3$	Дильдрин	$6{,}0\cdot10^6$
Дихлорэтаи	$2\cdot10^4$	Эндрин	$8{,}0\cdot10^6$
Тетраэтилсвинец	$3\cdot10^4$	Альдрин	$1\cdot10^7$
Бензофенол	$1\cdot10^5$	Линдаи	$1{,}1\cdot10^7$
Тедлон	$1{,}8\cdot10^5$	Дибромэтаи	$1{,}1\cdot10^7$
Малатион	$2{,}5\cdot10^5$	Флоутаи	$1{,}6\cdot10^7$
Триэтилмолеат	$5{,}5\cdot10^5$	Четыреххлористый углерод	$4{,}0\cdot10^8$

ДЭЗ линейны до 98% насыщения детектора. При этом диапазон линейности составляет $1\cdot10^5$, т. е. на два порядка выше обычного.

Предложен также новый способ измерения сигнала ДЭЗ при фиксированном значении скорости процессов рекомбинации, что позволяет увеличить диапазон линейности и повысить чувствительность детектирующей системы. В общем случае считается, что если проба дает сигнал, равный 30% фонового тока, то работа детектора происходит в линейной области.

Результаты исследований влияния давления, расхода газа-носителя и температуры на показания ДЭЗ позволяют сделать следующие выводы.

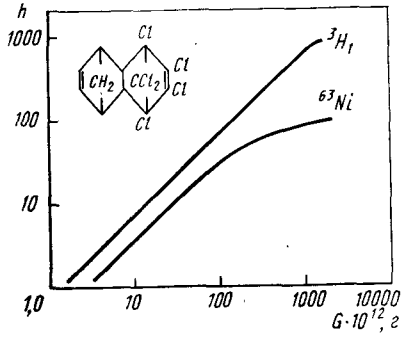


Рис. 56. Линейные диапазоны ДЭЗ для альдрина при использовании никелевого и тритиевого радиоактивных источников (для источника $^3H_1$ $лД = 10^3$; для источника ^{63}Ni $лД = 10^2$; h — относительная высота пика, % шкалы регистратора)

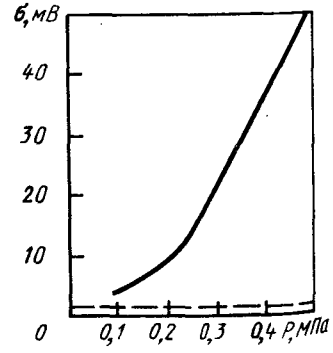


Рис. 57. Зависимость показаний ДЭЗ от давления в ячейке при оптимальном напряжении питания для 1 пг текиазола

1. Фоновый ток детектора при использовании в качестве газа-носителя чистого азота не зависит от расхода потока, если ДЭЗ работает при оптимальных параметрах.

Изменение фонового тока детектора в зависимости от расхода потока может быть связано со следующими причинами: наличием примесей в газе-носителе; попаданием атмосферного кислорода через течи в газовых линиях в детектор с газом-носителем, что приводит к уменьшению фонового тока, причем увеличение расхода ведет к уменьшению диффузии воздуха в систему и, следовательно, к изменению фонового тока; обратной диффузией воздуха на выходе детектора; ростом давления в детекторе с увеличением пневматического сопротивления выходной трубки, причем увеличение давления в ДЭЗ приводит к увеличению фонового тока и чувствительности детектора (рис. 57).

2. Фоновый ток зависит от плотности газа в детекторе, которая, в свою очередь, зависит от давления и температуры в детекторе. Так, изменение температуры в детекторе на 5 °С вызывает изменение фонового тока на 0,5%. Типичным проявлением влияния температуры является синусоидальная форма нулевой линии. Аналогичный эффект получается при изменении температуры комнаты и электронных компонентов.

Для детектора, работающего при постоянном напряжении, наблюдается значительное влияние температуры и расхода газа-носителя на его фоновый ток.

3. Площадь пика обратно пропорциональна расходу газа-носителя, так как показания ДЭЗ пропорциональны концентрации в рабочем объеме детектора. Время прохождения пика пробы через детектор обратно пропорционально расходу газа-носителя. Это характерно для всех концентрационных детекторов (по теплопроводности, по сечению ионизации). Влияние расхода газа-носителя на чувствительность детектора иллюстрируем рис. 58. Чувствительность детектора (как коаксиального, так и плоскопараллельного) уменьшается с увеличением расхода.

Применяемый для электроно-захватного детектора газ-носитель необходимо тщательно осушить и очистить. Источниками примесей, захватывающих электроны и снижающих чувствительность детектора, могут быть загрязненные газ-носитель, соединительные трубки и неподвижная фаза в колонке, а также течи в системе. Непосредственная информация о наличии примесей в газе, поступающем в детектор, может быть получена на основе измерений фонового тока детектора, который должен быть заранее определен для всех интервалов импульсов и значений постоянного напряжения.

Новый ДЭЗ необходимо проверять с чистой пустой колонкой и газом-носителем высокой степени чистоты. Кроме того, колонка, система ввода пробы и соединительные трубки должны быть предварительно тщательно очищены и стабилизированы при максимально возможной температуре.

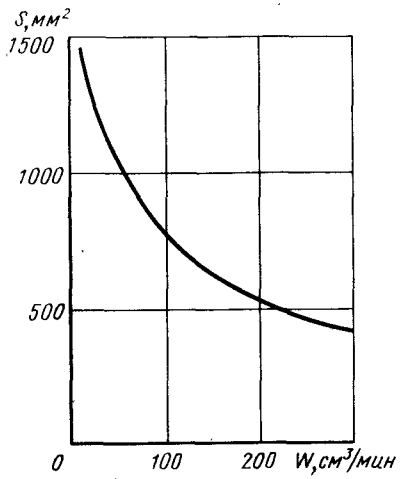


Рис. 58. Зависимость площади пика S от полного расхода газа W через ДЭЗ

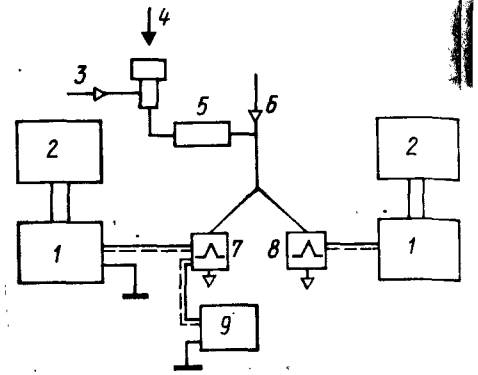


Рис. 59. Схема системы для измерения электроиного сродства органических соединений с помощью ДЭЗ:

1 — усилители; *2* — регистраторы; *3* — ввод газа-носителя; *4* — ввод пробы; *5* — колонка; *6* — ввод Ar + 0,3% H_2; *7* — ДЭЗ; *8* — ДФИ; *9* — генератор импульсов

При качественном анализе с применением ДЭЗ обычно выполняются измерения:

площади поперечного сечения захвата электронов, являющейся характеристикой анализируемого вещества при определенной энергии электронов. Параллельно с ДЭЗ в качестве количественного детектора обычно используются ДПИ или ДФИ;

относительных коэффициентов захвата электронов различных соединений на установке с двумя детекторами, которые характеризуют относительную чувствительность ДЭЗ.

Чтобы выявить связь способности к захвату электронов с химической активностью и физиологическими свойствами соединений, изучается их электронное сродство. Рядом исследователей были получены коэффициенты захвата тепловых электронов для различных органических соединений. Сравнение экспериментальных результатов с теоретически вычисленным электронным сродством молекул дало хорошее совпадение. Средняя погрешность определения электронного сродства составляла 0,2 ... 0,3 э·В.

Сравнение сигналов ДЭЗ с импульсным питанием и сигналов универсального детектора позволяет оценить относительные коэффициенты захвата тепловых электронов $K_{з.т.э} = K/K_{ст}$, где K и $K_{ст}$ — отношения сигналов ДЭЗ и универсального детектора для данного вещества и стандарта. Эти коэффициенты имеют физический смысл констант равновесия тепловых электронов и нейтральных молекул с отрицательными ионами. Очевидно, что

определение значений $K_{з.т.э}$ для целого ряда веществ при условии получения воспроизводимых данных позволило бы применять их для идентификации хроматографических пиков. Измерение $K_{з.т.э}$ для нескольких десятков веществ с применением ДЭЗ с импульсным питанием показало, что эти величины могут быть использованы для идентификации веществ, однако требуется чрезвычайно тщательная стандартизация режима работы ДЭЗ и методики измерений.

Система, схема которой показана на рис. 59, позволяет измерить сродство органических соединений к свободным электронам с тепловой энергией. Концентрация испытуемого вещества в газовом потоке, выходящем из хроматографической колонки, измерялась ДФИ. Полученные коэффициенты захвата электронов для различных соединений и классов соединений представлены ниже ($K_{з.т.э}$ хлорбензола принят за 1):

Алифатические и ароматические углеводороды	0,01 ... 0,1
Спирты, кетоны, альдегиды, амины, нитрилы	0,01 ... 1,0
Монотрифтор-, монохлорсоединения	0,1 ... 10,0
Эфиры, оксалаты, стильбены, азобензол, ацетофенон	1,0 ... 10,0
Монобром-, дихлорсоединения	10 ... 10^2
Моноиодо-, трихлор-, дибром-, гексафторсоединения; моионитросоединения; алкилы металлов, бензофеион, цинамальдегид, бензальдегид, азулен, циклооктатрен, бензофенон	10^2 ... 10^4
Дииодо-, трибромо-, тетрахлор-, полифтор-, динитросоединения	10^3 ... 10^4
Хиноны, фумаратовые эфиры, дигидропиридин, перуват-, оксалацетат-, диацетилсоединения	10^3 ... 10^4

При изучении соединений, содержащих один и тот же гетероатом, установлено, что сродство к электронам зависит также от структуры молекулы углеводорода, а не только от электроотрицательности гетероатома. Так, разветвленные изомеры увеличивают захват электронов молекулами этих соединений. Определен порядок уменьшения чувствительности для различных Cl-, Br- и I-содержащих изомеров:

для Cl — $sec > tert > iso > n$;

для Br и I — $tert > sec > iso > n$.

При изучении электронного сродства различных молекул было установлено также, что в механизме захвата электронов основную роль играют два фактора: наличие сорбирующих электроны центров (атомов или групп атомов), т. е. способность молекул присоединять электроны; стабильность свободных радикалов, образующихся после электронного захвата и распада молекулярного иона.

При выполнении количественного анализа с помощью ДЭЗ следует учитывать потери пробы за счет адсорбции на носителе, неподвижной фазе и поверхности аппаратуры при анализе очень малых количеств компонентов, а также возможность окисления кислородом газа-носителя анализируемых соединений.

Для поддержания максимальной эффективности и чувствительности ДЭЗ необходимо соблюдать следующие меры предосторожности:

работать при минимально допустимой для данного анализа чувствительности детектора: чувствительность можно уменьшить за счет разбавления потока газа-носителя перед вводом в детектор или сокращения длительности периода между импульсами;

уменьшать активную адсорбционную поверхность, соприкасающуюся с пробой, и объем колонок;

вводить пробу непосредственно в колонку без применения специальных испарителей;

поддерживать температуру детектора несколько выше температуры колонки для устранения конденсации пробы и неподвижной фазы в детекторе;

использовать небольшие пробы (не более 10^{-9} г) сильно захватывающих электроны веществ (например, линдана), так как пробы насыщают ДЭЗ на несколько часов;

поддерживать достаточно высокий расход газа через детектор (не менее 40 ... 100 $см^3$/мин для различных типов детекторов) для продувки всех мертвых объемов перед детектором;

использовать колонку при температуре не выше максимальной рекомендуемой температуры для неподвижной фазы. Так как пары неподвижной фазы в этом случае не сжигаются, они будут накапливаться и конденсироваться в ДЭЗ. Это приведет к уменьшению фонового тока и потере чувствительности детектора;

не использовать в колонке в качестве неподвижных фаз вещества, способные захватывать электроны, такие как амиды, амины, галогенуглеродные соединения, нитрилы, хиноны и другие соединения;

проводить периодическую очистку детектора, нагревая его до максимально возможной температуры в течение нескольких дней с одновременной продувкой чистым и сухим газом;

очищать максимально натуральные экстракты перед вводом их в хроматограф для сведения до минимума возможного загрязнения детектора пробой; уменьшение фонового тока, происходящее после каждого ввода пробы, показывает, что загрязнение детектора происходит за счет соединений, присутствующих в пробе;

использовать количественный универсальный детектор совместно с ДЭЗ для упрощения калибровки и облегчения расшифровки данных;

проводить обязательную калибровку детектора для каждого определяемого соединения, при этом вводимая проба должна иметь такой размер, чтобы сигнал детектора не превышал 30% тока насыщения. Не использовать в качестве растворителей пробы соединения, способные захватывать электроны, например кетоны, спирты, галогенсодержащие вещества и т. п.

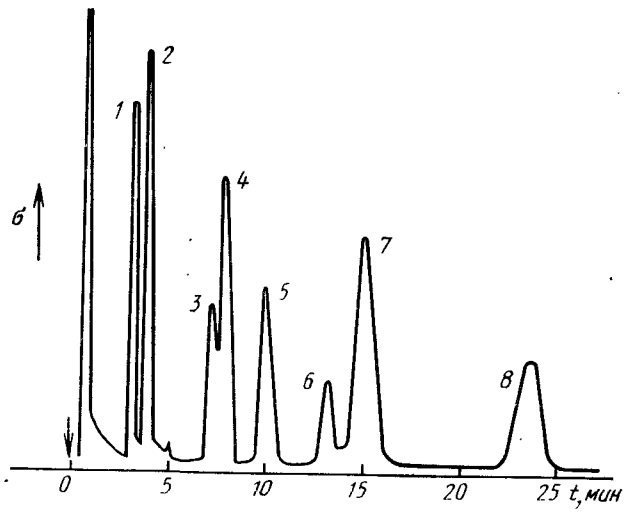


Рис. 60. Хроматограмма анализа стандартной смеси пестицидов на ДЭЗ (длина колонки 3 м; температура колонки 165 °С; НФ — 2,5% $QF = 1$ на хромосорбе W; расход ПФ (N_2) 60 $см^3$/мин):
1 — линдан; *2* — альдрин; *3* — гептахлор; *4* — п, п'-ДДЕ; *5* — о, п-ДДТ; *6* — эндрин; *7* — п, п'-ДДТ; *8* — метоксихлор

ДЭЗ может быть применен для количественного анализа токсичных соединений в воздухе, для анализа остатков пестицидов, гербицидов, инсектицидов и некоторых других соединений в биологических жидкостях, в пищевых продуктах и других объектах; в биологии для анализа аминов, токсичных соединений, гормонов, канцерогенных веществ; для анализа летучих галогенсодержащих соединений в различных пробах с чрезвычайно высокой чувствительностью; для анализа металлоорганических и неорганических соединений. ДЭЗ применяется также в парфюмерии для анализа духов; для анализа спиртных напитков и запахов; в медицине и в ряде других областей. Некоторые примеры практического использования ДЭЗ иллюстрируют рис. 60—66. В табл. 17 и 18 приведены экспериментальные данные, полученные в ГХ с применением ДЭЗ. Интенсивные теоретические работы по изучению механизма действия ДЭЗ направлены на улучшение их параметров и совершенствование конструкций в целях обеспечения возможности использования эффективного ККК.

Более подробно с различными примерами использования ДЭЗ можно ознакомиться в опубликованных обзорах и монографиях [12, 27].

Несмотря на то что ДЭЗ, обладающий целым рядом достоинств, в настоящее время является одним из основных газохроматографических детекторов, ему свойственны и некоторые недостатки: малый диапазон линейности; чувствительность к изменениям температуры; сравнительно невысокий верхний температурный

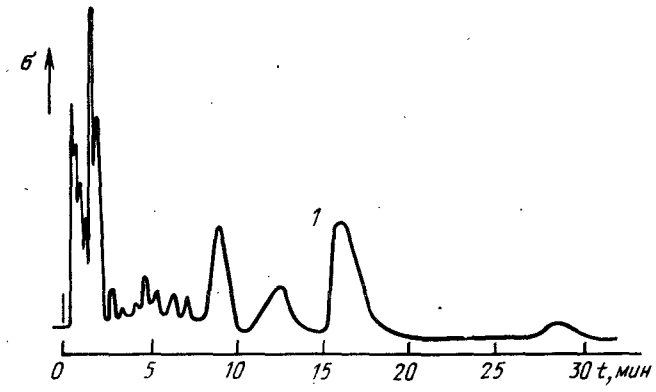


Рис. 61. Хроматограммы анализа пестицидов в сливочном масле на ДЭЗ с источником $^{3}H_1$ активностью $3{,}7 \cdot 10^9$ Бк (длина колонки 0,6 м; температура колонки 165 °С; сорбент — 2,5% *SE*-30 на Целите 545; расход ПФ (N_2) 90 см³/мин):
1 — ДДТ (0,25 млн⁻¹)

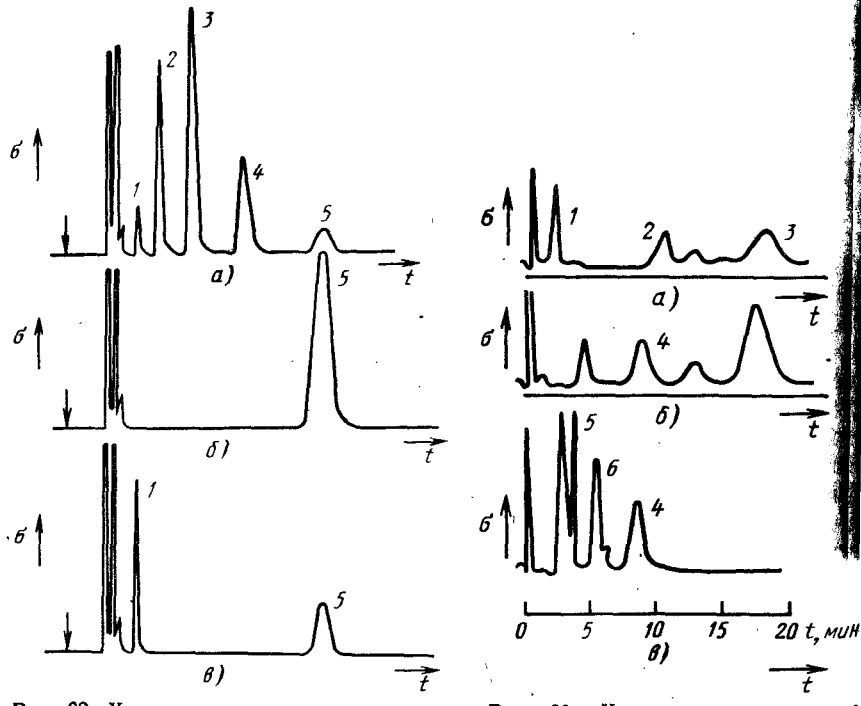


Рис. 62. Хроматограммы анализа хелатов свинца, используемых в качестве антиударных добавок в бензине:
а — марки *A*; *б* — марки *B*; *в* — марки *C*; *1* — тетраметилсвинец; *2* — триметилэтилсвинец; *3* — диметилдиэтилсвинец; *4* — метилтриэтилсвинец; *5* — тетраэтилсвинец

Рис. 63. Хроматограммы анализа хлорсодержащих пестицидов:
а — в яблоках; *б* — капусте; *в* — картофеле; *1* — линдан; *2* — эндрин; *3* — ДДТ; *4* — диэльдрин; *5* — альдрин; *6* — гептахлор

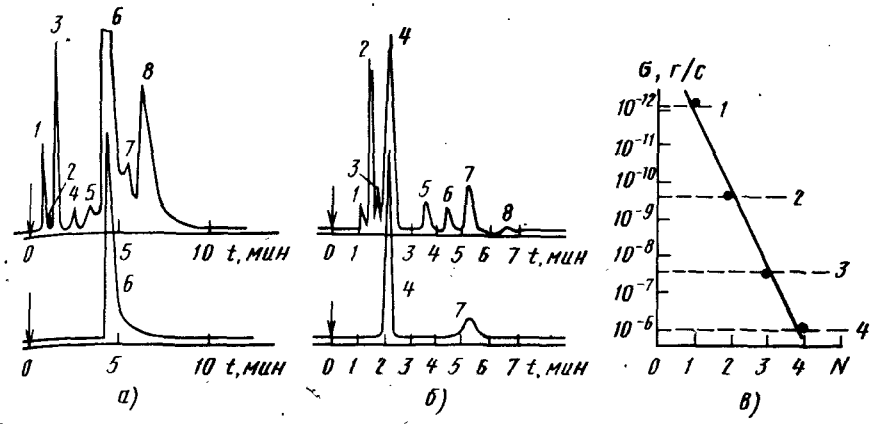


Рис. 64. Результаты анализов с применением двухкамерного ДЭЗ:
а — хроматограмма анализа $SnCl_4$ с ДЭЗ и ДТП; колонка с 20% Н-октадекана на фторопластовом носителе «Полихром-1», расход газа-носителя (N_2) — 27,2 см³/мин; температура 120 °С; пики: *1* — HCl; *3* — $SiCl_4$; *4* — $(CH_3)_4Sn$; *2*, *5* и *7* — неидентифицированы; *6* — $SnCl_4$; *8* — $(CH_3)_3SnCl$; *б* — хроматограмма анализа $(CH_3)_4Sn$ с ДЭЗ и ДТП; ток моста ДТП 150 мА; делитель 1 : 10; самопишущий прибор на 1 мВ; расход газа-носителя (N_2) 80 см³/мин; напряжение питания ДЭЗ 50 В; делитель 1 : 10; самопишущий прибор на 10 мВ; расход дополнительного потока газа 80 см³/мин; *1* — HCl; *2* — $(CH_3)_4Ge$; *3* — $SiCl_4$; *4* — $(CH_3)_4Sn$; *5* — $(CH_3)_3GeCl$; *6* — неидентифицирован; *7* — $SnCl_4$; *8* — $(CH_3)_3SnCl$ *в* — зависимость чувствительности детектора от положения атома в таблице Менделеева; *1* — CCl_4; *2* — $SiCl_4$; *3* — $GeCl_4$; *4* — $SnCl_4$

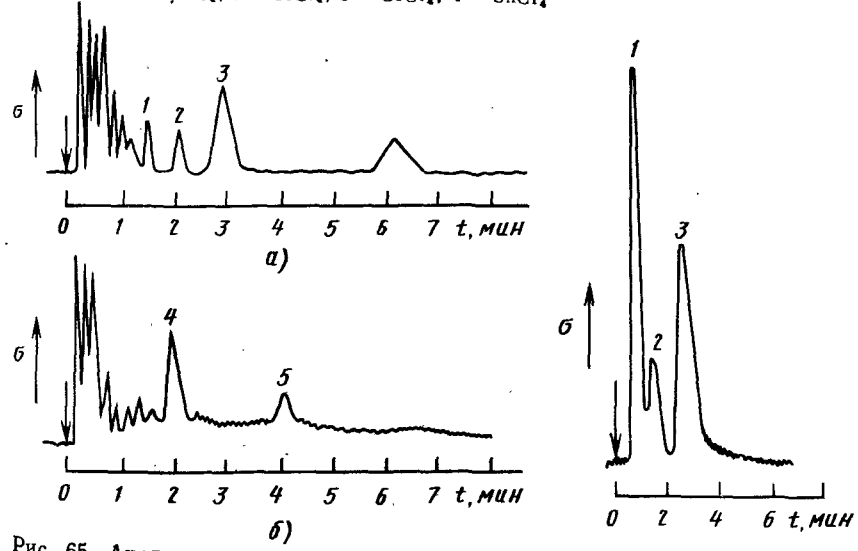


Рис. 65. Анализ содержания пестицидов с помощью ДЭЗ в молоке:
а — коровьем; *б* — женском; *1* — диэльдрин; *2* — о, п′ — ДДТ; *3* — п, п′-ДДТ; *4* — гелодрин; *5* — ДДТ

Рис. 66. Хроматограмма стандартного раствора трифторацетилацетоната (ТФА) бериллия (тефлоновая колонка длиной 1,5 м и диаметром 4 мм с 5% НФ *SE*-52 на носителе «Газ-хром-Z»; температура анализа 100 °С; газ-носитель N_2; расход 50 см³/мин; полный расход газа в детекторе 214 см³/мин):
1, *2* — примеси в растворителе; *3* — Be $(ТФА)_2$ $(1{,}2 \cdot 10^{-8}$ г)

Таблица 17

Минимально-детектируемое колнчество неорганических хлоридов в газе-носителе для двухкамериого ДЭЗ и ДТП

Соединенне	ДЭЗ		ДТП	
	$G_{min} \times 10^{10}$, моль	$G_{min} \times 10^{10}$, г/с	$G_{min} \times 10^{8}$, моль	$G_{min} \times 10^{8}$, моль
	Азот		Азот	Гелий
C_6H_6	$1{,}3 \cdot 10^{5}$	$3{,}3 \cdot 10^{4}$	2,1	2,7
$ZnCl_4$	$3{,}1 \cdot 10^{3}$	$1{,}1 \cdot 10^{4}$	1,1	6,9
$GeCl_4$	$6{,}5 \cdot 10^{1}$	$4{,}7 \cdot 10^{2}$	2,8	1,8
$PSCl_3$	5,9	10,0	8,1	15,0
$POCl_3$	1,6	8,3	6,8	16,0
$SiCl_4$	0,29	4,0	1,9	1,5
PCl_3	0,17	1,0	0,8	4,0
CCl_4	—	$9{,}0 \cdot 10^{-3}$	1,5	—

предел использования; вероятность возникновения побочных явлений, приводящих к ошибочным результатам.

В то же время следует иметь в виду, что при благоприятных условиях чувствительность ДЭЗ может достигать $3{,}0 \cdot 10^{-16}$ Моль/с (бутилиодид). По многим соединениям ДЭЗ является самым чувствительным из всех ионизационных детекторов, поэтому в некоторых случаях путем химических реакций оказывается целесообразным перевод соединений, слабозахватывающих электроны, в сильнозахватывающие, детектируемые с высокой чувствительностью.

С помощью ДЭЗ можно осуществить: определение сильнозахватывающих электроны веществ на фоне других соединений; идентификацию сложных органических молекул с различными функциональными группами.

Дальнейшие исследования в области электронозахватного детектирования должны привести к более полному пониманию механизма его работы и на этой основе к оптимизации рабочих параметров детектора. Не вызывает сомнений дальнейшее расширение круга соединений, для которых окажется целесообразным использование ДЭЗ для качественного и количественного детектирования. Характеристики некоторых типов ДЭЗ представлены в табл. 19.

Таблица 18

Содержанне пестнцндов в помидорах и продуктах из них

Объект	Малатион, млрд$^{-1}$	ДДТ, млрд$^{-1}$
Кожура	151	131
Семена	7	3
Паста	5	Следы
Сок	2	2
Мякость	1	3

Таблица 19

Характеристики некоторых типов ДЭЗ

Фирма,	Страна	Модель	Радиоактивный источник: Тип	Радиоактивный источник: Активность $\times 10^{-7}$, Бк	Максимальная рабочая температура, °С	Уровень шумов	Фоновый ток, А	Диапазон линейности, $\times 10^{-4}$	Предел детектирования (вещество) $\times 10^{14}$, г/с
Завод «Храматограф», г. Москва	СССР	«Агат-3»	^{63}Ni	—	350	—	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$	0,1	5,0 (линдан)
ОКБА, г. Дзержинск		«Цвет-560»	^{239}Pu	1,8		—	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$	<10	50 (линдан)
ОКБА, г. Йошкар-Ола		«Кристалл-2000»		—		$2 \cdot 10^{-12}$ А	—	<1,0	10 (линдан)
«Пай-Юником»	Великобритания	4900	^{63}Ni	37		—	—	1,0	2,0 (—)
«Карло-Эрба»	Италия	*Mega*			400	—	—	>1,0	10 (—)
«Вариан»	США	3700		55	350	50 мкВ	$8 \cdot 10^{-13}$	1,0	10 (линдан)
«Хьюлетт-Пакард»		5890-А				—	—		1,0 (линдан)
«Делси»	Франция	*DI-700*		—	320	5 мкВ	—	5,0	0,4 (линдан)
«Шимадзу»	Япония	*GC-14-A*		37	400	—	—	1,0	2,0 (*γ-BHC*)

10. ТЕРМОИОННЫЙ ДЕТЕКТОР

Название детектора «термоионный» (ДТИ) применяется в настоящее время для целого ряда детектирующих систем, в которых ионизационный ток возникает благодаря термически генерированным ионам.

Известны [36] два основных механизма возникновения таких ионов — поверхностная ионизация и термическое испарение солей щелочных металлов в пламени.

Вещества с низкими потенциалами ионизации могут со значительной вероятностью ионизироваться на горячих поверхностях с достаточно большой работой выхода (например, на платине). Поверхностная ионизация (первый механизм) наиболее типична для щелочных металлов. На этом принципе основан, в частности, галоидный течеискатель, который в различных вариантах используется и как детектор в ГХ. Такой детектор в дальнейшем мы будем называть детектором поверхностной ионизации (ПИД).

Платина имеет наибольшую работу выхода (5,32 э·В) по сравнению с такими металлами, как W, Ni, Ag, Cu (~4 э·В). Однако, когда платина используется совместно с щелочными металлами, имеющими более низкий потенциал ионизации (~4 ... 5 э·В), чем потенциал ионизации, например, органических молекул (~10 э·В) и радикалов (~6 ... 7 э·В), это дает большой положительный ионный ток. С вольфрамовой спиралью (работа выхода 4,33 э·В) только K, Rb и Cs могут обеспечить большой ток положительных ионов.

Установлено, что эмиссия положительных ионов с анода, нагретого в воздухе до определенной температуры, резко увеличивается в присутствии паров, содержащих галогены. Однако эмиссия падает со временем по мере исчерпания атомов щелочного металла. На этом основана работа галогенного течеискателя и детекторов, действующих по принципу ионизационных манометров.

Кроме того, ионный ток щелочных металлов, обеспечиваемый платиновой поверхностью, в большой степени зависит от свойств этой поверхности и от наличия следов углерода, хлора и других элементов на ней.

Электроотрицательные вещества или соединения, образующиеся на нагретой поверхности, притягивают электроны из металла. Это ведет к уменьшению числа электронов в верхнем слое металла и соответственно к увеличению работы выхода, что в свою очередь повышает возможность ионизации поверхностных атомов щелочных и других металлов с более высоким ионизационным потенциалом. Таким образом, даже органические радикалы, возникающие из молекул на горячей поверхности, могут ионизироваться. Потенциал ионизации большинства органических молекул не настолько высок, чтобы они могли ионизироваться на поверхности.

Сорбированные вещества (особенно углеродсодержащие) могут частично растворяться в рассматриваемых металлах. Как правило, получаемые поверхностные растворы имеют грубую структуру, что способствует диффузии щелочных металлов с глубины на поверхность. Кроме того, проникновение этих веществ в платину может привести к увеличению потока щелочного металла с ее поверхности. Однако ввод большого количества органических соединений при недостатке очищающего воздуха (кислорода) может привести к карбонизации поверхности и потере ее ионизирующей способности. При этом сигнал от детектора может стать даже отрицательным.

Таким образом, загрязнения, сорбированные на металлической поверхности, могут влиять на ионный ток, получаемый от этой поверхности.

Второй механизм состоит в том, что соли щелочных металлов (например, CsBr, Na_2SO_4 и др.) термически испаряются в пламени, и в газовой фазе объема детектора устанавливается равновесие (например, $CsBr + H^+ \rightleftarrows Cs^+ + HBr$), которое с увеличением температуры сдвигается в сторону увеличения диссоциации. Было замечено, что такая детектирующая система обладает высокой селективностью и чувствительностью к соединениям, содержащим галогены, азот и, особенно, фосфор, причем примерно одинаковая чувствительность наблюдалась как в случае применения ДПИ, так и ПИД. Механизм работы детектора во многом еще неясен.

Детектор, работающий по второму механизму, называется в настоящее время «натриевым термоионным детектором», «фосфорным детектором» или «термоионным детектором» (ДТИ).

Специфичной особенностью второго механизма является то, что основные процессы происходят в газовой фазе, а действие солевой поверхности проявляется в обеспечении молекулами *MeX*. Эксперименты показали, что детектирование органических соединений возможно в отсутствие твердой соли, если пары соли вводятся в пламя.

Известно, что при попадании фосфоресцирующего соединения в пламя цвет пламени меняется на голубой. Это явление используется в пламенно-фотометрическом детекторе (ДПФ). Установлено также, что облучение кристалла светом может привести к испарению вещества, причем квантовый выход фотоиспарения приближается к единице. Эффект фотоиспарения (который не следует путать с испарением от нагрева в результате облучения) сильно зависит от температуры кристалла.

Таким образом, на основе изложенного выше можно заключить, что свет, излучаемый фосфорными соединениями в пламени, способствует фотоиспарению соли. Другими словами, фотоны, испускаемые пламенем, поглощаются поверхностью соли и способствуют фотоиспарению соли щелочного металла. Испаренные щелочные атомы (или молекулы соли) ионизируются в пламени.

С этой точки зрения крайне высокая чувствительность к колебанию потока H_2, т. е. к температуре пламени, легко объяснима. Известно, например, что измерение расхода H_2 на 0,05% меняет ионный ток приблизительно на 1%. Однако при увеличении расхода H_2 примерно в 3 раза температура пламени не изменяется более чем на 400 °С. Отсюда можно определить энергию активации $\lambda \geqslant 50$ ккал/моль. Это значение существенно выше теплоты испарения солей галогенов (~30 ккал/моль). Более высокая энергия активации характерна для фотоиспарения.

Во всех рассматриваемых случаях ионы щелочных металлов имеют малую вероятность рекомбинации и являются носителями тока положительных зарядов. Этим объясняется длительное время жизни частиц, генерируемых во время работы ДТИ. Однако ионы щелочных металлов могут быть зарегистрированы на существенно бóльших расстояниях от горячей зоны пламени, чем CHO^+- и H_3O^+-ионы, которые определяют механизм работы стандартного ДПИ и имеют бóльшую вероятность рекомбинации. Этот механизм можно использовать для объяснения специфичного действия трехэлектродного ДТИ, производимого фирмой «Пай-Юникам» (*Pye-Unicam*, Англия), в котором фоновый ток и сигнал регистрируются отдельно. Для обеспечения повышенной стабильности детектора можно использовать специальный электрический нагреватель соли с температурной стабилизацией. При этом пламя используется как источник фотонов или для производства активных частиц, взаимодействующих с поверхностью. При проведении соответствующих экспериментов по выбору одного из рассмотренных механизмов необходимо учитывать, что активные частицы уносятся газовым потоком и диффундируют, в то время как свет распространяется прямолинейно. Кроме того, активные частицы могут быть изолированы от соли посредством экрана, прозрачного для фотонов (например, кристалла LiF, используемого в спектроскопии). Для испарения ионизации соли щелочного металла могут использоваться такие широко известные источники, как тепловой источник электронов, поверхностная ионизация горячего металла, фотоэлектроны или радиоактивные источники.

Преимуществом водородного пламени как средства ионизации является нечувствительность ДТИ к воде, воздуху и другим инертным газам по сравнению с другими ионизационными методами детектирования.

Ко второму механизму детектирования условно можно отнести механизм действия беспламенных ДТИ, в которых создается воздушно-водородно-гелиевая плазма вблизи нагретого электрическим током резервуара с солью. Процессы, ведущие к образованию сигнала детектора, происходят в этой плазме.

Для исследования механизма ДТИ с помощью масс-спектрометра (МС) был создан специальный источник ионов, используемый при атмосферном давлении. Условия ионизации на входе в МС идентичны условиям работы с газом-носителем N_2 и нагреваемым

электрическим током силой 2,5 А эмиттером ДТИ фирмы «Детектор Инжиниринг Текнолоджи» (*Detector Eng. Technol.*, США). Источник ионов работает при температуре 250 °С, расход очищенного N_2 30 см³/мин. Для всех исследованных нитробензолов отрицательные ионы не обнаружены в диапазоне масс 1 ... 500 а. е. м., однако получены неизвестные ионы с массами $\geqslant$500 а. е. м. Предполагается, что в газовой фазе ДТИ образуются отрицательно заряженные кластеры с молекулами нитробензола, которые способны образовывать кластеры более высокого порядка. Эти неожиданные результаты позволяют заключить, что селективность ДТИ к N- и P-содержащим соединениям связана с образованием кластеров при взаимодействии небольших ионов NO_2^- или $PO_2^-(PO^-)$ с молекулами анализируемых веществ в присутствии солей щелочного металла (Cs^+, Rb^+), которые обусловливают возникновение сигнала детектора на положительно заряженном коллекторе.

Механизм ДТИ исследован также методами эмиссионной и лазерной флуоресцентной спектроскопии. Изучены реакции в газовой фазе ДТИ с шариком из Na-стекла диаметром около 1 мм, насыщенного солью RbCl. Использован оптический многоканальный анализатор с монохроматором и фотодиодной матрицей в спектральной области 350 ... 950 нм. Измерения показали, что атомы щелочного металла шарик теряет не при испарении, а путем обмена с атомами водорода.

Показано [35], что в ДТИ с солевой таблеткой, используемом для анализа фосфорсодержащих соединений, основные процессы детектирования имеют место в объеме пламени, а не на поверхности солевого резервуара. При измерении улета соли с поверхности таблетки и при вводе трибутилфосфата (ТБФ) характер испарения соли не изменяется. Расчеты показали, что при температуре поверхности соли около 500 °С, расходе H_2 около 33 см³/мин, расходах газа-носителя и воздуха 30 см³/мин и 250 см³/мин соответственно улет соли CsBr с поверхности таблетки составлял около $4 \cdot 10^{11}$ молекул/с. При вводе в детектор потока ТБФ $2 \cdot 10^{14}$ молекул/с и эффективности ионизации 10^{-3} только $2 \cdot 10^{11}$ молекул/с ионизируется в детекторе. В детекторе в области малых концентраций пробы молекул CsBr всегда больше, чем молекул ТБФ, и нелинейность ДТИ начинает проявляться, когда их количества сравниваются. Таким образом, чем больше содержание молекул CsBr в пламени при постоянной его температуре, тем выше линейность детектора.

Итак, механизм получения фонового тока и полезного сигнала ДТИ состоит в ионизации атомов щелочного металла в газовой фазе. Ранее автором [35] было сделано предположение, что эти атомы также могут входить в кластеры.

Обеспечение оптимальных режимов работы детектора, стабилизация нагрева солевого резервуара (например, использование нагревателя по точке Кюри), правильный выбор геометрии

электродов и поиски источника ионов щелочного металла с низким уровнем шумов должны привести к еще более широкому применению ДТИ для решения различных аналитических проблем. Дальнейшее развитие ДТИ требует проведения комплекса работ по исследованию механизма термоионного детектирования, так как только ясное представление о механизме процесса позволит обеспечить оптимальные условия работы детектора в сложных и неисследованных случаях.

Конструкции ДТИ. В зависимости от механизма детектирования разработанные ДТИ можно подразделить на три группы: поверхностной ионизации и два варианта пламенно-термоионного детектора с одной и двумя горелками.

При исследовании явлений термоэлектронной эмиссии еще в 1940 г. было замечено, что нагретая до красного каления платина излучает положительные ионы. Эмиссия положительных ионов объяснялась присутствием на аноде солей щелочных металлов. На этом принципе в 1960 г. Кремер с сотрудниками разработали детектор с избирательной чувствительностью к галогенсодержащим соединениям, причем сигнал детектора оказался пропорционален числу атомов галогена в молекуле.

Было предложено предварительное сжигание пробы в пламени горелки ДПИ, расположенной на входе в термоионный детектор. Такой детектор работал по типу галоидного течеискателя. Предварительное сжигание применялось для удаления больших количеств растворителя в пробе (например, при анализе пестицидов). При вводе в объем детектора паров щелочных металлов (Cs, Na, K) путем их термического испарения обеспечивается значительное увеличение чувствительности.

Поверхностно-ионизационный детектор ПИД типа галоидного течеискателя, названный «галогенным», разработан в Институте химии Горьковского университета для анализа галогенсодержащих летучих неорганических соединений. Фарфоровый капилляр, предварительно насыщенный щелочью, с намотанной на него платиновой спиралью одновременно является нагревателем, анодом и источником ионов щелочного металла. В качестве катода служит цилиндр, изготовленный из платиновой фольги. Расстояние между анодом и катодом 1 ... 2 мм.

ПИД, основанный на увеличении эмиссии положительных ионов щелочных металлов с раскаленной металлической поверхности в присутствии паров галогенсодержащих соединений, разработан в Тартусском университете (рис. 67). Детектор состоит из платиновой проволоки, нагретой до 800 ... 1200 °С и расположенной в центре охлаждаемого катода из платиновой фольги с зазором 0,5 ... 0,8 мм. Чувствительность детектора зависит от наличия O_2 в газе-носителе. Оптимальное содержание O_2 около 2,2% (объемных). Чувствительность также зависит от типа, состава и расхода газа-носителя и в большей степени от температуры эмиттера (анода).

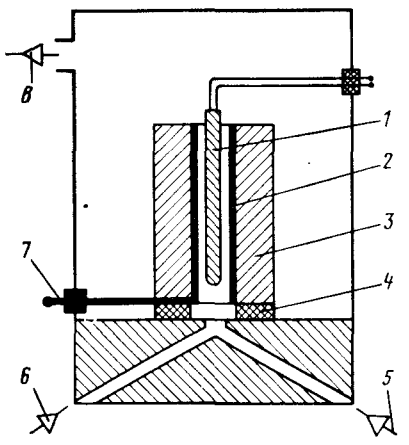


Рис. 67. Конструктивная схема ПИД: *1* — эмиттер; *2* — платиновый цилиндр; *3* — охладитель; *4* — керамическая подставка; *5* — вход газа-носителя; *6* — вход воздуха (O_2); *7* — электрод; *8* — выход газов

Известен метод приготовления насыщенного солью щелочного металла керамического анода, чувствительного к галогенам и способного работать в течение длительного времени с хорошей воспроизводимостью.

Первый истинный ДТИ, содержащий соль щелочного металла, был описан Кармен и Гиуфридой в 1964 г. С тех пор было предложено много различных конструкций ДТИ [3, 4, 11, 14, 18, 22]. Все эти детекторы имеют высокую чувствительность к фосфор-, азот- и хлорсодержащим (частично) соединениям, однако их работа нестабильна, поэтому они достаточно долго не использовались в серийных приборах.

ДТИ с одной горелкой широко применяется в ГХ и выпускается серийно большинством хроматографических фирм.

Детектор состоит из обычного ДПИ, в который несколько выше горелки вводится специальный металлический или керамический зонд, являющийся источником атомов щелочных металлов. В других случаях над горелкой помещается электрод, предварительно обработанный соответствующей солью щелочного металла. В большинстве этих ДТИ соль со время их работы нагревалась до необходимой температуры пламенем водородной горелки.

Рассмотренные детекторы имеют три основных недостатка: среднее время жизни зондов или электродов с солью щелочного металла невелико; время достижения равновесия после включения детектора достаточно большое; чувствительность детектора уменьшается по мере убыли соли щелочного металла.

Для устранения указанных недостатков над горелкой помещают резервуар из керамической трубки с солью щелочного металла NaBr или Na_2SO_4. В этом случае время непрерывной работы без ухудшения чувствительности составляет около 1000 ч, а время достижения равновесия — от нескольких часов до нескольких дней.

Разработана также конструкция, в которой мокрая мелко раздробленная соль засыпается в керамический шарик с вставленным в него стержнем диаметром около 1 мм. После высыхания соли стержень вынимается, а шарик укрепляется над горелкой. Время достижения равновесия для оптимальной и стабильной работы детектора составляет около 2 ч. Предложено также изготовлять солевой резервуар в виде спрессованной при высоком давлении

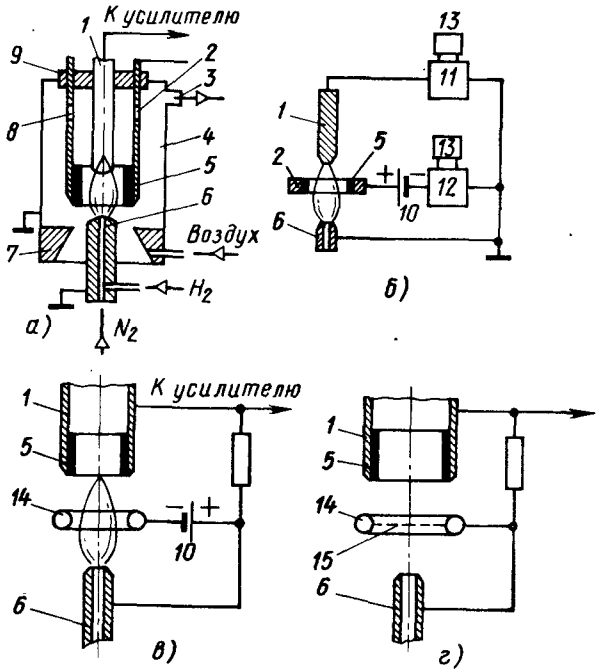


Рис. 68. Конструктивные и электрические схемы трехэлектродных ДТИ:
1 — коллектор; *2* — трубчатый электрод; *3* — выход газа из детектора; *4* — корпус; *5* — солевой цилиндр; *6* — горелка; *7* — распределитель; *8* — окна для прохода газа; *9* — изолятор; *10* — источник питания; *11* — измерительный усилитель; *12* — усилитель; *13* — регистратор; *14* — кольцевой электрод; *15* — сетка

соли щелочного металла CsBr с подходящим наполнителем, в качестве которого может применяться, например, хромосорб. Изготовленный таким образом внешне похожий на керамику наконечник размещается на верхней части кварцевой горелки ДПИ. Такое устройство детектора значительно увеличило стабильность показаний и долговечность его работы. При использовании детектора в течение более 400 ч уменьшения чувствительности не наблюдалось. Время достижения равновесия после поджигания пламени составляет всего около 5 мин.

С 1970 г. фирма «Пай-Юникам» выпускает трехэлектродный ДТИ, в котором спресованная с наполнителем соль (CsBr) изготовляется в виде цилиндра *5* с внутренним диаметром около 8 мм. Цилиндр вставляется в металлический держатель [36], являющийся третьим (наряду с горелкой и коллектором) трубчатым электродом (рис. 68, *а*). Применение такой конструкции ведет к увеличению стабильности, чувствительности и селективности детектора. Электрическая схема детектора представлена на рис. 68, *б*. Предложена (А. с. 512424 СССР, МКИ G 01 N 31/08) конструкция трехэлектродного ДТИ (рис. 68, *в*), в котором потенциальный кольцевой электрод *14* расположен на уровне горелки *6*, а солевой цилиндр *5* размещен на измерительном электроде (коллекторе *1*). Для снижения зависимости показаний ДТИ от расхода H_2 и повышения стабильности его работы предложено (А. с. 480971 СССР, МКИ G01 N 31/08) кольцевой электрод затягивать сеткой, при этом пламя не касается солевого цилиндра (рис. 68, *г*) [38].

Нестабильность работы ДТИ ранних конструкций объяснялась быстрым истощением источника соли щелочного металла, что связано с его разрушением, пассивацией, а также со значительным влиянием пламени на температуру солевого резервуара (А. с. 512424 СССР, МКИ G01 N 31/08). За последние годы предприняты попытки создания ДТИ нового поколения, в которых резервуар с солью вынесен из зоны пламени (А. с. 1249450 СССР, МКИ G01 N 30/68; А. с. 1260855 СССР, МКИ G01 N 30/68). Примером одного из таких детекторов может служить ДТИ хроматографа «Агат» (ПО «Манометр», г. Москва).

Изучение механизма работы детектора показало, что основные процессы в нем происходят в пламени, а соль служит только источником атомов щелочного металла.

Недостатками работы ДТИ с обогреваемой пламенем солью являются сильная зависимость основных характеристик детектора от расходов газов, трудность замены солевого резервуара, быстрое истощение запасов паров соли щелочного металла и соответственно малое время непрерывной работы детектора без изменения его основных характеристик, загрязнение соли продуктами горения анализируемых веществ. Указанные недостатки приводят к нестабильности работы детектора. Для их устранения предложена новая конструкция более стабильного ДТИ, в которой рабочий объем детектирования отделен от места образования паров соли щелочного металла (А. с. 566178 СССР, МКИ G01 N 31/08). Детектор был назван авторами термоаэрозольным детектором (ДТА-Ф или ДТА-А в зависимости от назначения).

Детектор (рис. 69) представляет собой комбинацию обычного ДПИ с генератором аэрозоля соли щелочного металла (А. с. 615413 СССР, МКИ G01 N 31/08). Генератор аэрозоля состоит из трех частей: термостатируемой камеры для испарения соли щелочного металла из ложки *22* в потоке инертного газа N_2, необходимого для транспортирования паров соли в пламя детектора; охлаждаемой зоны для превращения паров соли в монодисперсные аэрозольные частицы и конусного сопла для локального ввода аэрозоля в зону пламени.

Размеры, материал и размещение генератора аэрозоля относительно ДПИ выбирают таким образом, чтобы исключить распад и коагуляцию аэрозольных частиц до момента попадания их в пламя [29, 39].

На потенциальный электрод *9* детектора подается положительное напряжение от 100 до 300 В; горелка *10* и «минус» источника питания заземлены. Сигнал с измерительного электрода *3* пода-

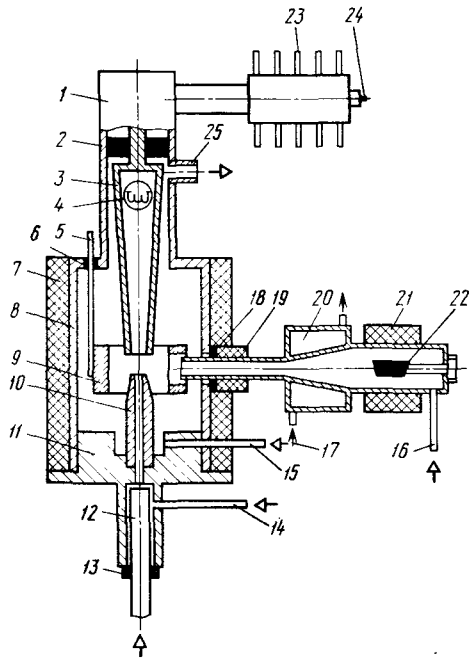


Рис. 69. Конструктивная схема ДТА хроматографа «Агат»:

1 — крышка; *2, 6* — изолятор; *3* — коллекторный электрод; *4* — спираль поджига; *5* — ввод потенциального электрода; *7* — нагреватель; *8* — корпус детектора; *9* — потенциальный электрод; *10* — горелка; *11* — основание детектора; *12* — колонка; *13* — уплотнение; *14* — вход водорода; *15* — вход воздуха; *16* — вход газа (N_2) в генератор аэрозоля; *17* — вход воды; *18* — уплотнение; *19* — уплотняющая гайка; *20* — водяной холодильник; *21* — нагреватель; *22* — ложка с солью CsBr; *23* — радиатор. *24* — коаксиальный разъем к электрометру; *25* — выход из детектора

ется на вход электрометрического усилителя *24* и регистрируется потенциометром.

В качестве источника паров щелочного металла использовалась соль CsBr, размещенная в кварцевой ложке *22*. Подача соли в виде аэрозольных частиц обеспечивает более стабильный поток щелочного металла.

Аэрозольные частицы соли поступают в горячую зону детектора (внутри потенциального электрода) и уносятся воздушным потоком к выходу детектора. На выходе из детектора (в холодной зоне) имеет место частичная конденсация соли, но она не оказывает заметного влияния на его работу.

Соль щелочного металла испаряется в термостатируемой камере, температура которой с помощью терморегулятора поддерживается с погрешностью не более 0,1 °С. Температура нагрева соли около 500 °С. Образовавшийся пар потоком инертного газа выносится в охлаждаемую часть конденсатора и под действием поля с большим температурным градиентом охлаждается, переходит в состояние перенасыщения и затем в аэрозоль. Монодисперсность аэрозоля достигается путем разбавления его большим потоком инертного газа.

Детектор может работать более 2000 ч без замены резервуара с солью при постоянстве чувствительности и силы фонового тока. Количество CsBr на держателе около 1 г.

Перед установкой в генератор соль нагревается в течение 20 ... 30 ч при температуре 400 °С для удаления летучих загрязнений, увеличивающих уровень шумов и дрейф детектора.

Преимуществом рассмотренной конструкции ДТА является незначительная зависимость его чувствительности, дрейфа нулевой линии и уровня шумов от изменений расходов газов (водорода, воздуха и газа-носителя) в довольно широкой области. Например, чувствительность ДТА изменяется лишь на 1% при изменении расхода водорода на 1%; зависимость чувствительности от изменения расхода газа-носителя (азота) еще меньше.

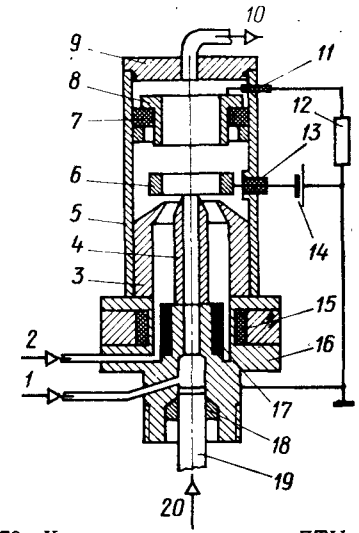


Рис. 70. Конструктивная схема ДТИ с выносным источником соли (CsBr):

1 — вход водорода; *2* — вход воздуха; *3* — вкладыш; *4* — горелка; *5* — корпус; *6* — потенциальный электрод; *7, 11, 13* — изоляторы; *8* — коллектор; *9* — крышка; *10* — выход газов; *12* — нагрузка; *14* — источник питания; *15* — нагреватель; *16* — основание; *17* — солевой цилиндр; *18* — уплотнение; *19* — колонка; *20* — вход газа-носителя

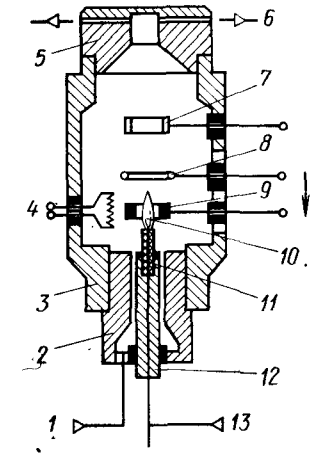


Рис. 71. ДТИ фирмы «Карло-Эрба»:

1 — вход воздуха; *2* — основание; *3* — корпус; *4* — спираль поджига; *5* — крышка; *6* — выход газов; *7* — коллекторный электрод; *8* — потенциальный электрод; *9* — держатель соли; *10* — пламя; *11* — горелка; *12* — держатель горелки; *13* — вход водорода; *14* — вход газа-носителя

Конструкция ДТИ (А. с. 940054 СССР, МКИ G01 N 31/08), в котором соль щелочного металла помещена в специальной обогреваемой камере между детектором и колонкой, а пары щелочного металла поступают в рабочий объем детектора, расположенный между потенциальным *6* и коллекторным *8* и электродами, показана на рис. 70.

В ДТИ фирмы «Карло-Эрба» (рис. 71) применяется обогреваемая пламенем таблетка с солью щелочного металла. Настраиваемые по высоте держатель *9* таблетки и потенциальный электрод *8* перемещаются относительно друг друга, изолированной горелки *11* и коллекторного электрода *7*. Графики зависимости силы фонового тока $I_ф$ для этого детектора от расстояния l между потенциальным и коллекторным электродами при различных расходах водорода приведены на рис. 72. Как следует из анализа указанных графиков, при расходе водорода 30 см³/мин наиболее стабильный, хотя и не максимальный, фоновый ток может быть получен для расстояния более 3 мм. От расстояния между элект-

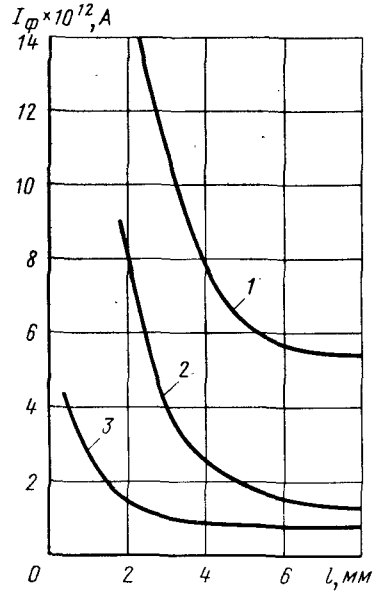


Рис. 72. Зависимость фонового тока $I_ф$ ДТИ фирмы «Карло-Эрба» от расстояния l между электродами при расходе водорода, равном:
1 — 39 см³/мин; *2* — 36 см³/мин; *3* — 30 см³/мин

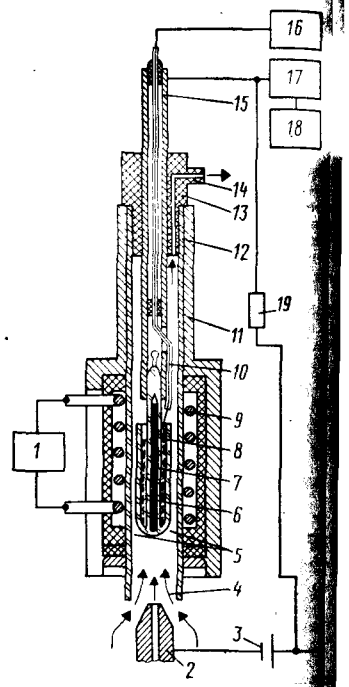


Рис. 73. Конструкция ДТ по точке Кюри

родами зависят также отношение сигнала к шуму и его N/P-селективность.

В хроматографах серии «Хром» (ЧСФР) применяется пламенный ДТИ с одной горелкой и с солью NaCl. Путем оптимизации формы горелки и расходов газов удалось повысить чувствительность детектора к галогенсодержащим углеводородам.

Чувствительность ДТИ несколько увеличивается при замене таблетки с солью щелочного металла на керамический зонд из LaF_6/SiO_2.

Предложен ДТИ (А. с. 1616150 СССР, МКИ G01 N 30/68), в котором источник ионов выполнен в виде легко заменяемого сосуда из кварца для соли щелочного металла с центральным стержнем. В предложенном детекторе пламя отделено от места образования паров солей щелочных металлов. Соль разогревается в сосуде из тугоплавкого материала под действием Джоулевой теплоты, выделяемой стержнем, температура которого поднимается до точки Кюри за счет энергии воздействующего на него высокочастотного электромагнитного поля. Такой подогрев обеспечивает высокую стабильность температуры сосуда с солью (при температуре 700 ... 800 °С нестабильность не превышает ±0,1 °С,

т. е. ~0,02%). При этом нет необходимости в токоподводах и в платиновой спирали подогрева, что снимает вопрос каталитической конверсии на металле и проблему его коррозии.

Некоторые примеры сплавов с различными значениями точек Кюри и соответствующие им по температуре плавления соли щелочных металлов приведены в табл. 20, из которой видно, что для любой соли можно подобрать сплав, обеспечивающий оптимальные условия работы термоионного источника.

Общий вид ДТИ представлен на рис. 73. Детектор включает корпус *11*, камеру ионизации *5* из кварца, в которую помещают соль *6* щелочного металла с центральной трубкой *7*. Во внутренней полости трубки *7* помещен сердечник *8* нагревателя из магнитномягкого сплава. Резервуар с солью расположен в защитной кварцевой трубке *12*, на внешней поверхности которой размещается обмотка *9*, подсоединенная к генератору высокой частоты *1*.

В верхней части детектора установлены трубчатый коллекторный электрод *15*, соединенный с усилителем *17* и через резистор *19* с источником питания *3*, и изолятор *13* с выходным штуцером *14*. Под камерой ионизации расположена водородная горелка *2* обычного ДПИ с подачей дополнительных газов *4*. Обмотка *9*, питаемая от высокочастотного генератора *1*, создает в объеме трубки *7* высокочастотное поле, которое индуцирует в сердечнике *8* электрический ток. Благодаря выделению Джоулевой теплоты сердечник разогревается до точки Кюри (например, до 960 °С для сплава 0,35-П-49К2ФА), при этом он теряет магнитные свойства; ток индукции исчезает, сердечник охлаждается; затем процесс нагрева повторяется. Таким образом температура сердечника поддерживается вблизи точки Кюри с высокой стабильностью (±0,1 °С).

Продукты сгорания анализируемых веществ, соединяясь с ионами щелочного металла, образуют сильно электроотрицательные кластеры, которые отдают свой заряд электроду *15*. Для нейтрализации заряда, образующегося за счет уноса ионов щелочного металла с поверхности соли *6*, предусмотрен проводник *10*, по-

Таблица 20

Характеристики магнитно-мягких сплавов и солей щелочных металлов

Марка сплава	Точка Кюри, °С	Соль	Температура, °С		Температура соли, обеспечивающая давление ее паров 133,3 Па, °С
			плавления соли	кипения солн	
0,35-1-79 НМ	430	NaOH	320	1378	739
0,35-1-16Х	680	CsCl	646	1300	744
0,35-20295	770	NaBr	750	1392	800
0,35-П-49К2ФА	960	NaCl	800	1412	865

ающий потенциал нейтрализации (смещения) от блока питания *16*. Сигнал коллекторного электрода поступает на электрометрический усилитель *17* и затем регистрируется самопишущим потенциометром *18*.

В рассматриваемом ДТИ предел детектирования уменьшился почти на порядок, снизился также уровень флуктуационных шумов. Экономический эффект получен за счет исключения операций по прессованию солевых таблеток, многократного использования одного и того же резервуара, увеличения времени непрерывной работы без остановки хроматографа, возможности быстрой замены типа соли вместе с источником нагрева.

В качестве солей щелочных металлов могут быть использованы KCl, KBr, CsCl, CsBr и др. При этом температуру солевого резервуара определяют путем подбора состава магнитно-мягкого материала таким образом, чтобы она была несколько выше температуры плавления соли. После помещения мелко раздробленной соли в сосуд она расплавляется и выдерживается при рабочей температуре.

ДТИ может быть использован не только в аналитической ГХ, но и в капиллярной жидкостной и капиллярной сверхкритической флюидной хроматографии с кварцевыми капиллярными колонками с внутренним диаметром 0,02 ... 0,5 мм. В этом случае конец кварцевого капилляра длиной около 10 мм зачищают от полимерного покрытия и герметично вводят в детектор до уровня сопла горелки.

Разработаны и серийно выпускаются рядом зарубежных фирм ДТИ, в которых соль щелочного металла (обычно, Rb_2SO_4) запаивается в бусинку из стекла или керамики. Бусинка нагревается от запрессованной в соль платиновой спирали и размещается над соплом детектора. Ряд авторов предлагают различать описанные выше два типа детекторов и обозначать пламенный детектор как ПДТИ, а беспламенный — ДТИ. Однако, на наш взгляд, в связи с одинаковым предполагаемым механизмом детектирования эти детекторы равнозначны.

Детектор с бусинкой из Rb_2SO_4 может быть успешно использован с кварцевой капиллярной колонкой (см., например, рис. 123). Конец колонки обычно находится на 2 ... 3 мм ниже пламени. Оптимальные расходы водорода, воздуха и дополнительного газа в этом случае подбирают экспериментально.

Разработаны беспламенные ДТИ, сигнал которых образуется в водородно-воздушной среде, содержащей достаточное количество паров щелочного металла, при попадании в рабочий объем P- или N-содержащего соединения.

Фирма «Паттерсон детектор инжиниринг энд технолоджи» (*Patterson Detector Eng. Technology*, США) предложила новую конструкцию ДТИ (Пат. 4524047 США, МКИ G01 N 30/70), схема расположения электродов и источника соли которого представлены на рис. 74, а конструкция приведена на рис. 75. Детектор

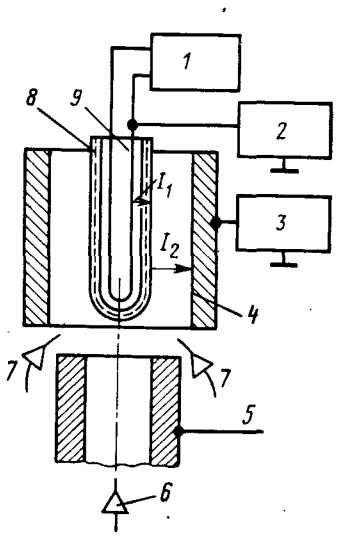


Рис. 74. Схема расположения электродов в ДТИ с тремя режимами работы:

1 — стабилизатор температуры; *2* — блок питания; *3* — усилитель; *4* — корпус; *5* — хроматографическая колонка; *6* — газноситель; *7* — дополнительные газы; *8* — соль; *9* — источник ионов; I_1 — ток миграции зарядов через тело источника ионов; I_2 — ток утечки зарядов с поверхности источника ионов

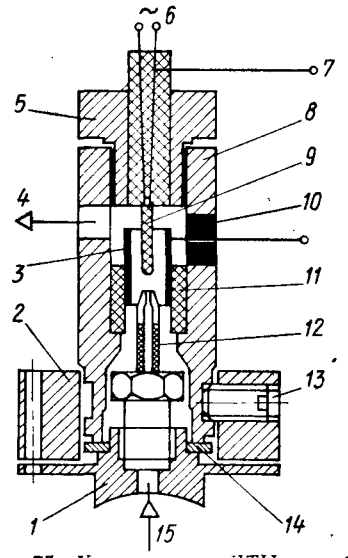


Рис. 75. Конструкция ДТИ для беспламенного режима работы:

1 — основание; *2* — монтажный фланец; *3* — коллектор; *4* — выход газов; *5* — сменный держатель резервуара соли; *6* — контакты нагревателя; *7* — дополнительный потенциальный ввод; *8* — корпус. *9* — источник соли; *10* — изолятор; *11* — керамический изолятор; *12* — горелка; *13* — винт крепления; *14* — алюминиевая прокладка; *15* — вход газов

может работать в двух режимах термоионного детектирования, а также в режиме каталитического беспламенного ионизационного детектирования. Режимы выбирают путем вариации состава электрически нагреваемого термоионного и каталитического источников и смеси газов, используемых в детекторе.

Термоионный источник для первого режима работы ДТИ имеет высокую концентрацию атомов Cs в керамической основе, работает в атмосфере N_2, обеспечивает очень высокую селективность и предел детектирования на уровне единиц нанограмма для соединений, содержащих электроотрицательные функциональные группы, такие как NO_2.

Термоионный источник для второго режима работы ДТИ имеет низкую концентрацию атомов Cs в керамической основе, используется в атмосфере воздуха с небольшим количеством H_2 и обладает селективностью к веществам, содержащим N и P.

Каталитический источник изготовляется из керамической основы, содержащей Ni, работает в атмосфере воздуха и H_2 и имеет универсальные показания ко всем органическим веществам с некоторым увеличением для гетероатомных соединений.

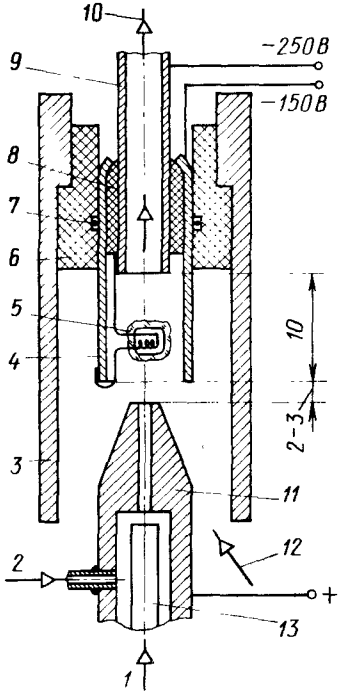


Рис. 76. Конструкция ДТИ фирмы «Хьюлетт-Пакард»:

1 — вход газа-носителя; *2* — вход водорода; *3* — корпус; *4* — центральный электрод; *5* — бусинка с солью и нагревателем; *6*, *8* — изоляторы; *7* — уплотнение; *9* — коллектор; *10* — выход газов; *11* — сопло; *12* — вход воздуха; *13* — колонка.

Детектор может быть использован для анализов сточных вод при экстракции их метанолом.

Разработка беспламенного детектора также перспективна в плане создания микросхемного варианта ДТИ.

Фирма «Хьюлетт-Паккард» (*Hewlett-Packard*, США) применяет ДТИ, который также может работать в пламенном и беспламенном режимах (рис. 76). Бусинка *5* с солью и запрессованной платиновой спиралью с помощью точечной сварки соединяется с двумя электродами *4*, *9* и вместе с ними образует неразъемную конструкцию. Запасные электроды хранятся в пробирках, при этом исключена возможность порчи бусинки. Напряжение питания, полярности электродов и расстояния между ними указаны на рис. 76.

При работе такого ДТИ в пламенном режиме устанавливаются расходы H_2 — 30 см³/мин, воздуха — 240 см³/мин и газа-носителя (преимущественно He) около 30 см³/мин. Для беспламенного режима чаще всего применяется добавка 8% H_2 в He, при этом расход H_2 не должен превышать 3 см³/мин, чтобы плазма не загоралась. Расход воздуха около 50 см³/мин. Температура детектора 350 °C. Селективность детектора зависит от старения коллектора. По прошествии трех недель сигнал по N уменьшается (не более чем в 2 раза), а сигналы по P и C увеличиваются (не более чем в 3 раза) по сравнению с сигналами, полученными через три дня после включения.

Преимущество ДТИ с одной горелкой состоит в том, что его можно легко изготовить из обычного ДПИ, введя в него лишь незначительные изменения.

Кармен в 1970 г. предложил ДТИ с двумя, помещаемыми одна над другой горелками и разделенными платиновой сеткой с нанесенной на нее солью или гидрооксидом щелочного металла. Такой детектор представляет собой, по существу, комбинацию двух независимых детекторов: ДПИ (нижний) и ДТИ (верхний). Электрические сигналы каждого пламени записываются на отдельных регистраторах. Продукты сгорания пробы (в нижней горелке ДПИ) способствуют испарению щелочного металла с поверхности платиновой сетки, на которую нанесены соединения щелочных металлов. Испаряющиеся соединения щелочных металлов попадают на верхний электрод и там ионизируются. Недостатком такого детектора является уже отмеченное постепенное уменьшение чувствительности по мере расходования соли щелочного металла, что вызывает необходимость частой регенерации и уточнения калибровочных характеристик детектора.

Достоинством двухпламенной системы детектирования является почти полная нечувствительность детектора к органическим соединениям, не содержащим фосфора и галоидов, так как эти соединения сжигаются в нижнем пламени.

Сетка, помещаемая между двумя горелками подобного комбинированного детектора, играет роль лишь носителя соли щелочного металла, поскольку применение сеток из различных материалов и с ячейками разных размеров практически не влияло на чувствительность детектора. Платина в этом случае предпочтительна ввиду ее большой реакционной стойкости.

Фирма «Перкин-эльмер (*Perkin-Elmer*, США) также применяла ДТИ с двумя горелками. На верхнюю горелку в виде спирали устанавливается запаянный платиновый капилляр, заполненный щелочью. При нагреве капилляра в пламени щелочь диффундирует к поверхности капилляра, обеспечивая поступление в рабочий объем детектора ионов щелочных металлов.

Преимуществом двухпламенного детектора является также отсутствие делителя потоков на выходе из колонки при одновременной работе двух совмещенных в одну систему детекторов: универсального ДПИ и селективного ДТИ.

Конструкция двухпламенного ДТИ, горелка которого раздваивалась на конце, позволяет без удваивания потоков воздуха, водорода и газа-носителя получать два различных детектора в одном: ДПИ и ДТИ или два ДТИ, например с разными солями. При этом не было необходимости в использовании делителя потоков на выходе колонки. Так как компоненты пробы достигают обоих детекторов одновременно, дифференциальная система записи сигналов двух детекторов позволяет устранять пики, вызванные большими количествами органических веществ, не содержащих фосфора и галогенов. Кроме того, с таким детектором можно удовлетворительно работать, используя капиллярные колонки без потери их разрешающей способности.

Ряд фирм, выпускающих хроматографическую аппаратуру, осуществляют в коммерческом масштабе поставку ДТИ различных конструкций в комплекте с выпускаемыми ими хроматографами. Характеристики ДТИ некоторых типов представлены в табл. 21.

Характеристики ДТИ. Сигнал поверхностно-ионизационного детектора при одном и том же размере пробы зависит от расхода газа-носителя. Сигнал детектора увеличивается с увеличением

Таблица 21

Характеристики некоторых типов ДТИ различных фирм

Фирма, город	Страна	Модель	Соль	Потенциал, В	Уровень шумов $\times 10^{12}$, А	Предел детектирования $\times 10^{14}$, г/с		Диапазон линейности, $\times 10^{-3}$	Селективность по отношению к углероду, $\times 10^{-4}$		Оптимальный расход водорода, см³/мин
						по P	по N		по P	по N	
«Хроматограф», г. Москва	СССР	ТАД, «Агат-4»	CsBr	100 ... 300	6,4	5,0	50	1,0	100	1,0	23 ... 37
ОКБА, г. Дзержинск		«Цвет-550», «Цвет-570»		300	—	26			—	—	20
«Филипс» «Пай-Юником»	Великобритания	PU-4900		150	—	—	40	>1,0	—	—	20 ... 40
«Карло-Эрба»	Италия	«Mega»	NaCl	150 ... 300	0,2	20			100	10	30
«Вариан»	США	3700	CsBr	300	—	5,0	10	10 (P) 100 (N)	50	0,002 (P/N)	16
«Перкин-Элмер»		8700	Rb^+	—	—	50		<100	10	0,01 (P/N)	—
«Хьюлетт-Пакард»		5890A	Rb_2SO_4	—		10		100	200	1,0	3
«Делси»	Франция	DI-700	NaOH	0 ... 50	0,2	5,0	10		100	20	—
«Шимадзу»	Япония	GC-8A; GC-9A; GC-14A	—	—	—	0,5	3,5	15	150	15	—

Таблица 22

Расход газов W, см³/мин, для ДТИ фирмы «Карло-Эрба»

Газ-носитель		Водород	Воздух
He	20 ... 40	25 ... 30	250 ... 300
N_2		35 ... 40	200 ... 250

Рис. 77. Зависимость показаний ДТИ фирмы «Карло-Эрба» от расхода H_2:
1 — роннель (100 пг); *2* — азобензол (1 нг); *3* — диэтилфталат (400 нг)

потока газа-носителя. Это позволяет отнести рассматриваемый детектор к типу потоковых.

Увеличение фонового тока пламенного ДТИ приводит к увеличению его полезного сигнала. Фоновый ток детектора, в свою очередь, зависит от температуры соли щелочного металла, помещаемой в пламя или около него. Температура соли непосредственно зависит от температуры пламени. Температура и размер пламени, как было показано еще при рассмотрении ДПИ, зависят от расхода водорода. При изменении расхода газа-носителя (обычно азота) меняется состав пламени (количественное отношение азота к водороду) и, следовательно, его температура. Однако это влияние менее значительно, чем влияние изменения расхода водорода. Увеличение расхода водорода свыше определенного для каждого детектора значения наряду с повышением чувствительности приводит к значительному росту уровня шумов, причем реальная чувствительность детектора значительно падает. Попытки уменьшения уровня шумов за счет снижения расхода водорода (например, с 30 до 18 см³/мин) приводят к снижению ионизационной эффективности детектора.

Зависимость сигналов ДТИ фирмы «Карло-Эрба» от расхода H_2 приведена на рис. 77. Увеличение расхода приводит к увеличению фонового тока и чувствительности как к P-содержащим (роннель), так и к N-содержащим (азобензол) соединениям по сравнению с чувствительностью к углеводородам (диэтилфталат), однако при этом увеличиваются шум и дрейф, связанный со скоростью испарения соли. Поэтому необходимо устанавливать такой расход H_2, чтобы получить оптимальные показания ДТИ с солевым резервуаром, обогреваемым пламенем.

Оптимальные расходы газов для ДТИ фирмы «Карло-Эрба» приведены в табл. 22.

Поскольку поступающие в детектор газы (азот и воздух) имеют более низкую, чем пламя, температуру, изменение расходов газа-носителя и воздуха также может оказывать влияние на показания ДТИ.

Поток воздуха необходимо выбирать с таким расчетом, чтобы поддерживать процесс горения и продувать детектор для удаления продуктов сгорания. При низких расходах воздуха чувствительность детектора заметно уменьшается, так как сказывается недостаток кислорода. При расходах примерно от 200 $см^3$/мин и выше влияние изменения расхода воздуха на чувствительность детектора невелико. При очень высоком расходе воздуха (больше 500 $см^3$/мин) реальная чувствительность детектора уменьшается за счет охлаждения соли большими массами входящего более холодного воздуха и увеличения уровня шумов за счет большой турбулентности потока.

Измерение расходов (особенно водорода) с высокой точностью, в свою очередь, является сложной задачей. Однако в связи с тем, что изменение расходов газов приводит к изменению фонового тока детектора, который для ДТИ значительно больше, чем для большинства других ионизационных детекторов, фоновый ток термоионного детектора можно использовать как контрольный параметр режима его работы, а также для проверки постоянства расхода газов. Обычно при оптимальном режиме работы детектора устанавливают силу фонового тока, который поддерживают затем постоянным путем регулировки расходов газов. При этом надо иметь в виду, что расход газа-носителя должен обеспечивать нормальное течение процесса хроматографического разделения в колонне.

Следует также иметь в виду, что показания ДТИ к соединениям различных классов неодинаково зависят от расхода водорода. Сигнал детектора может даже стать отрицательным при увеличении расхода водорода, например, в случае анализа углеводородов или хлорированных соединений. Соотношение между показаниями детектора и расходом водорода различно для соединений, содержащих азот и фосфор. Кроме того, степень влияния расхода водорода на показания детектора зависит от расстояния между коллектором и горелкой.

Погрешность поддержания расходов для пламенных ДТИ не должна быть больше $\pm 0{,}01$ $см^3$/мин при расходе водорода около 20 $см^3$/мин и $\pm 0{,}1$ $см^3$/мин расходе воздуха 200 $см^3$/мин. Поддержание с такой точностью расходов водорода и воздуха — чрезвычайно трудная проблема. Например, водородные генераторы непригодны для поддержания потока водорода с требуемой точностью. По сравнению с ДТИ в ДПИ расход H_2 можно поддерживать с погрешностью ± 3 $см^3$/мин при расходе 30 $см^3$/мин и воздуха с погрешностью ± 15 $см^3$/мин при расходе около 300 $см^3$/мин.

Поскольку изменения температуры детектора и окружающей среды влияют на температуру соли щелочного металла и, следовательно, на стабильность работы детектора, необходимо поддерживать температуру детектора постоянной с погрешностью не более ± 1 °С.

Таблица 23

Соли щелочных металлов, применяемые для ДТИ

Соль	Молекулярная масса	Плотность, г/$см^3$	Температура, °С		Давление насыщенных паров (при температуре, °С), Па
			плавления	кипения	
Li_2SO_4	109,94	2,221	860	—	—
KCl	75,56	1,980	768	1406	133 (821)
KBr	119,01	2,750	735	1435	—
K_2SO_4	174,27	2,662	1069	2000	—
NaCl	58,44	2,165	800	1413	133 (865)
NaBr	102,90	3,211	750	1392	133 (800)
Na_2SO_4	142,04	2,698	884	—	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$ (1000)
NaOH	90,00	2,130	320	1378	133 (739)
Na_3PO_4	163,94	2,536	1340	—	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$ (1000)
CsCl	168,36	3,97	646	1300	133 (744)
CsBr	212,81	4,44	636	1300	133 (500)
Cs_2SO_4	361,87	4,243	1010	—	—
RbCl	120,92	2,76	715	1380	133 (792)
Rb_2SO_4	267,0	3,613	1060	—	—

Для ДТИ применяют соли и гидрооксиды, которые легко ионизируются в пламени. Продолжительность непрерывной работы резервуара с солью тем больше, чем большее количество щелочного металла он содержит. Более пористый материал (керамика, оксид алюминия) поглощает большее количество соли и в связи с этим служит дольше, чем обычная платиновая сетка или проволока. Спрессованный с солью цилиндр работает без изменения чувствительности несколько месяцев, после чего достаточно удалить верхний слой рабочей поверхности цилиндра, и можно продолжать работу.

Так как почти все соли и гидрооксиды щелочных металлов пригодны для ДТИ, было проведено сравнение чувствительности детектора с использованием различных соединений щелочных металлов. Однако результаты такого сравнения недостаточно надежны и имеют в основном качественный характер, так как трудно учесть и компенсировать влияние различных факторов на точность измерений.

Проведенные исследования позволяют сделать следующий вывод: чувствительность ДТИ в большинстве случаев возрастает с увеличением атомного номера щелочного металла, однако весьма незначительно (как для различных щелочных металлов, так и для разных анионов при них). Поэтому выбор соли щелочного металла больше зависит от наличия соли высокой степени чистоты в целях получения более низкого уровня шумов. Характеристики солей щелочных металлов, используемых в ДТИ, приведены в табл. 23.

Обычно в ДТИ применяют постоянное напряжение 100 ... 300 В. Значение оптимального напряжения для каждого детектора зависит от формы электродов и от расстояния между ними.

В отличие от ДПИ, в ДТИ чаще используются следующие полярности электродов: «+» на горелке или дополнительном электроде и «—» на цилиндрическом или кольцевом коллекторе, так как при отрицательной полярности коллекторного электрода он не эмиттирует положительных ионов примесных щелочных металлов, что снижает уровень шумов. Однако противоположная полярность электродов может привести к невоспроизводимым результатам. Для двухпламенного ДТИ в целях получения максимальной чувствительности и воспроизводимости обе горелки должны быть положительными, а коллекторы — отрицательными.

При изменении расстояния между коллектором и источником соли чувствительность ДТИ проходит через максимум. Например, для некоторых конструкций детектора максимальная чувствительность реализуется, когда коллектор отстоит от поверхности соли примерно на 3 мм.

При использовании зондов, являющихся одновременно носителями соли и электродами, для стабильной работы ДТИ важно коаксиальное расположение электродов по отношению к пламени, что связано в основном с установлением оптимального температурного режима работы для соли.

Электрический нагрев соли щелочного металла дает возможность помещать спираль с солью дальше от пламени, чем в случае нагрева пламенем. Это позволяет устранить влияние формы и размера пламени на показания ДТИ и повысить стабильность работы детектора.

Двухэлектродный детектор с солевыми наконечниками на горелке не нуждается в строгом центрировании положения электродов. Неправильное расположение электродов трехэлектродного детектора приводит к уменьшению его чувствительности примерно на порядок.

ДТИ характеризуется чрезвычайно высокой чувствительностью и селективностью к соединениям, содержащим галогены и фосфор. Чуствительность по хлору достигает 0,02 млн$^{-1}$.

Фосфорсодержащие соединения удается анализировать в экстрактах из овощей и фруктов на уровне 0,05 ... 0,1 млн$^{-1}$. Для паратиона минимально детектируемое количество составляет $3 \cdot 10^{-11}$ г или 10^{-13} г/с при погрешности анализа около 3%. Чувствительность ДТИ к соединениям, содержащим шесть атомов хлора, в 1000 раз меньше, чем чувствительность к одному атому фосфора.

Известно, что подбирая расходы газов и увеличивая расход водорода, можно повысить чувствительность ДТИ к азотсодержащим соединениям. В целом на основании ряда работ можно заключить, что соотношение чувствительностей ДТИ к соединениям, содержащим Cl, As, N и P, без учета влияния количества гетероатомов в молекуле и органической части молекулы, не содержащей этих атомов, примерно таково: Cl : As : N : P = 1 : 20 : : 100 : 1000.

Некоторые опубликованные данные по чувствительности ДТИ к фосфорсодержащим соединениям представлены в табл. 24. В табл. 25 указаны значения пределов детектирования для ДТИ фирмы «Карло-Эрба», из которых видно, что его показания в 50 ... 100 раз выше для N-соединений и в 500 ... 1000 раз выше для P-соединений по сравнению с соответствующими показателями ДПИ. Данные по чувствительности, селективности и линейности ДТИ фирмы «Хьюлетт-Паккард» приведены в табл. 26.

Предел детектирования при анализе фосфорсодержащих соединений на ДТИ равен $5 \cdot 10^{-14}$ г/с и $5 \cdot 10^{-13}$ г/с — при анализе азотсодержащих соединений; значение шума при этом составляет около $1{,}5 \cdot 10^{-13}$ А. Такая высокая чувствительность детектора позволяет применять его в приборах для охраны окружающей среды при анализе предельно допустимых концентраций вредных органических веществ. ДТА, например, может быть использован в автоматических системах для контроля примесей фосфор- и азотсодержащих органических пестицидов, инсектицидов и ряда биологически активных соединений (табл. 27).

Оптимальные характеристики и максимальное время жизни ДТИ достигаются при использовании колонок, НФ которых не содержат атомов P и N и имеют минимальный фон, обусловленный ее улетом. Высокий фон может быть связан с относительно высоким парциальным давлением паров НФ или ее разложением в присутствии следовых количеств O_2 или H_2O, обычно содержащихся в большинстве газов-носителей и особенно в N_2.

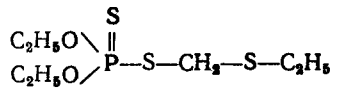
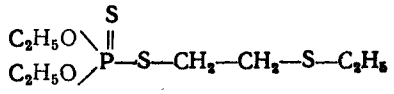
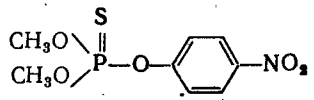
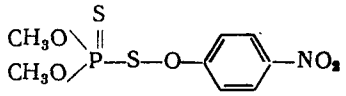
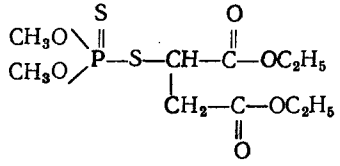
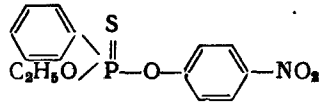
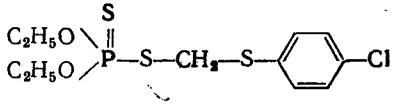
Для использования с ДТИ не рекомендуются следующие НФ и сорбенты: азотсодержащие (*XE* 60, *OV*-210, *OV*-225, *OV*-275, *SP*-300, *SP*-1000, *SP*-2300, *SP* -2310, *SP*-2330, *SP*-2340, Поропак-*N*, Поропак-*R*, Поропак-*S*, Хромасорб-104, *Silar*-5-*CP*, *Silar*-7-*CP*, *Silar*-9-*CP*, *Silar*-10-*CP*, нитрилы, амины, амиды и др.); фосфорсодержащие (трикрезилфосфат и т. п.); высоколетучие (карбоваксы, уконы, тритоны, урепалы, полигликоли, *FF-AP*, *SP*-1000 и др.). Не рекомендуется также использовать хлорсодержащие растворители проб ($CHCl_3$, CH_2Cl_2, CCl_4 и др.), так как они дают большие и размытые отрицательные пики.

При работе с ДТИ необходимо обращать внимание на деактивацию колонок в процессе их упаковки, не допускать наличия основных и кислых соединений из перечня деактивирующих агентов. Особенно нежелательно применение H_3PO_4 в связи с создаваемыми этой кислотой значительными помехами.

В целом требуются дополнительное кондиционирование колонок перед началом работы ДТИ и использование их при более низких температурах, чем температуры, указанной в проспектах. В том случае, когда детектор выключается на длительное время (даже на ночь), необходимо предотвратить загрязнение солевого резервуара парами НФ из колонки, для чего рекомендуется обогрев резервуара с солью (если он обогревается электрически) не выключать, а только снизить температуру соли путем умень-

Таблица 24

Чувствительность ДТИ к различным фосфорсодержащим соединениям

Соединение	Структурная формула	Соль	Предел детектирования, $\times 10^{13}$, г/с	Предел детектирования, $\times 10^{16}$, г	Эффективность ионизации $\times 10^{-2}$, Кл/моль
Тимет		CsBr	2	3	—
Дисистон				5	1,9
Метилпа-ратион			3	8	—
Паратион				12	—
Малатион				12	—
ЭПН			4	100	—
Тритион			5	85	—

Продолжение табл. 24

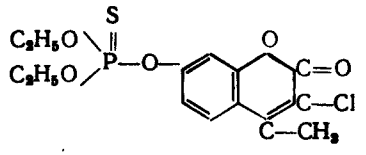
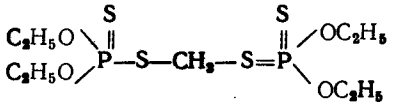
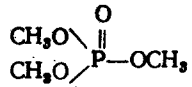
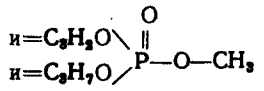
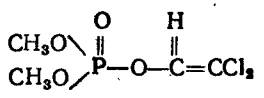
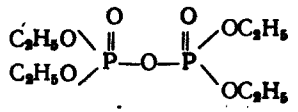
Соединение	Структурная формула	Соль	Предел детектирования, $\times 10^{13}$, г/с	Предел детектирования, $\times 10^{16}$, г	Эффективность ионизации $\times 10^{-2}$, Кл/моль
Ко-Раль		CsBr	7	500	—
Этион			8	70	—
Фосфин	PH_3	Na_2SO_4	900	—	0,6
Триметил-фосфат			1100	—	1,2
о, о'-диа-изопропил-метил-фосфат			1700	—	1,3
ДДВП			2300	—	1,5
Тетраэтил-пирофосфат			2600	—	1,6

Таблица 25

Чувствительность и селективвость ДТИ фирмы «Карло-Эрба» (Италия)

Соединение	Гетероатом (А)		Предел детектирования	
	Тип	Содержание, %	$\times 10^{12}$, г/с	$\times 10^{14}$, гА/с
Каффеин	N	28,85	3,0	10
Прометрин		29,02	3,0	9
Атразин		32,58	1,5	5
Диметилнитрозоамин		37,82	7,0	26
Малатнон	P	9,38	0,2	0,2
Диазинон		10,18	0,1	0,1
Паратион		10,64	0,1	0,1

Таблица 26

Чувствительность, селективность и линейность ДТИ фирмы «Хьюлетт-Пакард» (США) с различными газами-носителями при анализе соединений, содержащих азот и фосфор

Характеристика	Газ-носитель	
	H_2	8% H_2 + He
Предел детектирования по азоту, г/с	$<4\cdot10^{-12}$	$<1\cdot10^{-13}$
Предел детектирования по фосфору, г/с	$<2\cdot10^{-13}$	$<5\cdot10^{-14}$
Селективность, гN/гС (азобензол/октадекан)	—	$2{,}5\cdot10^{4}$
Селективность, гР/гС (малатион/октадекан)	—	$6{,}0\cdot10^{4}$
Линейный диапазон по азоту	$>10^{4}$	
Диапазон линейности детектирования по фосфору		

шения напряжения обогревателя, затем выключить термостат колонок, охладить его и оставить небольшой поток газа-носителя через колонку и детектор.

При работе ДТИ с ККК необходимо не только использовать химические или радиационно привитые НФ, но также учитывать

Таблица 27

Чувствительность и ионизационная эффективность ДТА

Вещество	Атом (А)	Чувствительность			Эффективность ионизации
		абсолютная		относительная	
		Кл/г	Кл/гА	$\times 10^{-5}$, гА/гС	$\times 10^{5}$
Рогор	P	0,62	4,6	0,85	1,5
Метафос		1,0	3,8	1,6	2,8
Метилнитрофос		1,2	10,8	2,0	3,5
Карбофос		0,4	4,8	0,9	1,5
Фталофос		0,4	4,4	0,8	1,4
Фозалон		0,5	5,3	1,1	1,9
Пропазин	N	0,1	0,3	0,06	2,4
Гексан	C	$4{,}5\cdot10^{-5}$	$5{,}4\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{5}$	$4{,}0\cdot10^{-5}$

возможность разложения полиимидного покрытия на выходном конце колонки. Для этого в высокотемпературную зону детектора следует вводить конец капиллярной колонки минимальной длины, а детектор должен работать при минимально возможной температуре. При использовании ДТИ с ККК при температуре 350 °С наблюдается значительный шум и требуется высокое компенсационное напряжение. При этих же температурах ДПИ работает нормально.

Для проверки чувствительности и селективности ДТИ, а также для аттестации их при разработке и серийном выпуске в настоящее время чаще всего используется аттестованная смесь в соответствии с табл. 28. На рис. 78 представлена хроматограмма разделения тестовой смеси. Значения концентрации и времени удерживания несколько отличается от указанных в табл. 28 ориентировочных значений, однако для тестирования ДТИ это несущественно.

Для двухпламенного ДТИ сигнал от соединения с 10 атомами углерода и одним атомом фосфора оказался в 600 раз бо́льшим, чем сигнал от того же соединения для ДПИ. Для соединений, содержащих шесть атомов хлора, отмечено увеличение сигнала по сравнению с сигналом ДПИ в 20 раз. Для углеводородов, не содержащих фосфора и галоидов, ДТИ обеспечивает такой же сигнал, что и ДПИ. Наличие серы в фосфатах практически не влияет на показания ДТИ.

Сравнительные данные по чувствительности ДТИ и ДПИ к различным органическим соединениям представлены в табл. 29. Селективность ДТИ, как уже было сказано ранее, зависит от состава газовой смеси в детекторе.

Хроматограммы тестовой смеси на ДПИ и ДТИ с газами-носителями N_2 и Не представлены на рис. 79, на котором видно, что

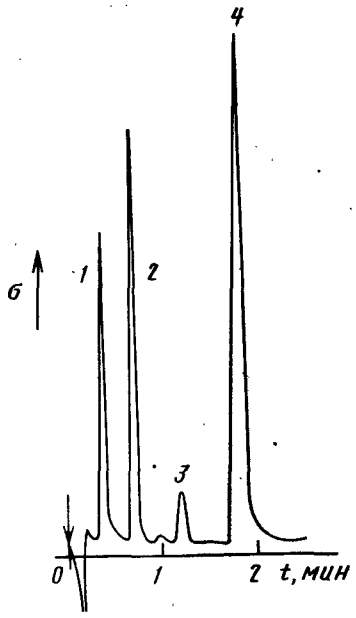


Рис. 78. Хроматограмма тестирования пламенного ДТИ для определения его чувствительности и селективности (проба 1 мкл): *1* — н-гексан; *2* — азобензол (1,0 нг/мкл); *3* — октадекан (1600 нг/мкл); *4* — малатион (0,2 нг/мкл)

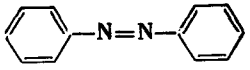
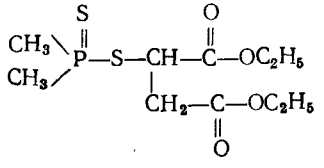
селективность при смене газа-носителя меняется. Данные по селективности различных типов ДТИ представлены ранее в табл. 23.

ДТИ различных конструкций имеют диапазон линейности 10^3 ... 10^4 (табл. 23). Так как показания детектора меняются от соединения к соединению, диапазон линейности детектирования несколько меняется и нелинейность начинает проявляться при различных размерах пробы для каждого соединения.

С увеличением содержания щелочных атомов в пламени ДТИ при прочих равных условиях та их часть от общего количества, которая ионизируется в пламени, уменьшается. Это приводит к уменьшению ионизационной эффективности детектора. Поэтому показания детектора не могут быть линейными в широких пределах, а значение линейного диапазона 10^5, по-видимому, следует считать максимально достижимым.

Таблица 28

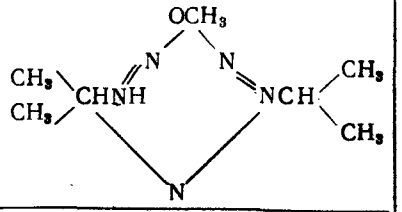
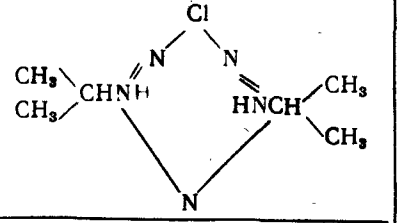
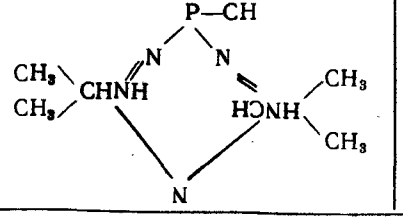
Тестовая смесь, рекомендуемая для испытаний ДТИ

Соединение	Структурная формула	Концентрация *, нг/мл	Гетероатом	Концентрация гетероатома, г/мкл	Относительное удерживание **
Азобензол		0,65 ... 1,0	N	10^{-10}	1,0
Октадекан	$CH_3—(CH_2)_{13}—CH_3$	1200 ... 1600	C	10^{-6}	2,0
Малатион		0,2 ... 1,1	P	10^{-10}	3,

* — в н-гексане; ** — для НФ *OV*-101 (2%)

Таблица 29

Сравнительные данные по чувствительности *А* ДТИ и ДПИ к некоторым органическим соединениям

Соединения	Структурная формула	Соль	$A_{ДТИ}/A_{ДПИ}$
Трифениларсин	$(C_6H_5)_3As$	RbCl	10
Трифенилстибин	$(C_6H_5)_3Sb$		
Трифенилвисмутин	$(C_6H_5)_3Bi$		
Трифениламин	$(C_6H_5)_3N$	Rb_2SO_4	60
Лизин	$NH_2(CH_2)_4CHNH_2CO_2H$		148
Пролин	$NH(CH_2)_3CHCO_2H$		196
N-метиланилин	$C_6H_5NHCH_3$	RbCl	233
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$		252
Анилин	$C_6H_5NH_2$	Rb_2SO_4	308
Прометон		K_2SO_4	1000
Пропазин			
Прометрин			
Трифенилфосфин	$(C_6H_5)_3P$	RbCl	11 000

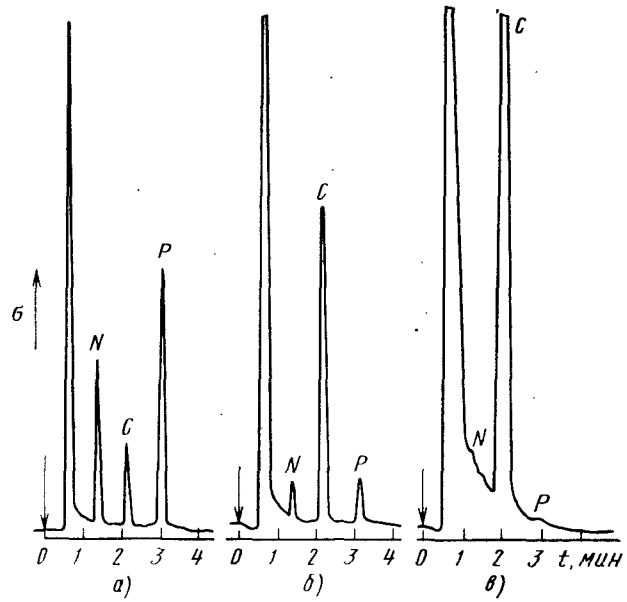


Рис. 79. Хроматограммы анализа тестовой смеси на ДПИ (*а*) и ДТИ с газами-носителями азотом (*б*) и гелием (*в*) (колонка: 2 мм × 3,5 м; 5% *OV* = 1 на Газхром *Q* (80 ... 100 меш); температура колонки 210 °С; расход газа-носителя 50 см³/мин)
P — малатион (0,2 нг); N — азобензол (1,0 нг); C — октадекан (1600 нг)

Как правило, фоновый ток ДТИ в 100 раз выше, чем фоновый ток других ионизационных детекторов, и равен 10^{-8} ... 10^{-9} А. Важным параметром, влияющим на чувствительность ДТИ, является уровень шумов. Уровень шумов для ДТИ составляет 10^{-10} ... 10^{-11} А, т. е. примерно на порядок выше, чем для ДЭЗ и на два порядка выше, чем для ДПИ. Поэтому дальнейшее увеличение уровня шумов ДТИ приводит к значительному повышению предела детектирования.

Воспроизводимость показаний ДТИ при постоянных фоновом токе, чувствительности и прочих экспериментальных условиях в основном определяется воспроизводимостью характеристик работы соли щелочного металла в детекторе.

Применение. В настоящее время ДТИ используются в основном для качественного и количественного анализа соединений, содержащих атомы P, N, Cl, Br, I, часто с учетом показаний двух и более детекторов. Одним из наиболее важных направлений применения ДТИ является газохроматографический анализ хлорированных и фосфороорганических пестицидов, инсектицидов и ряда биологически активных соединений.

Так как ДТИ отличается максимальной чувствительностью к фосфорсодержащим соединениям, наибольшее применение он нашел именно при анализе этих соединений, например таких, как паратион, метилпаратион, малатион, этион, тритион, тимет, ДДВФ, дисистон, кораль, фентион, диазинон, цинофос, роннель, овекс, мерфос, рогар, дибром, фосдрин, тионосистокс, тиолосистокс, суфатен, парооксон, имидан, сульфенон, митокс, о, о′ — диизопропилметилфосфат, триметилфосфат, триметилфосфит, триэтилфосфат, трибутилфосфат, трифенилфосфин, трикрезилфосфат, тетраэтилпирофосфат, фосфин и некоторые другие.

ДТИ был применен также для детектирования азотсодержащих соединений, причем подбор экспериментальных параметров позволил увеличить чувствительность детектора к этим соединениям на два-три порядка по сравнению с чувствительностью ДПИ. При изменении условий тот же самый детектор детектирует галоген- и фосфорсодержащие соединения. К настоящему времени на ДТИ уже были определены следующие азотсодержащие соединения: нитробензол, анилин, NO_2, NH_3, 1,3-диметилурацил, глицин, глутаминовая кислота, лизин, пролин, N-метиланилин, 2-нитропропан, нитрометан, трифениламин, прометон, пропазин, прометрин, диэтиламин и другие.

При определенных условиях ДТИ становится чувствительным и к галогенсодержащим соединениям, причем чувствительность детектора к ним примерно в 100 ... 600 раз ниже, чем к соединениям, содержащим фосфор, но на порядок выше чувствительности ДПИ.

ПИД применялся также для высокочувствительного анализа хлоридов металлов. Чувствительность детектора (например, для $SiCl_4$ и $SnCl_4$ она составляет $1 \cdot 10^{-10}$ г/с) на четыре порядка выше чувствительности ДПТ для этих же соединений. С его помощью можно определять неорганические хлориды в количестве 10^{-5}%.

Известно, что пламенный ДТИ с источником ионов щелочного металла в виде монокристалла KBr, закрепленным на конце керамической горелки ДПИ, может детектировать I-, Br- и Cl-содержащие соединения. Для анализа хлорбензола при температуре детектора 180 ... 190 °С и фоновом токе (1 ... 2) 10^{-9} А оптимальные расходы азота, водорода и воздуха составляли 20, 90 и 700 ... 800 см³/мин соответственно. Селективность в этих условиях к ди- и триэтиловым эфирам фосфорной кислоты составляла 4800 и 4000 по отношению к показаниям ДПИ. Например, с помощью ДТИ с KBr было проведено определение трихлорэтилена в подземной воде после отгонки легких фракций и концентрирования на сорбенте *Tenax-AG* при пределе детектирования 0,19 нг и уровне шумов $5{,}5 \cdot 10^{-11}$ А.

К настоящему времени получены данные об использовании ДТИ для определения ряда галогенсодержащих соединений, таких как CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, $C_2H_5CHClCH_3$, $SiCl_4$; $GeCl_4$, $SnCl_4$, C_2H_5Br, C_2H_5I, CH_3I, $ClCH_2CH_2Cl$, C_6H_5Cl, C_6H_5F, $C_6H_3F_3$, н-C_4H_9Br, н-C_4H_9Cl, 2-C_4H_9I, н-C_4H_9I, дихлорэтан, дибромэтан, бутилхлорацетат; 1,4-дихлорбензол; 1,3,5-трихлорбензол; 1,2,4,5-тетрахлорбензол; бромциклогексан, β-бромстирол, п-ди-

хлорбензол, линдан, диэльдрин, алдрин, гептахлор, гептахлор-эпоксид, ДДТ, пп′-ДДТ, пп′-ДДД, пп′-ДДЕ и др. [41].

Рассмотренные случаи аналитического применения ДТИ не исчерпывают всех возможностей, однако даже одна лишь способность высокочувствительного детектирования фосфорсодержащих пестицидов оправдывает тот большой интерес, который проявляется в настоящее время к ДТИ.

11. ФОТОИОНИЗАЦИОННЫЙ ДЕТЕКТОР

В настоящее время для газохроматографического анализа воздуха и постоянных газов на примеси органических веществ широко применяется фотоионизационный детектор (ДФИ), который относится к недеструктивным и концентрационным детекторам ионизационного типа.

Детектор был предложен в 1968 г., имел нестабильные характеристики и почти не использовался. В конце 70-х — начале 80-х годов началась новая эра в развитии ДФИ, связанная главным образом с его применением для анализа примесей в воздухе при охране окружающей среды. Чувствительность и линейность ДФИ современной конструкции на уровне тех же параметров ДПИ или выше, причем в качестве газа-носителя в них может служить воздух. ДФИ используется в портативных и автономных газовых хроматографах, специально разработанных для целей охраны окружающей среды.

Опубликованы результаты целого ряда исследований, а также патенты в этой области (Пат. 4013913 США, МКИ G01 N 31/08; А. с. 1312480 СССР, МКИ G01 N 30170). Изучена работа ДФИ с различными газами-носителями, определены его линейность и чувствительность для большого круга органических веществ. Установлена возможность работы ДФИ с капиллярными колонками [15]. В качестве источника возбуждения используется лазер, с помощью которого был исследован механизм 2-фотонной фотоионизации для анализа полиатомных ароматических соединений. Оптимизированы параметры детектора. Ряд работ посвящен теоретическим исследованиям механизма детектирования, в том числе влиянию кислорода на показания детектора.

В настоящее время находят применение две принципиально различные конструкции ДФИ: с неразделенными и разделенными объемами излучения и фотоионизации. В первом случае в качестве источника излучения используется тлеющий или сверхвысокочастотный разряд в газе, разрядная камера не отделена от камеры фотоионизации, в которую вводится поток газа-носителя из колонки. Детектор работает при атмосферном или пониженном давлении.

Принцип действия разрядного ДФИ (ДФИ-Р) рассматриваемого типа, предложенного Ловелоком еще в 1960 г., состоит в возбуждении коронного газового разряда постоянного тока в одной

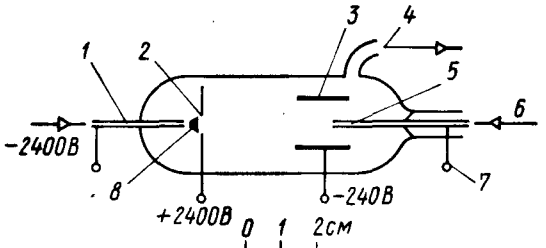


Рис. 80. Схема ДФИ-Р:

1 — игла ионизатора и вход потока Ar; *2* — диафрагма; *3* — потенциальный электрод; *4* — выход газов; *5* — коллекторный электрод; *6* — ввод газа-носителя из колонки; *7* — к усилителю; *8* — область разряда

из камер детектора (рис. 80). В разряде образуются метастабильные атомы Ar*, в результате «высвечивания» которых ($Ar^* \rightarrow Ar + h\nu$) возникает поток фотонов определенной энергии, направляемый в ионизационную камеру с двумя электродами, куда поступает также газ-носитель из колонки. Происходит фотоионизация молекул пробы.

Фирма «Трейкор» (*Tracor*, США) комплектует свой газовый хроматограф модели 540 ДФИ-Р, в котором происходит фотоионизация пробы с помощью электрического разряда. Энергия фотонов 21,2 эВ. Максимальная рабочая температура детектора 250 °С. Минимальный предел обнаружения около 1 млрд$^{-1}$. В качестве газа-носителя рекомендуется использовать ультрачистый He при атмосферном давлении.

Характеристики ДФИ некоторых типов с неразделенными объемами излучения и фотоионизации представлены в табл. 30.

Принцип работы ДФИ с разделенными объемами состоит в следующем: фотоны от УФ-лампы попадают в ионизационную камеру, через которую непрерывно проходит газ-носитель, выбранный таким образом, чтобы его потенциал ионизации был значительно выше энергии фотонов. В этом случае газ-носитель не ионизируется, а анализируемое вещество, попадающее в ионизационную камеру, вызывает появление фотоионизационного тока, пропорционального концентрации этого вещества. С помощью рассматриваемого ДФИ детектируются все соединения, в том числе и неорганические, для которых потенциал ионизации меньше энергии фотонов.

В зависимости от типа УФ-лампы может быть обеспечена различная селективность ДФИ к отдельным соединениям за счет сведения соответствующего им сигнала до минимума. В этом случае можно определять даже неразделенные хроматографические пики. Однако селективность такого рода ограничена выбором источников излучения, что в первую очередь связано с отсутствием в настоящее время материалов, пропускающих свет более коротковолновый, чем резонансное излучение аргона. Коротко-

Таблица 30

Характеристики ДФИ некоторых типов с неразделенными объемами излучения и детектирования [15]

Тип разряда	Газ разряда	Газ-носитель	Давление, кПа	Ионизационная эффективность $\times 10^3$	Фоновый ток, мА	Линейный диапазон $\times 10^{-4}$	Предел детектирования (вещество) $\times 10^{11}$
Тлеющий	Ar		<100	0,10	0,1	1,0	2.8 г/мл (O_2)
	He		100	0,06	0,1 ... 1,0	0,1	6,8 г/мл (C_3H_8)
	Ar, He, H_2		16	1,00	0,5	0,1	20.0 г (C_3H_8)
	H_2, N_2, Ar		13	0,10	0,2	10,0	0,05 г/с (C_3H_8)
	He		100	1,00	0,5	1,0	4,9 г/мл (O_2) 0,09 г/мл (Ar)
Сверхвысокочастотный	He		<3	3,00	6,0	1,0	1,3 г/мл (Ar) 40,0 г/мл (O_2)
	Ar		100	—	—	10,0	7,7 г/с (C_6H_6)

волновая граница пропускания для ДФИ находится ниже 11,7 э·В.

Основные характеристики ДФИ с разделенными объемами приведены в табл. 31. Предельные энергии фотонов для некоторых кристаллов и газов даны в табл. 32.

Известны различные конструкции ДФИ с разделенными источником излучения и ионизационной камерой (например, А. с. 968751 СССР, МКИ G01 N 31/08 или А. с. 160032 СССР, МКИ G01 N 31/08).

Конструктивная схема ДФИ приведена на рис. 81. Свет от УФ-лампы *4* через окошко *5* попадает в ионизационную камеру *10* с потенциальным *7* и измерительным *6* электродами. Через трубку, являющуюся потенциальным электродом, в камеру из хроматографической колонки поступает газ-носитель.

Источником фотоионизации служит криптоновая лампа тлеющего разряда КрРМ-2 с окном из монокристалла MgF_2 толщиной 1 мм. Лампа питается от стабилизированного источника УИП-1. Фотоионизационный ток регистрируется с помощью измерителя малых токов ИМТ-05. Ионизационная камера изготовлена из керамики высокой электрической прочности с электродами из антикоррозионной стали. Электроды и окно приклеены к керамическому корпусу специальным клеем. Максимальная рабочая температура такого детектора около 200 °С.

К настоящему времени разработано много различных конструкций ДФИ, в том числе и в нашей стране, однако серийно эти детекторы выпускают лишь ряд фирм США: «HNU-системс» (*HNU Systems, inc*); «Трейкор» (*Tracor*), «Фотовак» (*Fotovak*); «Перкин-Эльмер» (*Perkin-Elmer*).

При разработке детектора основные трудности связаны с технологией его изготовления, в том числе герметизацией УФ-лампы, окна и ионизационной камеры, а также с выбором формы и материалов электродов при минимальном размере камеры и т. п.

Одним из недостатков ДФИ является возможность загрязнения окна из MgF_2 компонентами газа-носителя, пробы и неподвижной фазы. Загрязнение приводит к уменьшению потока фотонов и к значительной потере чувствительности.

Фирма «Фотовак» выпускает портативный газовый хроматограф модели 10-*A*-10 («Аэроскан») с ДФИ для анализа следов

Таблица 31

Характеристики ДФИ некоторых типов с разделенными объемами излучения и детектирования

Фирма, город	Страна	Модель	Энергия фотонов, э·В	Материал окна	Максимальная рабочая температура, °С	Рабочий объем ячейки, мкл	Уровень шумов, А	Фоновый ток, А	Диапазон линейности	Предел детектирования для бензола $\times 10^{12}$, г
КБ АН, г. Таллинн	СССР	*AGK*-100	8,5 ... 9,6 (Xe) 10,0 ... 10,7 (Kr)	MgF_2	300	—	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-14}$	10^6	3,2
ИЯФТ *, г. Краков	Польша	—	<11,9		225	250	10^{-11}	10^{-13}		5,0
«Трейкор»	США	540	9,5; 10,0; 11,8	LiF	400	40	—	—	$>10^4$	1,0
«*HNU*-системс»		*HNU*-52-02	8,3; 9,5; 10,2; 10,7		300	<175	$4 \cdot 10^{-14}$	—	10^7	2,0

* Институт ядерной физики и технологии.

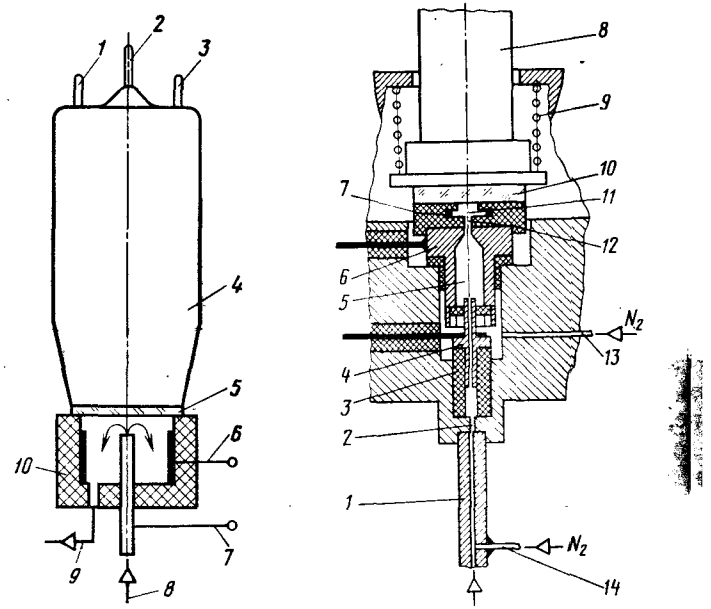


Рис. 81. Конструктивная схема ДФИ:

1—3 — электроды УФ-лампы; *4* — УФ-лампа; *5* — окно из MgF_2; *6* — коллекторный электрод (к усилителю); *7* — потенциальный электрод (к источнику питания); *8* — вход газа-носителя; *9* — выход газа из детектора; *10* — корпус

Рис. 82. Сдвоенный детектор ДФИ ДЭЗ

органических соединений в атмосфере. С помощью прибора можно определять органические вещества в 1 м³ пробы воздуха в количестве 0,1 млрд$^{-1}$. Преимущества прибора определяются высокостабильным источником фотонов с энергией ~11 э·В, который питается от высокочастотного генератора. Характерной особенностью прибора является его применение при температуре окружающей среды, поэтому основные детали детектора изготовлены из фторопласта. Для проведения хроматографического анализа сложных многокомпонентных смесей предусмотрена быстрая смена хроматографических колонок.

Таблица 32

Предельная энергия проницаемости фотонов для некоторых оптически прозрачных кристаллов и газов

Кристаллы	Энергия фотонов, э·В	Газы	Энергия фотонов, э·В
LiF	11,9	Ne	12,4 ... 16,7
MgF_2	11,1	He	11,2 ... 20,3
CaF_2	10,3	Kr	8,9 ... 10,3
BaF_2	9,2	Ar	7,3 ... 11,6
Сапфир	8,7	H_2	6,9

В хроматографе модели 10-*А*-10 в качестве газа-носителя используется специально очищенный и высушенный воздух. Применение воздуха в качестве газа-носителя имеет ряд преимуществ, в том числе возможность детектирования электроотрицательных соединений, например фреонов, не подверженных прямой ионизации фотонами с энергией <11 э·В. Детектирование происходит по механическому электронного захвата благодаря наличию кислорода в газе-носителе.

Хроматограф «Аэроскан-10-*А*-10» полностью автономен. Для работы в полевых условиях предусмотрен встроенный баллон с газом-носителем.

В КБ АН ЭССР (г. Таллинн) разработан ДФИ, совмещенный в одном корпусе с ДЭЗ и установленный с ним последовательно по ходу потока газа. Схема сдвоенного детектора приведена на рис. 82. Выходной конец колонки герметично вставляется в штуцер *1*, расположенный эксцентрично с отверстием *2* в основании детектора, что ограничивает продвижение колонки при ее соединении с детектором.

Газ-носитель через отверстия в изоляторе *3* и аноде *4* поступает в ионизационную камеру *5* ДЭЗ, корпус которого является коллекторным электродом *6*. Для промывки мертвых объемов в детектор через вводы *13* и *14* подаются потоки чистого азота. Из ДЭЗ через отверстие *12* поток газа поступает в ионизационную камеру *11* ДФИ, где расположены измерительный *7* и поляризационный электроды, а также канал выхода газа из детектора. Ионизационная камера *11* через прозрачное для УФ-света окно *10* соединена с УФ-лампой *8*. Герметизация детекторов производится с помощью прокладок из ПТФЭ и пружины *9*.

Теоретическое определение чувствительности ДФИ не дает достоверных результатов. Однако практически установлено, что ДФИ в зависимости от типа соединения в среднем в 10 ... 30 раз более чувствителен и имеет в 10 раз больший *лД*, чем ДПИ. Наряду с этим использование воздуха в качестве газа-носителя и отсутствие пламени дают ДФИ неоспоримые преимущества по сравнению с ДПИ.

Молярные чувствительности $A_м$ ДФИ с лампой на 10,2 э·В по отношению к бензолу ($A_м$ = 1,0) для ряда органических соединений представлены в приложении (табл. П3).

В целом можно сделать следующие выводы:

н-алканы C_1—C_8 имеют потенциалы ионизации больше 10,2 э·В и с лампой 10,2 э·В дают малые или совсем не дают показаний;

чувствительность ДФИ увеличивается с увеличением числа атомов углерода в молекуле; для н-алканов (C_7—C_{22}) $A_м$ = = 0,715N—0,457; чувствительность ДФИ уменьшается в следующих рядах: к алканам (алкенам (ароматике; к алканам (спир-

там (эфирам (альдегидам (кетонам; к нециклическим соединениям (циклическим соединениям; к неразветвленным соединениям (разветвленным соединениям.

Экспериментально установлено, что отношение сигналов ДПИ и ДФИ является критерием для идентификации органических соединений.

Двойное детектирование позволяет определять классы органических веществ и в сочетании с измерением времени удерживания обеспечивает идентификацию отдельных соединений. Объединенная система детекторов позволяет расширить перечень исследуемых соединений за счет тех, на которые не реагируют ДФИ.

Для идентификации многокомпонентных смесей может быть также применен набор ДФИ с различными источниками света. Соотношение между сигналами ДФИ, например с УФ-лампами на 9,5 э·В и 11,7 э·В, позволяет получить дополнительную информацию о природе анализируемых веществ.

При работе с ДФИ в режиме ДЭЗ в качестве газа-носителя используется азот с примесью легко ионизируемого с помощью УФ-лампы органического вещества. Образовавшиеся электроны собираются на аноде под влиянием электрического поля и дают фоновый тон, который уменьшается при захвате электронов электроотрицательными анализуемыми веществами. С помощью крана потоки газов-носителей переключаются таким образом, что детектор может последовательно работать в двух режимах: ДФИ и ДЭЗ.

Газом-носителем для режима ДЭЗ может служить азот с добавлением паров три-н-пропиламина или нафталина. Сила фонового тока зависит от природы и количества добавок, интенсивности излучения УФ-лампы и чистоты окна из MgF_2. Для получения фонового тока силой $1 \cdot 10^{-8}$А поток нафталина должен составлять около 1 мкг/мин. При этих условиях можно анализировать антрацен на уровне 500 пг. Поляризационное напряжение составляло около 200 В. Диапазон линейности детектора для линдана и гептахлора около 10^3.

Исследования по изучению влияния температуры на работу ДФИ показали, что дополнительная стабилизация температуры, например, серийного ДФИ фирмы «*HNU*-системс», снижает дрейф и шумы детектора при фоновом токе $3 \cdot 10^{-14}$ А. При этом ДФИ имеет большую ионизационную эффективность (0,3 Кл/г С) по сравнению с эффективностью ДПИ (0,02 Кл/г С).

Установлено, что ДФИ той же фирмы с ячейкой рабочим объемом 150 мкл может быть успешно применен с ККК внутренним диаметром 300 мкм с использованием гелия в качестве газа-носителя и с дополнительным расходом гелия 20 см³/мин. При этом полная промывка ячейки осуществляется менее чем за 0,5 с, что вполне приемлемо для пиков шириной более 2 с.

В настоящее время интерес к ДФИ постоянно повышается, и многие фирмы планируют ввести его в состав своих хроматографов в качестве одного из основных детекторов. Например, в новых

отечественных газовых хроматографах «Кристалл-3000» (ОКБА, г. Йошкар-Ола) и «Автохром» («Манометр», г. Москва) также предполагается использование ДФИ.

12. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ДЕТЕКТОР

В 1967 г. было установлено, что многие N-нитрозоамины (НА) являются канцерогенами. Эти соединения были обнаружены в воздухе, питьевой, поверхностной, морской, речной и сточных водах. В дальнейшем было показано, что образование НА возможно из вторичных и третичных аминов и нитрилов. В связи с широким применением ГХ для определения следовых количеств НА в пищевой, фармацевтической, парфюмерной, металлообрабатывающей, химической и шинной промышленностях, а также в медицине и при решении проблем, связанных с охраной окружающей среды и здоровья людей, появилась необходимость в исследовании известных ранее селективных детекторов и в разработке новых типов детектирующих устройств для анализа N-содержащих соединений. Для детектирования НА были применены такие детекторы, как ДТИ, ДЭЗ, УФД и др.

В то же время было показано [9], что прямое применение в ГХ селективных детекторов не позволяет получить удовлетворительные результаты без предварительной очистки пробы в связи с недостаточной селективностью этих детекторов к НА в присутствии других соединений, содержащих азот.

В последние годы широкое применение находит хемилюминесцентный детектор (ДХЛ) для определения микроколичеств НА. Применение хемилюминесценции для указанных целей основано на зависимости между концентрацией определяемого вещества и интенсивностью его хемилюминесценции (рис. 83).

В 1974 г. был предложен анализатор НА, основанный на хемилюминесценции. Прибор для селективного определения НА был назван фирмой «Термо электрон корпорейшн» (*Termo Electron Corporation*, США) анализатором термической энергии. Растворенные в дихлорметане НА вводятся в проточный испаритель и переносятся аргоном в пиролитическую камеру с катализатором, где НА селективно разлагается с образованием оксида азота, который вводится в вакуумированную камеру. В камере происхо-

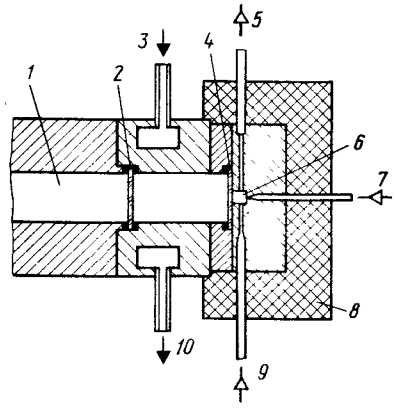


Рис. 83. Схема ДХЛ:
1 — УФ-лампа; *2*, *4* — окна из MgF_2; *3*, *10* — поток хладагента; *5* — выход газа из детектора; *6* — измерительная ячейка; *7* — вход озона; *8* — корпус; *9* — вход газа-носителя из колонки

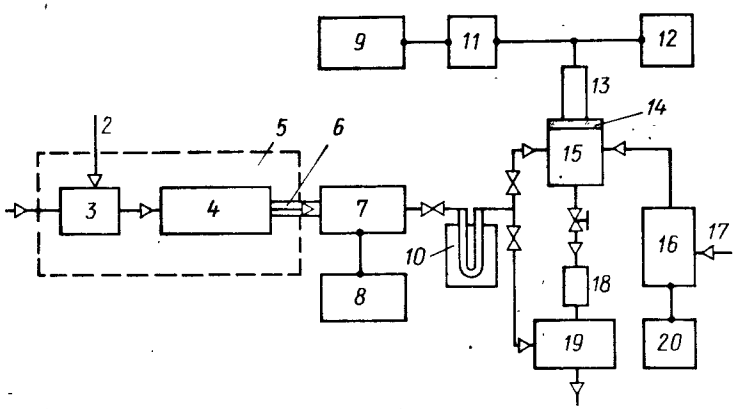


Рис. 84. Схема установки для анализа НА:

1 — газ-носитель; *2* — ввод пробы; *3* — дозатор; *4* — колонка; *5* — термостат; *6* — переходник; *7* — реакционная камера; *8* — блок питания; *9* — регистратор; *10* — ловушка *11* — усилитель; *12* — блок питания; *13* — ФЭУ; *14* — окно; *15* — камера детектора; *16* — озонатор; *17* — источник кислорода; *18* — ловушка с сорбентом; *19* — вакуумный насос; *20* — блок питания озонатора

дит реакция между оксидом азота и озоном с образованием возбужденного диоксида азота. При переходе последнего в основное состояние возникает эмиссия света в ИК-области спектра 0,6 ... 1,4 мкм. Свет затем проходит через оптический светофильтр с границей пропускания не менее 0,6 мкм. Рабочий объем ДХЛ должен быть достаточно большим в связи с тем, что с уменьшением объема время пребывания вещества в детекторе становится слишком коротким и распад NO_2^* может происходить уже после того, как газ-носитель покинет камеру детектора.

Интенсивность хемилюминесценции, измеряемой фотоумножителем, пропорциональна концентрации оксида азота и, следовательно, концентрации НА.

В результате объединения ГХ с ДХЛ получен чрезвычайно селективный к НА прибор, который в настоящее время широко применяется для определения НА. Принципиальная схема прибора приведена на рис. 84.

Система ГХ с ДХЛ применяется для анализа НА в биологических пробах, а также для анализа пищевых продуктов [32]. Получен предел детектирования 0,01 нг для диметил-N-нитрозоамина и минимальное определяемое количество в биологической пробе 0,2 нг/кг. С помощью рассматриваемой системы анализировались пробы печени, почек и крови крыс в целях обнаружения НА.

Описан [9] метод выделения НА из пищевых продуктов с последующим их анализом. Метод заключается в вакуумной дистилляции из минерального масла, добавленного к пищевому продукту, с последующей экстракцией дистиллята дихлорметаном. Чувствительность метода для пищевых продуктов 5 мгк/кг. Концентрирование экстракта дает увеличение чувствительности приблизительно в 100 раз. Определение НА проводили также в рыбе и соленой говядине.

В воздухе вблизи заводов по производству резины и шин были найдены НА. Перед анализом НА концентрировались путем пропускания воздуха со скоростью 1 ... 2 л/мин в течение трех часов через стеклянную ловушку, содержащую 45 мл 1*N* КОН. После экстракции дихлорметаном раствор концентрировался при 52 °С до 1 мл с добавлением 0,5 мл изооктана. В воздухе двух из четырех проверяемых заводов по производству резины и шин обнаружен метил-N-нитрозоамин в количестве до 27 мкг/м³. В воздухе других заводов был найден диметил-N-нитрозоамин, но в меньших количествах. С помощью ДХЛ определялось содержание НА в воздухе промышленных районов. Аналогичные исследования проводились для анализа воды и почвы вблизи химических заводов.

Разработан хроматографический метод анализа НА, выделяющихся при работе дизельного мотора. Время отбора проб в целях концентрирования НА составляло 0,5 ... 1 ч при расходе воздуха 2 л/мин. Предел детектирования равен 0,1 мкг/м³ для диметил-N-нитрозоамина при объеме отбираемой пробы 60 л.

ДХЛ использовался также для анализа НА в ЖХ.

Как видно из приведенных выше примеров, ДХЛ обладает высокой чувствительностью и селективностью к НА. В настоящее время ДХЛ для анализа НА производит только одна фирма в США, так как в аппаратурном оформлении он достаточно сложен, требует применения генератора озона, вакуума и охлаждаемых ловушек. Поэтому задача разработки и внедрения отечественного детектора для анализа НА является чрезвычайно перспективной для развития методов анализа НА, содержащихся в окружающей среде и являющихся потенциально опасными для человека.

Для селективного детектирования ненасыщенных соединений в ГХ применяется хемилюминесценция при реакции анализируемых соединений с озоном. При использовании ДХЛ для анализа углеводородов (н-парафинов C_1—C_5, олефинов C_1—C_5, ацетилена и бензола) найдено, что селективность, связанная с различной реакционной способностью озона к разным классам соединений, изменяется с изменением температуры детектора. Компоненты смеси, разделенные на колонке, поступали с газом-носителем в реакционную камеру объемом 1,8 см³, куда подавалась также смесь, содержащая 8% озона в кислороде.

Образованные в результате реакции электронно-возбужденные молекулы пробы A^* дают эмиссию в видимой области спектра.

Схему реакций можно представить в следующем виде:

$$A + O_3 \xrightarrow{t^\circ} A^*;$$

$$A^* \rightarrow A + h\nu.$$

Эмиссия регистрируется фотоумножителем.

Основанная на химической реакции эмиссия зависит от температуры реакционной камеры, причем влияние температуры на сигнал детектора возможно в двух противоположных направлениях. С ростом температуры увеличивается интенсивность эмиссии, но одновременно уменьшается сигнал, обусловленный распадом озона, особенно интенсивного при температуре выше 150 °С. При температурах выше 300 °С влияние распада озона начинает преобладать.

Предложена конструкция модифицированного ДХЛ, пригодного для анализа углеводородов C_6—C_9 и тиофенов. Потоки газа-носителя из колонки и озона входят в реактор перпендикулярно один другому. Объем реакционной камеры уменьшен до 0,6 см³. Ее максимальная рабочая температура не должна превышать 200 °С в целях предотвращения термического разложения озона. Сигнал такого ДХЛ увеличивается с ростом температуры реакционной камеры от 100 до 200 °С и уменьшается с увеличением расхода смеси озона с кислородом от 100 до 300 см³/мин. Во всех экспериментах концентрация озона поддерживалась на уровне 80 мг/л.

Предел детектирования для гексана при температуре 100 °С и расходе озоновой смеси 100 см³/мин составлял $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ моль/с. При температуре 100 °С ДХЛ имеет высокую селективность к тиофенам. ДХЛ находит также применение для анализа оксидов азота. Детектирование происходит в соответствии с реакцией:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^*;$$
$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu.$$

Предел детектирования соответствует уровню хорошего ДТП. Преимущество метода состоит в высокой селективности определения оксидов азота.

Глава VI

ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Наиболее существенным в развитии хроматографического приборостроения за последние 10 лет является стремительное расширение разработок и выпуска жидкостных хроматографов при дальнейшем совершенствовании и устойчивом увеличении выпуска газовых хроматографов.

Все более популярным становится метод высокоэффективной ЖХ (ВЭЖХ), причем развитие метода происходит значительно быстрее, чем предшествующее развитие метода ГХ. Это связано со следующими причинами. Анализ на основе метода ВЭЖХ может быть экспрессионным (10—12-компонентная смесь анализируется в среднем за 10 ... 15 мин или быстрее); чувствительность метода достигает 10^{-9} ... 10^{-10} г/мл (в пределе до 10^{-12} г/мл); объем вводимых проб составляет не более 10 ... 100 мкл; метод экономичен.

1. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ДЕТЕКТОРОВ

В ходе развития ЖХ было предложено большое количество методов детектирования. Существует уже более 20 типов детекторов для ЖХ. Классификация показывает, что основную массу предложенных детекторов можно разложить на следующие классы: оптические, электрические, электрохимические и детекторы для измерения радиоактивных веществ.

К оптическим детекторам кроме рассмотренных выше УФД, ИКД, РМД и ФМД относятся также все детекторы, в которых в той или иной мере используется лазерное излучение, такие как детектор светового рассеяния (СРД), фотоакустический (ФАД), фотокалориметрический (ФКД), фотоионизационный (ФИД) и поляризационный (ПОД) детекторы.

К электрическим детекторам обычно относят детектор по диэлектрической постоянной (ДПД), акустический (АД), емкостный (ЕМД), детектор тока потока (ТПД) и некоторые другие.

Отдельно рассматривается использование в качестве детекторов для ЖХ различных приборов физико-химического анализа, таких как масс-спектрометр (МС), атомноабсорбционный спектрометр (ААС), поляриметр (ПОД), УФ-, ВИД- и ИК-спектрофотометры и газохроматографических детекторов, таких как ДЭЗ, ДПИ, ДПФ, ДТИ и др.

Таблица 33

Основные типы детекторов

Тип	Предел детектирования, г/мл	Число фирм-изготовителей
ЭХД	10^{-12}	>15
ФМД	10^{-11}	>40
УФД	10^{-10}	>60
СПФ	10^{-9}	>50
МС		>5
ЭПД	10^{-7}	>10
РМД		>30

Некоторые из перечисленных выше детекторов выпускаются серийно, например системы ВЭЖХ + МС или ЭХД разных типов. Другие только недавно предложены, описаны в научной литературе и не нашли еще достаточно широкого применения [40].

Большинство фирм, выпускающих жидкостные хроматографы, включают в состав поставляемых приборов не более 2—3 детекторов. Остальные, имеющиеся в распоряжении фирмы детекторы, могут поставляться по отдельным заказам. Практически все фирмы выпускают только 5—10 типов детекторов (табл. 33) из более 20, описанных в литературе. Остальные типы детекторов по тем или иным причинам не готовы для серийного выпуска.

Ниже будут рассмотрены лишь основные типы детекторов, применяемых в настоящее время в ЖХ.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ

Наиболее распространенными детекторами в ЖХ являются оптические детекторы, которые можно разделить на следующие классы:

абсорбционные, работающие в УФ-области спектра (190 ... 380 нм), — УФД.

абсорбционные для видимой области спектра (380 ... 800 мм) — ВИД;

ИК-детекторы (800 ... 5000 нм) — ИКД;

рефрактометрические различных типов — РМД;

эмиссионные, флуориметрические различных конструкций — ФМД;

хемилюминесцентные — ХЛД.

Наиболее часто в ЖХ применяются фотометрические детекторы, основанные на измерении поглощения (абсорбции) света в УФ- или видимой областях спектра (табл. 34). Это связано с тем, что большинство химических соединений имеют достаточно интенсивные полосы поглощения в диапазоне длин волн 200 ... 800 нм. Наличие подходящих растворителей, прозрачных в этом диапазоне длин волн, делает фотометрические методы наиболее подходящими для градиентного элюирования.

Фотометрические детекторы имеют достаточно высокую чувствительность для поглощающих УФ- и видимый свет веществ, высокий динамический диапазон линейности (до 10^5), малый рабочий объем ячеек (<1 мкл), небольшое экстраколоночное расширение пиков и высокую воспроизводимость показаний. Они являются недеструктивными и относительно нечувствительными к колебаниям потока подвижной фазы и изменениям температуры, достаточно удобны в работе и обеспечивают возможность выбора длин волн.

Чувствительность современных УФД может доходить до 0,001 е. о. п. на всю шкалу при 1% шума. При такой высокой чувствительности могут быть зафиксированы малые количества (до нескольких нанограммов) слабо абсорбирующих УФ-свет веществ. Широкая линейная область УФД позволяет анализировать как примеси, так и основные компоненты на одной хроматограмме.

Значения молярных коэффициентов абсорбции приведены в табл. 35. При рассмотрении указанных данных можно сделать два вывода: чувствительность УФД зависит от природы анализируемого соединения и длины волны детектирования этого соединения.

Фотометрические детекторы в свою очередь подразделяются на детекторы с фиксированной длиной волны (УФД), детекторы со сменной (с помощью фильтров) длиной волны, или фильтровые фотометры (ФУФД), и спектрофотометрические детекторы с детектированием в определенной области длин волн (СПФ).

Наиболее простые и дешевые УФД широко применяются в высокоэффективных жидкостных хроматографах, особенно в приборах, предназначенных для массовых рутинных анализов.

При использовании Hg-лампы низкого давления, обладающей высокой стабильностью и долгим временем жизни (более 5000 ч),

Таблица 34

Типичные длины волн в оптических детекторах для ЖХ

Источник света	Эмиссионная линия, нм	Дополнительные длины волн, нм	Источник света	Эмиссионная линия, нм	Дополнительные длины волн, нм
Hg-лампа	**234**	280	Cd-лампа	229 326	—
	313	300			
	365	320	Zn-лампа	214 308	—
	405	340			
	436	470	Mg-лампа	206	—
	546	510			
	578	610	D_2-лампа (непрерывный)	190 ... 350	—
		660			

Таблица 35

Молярный коэффициент абсорбции ε различных соединений при специфических длинах волн

Соединение	Функциональная группа, структурная формула	Длина волны, нм	ε
Амин	NH_2	195	2800
Альдегид	CHO	210	1 500
Кетон	CO	195	1 000
Нитро	NO_2	210	
Бромид	Br	208	300
Нитрозо	NO	302	100
Бензол	C_6H_6	184 202 255	46 700 6 900 170
Нафталин	$C_{10}H_8$	220 275 312	112 000 5 000 175

детектирование проводится на длине волны 254 нм, которой соответствует 90% энергии излучения. На длине волны 254 нм высоким поглощением обладают многие органические соединения, такие как ароматические, гетероциклические, кетоны и т. п.

Основные характеристики некоторых отечественных и зарубежных фиксированных УФД сведены в табл. 36.

Наиболее часто для УФД применяются ячейки следующих размеров: длина оптического пути 10 мм, диаметр светового канала около 1 мм, рабочий объем ячейки около 8 мкл. Такие ячейки подходят главным образом для аналитических колонн внутренним диаметром 4 ... 6 мм, заполненных сорбентом с частицами около 5 мкм (рис. 85). Рабочий объем ячейки — это один из важнейших ее параметров. Например, использование ячейки объемом 8 ... 10 мкл может привести к дополнительному размыванию пика на 30 ... 50 мкл и может оказаться неприемлемым для пиков шириной менее 100 мкл. Уменьшение объема ячейки может быть достигнуто двумя путями: сокращением длины оптического пути, что приводит к падению чувствительности детектора, и уменьшением диаметра канала ячейки, которое приводит к снижению интенсивности проходящего через нее света и увеличению шума. Оба эти эффекта увеличивают предел детектирования (рис. 86). Для сверхкритической флюидной хроматографии (СКФХ) необходимы проточные ячейки высокого давления. Такая ячейка (Пат. 4588893 США, МКИ G01 N 21/05) для ИК-спектрометрических детекторов в СКФХ представлена на рис. 87. Окна *5* ячейки, изготовленные из селенида цинка, диаметром 13 мм и толщиной 2 мм выдерживают давление до 14 МПа. Оптический канал *9* изнутри отполирован и покрыт золотом. Рабочий объем ячейки внутренним диаметром 1 мм и длиной 5 мм составляет около 4 мкл. Уплотняющие кольца *6* и прокладки *3*, *10* изготовлены из полифторированного эластомера.

Оптические детекторы в целях компенсации фона чаще всего

Таблица 36

УФД с фиксированной длиной волны

Фирма, город	Страна	Модель	Длина волны, нм	Максимальные показания по шкале, е. о. п. ×10³	Уровень шума при 254 нм, е. о. п. ×10⁴	Дрейф нулевой линии, е. о. п./ч ×10⁴	Объем ячейки, мкл	Длина оптического пути, мм	Постоянная времени, с
НТО АН, г. Ленинград	СССР	ХЖ-1303	254	2	0,2	1	15	10	—
ОКБА, г. Дзержинск	СССР	«Цвет-3000»	254, 212, 365	40	2,0		12	15	—
ACS	Великобритания	750-11	195 ... 300	5	1,0	2	—	—	—
LDC	Великобритания	*VV*-111 *VV*-111-214	254 ... 550 214, 308	2	0,2 0,2	2	10		0,5; 1,0; 5,0 0,5; 1,0; 5,0
							8		1,0
«Альтекс»	США	153	254 ... 660	5	1,0				
«Апплайд аутоматик»	США	420	214 ... 1100		0,1	1	18	10	~1,3
«Биоаналитикл системс»	США	*LC*-6	214 ... 550	2	0,2	2	10		—
«Дюпон»	США	870 *UA*-5	254 ... 546 254 ... 660		0,2 0,5	— 2	8 19		— 0,1
ISCO	США	740	200 ... 380	0,1	—	10	10	8	—
«Шоэффел»	США	960 *KB*5301 4300	254	2 10 2	0,5 1,0 1,0	2 10 5	8		0,3 — 1,0
«Трейкор» «Кабид» «Вариан»									
«Вотерс»	США	440	254, 280, 546	5	1,0	0,2	15	10	0,5
«Кнауэр»	ФРГ	7100	254	—	0,5	2	8		—
LP	ЧСФР	*LDC*-254		10	1,0	10			—
ISCO	Япония	226	254, 280	5	1,0	2	18	5	0,5

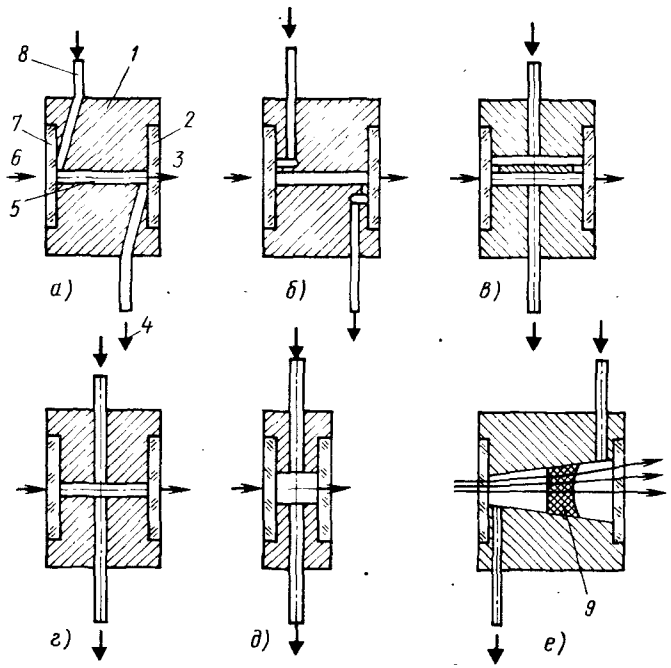


Рис. 85. Ячейки для оптических детекторов:

а, б — Z-образные; *в—д* — Т-образные; *е* — коническая; *1* — корпус; *2, 7* — кварцевое окно; *3, 6* — луч света; *4* — выход элюента; *5* — рабочий объем ячейки; *8* — вход элюента; *9* — проба

имеют две ячейки: рабочую и сравнительную. Для двухканального детектирования используются следующие методы подключения сравнительных ячеек:

статический при заполнении сравнительной ячейки чистым растворителем;

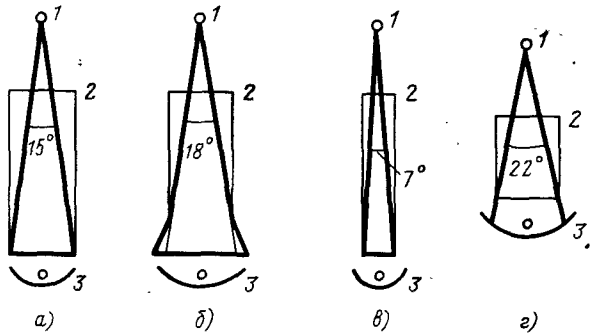
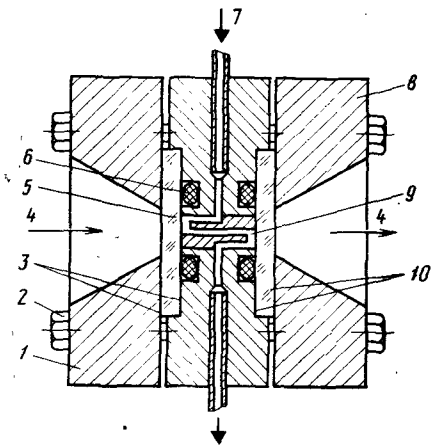


Рис. 86. Влияние взаимного расположения источника света ячейки и приемника света на его относительную освещенность $E_{отн}$ и отношение сигнала к шуму σ/δ:

а — $E_{отн}$ = 21, σ/δ = 2; *б* — $E_{отн}$ = 2,8, σ/δ = 2,5; *в* — $E_{отн}$ = 1, σ/δ = 1; *г* — $E_{отн}$ = 10, σ/δ = 3,2; *1* — источник света; *2* — ячейка; *3* — приемник

Рис. 87. ИК-ячейка для СКФХ:

1, 8 — крышки; *2* — болт; *3, 10* — прокладки; *4* — поток света; *5* — окно; *6* — кольцевая прокладка; *7* — поток элюента; *9* — оптический канал



динамический путем разделения потока от насоса на две части и пропускания одного из них через рабочую, а другого — через сравнительную колонку и сравнительную ячейку;

динамический с использованием дополнительного насоса низкого давления для прокачивания ячейки тем же растворителем;

динамический путем включения сравнительной ячейки между сосудом с растворителем и насосом в зоне всасывания, а рабочей ячейки — после разделительной колонки.

Принципиальная схема монохроматического УФД фирмы «Альтекс» (*Altex*, США) приведена на рис. 88. УФ-свет с длиной волны 254 нм от ртутной лампы *1* низкого давления проходит через фосфорный экран *2*, проточную рабочую ячейку *3*, ограниченную кварцевыми окнами, фильтр *4* и попадает на фотоумножитель *5*. Свет также проходит через сравнительную ячейку *12* и нейтральный фильтр *11* на сравнительный фотоумножитель *10*. Сигналы с фотоумножителей *10* и *5* поступают на линейный *6* и логарифмический *7* усилители, которые выдают сигнал в зависимости от концентрации пробы. Сигнал записывается регистратором *8*.

Предложен УФД для анализа непредельных углеводородов (А. с. 1158904 СССР, МКИ G01 N 21/33), в котором в целях повышения точности измерений введена дополнительная фотометрическая кювета *2* (рис. 89), размещенная между источником излучения *1* и приемником излучения — фотоумножителем *6*. Свет от источника проходит через измерительную кювету *4* УФД и попадает на приемник-фотоумножитель *5*. Приемники излучения соеди-

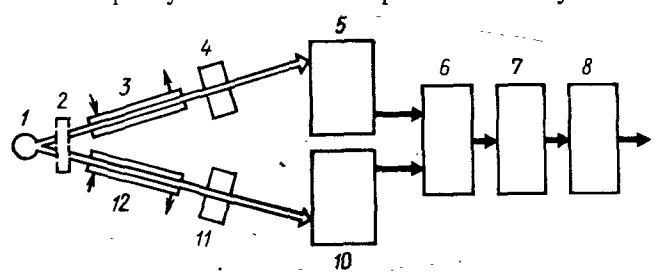


Рис. 88. Схема УФД фирмы «Альтекс» с фиксированной длиной волны

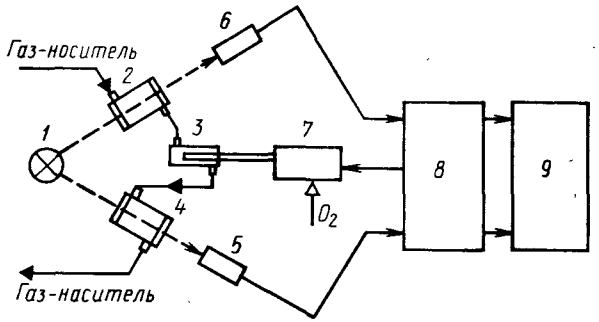


Рис. 89. Оптическая и электрическая схема детектора для анализа соединений с двойными связями (ДДС)

нены с компаратором *8*, связанным цепью обратной связи с управляемым генератором озона *7* и с двухканальным регистратором *9*.

Система может быть использована для анализа и идентификации непредельных углеводородов с помощью излучения длиной волны 254 нм, хорошо поглощаемого озоном, ароматическими и непредельными соединениями. Это излучение не поглощается насыщенными углеводородами. В кювете *2* происходит регистрация поглощения УФ-излучения непредельными углеводородами. После прохождения анализируемой смеси через смеситель *3* анализируемые вещества реагируют с озоном, концентрация озона в кювете *4* уменьшается, а сигнал увеличивается. Компаратор *8* служит для регулирования концентрации озона, подаваемого в смесительную камеру. Озон в смесителе избирательно реагирует только с непредельными углеводородами (связь C=C) в эквимолярном отношении. Компаратор корректирует сигнал детектора при попадании в кювету *4* ароматических соединений одновременно с непредельными углеводородами за счет изменения количества поступающего из генератора в смеситель озона.

Одним из основных вопросов конструирования фотометрических детекторов является обеспечение возможности фотометрирования в достаточно широком диапазоне длин волн. Это необходимо не только для получения максимальной чувствительности на длине волны, соответствующей ширине полосы максимального поглощения вещества, но и для значительного снижения чувствительности, облегчающего линейное детектирование высоких концентраций в случае препаративной хроматографии.

Для препаративной ЖХ может быть также предложена ячейка фотометра по поглощению УФ-света (рис. 90). Свет от источника подается через кварцевые стержни *1* в сравнительную *6* и рабочую *7* ячейки, образованные каналами в корпусе *4* УФД. Стержни герметизируют с помощью гаек *5*, сальников *3* и шайб *2*. Диаметр стержней около 3 мм, диаметр канала *8* потока элюента около 10 мм. УФД рассчитан на давление не более 20 МПа и расход элюента до 500 мл/мин. Конструкционные материалы — легированная сталь и фторопласт. Рабочий объем детектирования можно изменять в диапазоне 3 ... 80 мкл с изменением длины оптического пути от 0,5 до 11 мм, меняя чувствительность детектора.

Спектральный диапазон и степень его разделения на поддиапазоны зависит от спектральной характеристики источника излучения и от способа выделения необходимой спектральной полосы, осуществляемого или до измерительной ячейки или после нее. Некоторые источники излучения имеют линейчатый спектр (например, ртутная лампа — 254; 303; 313; 365; 464; 436; 546 нм и т. д.), другие — непрерывный спектр (например, дейтериевая лампа — 190 ... 600 нм). Интенсивности их излучения в пределах рабочего диапазона приблизительно одинаковы. Необходимая спектральная полоса выделяется двумя различными способами: с помощью дифракционных решеток, имеющих 1000 ... 3000 штрихов на 1 мм, и интерференционных фильтров с заданной шириной спектральной полосы. В обоих случаях может быть получена спектральная полуширина от 1 ... 2 нм до 10 ... 20 нм.

Способ дискретизации спектрального диапазона в фотометрических детекторах определяет различие между спектрофотометрами и фильтровыми фотометрами для ЖХ.

Некоторые типы фильтровых УФД и их основные характеристики приведены в табл. 37.

Следует иметь в виду, что СПФ, обеспечивающие возможность многоволнового детектирования, очень дороги. Для дешевых приборов массового анализа необходимо сочетать возможность работы на нескольких длинах волн с низкой стоимостью детектора, что обеспечивается применением фильтрового фотометра.

Характерной особенностью многих фильтровых УФД является использование в них источников линейчатого спектра. Кроме ртутной применяются кадмиевая и цинковая лампы с линиями на 229 и 214 нм соответственно. Используются также преобразова-

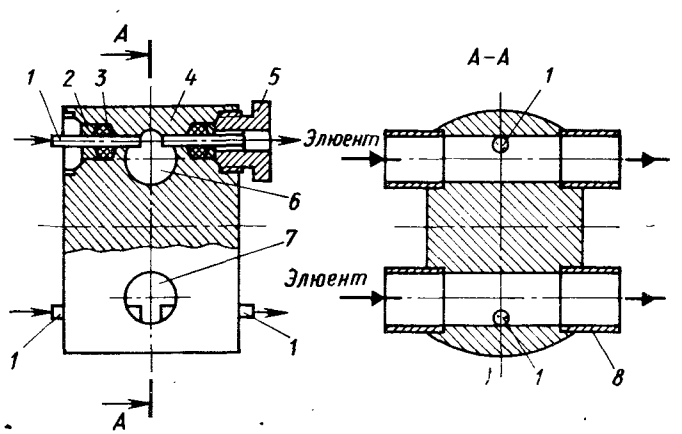


Рис. 90. УФД для препаративного жидкостного хроматографа

Таблица 37

Фильтровые УФД

Фирма	Страна	Модель	Объем ячейки, мкл	Длина оптического пути, мм	Уровень шумов, е. о. п. ×10⁴	Дрейф нулевой линии, е. о. п./ч ×10⁴	Длина волны, нм
КБ АН г. Таллинн	СССР	АВК-31	10	10	—	—	254, 228 309, 436
LP	ЧСФР	*LCD*-2563	8	—	2,50	—	254, 289 313, 365, 405, 436, 546
«Альтекс»	США	153		10	0,20	2	254, 280, 300, 313, 320, 340, 365, 405, 436, 470, 510, 546, 578, 610, 660
LDC		*EDC*-1203	10		0,04		254, 280, 350, 440, 490, 510, 550
«Спектра-физикс»		8200	20		0,04		254, 280 312, 365 436, 546
«Вотерс»		440	12,5		0,50		254, 280 313, 340 365, 405 436, 546
ACS	Великобритания	*ACS*-750/10a	8		0,20		254, 280 340, 436 578, 660

тели излучения с длиной волны $\lambda = 254$ нм в излучение с $\lambda = 280 \ldots 290$ нм и в другие длины волн, отсутствующими в спектре ртути.

Особый интерес представляют разработанные в последнее время фильтровые фотометры с дейтериевой лампой в качестве источника излучения. В них используется принцип выделения в УФ-области спектра достаточно широких полос (около 10 нм) из непрерывного спектра источника с помощью широкополосных интерференционных фильтров. Этот принцип применяется также в флуориметрии и спектроскопии в видимой области. Характеристики таких фотометров достаточно высоки. Выводы о более высоком уровне шумов при использовании фильтровых УФД по сравнению с шумами приборов с источниками линейчатых спектров справедливы в случае узкополосных интерференционных фильтров, так как доля энергии, приходящаяся на узкую (1 ... 2 нм) полосу непрерывного спектра, значительно ниже энергии наиболее интенсивных полос, например, ртутной лампы.

Применение широкополосных фильтров позволяет получить примерно на порядок более интенсивный световой поток. Уровень шумов значительно снижается. Достигается перекрытие достаточно широкого диапазона длин волн с помощью всего 4 ... 6 интерференционных фильтров. При этом наблюдается некоторое снижение селективности детектирования по сравнению с селективностью СПФ, но, учитывая большую ширину полос (30 ... 40 нм), характерную для электронных спектров поглощения молекул, этот эффект можно не учитывать.

При сравнении фильтровых фотометров с СПФ низкого разрешения предпочтение также отдается первым вследствие простоты их оптической схемы без множества отражающих поверхностей, существенно ослабляющих световой поток в СПФ.

В настоящее время наблюдается тенденция использования фильтровых фотометров для многоволновой записи хроматограмм — метода, который ранее считался областью применения только дорогостоящих сканирующих спектрофотометров.

Фильтровый УФД, например, с четырьмя интерференционными фильтрами на 217 нм (полуширина полосы пропускания 20 нм), 254 нм (42 нм), 263 нм (15 нм), 279 нм (12 нм), перекрывает область 200 ... 300 нм и реализует полные возможности 4-волновой записи хроматограмм, в том числе получение разностных хроматограмм и спектральных отношений (табл. 38).

Схема управления детектором с использованием дешевого микропроцессора позволяет в 5 раз уменьшить стоимость системы по сравнению со стоимостью системы с многоволновыми детекторами, использующими фотодиодную матрицу.

Учитывая изложенное выше, можно заключить, что применение УФД с дейтериевой лампой в качестве источника света и набором широкополосных фильтров с целью создания относительно дешевого двух-, трех- и четрехволнового УФД с выбором длин волн в диапазоне 200 ... 300 нм является перспективным.

Некоторые типы спектрофотометрических детекторов (СПФ) с переменной длиной волны приведены в табл. 39.

Рассмотрим принцип действия и возможности СПФ на примере выпускаемого отечественной промышленностью СПФ микроколоночного жидкостного хроматографа «Милихром-5» («Фосфат»).

Детектор предназначен для фотометрирования элюата, выходящего из хроматографической колонки, при различных длинах волн в спектральном диапазоне 190 ... 360 нм. Он состоит из источника света, монохроматора и фотометра. В качестве источника света используется дейтериевая лампа ДДС-30. Изменение

Таблица 38

Экспериментальные отношения (A_λ) сигналов для различных длин волн λ при УФ-детектировании катехолов, фенолов и индолов

Соединение	$\frac{A_{220}}{A_{310}}$	$\frac{A_{220}}{A_{264}}$	$\frac{A_{220}}{A_{280}}$	$\frac{A^*_{ФМД}}{A_{220}}$
Катехолы:				
5-*cys-dopa*	0,266	3,26	7,14	—
doma	0,420	7,45	1,90	—
VMA	0,476	5,75	2,15	2,82
dopa	0,498	12,76	1,82	6,44
HVA	0,509	—	1,96	1,00
tropa	0,519	12,88	1,85	5,12
допамин	0,554	10,99	1,61	7,41
эпинефрин	0,660	12,03	1,90	5,40
синефрии	1,27	14,86	5,46	—
Фенолы:				
турамии	0,881	11,64	3,15	6,68
HPAA	1,00	12,22	3,73	0,467
Индолы:				
IAA	0,624	4,13	2,16	15,94
HICA	0,626	5,74	1,01	0,868
триптамин	0,661	4,85	2,28	27,18

$A^*_{ФМД}$ — сигнал ФМД

длины волны осуществляется поворотом дифракционной решетки монохроматора (3600 штрихов на 1 мм) с помощью шагового двигателя. Монохроматический световой пучок, управляемый вибратором, поочередно проходит через рабочую и сравнительную проточные ячейки.

Оптическая схема СФД приведена на рис. 91. Световой поток от дейтериевой лампы *1* с помощью вогнутого сферического зеркала *2* и выпуклого цилиндрического зеркала *3* фокусируется на входной щели *4*, после чего вогнутое зеркало *5* преобразует расходящийся пучок в параллельный и подает его на дифракционную решетку *7*. Световой пучок попадает далее на вогнутое зеркало *6* и фокусируется в плоскости выходной щели *8*.

В зависимости от угла поворота дифракционной решетки *7* относительно оси *14* ее вращения изменяется длина волны светового пучка, проходящего через щель *8*. Затем световой пучок после выпуклого зеркала *11* и вогнутого зеркала *12* фокусируется в сдвоенной ячейке *10*, пройдя которую, попадает на фотокатод фотоумножителя *13*. Зеркало *11* совершает фиксированные коле-

Таблица 39

УФД и УФД-ВИД с переменной длиной волны λ

Фирма	Страна	Модель	λ_{min}, нм	λ_{max}, нм	Уровень шумов (при λ, нм), е. о. п. $\times 10^4$	Дрейф нулевой линии, е. о. п./ч $\times 10^4$	Постоянная времени, с	Длина и диаметр (объем) ячейки, мм	Двухлучевой режим	Ширина полосы, нм
«Научные приборы» ОКБА	СССР	«Милихром-5»	190	700	1,0 (250)	—	—	0,8×1,0	+	2
		СФД-1	200	600	3,0 (250)	5	—	10×1	—	—
«Сесил»	Великобритания	2012	190	400	1,0 (230)	2	—	1×0,1	+	—
		212A	200		2,0 (230)	10	—		—	—
«Лабор-МИМ»	Венгрия	*OE*-308	195	440	0,5 (254)		—			7
«Вотерс» «Вариан»	США	450 «*Varichrom*»	190	700	1,5 (280) 1,0 (210)	5	0,5 0,5 ... 2,0			5 2 ... 16
«Трейкор»		**970**		650	2,0 (220)	10	1,0 ... 3,0		+	6
«Шоффил»		770		700	1,5 (280)	5	0,5			5
		771		800	0,3 (240)	—	—	(8 мкл)		
«Перкин-Элмер»		75		600	2,0 (240)	20	—	(8 мкл)		4
		Auto-75			—	—	—	—	—	—
«Контрон»		725	200	850	1,0 (250)	—	1,0 ... 3,0	0,6×0,1	—	8
LDC		11	190	690	3,0 (210)	5	1,0 ... 5,0	1×0,1	+	5
		111		350	2,0 (195)		0,5; 1,0; 5,0	1×0,1		
«Альтекс»		155-10	200	900	2,0 (210)	30	0 ... 1,0	1×0,16	—	7,5
		155-40	195	850	1,5 (210)	6	0 ... 1,0	1×0,16		2,0
ISCO «Хьюлетт-Паккард»		1849 8450A	190 200	625 800	1,0 1,0 (340)	5	0,5 —	10×0,16 —	+ —	12 1
JASCO	Япония	100-IV	195	350	1,0 (250)	—	—	1×0,1	+	10

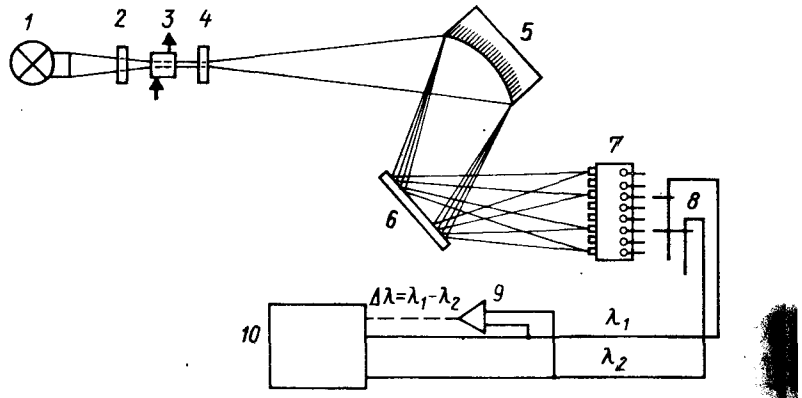


Рис. 93. Оптическая схема двухканального УФД с фотодиодной матрицей:
1 — источник света; *2* — щелевая линза; *3* — проточная ячейка; *4* — щель; *5* — решетка; *6* — зеркало; *7* — фотодиодная матрица; *8* — селектор длин волн; *9* — дифференциальный усилитель; *10* — самопишущий прибор

Другим перспективным направлением является применение фотодиодных матриц для регистрации всего спектра. В СПФ с фотодиодной матрицей непрерывное излучение источника света *1* проходит через проточную ячейку *3* и попадает на дифракционную решетку *5* (рис. 93). Луч отклоняется и фокусируется на плоскости фотодиодной матрицы *7*, состоящей из 200...500 элементарных фотодиодов, которая выдает информацию сразу обо всем диапазоне длин волн с дискретностью 2...5 нм. Постоянная времени системы с 200 фотодиодными элементами должна быть не более 40 нс. В связи с тем, что при регистрации спектра в диапазоне длин волн 200...600 нм создается массив информации около 1000 К для аналитической хроматографии и около 5000 К для микроколоночной ВЭЖХ при ширине пика на половине высоты менее 1 с, обработка и запись спектров проводится с помощью быстродействующих компьютера и регистратора.

Фотодиодный матричный детектор модели HP-1040*A* фирмы «Хьюлетт-Пакард» имеет 211 диодов шириной 50 мкм каждый и позволяет получить за время одного анализа до 200 хроматограмм. В детекторе используется дейтериевая лампа в качестве источника света, ячейка объемом 4,5 мкл, соединительные капилляры с внутренним диаметром 0,12 мм и голографическая дифракционная решетка на длины волн 190...600 нм с оптическим разрешением 4 нм. Детектор с фотодиодной матрицей и обработкой сигналов на ЭВМ может найти широкое применение при анализе сложных смесей, для идентификации компонентов по их спектрам, разрешения неразделенных пиков и одновременного детектирования на нескольких длинах волн. Оптическая схема детектора проста, его чувствительность и уровень шумов лишь незначительно хуже, чем аналогичные характеристики обычного СПФ.

Еще одним направлением развития фотометрических детекторов является применение микропроцессорной техники для контроля параметров управления работой детектора и обработки данных УФД. Управляемый микропроцессором хроматограф с УФД модели 165 фирмы «Альтекс» работает в следующей последовательности: автоматически осуществляет пробное разделение анализируемой смеси на компоненты; проводит сканирование по всему диапазону длин волн для каждого компонента; получает спектры и определяет длины волн, дающие максимальную чувствительность для компонентов смеси; выбирает и оптимизирует условия разделения и проводит окончательный анализ пробы с программированием длин волн.

Например, при детектировании на двух длинах волн одновременно могут быть получены сигналы четырех типов: истинные сигналы, сумма, разность и отношение значений поглощения.

Метод непрерывной записи отношений абсорбций может быть использован для детектирования неразделенных компонентов, пики которых практически совпадают. Специальная обработка сигналов УФД проводится, например, в целях увеличения надежности идентификации. Известны способы получения и регистрации второй производной выходного сигнала или десятичного логарифмирования сигнала. Методы специальной обработки сигнала могут найти применение при анализе сложных проб в фармакологии, биохимии и токсикологии.

Схемное дифференцирование сигнала проводится путем последовательного соединения рабочей и сравнительной ячеек УФД на выходе хроматографической колонки. Одновременная запись дифференциальных и интегральных хроматограмм позволяет проводить детектирование смесей, значительно уменьшая влияние неполностью разделенных пиков на погрешность анализа. Такой метод может оказаться удобным при анализе проб окружающей среды и проб биологического происхождения, причем процедуры предварительной очистки проб могут быть упрощены.

Совместное использование детекторов нескольких типов в единой системе, например УФД с инфракрасным (ИКД) и рефрактометрическим (РМД) детекторами, значительно увеличивает информативность анализа в результате одного разделения, особенно при идентификации таких соединений, как насыщенные, ненасыщенные, разветвленные и ароматические углеводороды. Примером может также служить применение управляемого компьютером градиентного жидкостного хроматографа с УФД, ФМД и когерентным рамановским спектрометром в качестве детектора, объединенными в единую систему около одной ЭВМ.

К фотометрическим детекторам относится также детектор, основанный на поглощении света в ИК-области спектра (ИКД). Некоторые функциональные группы органических соединений имеют характеристические частоты в ИК-спектрах этих соединений. Поэтому ИКД может служить для индентификации природы

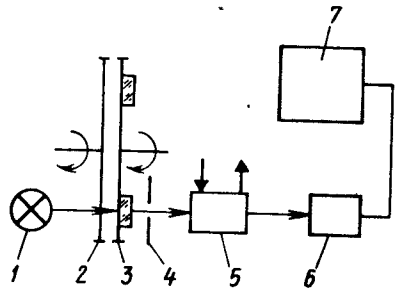


Рис. 94. ИК-детектор для современного ЖХ

органических соединений. Одним из основных условий работы ИКД является прозрачность применяемых растворителей в ИК-области спектра. Наиболее подходящими, однако редко применяемыми в хроматографической практике, растворителями являются CCl_4, $CHCl_3$ и CS_2.

Абсорбция ИК-света может быть использована как для селективного, так и неселективного детектирования. Если ранее детекторы этого типа применялись главным образом в эксклюзионной хроматографии с колонками большого диаметра, то в настоящее время их все шире используют в ВЭЖХ.

В современном ИКД (рис. 94) свет от источника *1* проходит через обтюратор *2* и диск *3* с укрепленными на нем тремя интерференционными фильтрами на диапазоны длин волн 2,5...4,5; 4,5...8,0 и 8,0...14,5 мкм. Диск вращается, и любой из фильтров может быть легко установлен на пути луча света. Монохроматический ИК-свет после фильтра проходит через диафрагму *4* и затем через ячейку детектора *5*, которая обычно имеет длину оптического пути около 1.0 мм. Прошедший ячейку свет попадает на термоэлектрический детектор *6*, сигнал которого поступает на усилитель *7*.

В табл. 40 указаны значения частот, используемых для ИК-детектирования некоторых функциональных групп органических соединений.

Таблица 40

Наличие абсорбции ИК-света рядом функциональных групп при характеристических частотах

Соединение	Функциональная группа	Частота, $см^{-1}$	Прозрачность растворителя для ИК-света (+)				
			CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	CCl_2CCl_2	CS_2
Алкаины	CH	2850 ... 3000	—	—	+	+	+
Алкеины	CH	3080 ... 3140	—	—	+	+	+
	C=C	1645 ... 1670	+	+	+	+	+
Эфиры	C=O	1720 ... 1735	+	+	+	+	+
Кетоны	C=O	1665 ... 1745	+	+	+	+	+
Спирты:	C—H	3400 ... 3600	—	—	+	+	+
первичные	C—O	1050	—	—	—	—	+
вторичные	C—O	1100 ... 1125	—	—	—	—	+
третичные	C—O	1150 ... 1200	—	—	—	—	+

Ко всем соединениям, имеющим одинаковые функциональные группы, ИКД дает примерно одинаковые показания.

В связи с независимостью показаний ИКД от молекулярной массы анализируемых соединений он имеет значительные преимущества по сравнению, например, с РМД. Молярные показания ИКД практически постоянны.

Детектор достаточно стабильно работает при повышенных температурах (~150 °С) ячейки. В оптимальных условиях детектор может чувствовать около 1 мкг вещества с молекулярной массой 300, содержащего функциональную группу С—Н на длине волны 3,4 мкм. Более сильно абсорбирующие ИК-излучение функциональные группы обеспечивают более высокую чувствительность, которая, однако, в среднем не превышает чувствительность РМД.

Для детектирования в микроколоночной обращенно-фазной ВЭЖХ с использованием колонок из фторопласта с внутренним диаметром 0,5 мм и длиной 10 см ИКД можно устанавливать непосредственно на конце колонки. Колонка на длине 5 мм расплющивается, и образуется проточная ИК-ячейка с длиной светового пути около 30 мкм.

В специальной литературе описано несколько систем, объединяющих жидкостный хроматограф с ИК-спектрометром, основанным на использовании преобразования Фурье. Такая система позволяет, например, производить одновременную запись пяти хроматограмм на пяти выбранных оператором полосах ИК-спектра. Система позволяет анализировать органические вещества на уровне массы в 1 мкг и служит для идентификации компонентов пробы, причем неполностью разделенные хроматографические пики могут быть разрешены с помощью вычислительной техники. В настоящее время фирма «Николет инструмент корпорейшн» (*Nicolet Instr. Corp.*, США) серийно выпускает системы ВЭЖХ + ИК-спектрометр + преобразователь Фурье.

Как видно из приведенных выше данных, фотометрические детекторы в настоящее время прочно занимают лидирующее положение среди ВЭЖХ детекторов, и они продолжают интенсивно развиваться. Ведется поиск новых источников излучения, конструкций проточных ячеек, методов регистрации и обработки сигналов. Эти исследования, несомненно, приведут к применению фотометических детекторов в новых областях науки и техники.

3. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ

В отличие от детекторов фотометрического типа, реагирующих только на вещества, поглощающие свет в УФ-, видимой и ИК-областях спектра, рефрактометрический детектор (РМД) является универсальным детектором в ЖХ.

Принцип действия РМД основан на дифференциальном измерении показателя преломления чистого растворителя и раствора анализируемого вещества в этом растворителе. Вклад раствореи-

ного вещества в изменение показателя преломления растворителя пропорционален объемной концентрации этого вещества, причем растворитель также является детектируемым веществом, так как имеет определенный показатель преломления.

В связи с указанным выше РМД обладает средней чувствительностью, а его показания в сильной степени зависят от влияющих на состав подвижной фазы колебаний параметров, таких как: давление, температура и концентрация анализируемого вещества. Поэтому РМД практически неприменим в градиентной хроматографии.

В некоторых случаях могут быть выбраны пары растворителей, имеющие близкие показатели преломления n, например, н-гептан ($n = 1{,}3855$) и н-пропанол ($n = 1{,}3854$); н-гексан ($n = 1{,}3754$) и изопропанол ($n = 1{,}3776$); н-пропиловый эфир ($n = 1{,}3807$) и метилэтилкетон ($n = 1{,}3807$). При этом становится возможным градиентное элюирование в определенных пределах концентрации смеси растворителей.

Чувствительность РМД к изменениям температуры составляет для разных растворителей $5 \cdot 10^{-4}...5 \cdot 10^{-5}$ единиц показателя преломления (е. п. п.) или единиц рефракции (е. р.) на 1 °С, а к изменениям давления (1...5) 10^{-6} е. р./МПа.

Чувствительность РМД к температуре требует специальных мер по стабилизации температуры самого детектора и подвижной фазы при входе в детектор. В этом случае применение длинных соединительных трубок (теплообменников) на входе в детектор приводит к высокому экстраколоночному расширению пиков и снижает достигнутую в колонке эффективность разделения.

В хроматографах с РМД для обеспечения стабилизации потока элюента и сорбируемости примесей в колонке желательно применять ее термостатирование. Для реализации минимальной чувствительности РМД на уровне 10^{-8} е. р. погрешность термостатирования колонки не должна превышать $\pm 0{,}01$ °С.

При хорошем термостатировании РМД относительно не чувствителен к изменениям расхода подвижной фазы. Детектор достаточно прост, удобен в работе, недеструктивен и отличается высокой воспроизводимостью показаний.

Единственным крупным недостатком РМД является его нечувствительность к веществам, имеющим одинаковый показатель преломления с растворителем.

Работа большинства современных РМД основана на одном из четырех методах измерения, представленных в табл. 41. При использовании метода измерения угла отклонения монохроматического света при его прохождении через проточную оптическую ячейку указанный угол, пропорциональный концентрации пробы, контролируется электромеханическим устройством, движение которого преобразуется в электрический сигнал. Принципиальная оптическая схема и ячейка такого РМД приведены на рис. 95.

Таблица 41

Сравнение РМД четырех типов

Фирма	*LDC*	«Вотерс»	«Гоу-Мак»	«Оптилаб»
Страна	США			Швеция
Модель	«Рефрактомонитор-111»	*R*401	80-100	902
№ рисунка	—	Рис. 95	Рис. 98	Рис. 97
Принцип действия	По преломлению (измерение передачи света через диэлектрический слой)	По отклонению (отклонение светового луча в диэлектрической среде)	С использованием эффекта Христиансена (по сдвигу длины волны света, прошедшего через заполненную ячейку)	Интерферометр (по изменению скорости света)
Обозначение	РМД-Ф	РМД-О	РМД-Х	РМД-И
Объем ячейки, мкл	9,0	10,0	7,9	15,0
Диапазон чувствительности на всю шкалу, $\Delta n \cdot 10^6$	2; 5; 10; 20; 50; 100; 200; 500; 1000; 2000	250 ... 128 000	Пять ненормированных диапазонов	0,2; 0,5; 1; 2; 5; 10
Диапазон показателей преломления растворителей	1,25 ... 1,40 (кварцевая призма); 1,31 ... 1,44 и 1,40 ... 1,55 (стеклянные призмы)	1,0 ... 1,75	1,31 ... 1,60	Любой в одной ячейке
Уровень шума, $\Delta n \times 10^7$	⩽ 0,4	⩽ ± 5,0	⩽ ± 5,0	⩽ 0,05
Дрейф нулевой линии, $\Delta n/ч \times 10^6$	⩽ 0,2	⩽ 1,0	—	—
Постоянная времени, с	0,5; 1,0; 5,0	1 ... 10	—	0,3 ... 3
Верхний предел линейности в 5%-ном допуске, $\Delta n \times 10^3$	1,20	0,10	—	0,01
Диапазон линейности детектирования, $\cdot \times 10^{-3}$	15,0	3,5	—	1,0

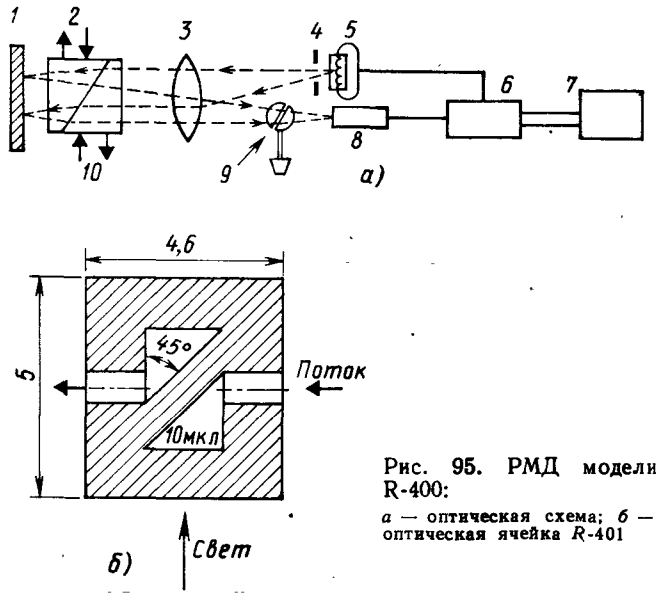


Рис. 95. РМД модели R-400:
а — оптическая схема; *б* — оптическая ячейка *R*-401

Все элементы оптической схемы детектора (рис. 95, *а*): источник света *5*, растровая решетка, компенсационная пластина *9*, линза *3*, кювета *2*, зеркало *1* и фоторезистор обычно размещаются на оптической скамье.

Луч света от источника света *5*, проходя через диафрагму *4* и линзу *3*, попадает в рабочую ячейку (кювету *2*). Пройдя ячейку, свет отражается от плоского зеркала *1* и поступает на фотоприемник *8*. Линза *3* служит также для образования параллельного пучка света, проходящего через сравнительную ячейку *10*. Плоскопараллельная пластина *9* смещает луч света при установке нулевой линии прибора.

Сигнал, регистрируемый фотоприемником и подаваемый на усилитель *6* и регистратор *7*, пропорционален количеству анализируемого вещества. Питание на источник света *5* подается от стабилизированного блока питания усилителя *6*.

Второй метод основан на использовании закона отражения света (закона Френеля), согласно которому интенсивность отраженного света, падающего на поверхность границы раздела потока жидкости и стекла, пропорциональна углу падения и разности их показателей преломления. Преимуществами детекторов, основанных на этом методе, являются меньшая стоимость и меньший объем ячеек (< 3 мкл), в связи с чем они могут работать при небольших расходах элюента и с высокоэффективными колонками. Однако чувствительность таких детекторов в 50...100 раз ниже чувствительности РМД других типов, вследствие чего они более пригодны для градиентного элюирования. Так как детектирование

происходит на границе раздела жидкости и стекла, для обеспечения стабильной работы детектора необходимо следить за чистотой стекла.

РМД, который относится к рефрактометрам френелевского типа, состоит из следующих основных узлов (рис. 96, *а*): осветителя *1*, конденсора *2*, дифференциальной ячейки *3*, стеклянных стержней *4*, линзы *5* и фотоприемника *6*. Кроме того, в состав детектора входят теплообменники и диафрагма для регулирования светового потока. Осветитель, основными элементами которого являются источник света и блокирующий ИК-фильтр, предназначен для создания светового потока в видимой части спектра.

Источником света является кварцевая галогенная малогабаритная лампа накаливания. Блокирующий ИК-фильтр изготовлен из цветного оптического стекла. Излучение от источника *1* передается к конденсору с помощью гибкого световода *2* (рис. 96, *б*).

Конденсор предназначен для формирования плоского пучка света, падающего на ячейку. Основными элементами конденсора являются линза *4* и рычаг *3*.

Ячейки рефрактометра изготовлены из антикоррозионной стали. Ячейки *12* герметизируются защитными стеклами *6*, призмой *5* и фторопластовыми прокладками.

Через призму *5* свет подводится к ячейке, а через защитные стекла *6* выводится из нее. Призма изготовлена из стекла с показателем преломления $n = 1{,}5163$. Стеклянный стержень *7* и линза *8* фокусируют прошедшие через ячейки световые потоки на свето-

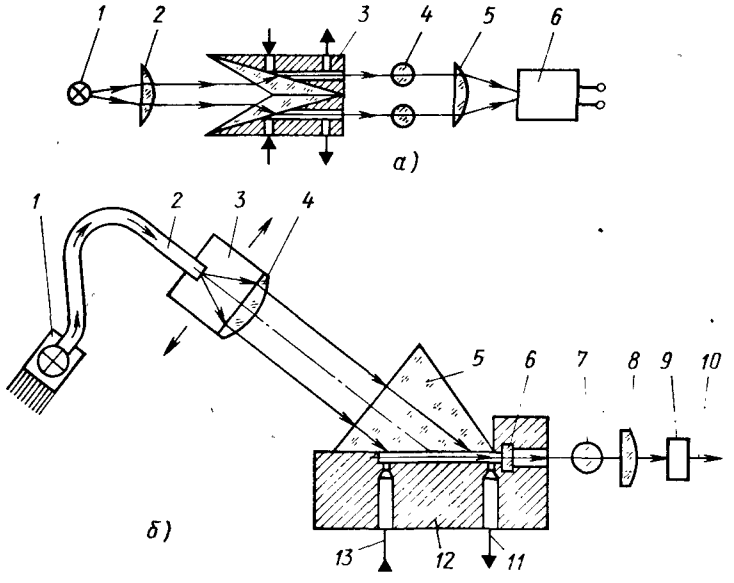


Рис. 96. Схема РМД хроматографа «Цвет-305»:
а — принципиальная; *б* — конструктивная

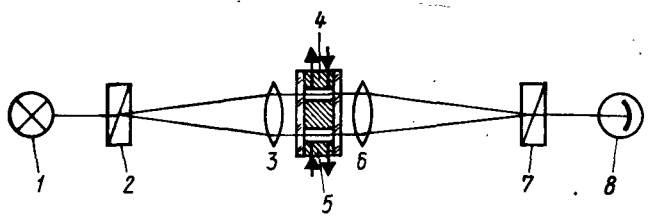


Рис. 97. Оптическая схема РМД фирмы «Оптилаб»

чувствительные элементы фотоприемника *9*. Фокусировка позволяет устранить перекрывание световых потоков, которое может привести к дифференцированию хроматографических пиков.

Параллельный пучок света проходит через призму *5* и падает на границу раздела между поверхностью призмы и элюентом, протекающим по каналам ячеек. На границе раздела часть энергии излучения отражается, а другая часть, преломляясь, распространяется вдоль каналов ячеек и выводится из них через защитные стекла.

С помощью штуцеров *11* и *13* элюент подводится к ячейке и выводится из нее по капиллярам из антикоррозионной стали. Так как элюент должен иметь температуру, равную температуре корпуса ячеек, он подводится по капиллярам, намотанным на цилиндрическую поверхность корпуса *12*. Для обеспечения хорошего теплообмена между подводящими капиллярами и корпусом капилляры припаиваются к поверхности корпуса. Потоки элюента, поступающие в сравнительную и рабочую ячейки, должны иметь одинаковую температуру. Поэтому каналы ячеек и все элементы оптической схемы располагаются симметрично относительно оси симметрии корпуса, проходящей между каналами ячеек. С этой целью капилляры спаивают между собой.

В качестве фотоприемника применен фоторезистор, чувствительный к видимой части спектра излучения. Фоторезистор крепится на стойке из алюминия для уменьшения тепловых флуктуаций нулевой линии хроматографа и уменьшения времени прогрева фоторезистора. Для установки нуля РМД имеется специальное устройство, которое управляет диафрагмой и рычагом конденсора. Для термостатирования элементов рефрактометра в целях получения заданных значений дрейфа и флуктуаций нулевого сигнала хроматографа в блоке детектирования имеется нагреватель.

В РМД третьего типа при измерениях используется интерферометрический метод сдвига. Схема РМД фирмы «Оптилаб» (*Optilab*, Швеция) приведена на рис. 97.

Лучи света от источника *1* видимой области спектра разделяются делителем *2* на две части, фокусируются линзой *3* и проходят через рабочую *4* и сравнительную *5* ячейки объемом 5 мкл. Лучи света затем объединяются с помощью линзы *6* и делителя *7* и попадают на чувствительный элемент *8*.

Различие в показателях преломления рабочего и сравнительного потока элюента приводит к разнице в длине оптического пути, которая измеряется интерферометрическим РМД как изменение длин волн света.

Показания РМД этого типа достаточно линейны, а чувствительность в 10 раз выше, чем чувствительность РМД других типов. При оптимальных рабочих условиях возможно детектирование растворенного вещества, при его концентрации около 3 мкг/мл.

РМД может детектировать любые вещества независимо от температуры их кипения, структуры, молекулярной массы и других физико-химических свойств. Предел обнаружения для лучших РМД достигает 10^{-8} е. р. Шум РМД в 100 раз выше шума УФ-детектора. Детектор хорошо применим в тех случаях, когда нет необходимости в высокой чувствительности, например в препаративной хроматографии.

В СССР разработан лазерный рефректометр ЛР-1, который успешно используется в жидкостном хроматографе ХЖ-1314 в качестве детектора. Принцип действия ЛР-1 основан на измерении поляризации светового пучка, образованного в результате наложения перпендикулярно поляризованным когерентным световым пучкам, пропущенным через раствор и чистый растворитель.

В качестве источника излучения использован He—Ne-лазер с длиной волны излучения 0,63 мкм. Гидравлическая система, включающая подводящие и отводящие капилляры и оптическую ячейку, смонтирована в едином кюветном блоке и выполнена в двух вариантах: с капиллярами из антикоррозионной стали внутренним диаметром 0,16 мм и с фторопластовыми капиллярами внутренним диаметром 0,3 мм.

ЛР-1 комплектуется двумя сменными блоками ячеек, различающимися материалом капилляров; имеет устройства для автоматической установки нулевого уровня и периодической калибровки. В приборе предусмотрены цифровая индикация и аналоговая регистрация результатов измерений, а также выход, к которому могут подключаться устройства цифровой обработки и регистрации информации.

Четвертый тип РМД основан на эффекте Христиансена в заполненной ячейке. Схема такого детектора, выпускаемого фирмой «Гоу-Мак», приведена на рис. 98.

Характеристики некоторых типов серийно выпускаемых РМД представлены в табл. 42.

Для повышения чувствительности и уменьшения влияния колебаний температуры и давления на показания интерферометрического РМД предложено использовать двухлучевую регистрацию показателя преломления, основанную на интерферометрическом принципе Фабри-Перо.

Предел обнаружения бензола в ацетонитриле для такого детектора составляет $4 \cdot 10^{-9}$ е. р. при отношении сигнала к шуму,

Таблица 42

Характеристики некоторых типов серийно выпускаемых рефрактометрических детекторов

Фирма	Страна	Модель	Тип	Объем ячейки, мкл	Уровень шумов, е. р. $\times 10^7$	Дрейф нулевой линии е. р./ч $\times 10^6$	Предел детектирования, е. р. $\times 10^7$
НТО АН, г. Ленинград	СССР	ХЖ-1307	По отклонению дифференциальный	16	2,00	100	2,0
		ЛР-1	Поляризационный лазерный	0,1; 1	$2 \cdot 10^4$	0,5	0,5
ОКБА, г. Дзержинск		РН-01	По отклонению импульсный дифференциальный	3; 16	2,00		5,0
LP	ЧСФР	*RK*-101	По отклонению дифференциальный	10	—	—	1,0
«Микромеритикс»	США	771		11	1,00	3,0	6,0
«Вотерс»		401		10	2,50		0,6
«Перкин-Эльмер»		10-25	Френеля дифференциальный		0,40	0,2	1,0
«Пай-Юиником»	Великобритания	4023		8			
«Киауэр»	ФРГ	9800	По отклонению дифференциальный	8; 40	0,30	0,3	0,3
«Оптилаб»	Швеция	5902	По интерферометрическому сдвигу	1,5; 7; 15	0,05	5000	2,0

равном 3. Динамический диапазон линейности составляет 10^3. Влияние температуры остается значительным.

РМД достаточно широко применяется в эксклюзионной хроматографии, причем применение метода регистрации дифференциала удельного показателя преломления (dn/dc) при анализе синтетических полимеров позволило повысить параметры РМД по сравнению с параметрами его аналогов. Погрешность метода 1...2%.

Одной из основных задач в области РМД является снижение уровня шумов. Путем применения нечувствительных к вибрации двухлучевых систем удается снизить шумы до $5 \cdot 10^{-8}$ е. р., а высо-

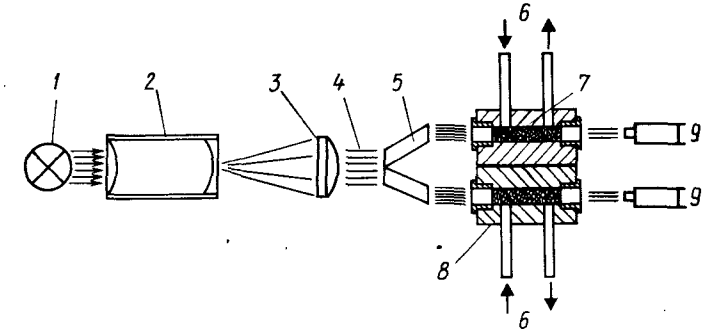


Рис. 98. Оптическая схема РМД на основе эффекта Христиансена модели 80—100 фирмы «Гоу-Мак»:

1 — источник света; *2* — конденсор; *3* — линза; *4* — монохроматический свет; *5* — призма; *6* — элюент; *7* — наполнитель; *8* — ячейка; *9* — приемники

коточное термостатирование совместно с улучшением оптической системы позволяет уменьшить шумы до $1 \cdot 10^{-8}$ е. р.

Основными проблемами в развитии РМД являются увеличение линейности, уменьшение постоянной времени и экстраколоночное расширение пиков. Проводятся работы по использованию «холодных» источников света в области длин волн 900...1000 нм, применение которых позволит уменьшить влияние температуры на стабильность системы детектирования.

Интересным направлением повышения чувствительности РМД является применение лазерных источников света. Описано применение He—Ne-лазеров с энергией 0,5...4,0 Вт. Путем пропускания через проточную ячейку луча ионного лазера получен косвенный метод регистрации поглощения по изменению показателя преломления вещества при нагреве пробы в ячейке. Такие детекторы имеют чувствительность на два порядка выше, чем стандартные.

4. ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ

Принцип действия флуориметрического детектора (ФМД) основан на измерении флуоресцентного излучения поглощенного света (рис. 99). Исследования обычно проводят в УФ-области спектра при длине волны максимального поглощения для данной группы веществ, а излучение фиксируют через фильтр, не пропускающий лучи возбуждения. Длина волны флуоресцентного излучения всегда больше длины волны поглощенного света. В связи с тем, что детектирование ведется от нулевой интенсивности, ФМД более чувствительны по сравнению с детекторами поглощения.

Обычно используется прямоугольный принцип измерения флуоресценции в ФМД. Свет от источника излучения *1* (рис. 100) пропускается через фильтры *6* и фокусируется в проточной ячейке

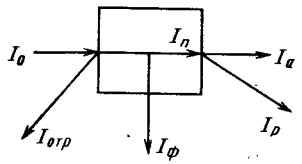


Рис. 99. Процессы облучения, возбуждения и деактивации анализируемого вещества:
I_0 — первичное излучение; $I_{отр}$ — излучение отражения; $I_п$ — поглощение; $I_ф$ — флуоресценция; $I_р$ — рассеяние; $I_а$ — пропускание

8 с прямоугольным расположением каналов ввода и вывода света. Эмиссионное излучение проходит через фильтры *6* и измеряется с помощью фотоприемника *5*. При использовании ФМД подвижная фаза (растворитель) не должна поглощать свет ни на длине волны поглощения, ни на длине волны излучения.

В табл. 43 и 44 приведены характеристики некоторых типов серийно выпускаемых ФМД. На рис. 101, 102 показаны новые конструкции ФМД.

Для сильнофлуоресцирующих веществ чувствительность детектора достигает 10^{-9} г/мл. При соответствующем выборе системы растворителей ФМД пригоден для использования в градиентной хроматографии.

С помощью ФМД с высокой чувствительностью можно детектировать аминокислоты, амины, витамины и стероиды. Высокая чувствительность является одним из главных преимуществ ФМД.

Высокая селективность и чувствительность ФМД позволяет также проводить количественный анализ микропримесей веществ и качественное определение ароматических углеводородов, биологически важных соединений, метаболитов и других флуоресцирующих соединений.

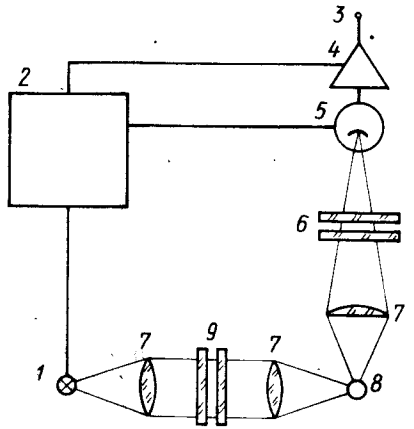


Рис. 100. Фильтровый ФМД фирмы «Пай-Юникам» (Англия):
1 — источник света; *2* — блок питания; *3* — выход на регистратор; *4* — усилитель; *5* — ФЭУ; *6* — эмиссионные фильтры; *7* — кварцевые линзы; *8* — проточная ячейка; *9* — фильтры возбуждения

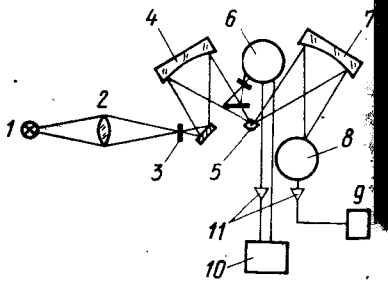
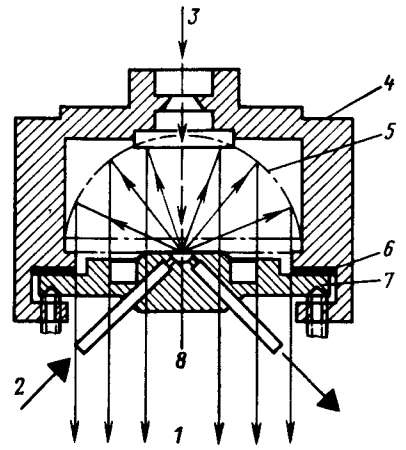


Рис. 101. Оптическая схема двухлучевого спектрофотометра модели 2070 фирмы «Вариан» с двумя независимыми монохроматорами:
1 — Хе-лампа; *2* — линза; *3* — входная щель; *4* — монохроматор возбуждения; *5* — проточная ячейка; *6*, *8* — сравнительный и рабочий фотоумножители; *7* — монохроматор эмиссии; *9* — контроллер напряжения; *10* — схема компенсации сигналов фотоумножителей; *11* — усилители

Рис. 102. Конструкция спектрофотометра модели *FS*-970 фирмы «Кратос» с ячейкой объемом 5 мкл и углом захвата эмиссионного излучения 2πср:
1 — излучение эмиссии; *2* — вход элюента; *3* — излучение возбуждения; *4* — корпус; *5* — оптический отражатель 2πср; *6* — уплотнение; *7* — основание; *8* — проточная ячейка



В табл. 45 приведены данные по применению ФМД для анализа некоторых производных бензола.

Путем регистрации второй производной сигнала удается повысить разрешение при разделении сложных смесей, а применением *RC*-фильтров уменьшить флуктуации нулевой линии. Эти меры позволяют довести предел детектирования ФМД до значений менее 1 нг. Еще большее увеличение чувствительности (почти на порядок) получено при использовании вместо ртутной лампы монохроматического лазера и гибких оптических световодов для введения света непосредственно в проточную ячейку малых размеров (А. с. 1376042 СССР, МКИ G08 N 30/74).

При введении конца световода непосредственно в кварцевую капиллярную ячейку на выходе из хроматографической колонки и при облучении ее несколько выше по ходу потока с помощью ионного лазера под углом 90° для некоторых лекарственных препаратов получена чувствительность на уровне десятков пикограм-

Таблица 43

Характеристика некоторых типов фильтровых ФМД ($кД = 10^5$)

Фирма	Страна	Модель	Объем ячейки, мкл	Длина волны, нм		Предел детектирования **
				возбуждения	эмиссии	
«Жильсон»	Франция	121	0,6; 9,0	320 ... 800	200 ... 650	$5 \cdot 10^{-14}$ моль
«Пай-Юникам»	Великобритания	4024	25	360 310 ... 500 *	400; 470 280—600 *	$5 \cdot 10^{-14}$ моль
«Киауэр»	ФРГ	8250	8	250 ... 430	570; 408;	0,5 нг/мл
«Кратос»	США	950	5	214 ... 545	300 ... 650	—

* — дополнительные поставки; ** — тестовое вещество хинисульфат.

Таблица 44

Характеристика некоторых современных ФМС

Фирма	Страна	Модель (№ рисунка)	Возбуждение		Эмиссия		Рабочий объем ячейки, мкл	Постоянная времени, с	Источник света	Диапазон линейности детектирования ($\times 10^{-6}$)	Предел детектирования по сульфату хинина
			Длина волны, нм	Диспергирующий элемент	Длина волны, нм	Фильтрующий элемент					
ПО «Научприбор», г. Орел	СССР	«Милихром-5»	200 ... 600	Монохроматор	320 ... 720	Фильтр	2,0	1,0; 5,0	D-лампа	>1	10^{-10} г/мл
Завод «ОПЫ», г. Минск		ХЖ-1311	200 ... 650		300 ... 750	12 фильтров	0,1	0,2 ... 2,0		100	
«Бекман»	США	157	300 ... 800		300 ... 800	Монохроматор	0,6; 9,0	0,1; 0,5; 2,0	Кварцевая галогенная лампа	—	0,1 пмоль
«Варнан»		2070 (рис. 101)	240 ... 650		240 ... 650		15,0	0,2 ... 2,0	Хе-лампа	—	30 трл$^{-1}$
«Кратос»		*FS*-970 (рис. 102)	190 ... 400; 380 ... 700		280 ... 700	Фильтр	5,0	—	D-лампа *W*-лампа	1	<0,1 пг

Таблица 45

Относительная чувствительность ФМД к некоторым ароматическим соединениям

Соединение	Структурная формула	Длина волны, нм		Относительная чувствительность
		возбуждения	излучения	
Хлорбензол	C_6H_5Cl	275	345	7
Бензол	C_6H_6	270	310	10
Анилин	$C_6H_5NH_2$	210	405	
Фенол	C_6H_5OH	285	365	13
Толуол	$C_6H_5CH_3$	270	320	17

мов. Предложен также лазерный ФМД с двухфотонной наведенной флуоресценцией. Использование импульсного лазера в качестве источника возбуждения позволяет селективно детектировать только те соединения, время жизни флуоресценции которых больше скважности импульсов.

Развивается многоканальное детектирование с помощью быстросканирующих флуориметров. Например, показана возможность получения полного спектра флуоресценции каждые 7 с.

Предложен флуоресцентный детектор, основанный на возбуждении молекул пробы β-частицами от ^{63}Ni радиоактивного источника, так называемый «детектор β-индуцированной флуоресценции», состоящий из фторопластовой проточной ячейки, в которой на длине 5 см размещена медная проволока, электролитически покрытая ^{63}Ni.

Ячейка имеет оптическую связь с фотоумножителем. Фиксируется β-индуцированная сцинтилляция, причем скорость счета пропорциональна концентрации. Механизм процесса состоит в возбуждении и ионизации молекул растворителя, передающих энергию растворенному веществу, которое при возвращении в основное состояние излучает свет.

Система предназначена для анализа нафталина, антрацена, 9-аминоакридина и п-бензохинона. Недостатками детектора являются растворимость ^{63}Ni в спиртовых и водных растворах, а также адсорбция солей на поверхности проволоки, покрытой ^{63}Ni.

Применение ^{147}Pm-радиоактивного источника обеспечивает более высокую чувствительность по сравнению с чувствительностью, полученной с использованием ^{63}Ni при одинаковой их активности.

Предложено использовать β-индуцированную флуоресценцию в качестве косвенного метода детектирования нефлуоресцирующих веществ двумя способами: добавлением к элюенту подавляющих эмиссию веществ с регистрацией положительного сигнала при попадании анализируемого вещества в детектор и добавлением к элюенту небольших количеств сильно флуоресцирующих веществ

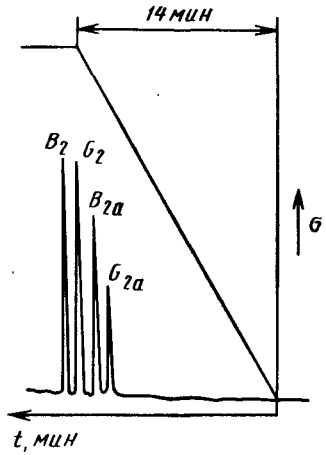


Рис. 103. Хроматограмма градиентного анализа афлатоксинов с помощью ФМД модели *PU*-4024 фирмы «Пай-Юникам» (элюент — вода и ацетонитрил/метанол (60 : 40); градиент 10 ... 60% за 14 мин; колонка 100×4,6 мм; сорбент 5 мкм *ODS*; делитель ×2; проба — 1 мкл; G_{2a} соответствует 7 пг; B_2, G_2, B_{2a} — 5 пг)

(например, пирена) с получением отрицательного сигнала для анализируемого соединения. Предел детектирования менее 100 нг.

Техника косвенного ФМД представляет дополнительные возможности для расширения областей применения детектора. Разработаны химические методы пред- и послеколочночного получения флуоресцирующих производных большого круга органических соединений при реакциях с веществами, содержащими флуоресцирующие функциональные группы. Продемонстрирована перспективность использования послеколоночных реакций для получения флуоресцирующих производных, которые позволяют получить почти в 100 раз бóльшие чувствительность и селективность по сравнению с соответствующими параметрамн УФД, например, при определении гербицидов в образцах почвы. Результаты изучения реакций хлоранилинов с одним из флуоресцирующих аминов могут быть применены при анализе этих соединений, содержащихся в сточных водах промышленных предприятий в качестве побочных продуктов производства пестицидов и красок. Интересно использование ФМД для анализа катехоламинов и пептидов в биологических жидкостях и некоторых лекарствах, при определении флувоксамина, клавоксамина, сековерина в плазме и сыворотке крови (рис. 103).

Предложено применять безоконную кварцевую кристаллическую проточную ячейку для одновременного флуоресцентного, фотоакустического и фотоионизационного двухфотонного детектирования при анализе ароматических соединений. В качестве источника возбуждения использован Xe—Cl-лазер на 308 нм, сфокусированный в центре потока элюента в кварцевой ячейке. Объем ячейки 6 мкл. Рассматриваемая система сравнивалась с УФД. Ее преимуществом является возможность одновременного применения трех методов детектирования при одной конструкции. Предел детектирования на порядок ниже, чем у стандартного УФД.

Применение ФМД в ВЭЖХ дает возможность повысить селективность детектирования целого ряда соединений. Получение флуоресцирующих производных с помощью химических реакций значительно расширяет эту возможность. Флуоресцентное детектирование с одновременным изменением pH подвижной фазы после

колонки позволяет увеличить флуоресценцию некоторых соединений и делает ФМД более селективным.

Селективность детектирования может быть также увеличена путем более тщательного выбора длины волны детектирования. Одновременное сканирование длин волн возбуждения и эмиссии позволяет определнть чистоту пика и провести идентификацию анализируемых соединений. Применение дискретных источников возбуждения для ФМД обеспечивает более высокую интенсивность флуоресценции, бóльшую воспроизводимость и меньший предел детектирования. Кроме Hg-лампы на 254 нм применяются Zn-лампа на 214 и 308 нм и Cd-лампа на 229 и 326 нм.

Предел детектирования для сильно флуоресцирующих веществ доведен до $5 \cdot 10^{-10}$ г.

В заключение следует еще раз отметить, что ФМД в настоящее время является одним из самых чувствительных детекторов в ЖХ. Кроме того, он отличается достаточно высокой линейностью и регулируемой селективностью. Поэтому не вызывает сомнений целесообразность дальнейшего расширения работ в этой области, перспективность которых очевидна.

5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ

Электрические детекторы в соответствии с представленной в гл. I классификацией относятся к физическим детекторам, т. е. в них не происходит химических реакций, а для детектирования используется один из физических параметров анализируемого вещества. Этим они отличаются от электрохимических детекторов, в которых происходят различные химические реакции в рабочем объеме ячейки детектора или на электродах.

Электрические детекторы обычно являются концентрационными, недеструктивными и неселективными приборами. Их селективность проявляется лишь в отсутствии сигнала к веществам, для анализа которых они не предназначены.

В соответствии с рис. 7, приведенным в гл. I, в настоящее время предложены следующие электрические детекторы: по электропроводности (ЭПД) или кондуктометрические; детекторы по диэлектрической постоянной, или диэлькометры (ДПД), емкостные (ЕМД) (в том числе высокочастотные); пьезоэлектрические (ДПЭЛ); электродинамические (ЭДА) (в том числе ТПД); фотопроводимости (ФПД) и некоторые другие. Наиболее распространенными являются детекторы по электропроводности, для работы которых применяется метод измерения электрической проводимости растворов электролитов [13].

Количественной характеристикой процесса электрической проводимости является степень диссоциации α электролитов. При этом анализируемые вещества подразделяют на неэлектролиты ($\alpha = 0$); слабые ($0 < \alpha \leqslant 1$) и сильные ($\alpha \approx 1$) электролиты. В детекторах по электропроводности обычно измеряют удельную

электрическую проводимость $\varkappa$ вещества, являющуюся его индивидуальной характеристикой; $\varkappa$ раствора обратно пропорциональна его удельному электрическому сопротивлению:

$$\varkappa \approx 1/\rho = l/(RS),$$

где R — электрическое сопротивление раствора; S и l — площадь поперечного сечения и длина слоя электролита.

В качестве измерительной ячейки ЭПД применяют проточную камеру минимального объема с двумя или более изолированными электродами, через которую пропускается элюент после выхода из хроматографической колонки. При этом отношение l/S — величина постоянная для заданной конструкции ячейки и определяется эффективной площадью электродов и расстоянием между ними.

Контактные ячейки ЭПД, предназначенные для измерения низкочастотной проводимости растворов, просты и имеют малый рабочий объем (до 0,5 мкл). Динамический диапазон линейности некоторых из них достигает 10^6. Детектор применяется главным образом для определения неорганических ионов. Используются бесконтактные низкочастотные ячейки, в которых электроды не соприкасаются с электролитом.

Высокочастотные ЕМД, основанные на измерении изменений емкостного сопротивления, наиболее чувствительны к веществам, диэлектрические постоянные которых значительно отличаются от диэлектрической постоянной подвижной фазы. Диапазон рабочих частот составляет от 1...5 кГц до 18 МГц. ЕМД имеют концентрические трубчатые электроды или электроды с параллельными пластинами. Типичное значение предела детектирования 10^{-3} моль/мл для бензола в гексане; $лД = 10^4$.

Примером ЭПД является детектор типа 730.9400000 фирмы «Кнауэр» (*Knauer*, ФРГ). Детектор более чувствителен, если электрическая проводимость элюента равна нулю. В общем случае она должна быть настолько мала, насколько это возможно. Чистая вода является наиболее подходящим элюентом, однако необходимо следить, чтобы концентрация солей, кислот, щелочей и ион-парных реагентов была минимальна. Для устранения электрической проводимости элюента может быть использована подавительная колонка после разделительной. В детекторе предусмотрено подавление фоновой электрической проводимости элюента в отношении $1 : 10^3$. При этом можно различать изменения проводимости раствора в отношении $1 : 2 \cdot 10^5$. Ячейка детектора объемом 2 мкл оснащена платиновыми электродами и выдерживает давление до 30,0 МПа. Поэтому сравнительная ячейка может быть включена между насосом и инжектором в целях компенсации проводимости элюента. Питание детектора осуществляется переменным током трапецеидальной формы с частотой 1 кГц. Постоянная времени $< 0{,}05$ с; уровень шумов $3 \cdot 10^{-10}$ А; диапазон рабочих температур 20...50° С. Предусмотрена температурная компенсация с помощью одинаковой с рабочей сравнительной ячейки. Измеряемый ток — не более 10^{-7} А на всю шкалу, измеряемое напряжение — до 6 В. При вводе пробы NaCl в дистиллированной воде с концентрацией $1 \cdot 10^{-8}$ г/мл на регистраторе получен сигнал 1 мВ.

В результате сравнения детектора по диэлектрической постоянной (ДПД) модели 410 фирмы «Эпплайд Аутоматишн» (*Applied Automation*, США) с детектором по показателю преломления (РМД) было установлено, что ДПД имеет бóльшую чувствительность при повышенных температурах и может быть успешно применен в ВЭЖХ. Однако он имеет ряд существенных недостатков: сильное влияние температуры на диэлектрические постоянные растворителей; невозможность использования водных буферных растворов в качестве элюента; зависимость показаний от расхода элюента и неприменимость при градиентном режиме работы. Сравнение ДПД и РМД в эксклюзионной ЖХ позволяет заключить, что показания ДПД в расчете на единицу массы полимера более стабильны в широкой области молекулярных масс. Получены экспериментальные зависимости показаний ДПД от молекулярных масс (ММ) для серии полибутадиенов и от отношений мономеров (ОМ) при сополимеризации для серии полиэфирных бутадиенов. В общем случае сигналы ДПД и РМД изменяются с изменением ММ и ОМ. Выбор детектора зависит от различия в диэлектрических постоянных и показателях преломления для конкретных комбинаций растворитель — полимер.

Принцип действия одного из электродинамических детекторов (ЭДД) для ВЭЖХ основан на измерении генерированного потоком подвижной фазы тока между концами пучка стеклянных капилляров. При применении в обращенно-фазовой ЖХ ЭДД чувствителен не только к ионизирующимся веществам (ИВ), но также имеет универсальные показания к неионизирующимся веществам (НИВ). Предел детектирования для ИВ составляет около 10^{-8} г, а для НИВ — 10^{-4} г.

Универсальность показаний делает ЭДД непригодным для градиентного элюирования. Наблюдаемый ток находится в диапазоне $10^{-7}...10^{-8}$ А и сильно зависит от расхода потока подвижной фазы. Исследованы также характеристики ЭДД, заполненного специальными шариками, приготовленными из пористых материалов. Установлено, что пучок стеклянных капилляров предпочтителен по сравнению с пористыми шариками в отношении стабильности нулевой линии, воспроизводимости и чувствительности, в то время как ЭДД с шариками более прост в изготовлении и обращении. Объем ячейки ЭДД очень мал, и его можно устанавливать на входе другого детектора для ЖХ без заметного экстраколоночного расширения пиков. ЭДД может оказаться наиболее предпочтительным при специфическом и высокочувствительном детектировании ИВ. Например, карбоксильных кислот, аминов, неорганических ионов и др.

Так как спектрофотометры обладают чувствительностью ко многим анионам и катионам в спектральной области 190...220 нм,

комбинация спектрофотометра с ЭПД дает возможность проводить более селективный и воспроизводимый анализ и идентификацию неорганических ионов. Коэффициент, полученный как отношение высот пиков анализируемых веществ на этих детекторах при постоянных хроматографических условиях, является специфической константой этих веществ, по которой может быть проведена их идентификация.

Комбинированные детекторы, на выходе фотометрической ячейки которых установлена ячейка ЭПД, уже известны. Описан, например, миниатюрный детектор для микроколоночной ЖХ, в котором одновременно регистрируются фотометрический и кондуктометрический сигналы. К металлическому корпусу подведен кварцевый капилляр, внутренним диаметром 0,1 мм от хроматографической колонки, два гибких световода и изолированный от корпуса металлический капилляр на выходе детектора. Диаметр ячейки 0,25 мм, длина оптического пути 1 мм, полный рабочий объем детектора не более 100 нл. Рабочее напряжение на электродах кондуктометрического детектора 0,6 В. Объем пробы менее 1 мкл. Расход подвижной фазы менее 26 мкл/мин. Предел детектирования при отношении сигнала к шуму, равном двум, для оптического детектора составляет 0,02 ммоль/л и для кондуктометрического детектора 0,004 ммоль/л по Cl^-. С помощью этого детектора проведен анализ анионов Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, I^- и карбоксильных кислот: масляной, изовалериановой и валериановой.

6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ

В ВЭЖХ наряду с широким применением оптических детекторов за последние 10—15 лет наметился значительный прогресс в развитии электрохимического метода детектирования. Доказательством этого является увеличение числа публикаций по разработке и применению электрохимического детектора (ЭХД) и главным образом увеличение выпуска аппаратуры, пригодной для практического использования.

Благодаря высокой чувствительности и селективности ЭХД особенно эффективен при анализе некоторых важных для биохимии и медицины соединений, таких как эстрогены и катехоламины, присутствующие в малых концентрациях в тканях, крови и других сложных объектах исследования. ЭХД с успехом используется также для анализа веществ при исследовании загрязнений окружающей среды ввиду его высокой чувствительности и селективности к фенолам, бензидинам, нитросоединениям, ароматическим аминам и пестицидам.

Наибольшее применение ЭХД нашел в обращенно-фазовой и ионообменной ВЭЖХ, в которой применяют полярные элюенты, содержащие растворенные ионы и обладающие достаточно высокой электрической проводимостью. В нормально-фазовой ВЭЖХ также можно использовать ЭХД, если после разделительной колонки

в неполярную подвижную фазу добавлять электролит или подходящий растворитель с высокой диэлектрической постоянной.

ЭХД основаны на определении электрохимических свойств соединений в потоке элюента, главным образом реакционной способности к окислению или восстановлению на электроде.

Рассмотрим конструктивные особенности и основные характеристики некоторых типов ЭХД.

Вольтамперометрические детекторы. Наиболее распространенными в ЖХ из всех ЭХД являются вольтамперометрические детекторы (ВАД). Они применяются для анализа широкого круга неорганических и органических веществ. Работа ВАД основана на получении зависимости между силой тока, протекающего через ячейку, напряжением, приложенным к электродам, и концентрацией восстанавливающегося (или окисляющегося) на измерительном (рабочем) электроде вещества.

Большинство неорганических ионов могут быть электрохимически окислены или восстановлены. Среди органических соединений электроактивными являются соединения с кратными связями, окисляемыми или восстанавливаемыми функциональными группами, ароматические и другие соединения.

Поскольку для каждого класса электроактивных соединений характерен определенный потенциал окисления или восстановления, этот потенциал и определяет селективность детектора. На практике метод окисления осуществить проще, так как из элюента и из пробы не надо удалять растворенный кислород. В детекторе имеются по крайней мере два электрода: рабочий и сравнительный, по отношению к которому устанавливается потенциал рабочего электрода. В качестве сравнительного чаще всего используется каломельный или Ag/AgCl-электроды. В некоторых детекторах дополнительно устанавливается вспомогательный электрод, необходимый для подавления влияния омического падения напряжения в растворах низкой проводимости.

Вольтамперометрическими в ЖХ являются такие детекторы, в которых измеряется ток как функция времени при постоянном потенциале на неподвижном электроде, окруженном движущейся жидкостью (элюентом). Иногда такие детекторы ошибочно называют полярографическими, хотя общепринято полярографическими детекторами считать только детекторы с капельным ртутным электродом. При превращении органического вещества A в его окисленное соединение O выделяется один или более электронов e^- на одну реагирующую молекулу. Начальные продукты электродных реакций очень нестабильны и необратимо реагируют с образованием стабильных соединений P, которые больше не реагируют на поверхности электрода и удаляются потоком элюента из ячейки детектора. На электрод должен быть подан потенциал, достаточный для первичного превращения A в O. Установившийся ток прямо пропорционален числу n электронов, константе Фарадея F и

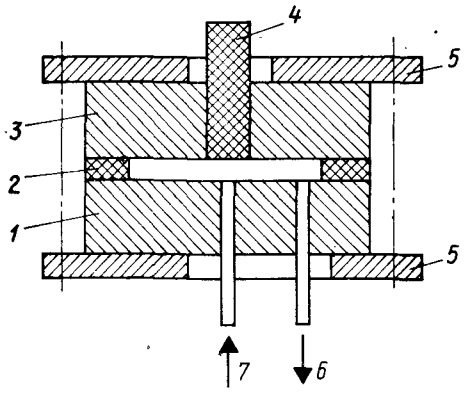


Рис. 104. Конструкция тонкослойной ячейки ВАД:

1, 3 — корпус ячейки из двух пластин; *2* — прокладка; *4* — рабочий электрод; *5* — стягивающие пластины; *6* — выход элюента; *7* — вход элюента

числу молей вещества, реагирующих в единицу времени (dN/dt):

$$I = nF\,dN/dt.$$

При интегрировании хроматографической зоны максимальный ток зависит от числа молей N соединения, фактически вступившего в реакцию на поверхности электрода:

$$Q = nFN.$$

Таким образом, эффективность работы $Э$ ячейки детектора определяется отношением числа молей N, вступивших в реакцию, к общему числу молей $N_{общ}$, выходящих из хроматографической колонки:

$$Э = (N/N_{общ})\ 100\%.$$

Эффективность сложным образом зависит от конструкции ячейки и расхода потока подвижной фазы.

Теоретически показано, что может быть сконструирована ячейка, обладающая 100%-ной эффективностью, однако такая ячейка непригодна для проточного ЭХД. В большинстве случаев на практике эффективность ЭХД составляет 10% и меньше. Конструкция тонкослойной ячейки ВАД представлена на рис. 104. Блок ячейки «сэндвичевого» типа из пластмассы, обычно фторопласта-3, спрессован с прокладкой из фторопласта-4 толщиной около 50 мкм, которая образует прямоугольный канал. Рабочий электрод вставлен в стенку блока. Некоторое увеличение эффективности может быть достигнуто путем увеличения площади рабочего электрода или использования двух электродов, расположенных по обе стороны от входа потока элюента.

Материал электрода влияет на характеристики ЭХД. Органические соединения окисляются или восстанавливаются с разными скоростями на поверхности различных электродов. Желательно, чтобы электродные реакции протекали с максимально возможной скоростью, чтобы ток ячейки определялся только массопередачей молекул к поверхности, а не реакцией на поверхности. Таким образом, материал электрода необходимо выбирать с учетом его собственного окисления или восстановления и возможной электрохимической реакции компонентов, составляющих подвижную фазу (вода, органические растворители, соли, примеси). Эти электродные реакции обусловливают основную часть фонового тока. Для

любых электродов и во всех подвижных фазах фоновый ток увеличивается экспоненциально в зависимости от приложенного потенциала. Поэтому при высоких отрицательных и положительных потенциалах эксплуатация детектора затруднена. Детектор работает с большой чувствительностью, селективностью и воспроизводимостью при детектировании легко окисляющихся или восстанавливаемых соединений.

В качестве материалов для электродов ячеек ЭХД применяются стеклоуглерод, углеродная паста, ртуть и амальгамированное серебро или платина. Углеродная паста (смесь спектроскопического графитового порошка и диэлектрического материала, такого как минеральное масло, силиконовое масло, парафиновый смазочный материал) — наиболее широко используемый материал, имеющий свойства, необходимые для проведения органических электрохимических реакций.

Хроматография предъявляет следующие требования к материалу электродов и их поверхности: невысокие значения применяемых потенциалов; химическая и физическая совместимость с подвижной фазой; длительная стабильность.

Обычно эти три требования тесно связаны между собой. Углеродная паста имеет следующие характеристики: время жизни — обычно несколько месяцев; потенциалы — не менее +0,95 В при использовании Ag/AgCl в качестве материала для сравнительного электрода; подвижная фаза может содержать органический растворитель высокой концентрации.

В ряде случаев требуется достаточно частое обновление поверхности электродов. В классической вольтамперометрии (включая полярографию) считается, что такие молекулы пробы, как липиды или белки, «отравляют» поверхность электродов после нескольких вводов пробы. Присутствие высокомолекулярных соединений в потоке приводит к серьезным проблемам, так как такие вольтамперометрические измерения проводятся для проб с концентрациями более $10^{-5}...10^{-3}$ моль/л. В этом случае электродная реакция может привести к образованию полимера, который «пассивирует» поверхность и приводит к невоспроизводимым результатам анализа. В случае хроматографического амперометрического детектирования колонка очищает ПФ, поток ПФ непрерывно очищает поверхность электрода, концентрации пробы находятся в диапазоне $10^{-8}...10^{-6}$ моль/л. Кроме того, электрод подвержен единичному воздействию некоторого вещества в течение короткого времени, соответствующего ширине зоны этого вещества в ЖХ. Все указанные факторы облегчают работу электрода при хроматографическом амперометрическом детектировании по сравнению с прямыми (нехроматографическими) электрохимическими измерениями.

Принципиальная электрическая схема устройства для двух- и трехэлектродного электрохимического детектирования представлена на рис. 105. Следует особо отметить, что рабочий электрод находится под потенциалом земли, а разность потенциалов между

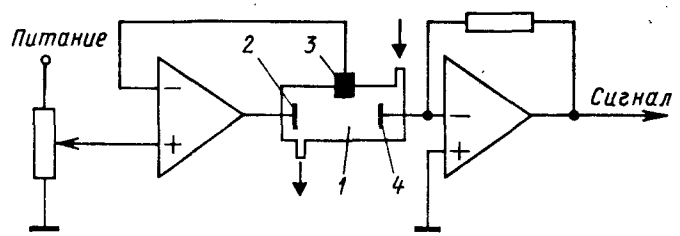


Рис. 105. Электрическая схема устройства для измерения сигнала ВАД:
1 — рабочая ячейка детектора; *2—4* — дополнительный, сравнительный и рабочий электроды ячейки

рабочим и сравнительным электродами устанавливается с помощью переменного резистора. При этом важен не потенциал электрода сам по себе, а разность между потенциалами электрода и раствора. Эта разность возникает в области смены фаз — в «электрическом двойном слое», который обычно тоньше 1 мкм. Назначением электронной схемы является контроль разности потенциалов и преобразование тока, возникающего при электродной реакции, в напряжение, которое записывается регистратором или обрабатывается с помощью вычислительной системы.

Современные большие интегральные схемы операционных усилителей идеально подходят для электрохимической измерительной аппаратуры. Поэтому электрическая схема для измерения силы токов 10^{-9} А и менее при высоком отношении сигнала к шуму достаточно простая и дешевая. Возникающий при окислении (восстановлении) компонентов подвижной фазы (растворителя, электролита, примесей) ток может быть компенсирован до электрического нуля регистратора. Тем не менее в целях оптимизации чувствительности необходимо работать при минимальном фоновом токе. Большой фоновый ток увеличивает чувствительность прибора к колебаниям потока (например, пульсации насоса) и может привести к нелинейности калибровочных кривых.

Для вольтамперометрических измерений интересные результаты дает исследование кривых ток—напряжение, полученных для проточной ячейки при медленном линейном сканировании потенциала. На рис. 106 представлены вольтамперные кривые чистой

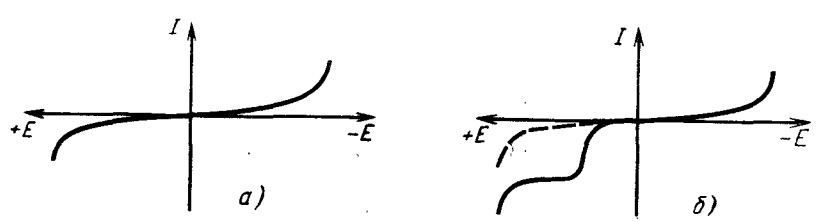


Рис. 106. Вольтамериые кривые:
а — для чистой ПФ; *б* — для смеси ПФ с окисляющимся веществом

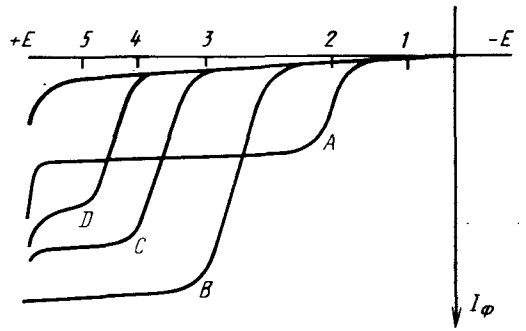


Рис. 107. Гидродинамические вольтамперные кривые для соединений *A—D*

подвижной фазы и при пропускании через ячейку окисляющегося вещества.

Часто рабочая точка ВАД на вольтамперной кривой находится в области ограниченного токового плато. Серьезные проблемы возникают, если представляющие интерес соединения окисляются или восстанавливаются недалеко от предела, при котором фоновый ток подвижной фазы резко возрастает.

Селективность и чувствительность ВАД зависят от потенциала окисления (или восстановления) целевого компонента: легко окисляемые (восстанавливаемые) соединения детектируются с высокими чувствительностью и селективностью. Преимущества амперометрического детектирования при следовом анализе проявляются меньше, если требуются высокие потенциалы (порядка ± 1 В). На рис. 107 приведены вольтамперные кривые равномолярных растворов четырех окисленных соединений *A—D*, имеющих различные потенциалы окисления *E*. Фоновый ток I_Φ увеличивается с увеличением приложенного потенциала. Каждое соединение характеризуется определенным значением предельного тока, который зависит от числа передаваемых электронов, скорости переноса вещества из массы раствора к поверхности электрода и типа этой поверхности. Вещество *A*, например, более легко окисляется, чем вещество *C*, но последнее имеет бóльший выходной сигнал. Детектирование вещества *A* легко осуществимо, однако при потенциале в точке *2* вещества *B*, *C* и *D* не регистрируются. При потенциале в точке *3* регистрируются вещества *A* и *B* и т. д. На рис. 108 представлены хроматограммы при потенциалах в точках *1...5*. Следует иметь в виду, что в области плато показания для данного соединения одинаковы.

Рассмотрим некоторые требования к подвижным фазам при хроматографических амперометрических измерениях:

подвижная фаза (растворитель) должна эффективно способствовать проведению электродной реакции;

в подвижной фазе должен присутствовать электролит (обычно при концентрациях 0,001...0,1 М), обеспечивающий перенос зарядов через электрохимическую ячейку;

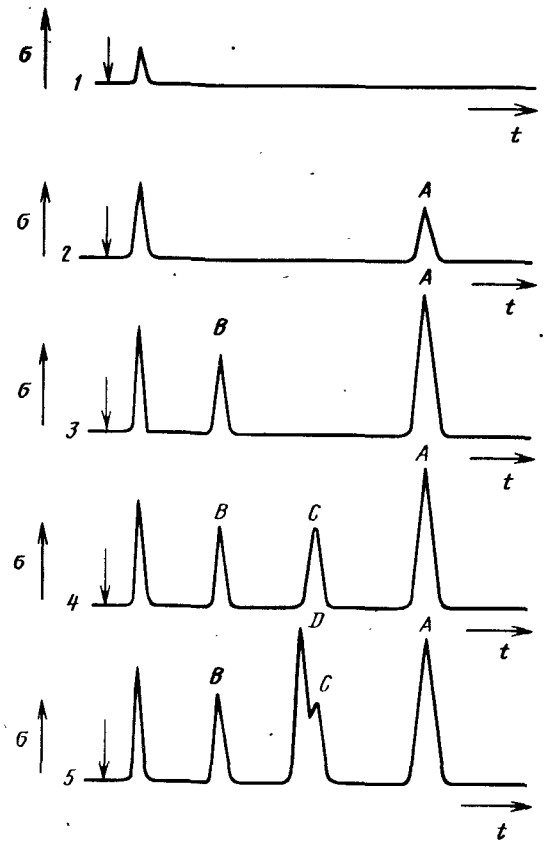


Рис. 108. Хроматограммы анализа веществ *A*—*D* с помощью ВАД в зависимости от значений потенциалов (см. точки *1*—*5* на рис. 107)

растворитель должен иметь достаточно высокую диэлектрическую постоянную для более свободной ионизации электролита; подвижная фаза (электролит + растворитель) должна быть электрохимически инертна по отношению к поверхности электрода, т. е. фоновый ток при приложенном потенциале должен быть незначительным, а химическое изнашивание поверхности минимальным.

В большинстве ионообменных, обращенно-фазовых и ион-парных хроматографических разделениях применяют подвижные фазы, удовлетворяющие перечисленным выше требованиям.

Сигнал ВАД зависит от гидродинамических условий эксплуатации рабочего электрода. В основном обычные твердые электроды имеют плоскую тонкослойную гидродинамическую систему или систему стенка—сопло, при которых легче получить рабочий объем ячейки менее 1 мкл.

Электроды в тонкослойной ячейке часто располагаются в промежуточном канале параллельно потоку. Некоторые типы рабочих электродов ЭХД представлены на рис. 109.

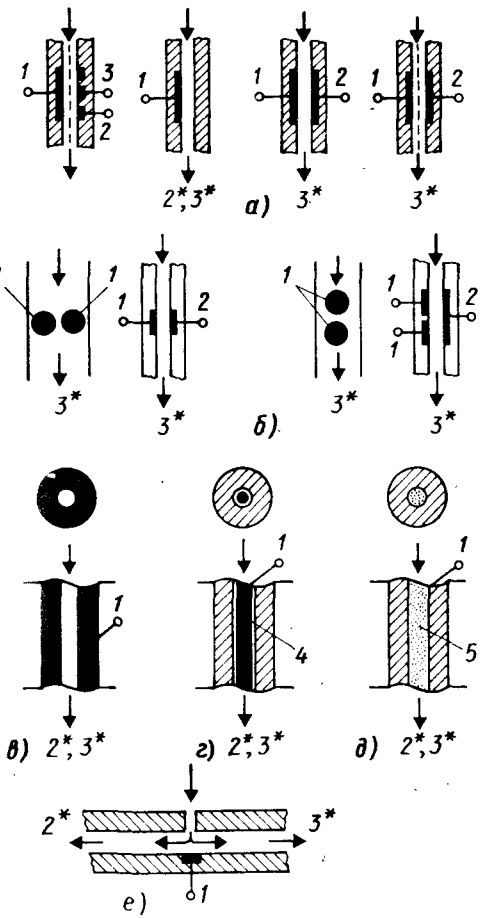


Рис. 109. Расположение электродов ЭХД различных типов:

а — электроды тонкослойных ячеек ЭХД; *б* — двухэлектродная конструкция ВАД с параллельным и последовательным расположением электродов; *в* — полый капиллярный электрод для трубчатого ЭХД; *г* — трубчатый электрод с проволокой в капилляре; *д* — заполненный шариками трубчатый электрод; *е* — электрод типа «стенка—сопло»; *1* — рабочий электрод; *2* — дополнительный электрод; *3* — сравнительный электрод; *4* — проволока; *5* — шарики; знак * — электроды вынесены из рабочего объема ЭХД

Известны современные конструкции ВАД с малым объемом для работы с микро- и капиллярными колонками (Пат. 4059406 США, МКИ G01 N 27/26).

Для увеличения чувствительности и селективности ВАД предложены конструкции с несколькими рабочими электродами, расположенными последовательно или параллельно в потоке элюента. Электроды имеют разные потенциалы (Пат. 4511659 США, МКИ G01 N 27/52).

Детектирование при потенциалах более + 1 В или менее—1 В (относительно Ag/AgCl-электрода) с использованием угольных или ртутных электродов приводит к уменьшению чувствительности и селективности ВАД при работе с водными элюентами. Для высокочувствительного детектирования соединений с высокими окислительно-восстановительными потенциалами используется другой принцип работы ВАД с двумя рабочими электродами: генераторным и детекторным, соединенными последовательно. Генераторный электрод имеет потенциал, достаточный для электролиза анализируемого вещества. Расположенный ниже детекторный электрод имеет другой потенциал, необходимый для детектирования продуктов электролиза генераторного электрода. Анализируемое вещество должно быть электроактивным и способным образовывать продукты реакции, детектируемые при низких потенциалах электрода, при которых чувствительность и селективность достаточно высоки.

Создан ВАД, имеющий тонкослойную ячейку с двумя рабочими электродами, расположенными параллельно и напротив друг друга.

В последние годы появились многоэлектродные ВАД с повышенной селективностью. При исследовании влияния положения электродов в многоэлектродном тонкослойном ЭХД для ВЭЖХ было установлено, что при установке дополнительного электрода напротив рабочего достигается наибольшая чувствительность в режиме детектирования при постоянном потенциале, однако возникающий в этом случае высокий емкостный ток не позволяет применить вольтамперометрическое детектирование. При анализе пяти катехоламинов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ предел детектирования был равен 10 пг. Показания детектора были стабильны в течение 8 ч. Воспроизводимость ввода 12 проб размером 10 нг составляла 4%.

Разработана конструкция трубчатой проточной ячейки ЭХД объемом 0,03 мкл. Ячейка изготовлена из отрезка кварцевой капиллярной трубки внутренним диаметром 50 мкм, в которую вставлен рабочий электрод из графитового волокна наружным диаметром 7 мкм и длиной 15 мм. С использованием такой ячейки был проведен анализ катехоламинов и их метаболитов в моче при потенциале 0,7 В и с хлорсеребряным сравнительным электродом. Предел детектирования составлял 1...2 пг при линейном диапазоне $\sim 10^3$. Время анализа около 3 мин.

Сдвоенный ЭХД, рабочие электроды которого изготовлены из стеклоугольных дисков диаметром 3 мм и размещены последовательно на расстоянии 5 мм, был использован для исследования содержания коэнзимов в плазме и печени крыс. Анализ гидрохинонов, бензохинонов и катехоламинов проводился на уровне 100 пг.

ЭХД находят также применение в ВЭЖХ для анализа неэлектроактивных веществ путем химического модифицирования электродов. На инертную поверхность рабочего электрода наносится (прививается) соединение, обладающее явно выраженной электро активностью. Такой способ является развитием косвенного метода электрохимического детектирования, значительно расширяющим возможности ЭХД и области его применения. Наилучшим оказался метод химической прививки бензохинона на электропроводящую поверхность и использования таких электродов в тонкопленочной проточной ячейке.

Показана возможность применения ЭХД в нормально-фазовой ЖХ с использованием неводных элюентов с низкой диэлектрической постоянной. Путем выбора подходящего опорного электролита (например, $(C_4H_9)_4NBF_4$ при концентрации 0,01...0,05 *М* в смеси с 0,5...3,5%-ным раствором аммиака) и модификации сравнительного электрода достигнута высокая чувствительность для элюента (гексанэтилового спирта). Чувствительность такого ЭХД к изопропилфенолу больше, чем чувствительность УФ-детектора.

Разработан ЭХД для микроколоночной ВЭЖХ. Диаметр колонок меньше 1 мм, рабочий объем проточной ячейки 0,035 мкл. Рабочий электрод изготовлен из платинового диска толщиной 0,5 мм с отверстием 0,3 мм. С обеих сторон электрод изолирован фторопластовыми дисками толщиной 1 мм с аналогичными указанному отверстиями. Сравнительный электрод выполнен в виде спирали из серебряной проволоки диаметром 1 мм, электролитически покрытой хлористым серебром. Поверхность сравнительного электрода в 100 раз больше поверхности рабочего электрода.

В то время как форма ртутного электрода ЭХД определяется формой мениска, выбор формы твердых электродов практически неограничен. Предложены пористые и трубчатые электроды в виде диска, фольги, стержня и сетки.

Разработан предназначенный для применения в ВЭЖХ фазочувствительный ВАД быстрого сканирования на переменном токе с электронной обработкой выходного сигнала. Ртутный капельный электрод периодически поляризуется, причем фиксируется только максимальное значение тока для каждого цикла сканирования. В качестве тестовых проб служат нитросоединения: 4-нитрофенол и 4-нитробензойная кислота. В качестве подвижной фазы использована смесь 10^{-1} *М* $KNO_3 + 10^{-3}$ *М* HNO_3 +50% метанола. Предложенный метод детектирования позволяет разделять перекрывающиеся пики, так как вольтамперометрические потенциалы анализируемых соединений достаточно сильно различаются. Метод имеет преимущества и при детектировании хроматографически хорошо разделенных компонентов, так как нет необходимости точно устанавливать значения рабочих потенциалов, а различные вещества могут детектироваться за один ввод пробы.

ВАД в виде отдельного блока с автономным питанием и управлением введен в состав хроматографа «Фосфат» («Милихром-5»), серийный выпуск которого осуществляется в ПО «Научприбор» (г. Орел). Диапазон задаваемых потенциалов —2...+2 В. В качестве сравнительного применен стандартный хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl в дистиллированной воде. Выход хроматографической колонки с помощью фторопластового капилляра подсоединяется к каналу *2* съемной ячейки ВАД (рис. 110). Элюент сливается из канала *4* ячейки. Сравнительный электрод вставляется в специальную сливную емкость, укрепленную на корпусе ячейки на выходе потока элюента. Рабочий объем ячейки ВАД не более 1 мкл. Ячейка ВАД собирается из двух пластин *1* из фторпласта-3, скрепленных с помощью пластин из легированной стали и разделенных фторопластовой прокладкой *5* толщиной 0,2...0,3 мм, имеющей канал прямоугольной формы. Канал образует рабочий объем детектора. В одну из пластин герметично вставлен рабочий электрод *6* в виде диска из стеклоуглерода. В другую пластину вставлен вспомогательный электрод *3* из антикоррозионной стали. Поверхности пластин и электродов шлифуются до зеркального блеска. В случае загряз-

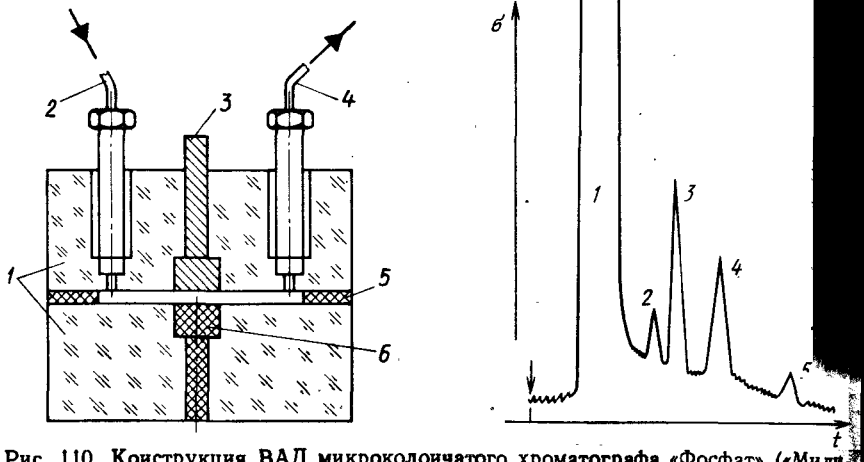


Рис. 110. Конструкция ВАД микроколоичатого хроматографа «Фосфат» («Милихром»)

Рис. 111. Хроматограмма анализа катехоламинов на ВАД типа *BCMA-JNI-D* (колонка 125×3 мм; нуклеосил C_{18} — 3 мкм; потенциал рабочего электрода — 0,8 В; выход 0,2 нА/В; расход элюента 0,5 мл/мин; элюент: 0,2 М цитратный буферный раствор; pH 2; 10%-ный метанол):

1 — растворитель; *2* — норадреналин (3,5 пг); *3* — гидроксибензиламин (3,5 пг); *4* — допамин (3,5 пг); *5* — примесь

нения рабочего электрода необходимо отполировать его поверхность заново с помощью алмазной пасты. После полирования поверхность электрода промывается бидистиллированной водой.

С помощью блока управления можно установить на цифровом табло значение потенциала и его полярность, скомпенсировать фоновый ток, установить требуемую шкалу измерения 0,1... 500 нА/В. Текущее значение сигнала детектора фиксируется на том же цифровом табло и выводится на дисплей хроматографа или на регистратор. На рис. 111 приведена хроматограмма, полученная при анализе катехоламинов с применением ВАД фирмы «Бекман» (*Beckman*, Австрия) с ячейкой объемом 1,5 мкл, стеклоугольным рабочим электродом и хлорсеребряным сравнительным электродом.

В настоящее время ВАД для ВЭЖХ выпускают фирмы «Хроматофилд» (*Chromatofield*, Франция); «Текуссель» (*Tacussel*, Франция); «Янако» (*Yanaco*, Япония); «Дайонекс» (*Dionex*, США); «Биоаналитикл системс» (*Bioanalytical System*, США) и некоторые другие.

Потенциометрические детекторы. Метод потенциометрического детектирования (ПЦД) концентрации ионов в потоке [20] основан на измерении разности электрических потенциалов двух электродов, один из которых в процессе измерения имеет постоянный

потенциал. Так как абсолютную величину электродного потенциала измерить невозможно, измеряют потенциал измерительного (индикаторного) электрода относительно потенциала сравнительного электрода, который должен быть постоянным.

В потенциометрическом детекторе (ПЦД) в качестве сравнительного обычно используется хлорсеребряный электрод. Наиболее часто потенциометрический метод измерения применяют в pH-метрии. Для точных измерений с ионселективными электродами подвижная фаза должна иметь относительно высокую и постоянную ионную силу. Следовательно, ПЦД имеет ограниченное применение для неорганических систем без градиентного элюирования. Основное преимущество ПЦД заключается в следующем: при потенциометрических измерениях не надо удалять из элюента и анализируемой пробы растворенный кислород, как, например, при полярографических измерениях.

Разработан дифференциальный ПЦД, состоящий из двух камер, разделенных ионообменной мембраной. Элюент с анализируемым веществом проходит через одну камеру, а чистый элюент — через другую. Записываются потенциалы мембраны с использованием двух сравнительных электродов. Предел детектирования 1 нмоль, $лД = 10^2...10^3$.

Полярографические детекторы. В 1958 г. для ВЭЖХ был предложен полярографический детектор (ПГД) с ртутным капельным электродом. Однако его использование до настоящего времени ограничено. При работе с ПГД измеряется сила электрического тока между поляризуемым и неполяризуемым электродом при заданной постоянной разности потенциалов. В режиме восстановления из элюента и из пробы необходимо удалить растворенный кислород и примеси металлов. В последующие годы появились улучшенные конструкции ПГД. Пример конструкции тонкослойного ПГД приведен на рис. 112.

ПГД находят применение для определения нитроанилинов нитрофенолов, хлорнитробензолов, нитроалканов, нитронафталинов, п-метоксиазобензолов, N-нитрозоаминов, стероидов.

Предприятие «Лабораторные приборы» (ЧСФР) серийно выпускает ЭХД с ртутным капельным и угольным рабочими электродами.

Кулонометрические детекторы. Эти детекторы названы так в связи с тем, что анализируемые вещества в них электризуются полностью в отличие от амперметрических, в которых эффективность электролиза не превышает 10%. Кулонометрические детекторы (КМД) имеют рабочие электроды с большой поверхностью (рис. 113).

КМД используется для селективного определения витаминов, наркотиков и лекарственных препаратов. Для детектирования соединений с высокими окислительно-восстановительными потенциалами применен принцип двух последовательно расположенных рабочих электродов, один из которых (вышестоящий по ходу по-

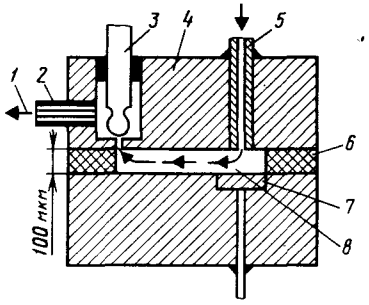


Рис. 112. Конструкция тонкослойного ПГД с стеклоуглеродным электродом:

1 — выход элюента; *2* — вспомогательный электрод; *3* — сравнительный электрод; *4* — корпус; *5* — вход (из колонки); *6* — прокладка; *7* — рабочий электрод (диаметр 2 мм); *8* — проточная ячейка (объем 5 мкл)

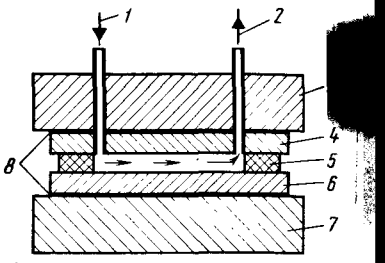


Рис. 113. Конструкция тонкослойного КМД:

1 — вход (из колонки); *2* — выход из детектора; *3*, *7* — пластины корпуса детектора; *4*, *6* — рабочие электроды; *5* — прокладка из второпласта (50 мкм); *8* — прокладка из органического стекла

тока) является кулонометрической ячейкой для полного окисления примесных веществ с более низкими потенциалами, чем анализируемые соединения. Детектирование последних осуществляется вольтамперометрической ячейкой. Система ВАД—КМД позволяет провести селективное детектирование неразделенных пиков.

Фирма *ESA* (США) выпускает КМД, обладающий высокой чувствительностью, селективностью и стабильностью. Два рабочих электрода из пористого графита, расположенные в проточной ячейке объемом 5 мкл, обеспечивают развитую поверхность электродов при электрохимических реакциях. Электроды расположены в ячейке таким образом, что элюент течет сквозь электрод, а не рядом с ним. Поэтому почти 100% анализируемого вещества вступает в реакцию при скоростях элюента до 4 мл/мин. КМД предлагают фирмы «LDC/Мильтон Рой» (*LDC/Milton Roy*, США), «Вескан Инструментс» (*Wescan instrs.*, США); «Тойо Сода» (*Toyo Soda Manuf. Co.*, Япония) и другие.

Преимуществами ЭХД любых типов являются простота конструкций и низкая стоимость, с одной стороны, и высокая чувствительность и селективность — с другой. Причем имеется возможность регулирования селективности путем смены режимов работы детекторов, замены или модифицирования электродов.

Для ЭХД можно реализовать малый рабочий объем (до 1 нл и меньше) по сравнению с другими ВЭЖХ детекторами. ЭХД с малым рабочим объемом может быть применен в микроколоночной и капиллярной хроматографии, что особенно актуально в связи с их быстрым развитием. Преимуществом ЭХД является также малая зависимость их показаний от температуры.

К недостаткам ЭХД следует отнести уменьшение их чувствительности со временем в связи с изменением характеристик электродов, применение ртути в некоторых типах ЭХД, зависимость сигнала от расхода элюента и ограниченное применение в ВЭЖХ с градиентным элюированием. Поэтому, прежде чем использовать ЭХД, необходимо определить цель анализа и оценить возможности применения детекторов других типов.

Таким образом, на основании изложенного выше можно заключить, что ЭХД особенно полезен в обращенно-фазовой и ионообменной ВЭЖХ для анализа неорганических солей и электроактивных органических соединений (фенолов, нитросоединений, катехоламинов, кислот, пестицидов и др.).

7. ДЕТЕКТОРЫ РАДИОАКТИВНОСТИ

Разделение и количественное определение радиоактивных веществ находит достаточно широкое применение при анализе меченых соединений в целях дозиметрического контроля при изучении химических реакций в органической и неорганической химии, биологии, микробиологии и медицине при биомедицинских исследованиях.

Известны два принципиально различных типа детекторов радиоактивности (РАД) для ЖХ.

РАД первого типа основан на методе предварительного смешивания раствора сцинтиллятора с элюентом перед входом в детектор с последующим пропусканием смеси через сцинтилляционный счетчик. Такой метод обычно называют методом жидких сцинтилляторов.

Второй тип РАД основан на использовании проточных ячеек сцинтилляционных счетчиков, заполненных частицами твердых сцинтилляторов. Например, для обнаружения β-излучения в потоке элюента применялись твердые сцинтилляторы в виде стеклянных шариков, содержащих 2,5...7,7% лития, с общей массой около 0,5 г. Обычно проточные ячейки для РАД изготавливают из стекла или фторопласта.

Наибольшую трудность при применении РАД представляет собой обеспечение необходимой скорости счета, которая прямо пропорциональна рабочему объему детектора и обратно пропорциональна расходу потока элюента. РАД измеряет активность потока элюента в проточной ячейке и преобразует ее в напряжение выходного сигнала. При этом необходимо также учитывать фоновый сигнал, причем скорость фонового счета обычно составляет около 30 счетных единиц в минуту. При увеличении рабочего объема V детектора и уменьшении расхода потока W элюента чувствительность РАД при прочих равных условиях увеличивается. Однако эти изменения приводят к ухудшению достигнутого на колонке разрешения. С уменьшением V при постоянном W и при сохранении эффективности разделения падает чувствительность детектора. Пропорциональное изменение V и W в сторону их уменьшения или увеличения не изменяет чувствительности детектора, что означает одинаковую чувствительность и универсаль-

Таблица 46

Изотопы, используемые для измерения анализируемых веществ с помощью РАД в ЖХ

Изотоп	Эмиссия	Энергия, кэ·В
^{3}H	β	19
^{125}I	β, γ	35
^{14}C	β	156
^{35}S		167
^{32}P		1710

ность применения его как в аналитической, так и в препаративной хроматографии.

Рекомендуется, чтобы объем ячейки РАД был не более 0,1 объема элюента, в котором выходит первый пик хроматограммы анализируемой смеси.

При применении твердых сцинтилляторов получены следующие значения эффективности счета: 6% для ^{3}H; 10% для ^{32}I; 70% для ^{14}C и 7% для ^{123}I. В этом случае эффективность счета зависит также и от размера частиц сцинтиллятора. Уровень шума соответствует наличию ^{3}H в пробе в количестве (2...6) 10^{-14} моль.

Преимуществами РАД являются хорошая воспроизводимость показаний, большой диапазон линейности детектирования, нечувствительность к изменениям потока элюента и в связи с этим применимость при градиентном элюировании, низкий предел детектирования (около 100 счетных единиц в минуту для ^{14}C), применимость в препаративной хроматографии и для большого круга β-, α- и γ-радиоактивных элементов (табл. 46).

Известно, например, применение РАД для анализа ^{131}I, ^{210}Po, ^{125}Sb с использованием счетчика Гейгера. Ряд зарубежных фирм, такие как «Шэндон» (*Shandon*, Англия) и «Пакард» (*Packard*, США), выпускают РАД серийно.

8. АКУСТИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ

Предложен метод измерения концентрации анализируемых в ВЭЖХ веществ по степени ослабления звукового сигнала. В рассматриваемом детекторе акустический генератор разделяет объем детектора на две одинаковые проточные ячейки, через одну из них пропускают чистый растворитель, а через другую — элюент с пробой. В качестве датчиков используются расположенные напротив генератора пьезокристаллы.

Дифференциальный сигнал детектора измеряется мостовой схемой, причем применяются два метода измерения: амплитудно-дифференциальный и резонансно-дифференциальный. Основное отличие второго метода состоит в том, что длина камер выбирается с учетом получения резонанса в области частот 1...5 МГц. В обоих случаях длины камер и частоты УЗ-волн подбирают с таким расчетом, чтобы получить ослабление звукового сигнала не менее чем на 10%.

Предел детектирования для большинства водных растворов электролитов при амплитудно-дифференциальном методе детектирования лежит в диапазоне концентраций 10^{-6}...10^{-8} моль/л.

Предложено использовать аргоновый лазер мощностью 500 мВт, работающий на длинах волн 488 и 514,5 нм, в целях получения акустического сигнала при попадании анализируемого вещества в фотоакустический детектор (ФАД). Принцип действия основан на регистрации звуковых сигналов, возникающих при изменении давления, связанного с расширением элюента при нагреве его лучом лазера.

В качестве чувствительного элемента используется пьезоэлектрический датчик. Объем ячейки ФАД около 20 мкл. Предел детектирования составляет 0,2 нг, что в 25 раз больше чувствительности УФД. Применение импульсного лазера позволяет снизить предел детектирования. Диапазон линейности равен 10^{4}.

Описан также ФАД, ячейка которого изготовлена из кварцевой капиллярной трубки внутренним диаметром 1 мм, вставленной в пьезоэлектрическую керамическую трубку, являющуюся в этом случае чувствительным элементом. Объем ячейки детектора 7,5 мкл. Предел детектирования при использовании N_2- и XeCl-лазеров составляет десятые доли $млн^{-1}$ для полиядерных ароматических углеводородов; $лД > 10^{3}$.

Применение ФАД целесообразно для детектирования веществ, которые в наибольшей степени превращают абсорбированную энергию света в теплоту без излучения. Вследствие трубчатой конструкции детектор может быть одновременно использован в качестве ФМД.

9. ДЕТЕКТОРЫ СВЕТОВОГО РАССЕЯНИЯ

Рассмотрим детектор по измерению светового рассеяния (СРД), основанный на различии в давлении паров обычно используемых в ЖХ растворителей и анализируемых веществ. Принципиальная схема детектора приведена на рис. 114. Элюент на выходе из колонки *1* распыляется в камере *5* при повышенной температуре. В камере испарения *8* растворитель испаряется, а поток частиц нелетучих анализируемых веществ рассеивает свет лазерного луча в камере светорассеяния, в которой имеется стеклянный стержень *14*, расположенный перпендикулярно лучу лазера на расстоянии 2...5 мм от него. Стержень служит в качестве коллектора рассеянного света. Через стержень часть рассеянного света попадает на фотоумножитель.

Показания СРД пропорциональны массовой скорости потока вещества, что особенно важно при его использовании с колонками малого диаметра. Фоновый ток СРД при включенном лазере и установленном потоке предварительно нагретого несущего газа (CO_2) около $2 \cdot 10^{-10}$ А; шум $1 \cdot 10^{-11}$ А. Вклад СРД в расширение полосы пробы 0,1...0,2 мкл. Нулевая линия стабильна даже при

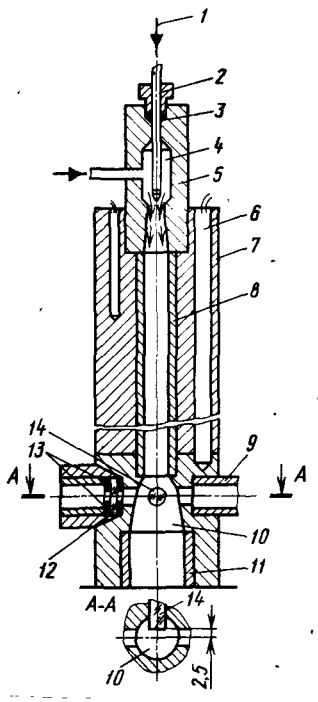


Рис. 114. Детектор светового рассеяния:

1 — вход элюента; *2* — подводящая трубка; *3* — уплотнение; *4* — сопло; *5* — камера распыления; *6* — нагреватель; *7* — корпус детектора; *8* — камера испарения; *9* — трубка для выхода луча; *10* — камера светорассеяния; *11* — трубка для выхода потока; *12* — стеклянное окно; *13* — двойная диафрагма; *14* — стеклянный стержень

высоком градиенте концентраций; *лД* невысок (около 100), однако показания пропорциональны массовому потоку анализируемого вещества в степени 1,8. Предел детектирования при анализе метиловых эфиров жирных кислот и триглициридов в различных пробах около 150 нг/с. Основным требованием является условие, чтобы анализируемые вещества были жидкими или твердыми при температуре детектора. Предложены также другие типы СРД (пат. 4131427 США, МКИ G01 N 31/08).

10. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ

Широкое развитие ВЭЖХ потребовало создания новых типов детекторов, обладающих высокой чувствительностью и селективностью. Использование хроматографических колонок с внутренним диаметром 0,5...1 мм в микроколоночной хроматографии с оптимальным расходом элюента 5...10 мкл/мин дало возможность прямого их соединения с газохроматографическими детекторами, такими как ДЭЗ, ДПИ, ДТИ и ДПФ.

Особенно перспективно использование ДЭЗ в связи с его широким применением для анализа пестицидов, высокой чувствительностью и селективностью, а также относительной нечувствительностью к углеводородам, часто используемым в качестве растворителей в ВЭЖХ [24, 34]. Выход хроматографической колонки с внутренним диаметром 1 мм и длиной 200 мм, заполненной сорбентом «Силасорб-600» (ЧСФР) с частицами размером 10 мкм, может быть непосредственно соединен с ДЭЗ с помощью капилляра *20* длиной 40...50 мм и внутренним диаметром 0,1 мм, вставленного в специальную переходную втулку *18*. Втулка устанавливается на основании ДЭЗ вместо газохроматографической колонки *14* и герметизируется с помощью уплотнения *16* и накидной гайки *19* (см. рис. 50, *б*).

В качестве элюентов можно применять н-гексан и н-гептан. Оптимальный с точки зрения максимальной чувствительности при сохранении максимальной эффективности разделения расход дополнительного потока азота, подаваемого через патрубок *11*, составлял 100 см³/мин, и температура детектора 250 °С. Так как ДЭЗ является концентрационным детектором, при изменении расхода азота от 20 до 300 см³/мин чувствительность детектора уменьшалась, при этом уменьшалось также его экстраколоночное расширение (ЭКР). Изменение температуры ДЭЗ в диапазоне 250...350 °С не влияло на чувствительность и эффективность анализа нитробензола и линдана.

Основные характеристики ДЭЗ представлены на рис. 115.

Фоновый ток ДЭЗ пропорционально возрастает с увеличением расхода элюента в диапазоне 10...100 мкл/мин, в то время как чувствительность и эффективность уменьшаются. Возможно добавление полярного растворителя (например, 1...8% изопропанола) к гексану.

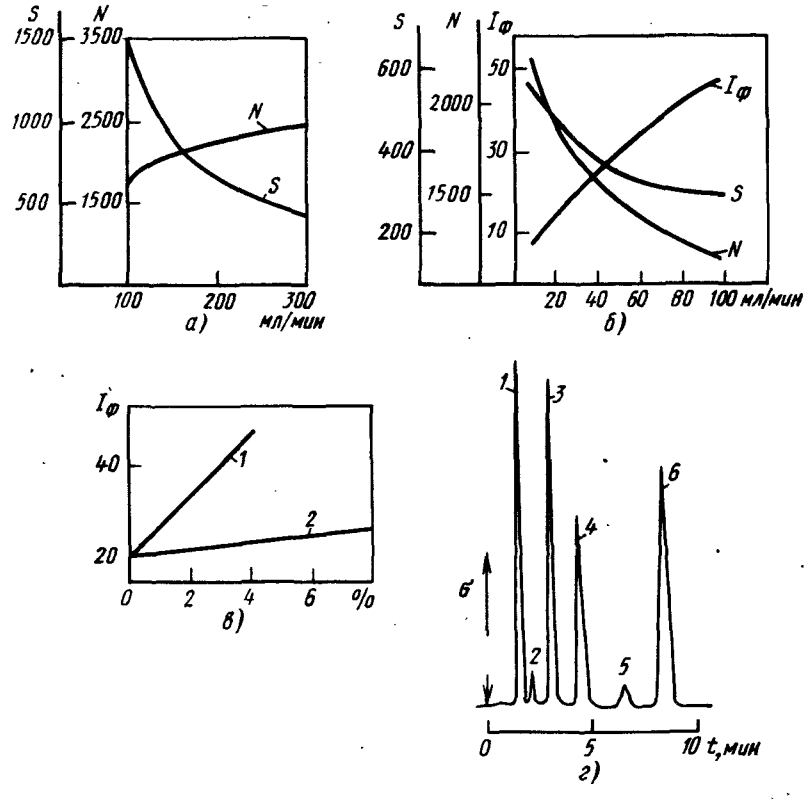


Рис. 115. Характеристики ДЭЗ для ВЭЖХ:

а—зависимость площади пика S(мм²) и эффективности N(ч.т.т.) разделения от расхода промывочного газа (азота) для нитробензола; *б*—зависимость фонового тока $I_Ф$ (*А*), S и N от расхода элюента (гексана) для нитробензола; *в* — зависимость $I_Ф$ от содержания метанола (кривая *1*) и изопропанола (кривая *2*) в гексане; шкала $1 \cdot 10^{-11}$ А; делитель ×256; *г* — хроматограмма хлорсодержащих пестицидов; колонка внутренним диаметром 2 мм, длиной 100 мм; шкала $1 \cdot 10^{-11}$ А, делитель ×64; сорбент «Силасорб-600» (7,5 мкм); элюент гексан, расход 100 мкл/мин; *1* — линдан; *2*, *5* — неидентифицированные примеси; *3* — гептахлор; *4* — п, п'-ДДТ; *6* — п, п'-ДДД

Предел детектирования для нитробензола $4{,}4 \cdot 10^{-11}$ г/см или $1{,}9 \cdot 10^{5}$ мВ·см³/мг, для линдана $1{,}2 \cdot 10^{-12}$ г/см³ или $7{,}1 \cdot 10^{6}$ мВ × × см³/мг. Снижение расхода элюента до 20 мкл/мин и менее позволяет снизить расход промывочного газа до 20...50 см³/мин и дополнительно увеличить чувствительность метода. В этой связи перспективно использование микроколонок внутренним диаметром 0,2...0,5 мм с частицами сорбента размером менее 5 мкм и расходом элюента менее 10 мкл/мин.

Детектор успешно применяется для анализа хлорсодержащих пестицидов, экстрагированных гексаном из воды (рис. 115, *г*). При этом может быть использована серийная отечественная аппаратура: газовый хроматограф модели 3700 с ДЭЗ в сочетании с микроколоночным жидкостным хроматографом «Милихром», микронасос которого позволяет устанавливать расход элюента в диапазоне 10...100 мкл/мин.

Представляют интерес также транспортные системы объединения детекторов для ГХ с жидкостным хроматографом. Одной из первых была система фирмы «Пай-Юникам», в которой элюент на выходе из колонки наносился на ленту, растворитель испарялся, проводился пиролиз пробы, а продукты пиролиза детектировались с помощью Ar-ИД. Предложено использовать ДПИ с диском, на который наносится проба вместе с элюентом, ДПИ с транспортной лентой (А. с. 277384 СССР, МКИ G01 N 31/08) или проволокой вне зоны пламени ниже верхнего среза горелки. Предложен также транспортный ДТИ (А. с. 370520 СССР, МКИ G01 N 31/08), в котором соль щелочного металла находится ниже горелки и транспортной ленты.

Глава VII

МЕТОДЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), являющийся одним из разновидностей метода планарной хроматографии, был предложен в 1938 г. для разделения алколоидов в экстрактах лекарственных растений. Более 20 лет метод не имел широкого распространения, однако и в 60—70 годах ТСХ все еще являлась главным образом методом качественного экспресс-анализа веществ [33].

Механизм разделения на ТСХ-пластинах, покрытых тонким слоем адсорбента, отличается от механизма разделения в колоночной ЖХ. Принципиальным отличием является возможность для разделяемых компонентов диффундировать как в продольном, так и в поперечном направлениях, что обычно используется в двухмерной ТСХ для проявления пластин во взаимно перпендикулярных направлениях.

В ТСХ анализируемые вещества обычно движутся под действием гравитационных сил, а восходящий поток подвижной фазы движется под действием капиллярных сил. Взаимосвязь этих сил наряду с поперечной и продольной диффузией обеспечивают процесс разделения в ТСХ. ТСХ или высокоэффективная ТСХ (ВЭТСХ) может осуществляться в восходящем и нисходящем потоках подвижной фазы, разделение на пластине может быть горизонтальным, вертикальным, линейным, двухмерным, круговым от центра к периферии и наоборот. Разделение может происходить в обычной, проточной и сэндвичевого типа камерах. Процесс разделения может быть ступенчатым, прерывистым и непрерывным и протекать при атмосферном и повышенном давлении; он может быть также объединен с тонкослойным электрофорезом и электрическим фокусированием. Предложены методы разделения в толстых слоях для аналитического и препаративного выделения веществ и в очень тонких слоях для работы с микроколичествами веществ, в поле центробежных сил, в магнитном поле, при градиентном элюировании и т. п.

Выпускаются ТСХ-сорбенты, нанесенные на подложки из стекла, кварца, алюминия и лавсана. Последние режутся ножницами, сворачиваются в трубку и проявляются внутри стеклянной трубки. Из кварца изготовляют тонкие стержни, покрытые слоем сорбента, для детектирования на ДПИ. На пластины различных размеров (до 200 × 200 мм и более) наносятся сорбенты: силикагель чистый

и с привитыми фазами C_8, C_{18}, CN, NH_2; лигандообменные сорбенты. Разработана установка «Хромпресс-25» («Лабор МИМ», Венгрия) для работы при высоких давлениях (> 2,5 МПа), которая, сохраняя основные преимущества ТСХ, позволяет увеличить эффективность и экспрессность анализа. При применении круговой ТСХ и сверхвысоких давлений время разделения составляет несколько секунд.

ТСХ применяется для анализа спиртов, карбонилов, карбоновых кислот, ароматических соединений, аминов, красителей, пептидов, белков, фосфолипидов, антибиотиков, остаточных количеств пестицидов, консервантов, антиоксидантов и других органических и неорганических соединений. Однако дальнейшее внедрение метода ТСХ, на наш взгляд, сдерживалось сравнительно слабым развитием детектирующих систем для количественной регистрации результатов анализа. Прогресс в развитии ТСХ-детекторов стал заметным лишь в 80-е годы, когда ряд фирм предложили и начали серийно выпускать спектроскопические, УФ-, видимые и флуориметрические денситометры.

Как уже было сказано ранее в гл. I, методы детектирования в ТСХ можно подразделить на две большие группы: прямые методы, когда количественная оценка и анализ пятен проводятся непосредственно на пластинах, и косвенные методы, когда разделенные на пятна вещества удаляются с ТСХ-пластин и анализируются раздельно. В табл. 47 приведены некоторые количественные данные для используемых в настоящее время прямых и косвенных методов детектирования в ТСХ.

Таблица 47

Методы количественного анализа в ТСХ

Метод	Анализируемые вещества	Диапазон детектирования, мкг
	Прямые методы	
Определение площади пятна, планиметрия	Триазины, гербициды	1 ... 10
	Нитроглицерин	1 ... 10
	Трет-амины	10 ... 250
Денситометрия после карбонизации (обугливания)	Триглицериды	10 ... 100
	Фосфолипиды	1 ... 20
	Гангликозиды	5 ... 100
Измерение проницаемости окрашенных продуктов реакции	Сахара	0,2 ... 10
	Лекарства	50 ... 300
	Желчные кислоты	0,3 ... 4,0
	Алкалоиды (опиум)	20 ... 200
	Хлорсинлол	30 ... 250
Измерение рассеяния, абсорбирующих в видимой и УФ-областях спектра веществ и окрашенных продуктов реакций	Красители	0,005 ... 0,05
	Триметилксантин	0,4 ... 3,0
	Ацетилсалициловая кислота	2 ... 10
	Алкалоиды (оксиндол)	8 ... 80

Метод	Анализируемые вещества	Диапазон детектирования, мкг
Флуориметрия натуральных флуоресцирующих веществ и флуоресцирующих продуктов реакций	Антраниловая кислота	0,1 ... 10
	Бензопирен	1 ... 50
	β-фенотиламин	0,05 ... 10
	Дансил-производные	0,0001 ... 0,1
	ЛСД-25	0,1 ... 0,2
	Триптофан	0,02 ... 0,2
Измерение гашения флуоресценции	Триметилксантин	0,4 ... 3,0
	Ацетилсалициловая кислота	2 ... 10
	DNP- и *PTH*-аминокислоты	1 ... 5
	Кофеин	1 ... 10
Радиометрия с проточным газовым счетчиком	^{3}H-острадиол	$3{,}7\cdot(10^2 \ldots 10^5)$ Бк
	^{14}C-тестостерон	$3{,}7\cdot(10^2 \ldots 10^6)$ Бк
Рентгеновское флуоресцентное сканирование пятен	Металлы (Ni, Co и др.)	0,001
	Косвенные методы	
Абсорбционное измерение в видимой и УФ-областях спектра	Аминокислоты	0,25 ... 2,5
	DNP-аминокислоты	1 ... 10
	Кетостероиды в виде динитрофенил — гидразон-производных	0,5 ... 4,0
	Сахара	0,5 ... 4,0
	Нуклеотиды	0,4 ... 4,0
	Бензопирен	0,5 ... 5,0
Интерференционная рефрактометрия, флуориметрия, фосфоресценция	Амфетамин	1 ... 15
	Бензопирен	0,05 ... 2
	Дансил-производные	0,002 ... 0,1
	ЛСД-25	0,01 ... 0,1
	Кортизол	0,2 ... 3,0
	Желчные кислоты	0,02 ... 1,0
	Катехиламины	0,2 ... 1,0
Гравиметрия, волюметрия, титрометрия, полярометрия	Эфиры жирных кислот	2 ... 50 мг
	Иодаты и перйодаты	0,2 ... 3 мг
	ДДТ	1 ... 10
Полярография, ГХ	Бензодиазепин	30 ... 90
	Тестостерон	0,04 ... 1,5
Определение биологической активности	Воздействие стимуляторов роста	0,0001
	Воздействие инсектицидов	1 ... 2

Продолжение табл. 47

Метод	Анализируемые вещества	Диапазон детектирования, мкг
Радиометрия с проточным газовым счетчиком	*DNP*-^{14}С-аминокислоты ^{32}Р-нуклеотиды ^{3}Н-норадреналин и метаболиты, *DNP*-аминокислоты-^{14}С-метиловые эфиры	3,7·(10 ... 10^4) Бк 7,4·(1 ... 10^3) Бк 7,4 ... 18,5·10^2 Бк 0,1 ... 7,4·10^3 Бк
Нейтронный активационный анализ	Хлоркислоты (^{38}Cl) Уран (^{239}Np)	— 0,02 ... 20
УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопия	—	10 ... 100

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОЩАДИ ПЯТЕН

Площади пятен определяют, снимая с них фотокопии с помощью планиметра или путем взвешивания после переноса пятен на однородную бумагу.

При содержании в пятне 1...80 мкг анализируемого вещества площадь пятна связана с количеством вещества в нем уравнением [1]:

$$\sqrt{S} = a \log G + b,$$

где S — площади пятна; a и b — константы; G — количество вещества.

Предложены также методы измерения площади пятен по эквивалентным величинам: размерам пятна — ширине, длине, максимальному или минимальному диаметру; оптической плотности в центре пятна и др. В этом случае можно пользоваться формулой

$$G = KAd_{max}d_{min},$$

где K — коэффициент пропорциональности, A — оптическая плотность в центре пятна; d_{max}, d_{min} — максимальный и минимальный диаметры пятна.

Эти методы применимы при содержании вещества в пятне на уровне 10^{-3}...10^{-5} г.

Первым отечественным универсальным комплектом для работы в ТСХ является комплект КТХ-01, разработанный НТО АН СССР (г. Ленинград) совместно с Институтом высокомолекулярных соединений АН СССР (г. Ленинград). В состав КТХ-01 входят оборудование для просмотра хроматограмм в УФ-свете, их фотографирования, ручной УФ-осветитель и УФ-осветитель с фотографической приставкой на базе фотоаппарата «Зенит». В комплекте КТХ-01 имеются два источника света на 254 и 365 нм.

2. ДЕНСИТОМЕТРИЯ

Денситометрический метод измерения пятен основан на определении интенсивности I прошедшего через пятно или отраженного от пятна света по отношению к интенсивности излучения I_0. Метод основан на применении закона Ламберта—Бэра:

$$E = \log (I_0/I) = \varepsilon Ch = KC,$$

где E — экстинкция света; ε — молярный коэффициент экстинкции; C — концентрация, моль/л; h — толщина слоя, см; K — коэффициент пропорциональности.

Для связи общей проницаемости D_i света с площадью F_i пятна предложено уравнение

$$D_i = 1 - (F_i/F)(1 - I/I_0),$$

где F — общая площадь измерения.

На рис. 116, *а* представлена зависимость D_i от F при заданных значениях прозрачности I/I_0 гомогенных пятен. Серия зависимостей при $I/I_0 = 0...1{,}0$ позволяет потребителю выбрать подходящие условия для измерения различных пятен при одинаковых значениях D_i (показано на рис. 116, *а* штриховой линией).

Связь между площадью пятна F, концентрацией C и общим пропусканием D_i при денситометрических измерениях в случае $C_1 > C_2 > C_3$ иллюстрирует рис. 116, *б*, из которого видно, что с увеличением концентрации анализируемого вещества влияние площади пятна на результаты измерения увеличивается, при этом величина ΔD_i является мерой отклонения измеренного значения площади пятна от истинного.

Погрешность метода зависит от многих факторов, в том числе от равномерной окраски пятен, стабильности условий измерения, соотношения между размерами пятен и шириной щели денситометра (потоком света), погрешности этапов предварительной подготовки ТСХ-пластии и измерительной аппаратуры, равномер-

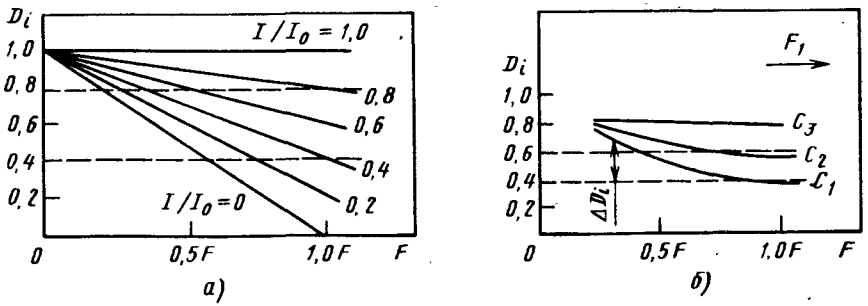


Рис. 116. Зависимости общей проницаемости D_i от площади пятна F при различных значениях:
а — прозрачности $I/I_0 = 0 ... 1{,}0$; *б* — концентрации C анализируемых веществ ($C_1 > C_2 > C_3$)

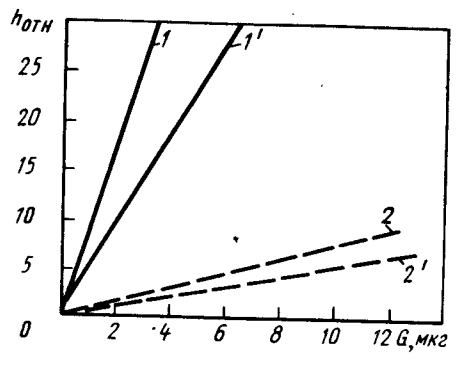


Рис. 117. Калибровочные графики для триметилксантина (*1*, *1'*) и ацетилсалициловой кислоты (*2*, *2'*) на двух различных силикагелевых пластинах; $h_{отн}$ — относительная высота пика

ности перемещения пластин и т. п. Обычно погрешность составляет 5...6% для достаточно тонких слоев. Погрешность метода зависит также от толщины слоя сорбента, его влажности, посторонних примесей, типа растворителя и степени его чистоты. Установлено, например, что с увеличением толщины слоя сорбента в 4 раза площадь пика уменьшается в 1,3 раза при измерении методом отражения и увеличивается в 1,5 раза при измерении методом пропускания. При изменении влажности сорбента на 3% площадь пика изменяется на 1%. На рис. 117 приведены калибровочные графики, полученные на различных пластинах.

Принцип работы многоканального денситометрического детектора для ТСХ, работающего в видимой области спектра, основан на непрерывном двухкоординатном сканировании хроматографического пятна или зоны световым лучом. Отношение шага сканирования к диаметру пятна около 0,05, что позволяет получить для одного пятна несколько сот единичных актов детектирования. Математическая обработка и представление результатов сканирования несложны. Прибор работает по квазидвухлучевому принципу, при котором фоновая интенсивность измеряется в каждом акте детектирования. Предел детектирования для аминокислот, обработанных нингидрином, составляет 2...5 нмоль в зависимости от качества пластины и формы пятна. Измерения проводятся вручную или автоматически по заранее установленной программе. Данные измерений выводятся на дисплей или передаются на программируемый калькулятор типа *HP*97 фирмы «Хьюлетт-Пакард». Калькулятор также может выполнять другие простые вычисления. Детектор пригоден для массовых количественных анализов, в том числе для определения количественного состава и относительного содержания компонентов. С его помощью могут быть определены основные аминокислоты в промышленных белках, свободные аминокислоты в пробах крови и тканей, а также выполнены анализы лекарственных препаратов (эфедрина, амидазофена, *D*-пеницциламина, аскорбиновой кислоты и др.).

При использовании сканирующего денситометра модели *CS*-910 фирмы «Шимадзу» (*Shimadzu*, Япония) в ВЭТСХ было установлено, что разрешение зависит только от ширины щели и постоянно для щелей шириной в диапазоне 0,05...0,8 мм. Отношение сигнала к шуму (ОСШ) для азобензола зависит от размера пучка света, который также определяется размерами щели. При малых размерах щели шум больше, а ОСШ меньше. Для сканирования ВЭТСХ-пластин при анализе производных аминокислот рекомендуется использовать двухлучевой одноволновый метод работы по отражению, линейное сканирование, скорость сканирования 24... 48 мм/мин, щель шириной 0,5...0,8 мм и высотой около 3,0 мм.

В целях дальнейшего развития количественной ТСХ была предложена идея создания нового типа денситометра, который способен одновременно фиксировать и обрабатывать восемь сигналов на двух различных длинах волн, для освещенной и неосвещенной сторон пластины, от пятна и шума. Обработку сигналов осуществляет микропроцессор по специальным алгоритмам, введенным в дисковую память системы.

Применение предложенной схемы денситометра и микропроцессорной техники позволит сделать ТСХ одним из важнейших количественных методов анализа.

3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Прямое спектрофотометрическое измерение количества адсорбированного в пятне вещества непосредственно на пластине производится с помощью специальных автоматических спектрофотометров, которые могут работать как в режиме пропускания, так и в режиме отражения. В этом случае предварительное окрашивание пятен на пластине не требуется. Пластина, закрепляемая горизонтально на подставке в светонепроницаемом отсеке спектроденситометра, может передвигаться с постоянной скоростью в различных направлениях относительно щели, из которой на пластину падает сфокусированный узкий пучок света с выбранной длиной волны. Измерение осуществляется, как показано на рис. 118, *а*, с помощью фотодиодов: методом пропускания на фотодиоде *1* или методом отражения на фотодиоде *3*.

Спектрофотометрический метод можно использовать для всех соединений, поглощающих свет в УФ-или видимой области спектра. Метод достаточно оперативный: на одно измерение затрачивается не более 10 мин. Измерения могут быть многократно повторены.

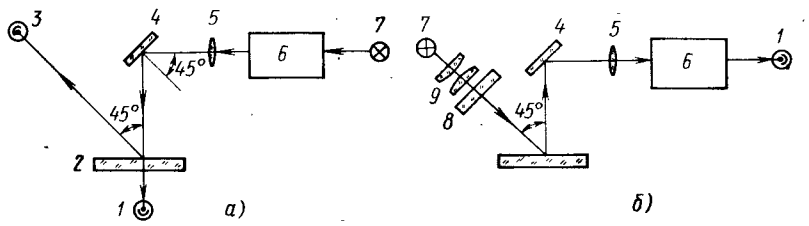


Рис. 118. Схемы устройства для измерения результатов ТСХ-анализов методами: *а* — отражения, пропускания; *б* — флуоресценции; *1*, *3* — фотодиоды; *2* — ТСХ-пластина; *4* — зеркало; *5* — выпуклая линза (для фокусирования пучка света); *6* — монохроматор; *7* — источник света; *8* — фильтр для выбора длин волн; *9* — пара линз для фокусирования луча

Таблица 48

Технические данные оптических денситометров для ТСХ

Фирма	Страна	Модель	Краткое описание
«Аналитикл параметрс»	США	«*Sigma-FTR-20*»	Флуоресценция и абсорбция; разрешение 150 мкм при методе отражения; оснащен компьютером; $\lambda = 220 \ldots 600$ нм с применением Hg-лампы с фильтрами
«Бекмаи инструментс»		*CDS-100-F*	Пропускание и флуоресценция; фильтры 400 ... 700 нм; пластины размером 9×13 см; предназначен для гелей
«Биомедикл инструментс»		Несколько моделей	Пропускание и отражение; оптический денситометр, видеовариант; лазерный вариант; W-лампа
«Био-Рад лабораторис»		620-видеоденситометр	Пропускание и отражение; полностью цифровой; компьютерный контроль; белый источник света
«Камаг сайентифик»		*TLC-«Scanner»-II HPTLC-«Scanner»*	Видеодисплей Оптический денситометр; W-лампа, $\lambda = 350 \ldots 800$ им; Монохроматор, $\lambda = 185 \ldots 810$ нм; Hg-лампа, $\lambda = 254 \ldots 578$ им
«Денситек корпорейшн»		100-2*D*-1*D* и 101-1*D* (автомат)	Видимая ($\lambda = 630$ нм) лазерная флуоресценция; УФ-абсорбция; разрешение 20 мкм; одно- и двухразмерное сканирование
«Е. С. Аппаратус»		*EC*-910	Только пропускание; W-лампа; не совмещен с компьютером, прибор низкой стоимости для рутинных анализов
«Хааке-Буглер инструментс»		Джойс Лоэбл-денситометр	Отражение или пропускание; фильтровый; W-галогенная лампа; фотодноды; видеодисплей
«Хелена лабораторис»		«*Quiqscan*» (несколько моделей)	Пропускание; разработан для гелей; W-лампа; УФ-лампа

Продолжение табл. 48

Фирма	Страна	Модель	Краткое описание
«Хоеффер сайентифик»	США	*GS*-300	Разработан для гелей; источник света на 580 нм; прибор низкой стоимости
«Шимадзу сайентифик инструментс»		*CS*-9000	Пропускание или отражение; оптический денситометр; компьютерный контроль; D- или W-лампы; видеодисплей; $\lambda = 200 \ldots 700$ нм; лазериый вариант; монохроматор
«Десага Гмбг»	ФРГ	*TLC Scanner*-920	Пропускание и отражение; W- и Hg-лампы, $\lambda = 200 \ldots 630$ нм; встроенный интегратор; монохроматор; видеодисплей

Чувствительность в 10 раз выше по сравнению с чувствительностью косвенного метода экстрагирования веществ. Погрешность обычно не превышает 5%.

Технические данные некоторых типов оптических денситометров, выпускаемых за рубежом серийно, приведены в табл. 48.

Общий вид ТСХ—ВЭТСХ-денситометра моделей 76500 и 76510 фирмы «Камаг» (*Camag*, Швейцария) показан на рис. 119. Денситометр выполняет следующие операции: сканирование линейных хроматограмм на пластинах размером до 200×200 мм в двух взаимно

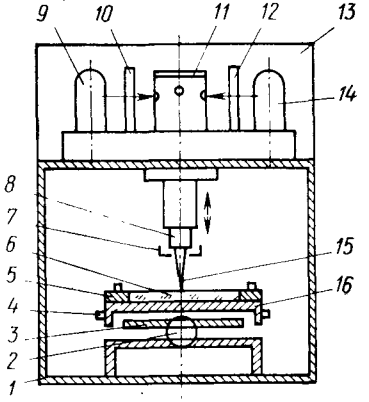


Рис. 119. Конструктивная схема денситометра фирмы «Камаг»:

1 — корпус камеры; *2* — регулятор высоты; *3* — подставка; *4* — регуляторы по горизоитали; *5* — крепление пластины; *6* — ТСХ-пластина; *7* — дополнительный фильтр; *8* — объектив; *9* — Hg-лампа; *10*, *12* — монохроматоры; *11* — светоприемник; *13* — корпус; *14* — W-лампа; *15* — луч света; *16* — столик

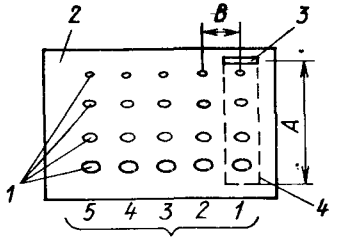


Рис. 120. ТСХ-пластина с хроматограммами:

1 — пятна одной пробы; *2* — пластина; *3* — щель; *4* — трек; *A* — длина пути трека; *B* — расстояние между треками; *N* — число сканирований

перпендикулярных направлениях (рис. 120); сканирование круговых хроматограмм в перпендикулярных направлениях на расстоянии 100 мм; радиальное сканирование с вращением столика по часовой стрелке и с выбором длины A трека расстояния B между треками и числа сканирований N; два типа периферийного сканирования — без щели с заданием длины трека A (в градусах), расстояния между треками, кратного 0,1 мм, и числа сканирований N и с щелью, параллельной направлению сканирования, для недостаточно разрешенных пятен с малым расстоянием между треками.

С помощью денситометра проводятся следующие измерения: абсорбции света в УФ-области с D-лампой и Hg-лампой высокого давления; абсорбции света в видимой области с W-лампой и Hg-лампой высокого давления; флуоресценции с Hg-лампой высокого давления и гашения флуоресценции. Лампы укреплены в верхнем отсеке денситометра. Длины волн выбираются с помощью монохроматора на выходе и фильтров на входе луча света. В приборе применены шесть интерференционных фильтров для УФ-области спектра и четыре стеклянных фильтра в видимой области спектра.

Диапазоны скоростей сканирования составляют 2...4 мм/с для ТСХ-хроматограмм и 0,5...2 мм/с для ВЭТСХ-хроматограмм.

4. ФЛУОРИМЕТРИЯ

Схема прямого флуориметрического количественного измерения флуоресцирующих соединений на пластине представлена на рис. 118, *б*. Измерения флуоресценции могут быть проведены как прямым методом, так и гашения флуоресценции вещества, предварительно нанесенного на сорбент. Погрешности измерения обоих методов практически одинаковы и не превышают 3 ... 8%.

В настоящее время метод флуориметрии обычно реализуется совместно с оптической денситометрией в одном приборе.

Предложен новый метод идентификации и определения нанограммовых количеств веществ в ТСХ, основанный на использовании рентгеновского флуоресцентного микроанализа разделенных на зоны компонентов пробы. Сканирование хроматограмм проводится коллимированным пучком первичного рентгеновского излучения, что позволяет четко определить положение хроматографических зон и провести селективный анализ. Положение компонентов, содержащих Ni и Co, иллюстрирует рис. 121. Минимальная регистрируемая площадь пятна около 1 мм^2. Предел детектирования для Ni и Co составляет $1{,}0 \cdot 10^{-9}$ г.

В Институте физики АН БССР (г. Минск) разработан лазерный ФМД для высокоэффективного сканирования в области ВЭТСХ и электрофореза, основанный на двухволновых флуоресцентных поляризационных измерениях. При фотометрировании могут быть проведены замеры в двухволновом режиме в различных областях спектра и двухкратном прохождении луча света через

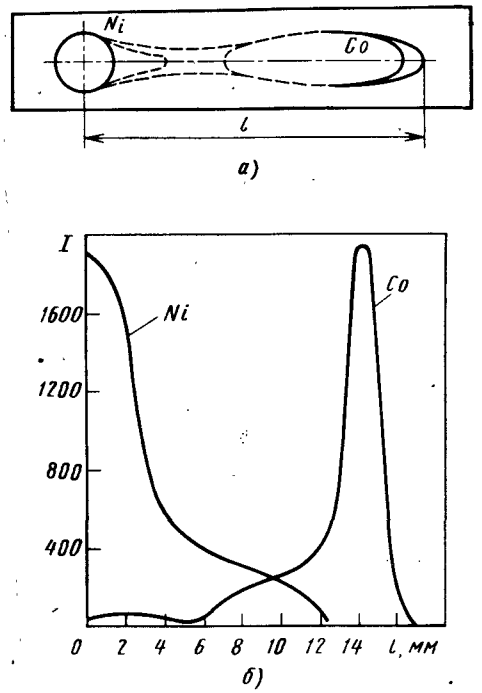


Рис. 121. Хроматограммы разделения соединений, содержащих Ni и Co:
а — ТСХ-хроматограмма; *б* — рентгенофлуоресцентная

пробу. Обработка данных и управление осуществляются микрокомпьютером «Электроника-85». Длины волн возбуждения 320 и 440 нм, диаметр пятна луча возбуждения 3 ... 10 мкм; скорость сканирования 0,001 ...6 мм/с; размеры поля сканирования 140×100 мм, область оптических плотностей 0,01 ... 0,3 е. о. п. Детектор использован для количественного анализа *DNS*-производных аминокислот. Предел детектирования в режиме флуоресценции $5 \cdot 10^{-14}$ моль для *DNS*-аланина на пятно; диапазон линейности 10^3. Инструментальная погрешность не превышает 3% при определении $5 \cdot 10^{-13}$ моль *DNS*-аланина на пятно.

В детекторе (рис. 122) использован **He—Cd-лазер модели** ЛГ-70 мощностью 10 мВт, который **наиболее пригоден для ана-**

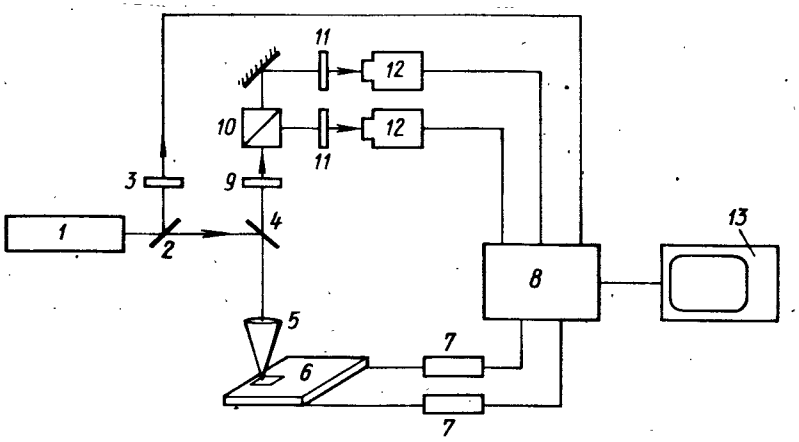


Рис. 122. Оптическая и электрическая схемы ФМД-Л:
1 — лазер; *2* — разделительная пластина; *3* — фотодиод сравнения; *4* — селективное зеркало; *5* — кварцевая линза; *6* — сканирующий столик; *7* — шаговые двигатели; *8*—интерфейс; *9, 11* — светофильтры; *10* — призма; *12* — фотоумножители; *13* — ЭВМ «Электроника-85»

лиза *DNS*-производных аминокислот, так как имеет максимум излучения в УФ-области спектра при 325 нм. Спектральный максимум флуоресценции находится в области 550 ... 560 нм. Детектор может работать как в режиме измерения интегральной флуоресценции, так и в режиме поляризации флуоресценции.

В результате исследования условий получения максимальных значений разрешения и отношения сигнала к шуму при применении ВЭТСХ в сочетании с флуоресцентной сканирующей денситометрией было обнаружено, что разрешение практически не зависит от большинства инструментальных параметров. В то же время показания ФМД сильно зависят от ширины щели, установленной чувствительности и постоянной времени электронных фильтров. Установлено, что оптимальная ширина щели должна быть около 1 мм, а длина щели — чуть больше диаметра пятна.

5. РАДИОИЗОТОПНОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ

Радиоизотопное детектирование в ТСХ основано на регистрации α-, β- и γ-излучений, испускаемых различными изотопами, содержащимися в анализируемых веществах (табл. 49).

Для анализа веществ, меченных радиоактивными изотопами, в комплекте КТХ-01 (НТО АН СССР) имеется сцинтилляционная хроматографическая установка УСК-1. Для обеспечения ее работы в сорбент на пластине необходимо предварительно ввести неорганические сцинтилляторы на основе цинка. Предел детектирования установки УСК-1 составляет 370 Бк по ^{3}H и 37 Бк по ^{14}C. Установка позволяет просматривать хроматограммы размером 200×200 мм в двух направлениях со скоростью перемещения пластины 1,0; 4,0; 10 и 30 мм/мин. В качестве датчика радиоактивности используется сцинтилляционный счетчик с ФЭУ-97. Информация может обрабатываться с помощью интегратора «Вихрь».

6. ФОТОАКУСТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ

Предложен новый сканирующий фотоакустический денситометр (ФАД) для анализа хроматограмм в ТСХ непосредственно на ТСХ-пластине. Свет от W-лампы после обтюратора (128 Гц) с помощью кварцевого гибкого оптического проводника сканирует вдоль осей *X* и *Y* пластину, находящуюся внутри плоской герметичной камеры с кварцевым окном (5×10 см). Фотоакустический сигнал генерируется в этой камере, улавливается микрофоном, усиливается и подается на регистратор. Используются ТСХ-пластины из алюминиевой фольги и стеклянные пластины (5×10 см), покрытые силикагелием-60 фирмы «Мерк» (*Merk*, США). Сканирование со скоростью 10,61 мм/мин контролируется блоком управления. Постоянная времени интегрирования синхронного усилителя 10 с. Возможно применение ФАД для анализа органических красителей. Получена линейная зависимость сигнала от количества красителя в области 4,0 ... 20,0 мкг.

Таблица 49

Радиоизотопные денситометры для ТСХ некоторых американских фирм

Фирма	Модель	Краткое описание
«Амбис системс»	Радиоаналитическая отображающая система — модели 125	Отображение образа; Анализ ^{32}P, ^{35}S, ^{125}I; Конструкция из 34 анодных проволок и 28 катодных лент позволяет расширить область применения
«Бертольд аналитикл инструментс»	Линейный анализатор — цифровой авторадиограф	Чувствительность 100 млн$^{-1}$ ^{14}C и 100 млн$^{-1}$ ^{3}H за 10 мин; разрешение 1 мм; 300-проволочная конструкция; измерение всего образца. Динамический диапазон 1 ... $32 \cdot 10^3$ на площади 0,025 м^2; сканирование ТСХ-пластин размером 20×20 см за 1 мин
«Биоскан»	Сканирование образца — модель «Система-200»	Чувствительность 500 млн$^{-1}$ ^{14}C или ^{3}H за 10 мин; разрешение 1 мм ^{3}H; 1 ... 2 мм ^{14}C; собственная диагностика; число дорожек 2—5; автосканирование до 100 дорожек; компьютерный контроль
***«IN/US* сервис корпорейшн»**	Базовый денситометр модели 2001	Двухмерное разрешение 1 мм по обеим осям; эффективность 1 ... 2% для ^{3}H и 25% для ^{14}C; сканирование пластин размером 20×40 см с 10-детекторной матрицей; можно сканировать две пластины размером 20×20 см; компьютерный контроль; анализ ^{34}S и ^{32}P
«Радиоматик инструментс энд кемикл»	*RS*	Чувствительность 100 млн$^{-1}$ ^{14}C; 1000 млн$^{-1}$ ^{3}H за 10 мин; разрешение 0,5 ... 1,0 мм ^{3}H и 1 ... 2 мм ^{14}C; шесть сканирований одновременно; автоматическое и ручное интегрирование; шесть сменных плат с пробами; трехмерный дисплей; компьютерный контроль

Для разработки лазерного фотоакустического денситометра (ЛФАД) в ТСХ использован метод фотоакустической спектроскопии. На рис. 123 представлена схема экспериментальной установки для исследования характеристик ЛФАД, в состав которой входит аргоновый ионный лазер мощностью 400 мВт при λ = = 488 нм в качестве источника возбуждения, оптико-акустический отражатель, сферическая линза с фокусным расстоянием

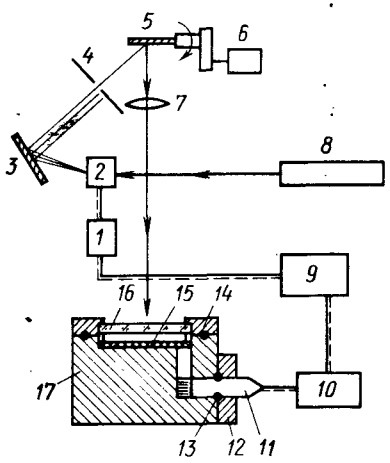


Рис. 123. Схема экспериментальной установки для исследования характеристик лазерного фотоакустического денситометра:

1 — шаговый двигатель; *2* — оптико-акустический отражатель; *3* — зеркало; *4* — щель; *5* — вращающееся зеркало; *6* — шаговый двигатель; *7* — сферическая линза с F = = 500 мм; *8* — Ar-ионный лазер; *9* — генератор частоты; *10* — предусилитель; *11* — микрофон; *12, 14* — крышки; *13* — уплотнитель; *15* — ТСХ-пластина; *16* — кварцевое окно; *17* — корпус

500 мм, зеркала, щель, шаговый двигатель с блоком контроля, генератор и микрофон или оптофон с предусилителем. Быстрое линейное сканирование ТСХ-пластин размером 50×50 мм с помощью вращающегося зеркала совмещено с измерением сигнала на резонансной частоте при использовании сдвига фаз между сигналом и фоном, что обеспечивает высокое отношение сигнала к шуму. Предел обнаружения для красителя «Оранж *G*» составляет 170 пг и линейный диапазон 10^3. Сигнал ЛФАД зависит от модулирующей частоты в диапазоне 0,01 ... 10 Гц при использовании микрофона и оптофона. Для обработки данных применен персональный компьютер *PC/AT* фирмы *IBM* (США).

Известны также два метода получения фотоакустических ИК-спектров адсорбированных на ТСХ-пластинах проб с использованием преобразования Фурье. При одном методе для детектирования применена микрофонная система, при другом — пьезоэлектрический преобразователь.

Сравнение этих систем и их ИК-спектров с применением трех типов серийных пластин для ТСХ и высокомолекулярных кетонов типа тетрафенилциклопентадиенона в качестве тестовых веществ показало, что выбор метода детектирования зависит от свойств анализируемой пробы.

7. ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДЕТЕКТОРОВ

Прямое объединение ТСХ с ГХ или ЖХ, несмотря на некоторые успехи в этой области, слабо развивается, что связано, по-видимому, с трудностью перевода и количественного переноса пробы из твердой фазы в газовую (ГХ) или жидкую (ЖХ) с сохранением или незначительным ухудшением достигнутого на ТСХ-пластине пространственного разрешения компонентов пробы. При объединении ТСХ с МС предложено использовать ионный источник МС для прямого перевода пробы из твердой фазы в газовую с помощью вторичных ионов. Однако в этом случае бóльшая часть пробы оставалась в объеме сорбента, что приводило к снижению чувствительности метода. Для прямой идентификации соединений

в пятнах на ТСХ-пластине методом МС применяли также бомбардировку быстрыми атомами и лазерный микропиролиз. В обоих случаях наблюдался высокий фоновый ток, связанный с сорбентом. Идентификация была практически невозможна в случае неполного разделения пиков.

При прямом соединении ТСХ-пластины с газовым хроматографом появляется возможность дополнительного разделения компонентов пробы и в значительной степени удается избавиться от фона, связанного с ТСХ-пластиной.

Известен способ прямого объединения ТСХ с капиллярным газовым хроматографом, при котором могут быть применены высокочувствительные универсальные и селективные детекторы (ДПИ, ДЭЗ, ДТИ и др.). На рис. 124 показана специальная камера для ТСХ-пластин, используемая в качестве интерфейса для объединения ТСХ с ГХ. Для десорбции разделенных методом ТСХ компонентов пробы использован лазер *4* при λ = 308 нм с изменяемой частотой импульсов в диапазоне 10 ... 200 Гц и энергией в импульсе в диапазоне 10 ... 18 мДж. Лазерный луч *7* фокусируется на площадке размером 2×3 мм с помощью кварцевой линзы *3* с фокусным расстоянием 50 см и зеркала *2*. Зеркало соединено с шаговым двигателем *1*, который управляет ходом луча и позволяет сканировать ТСХ-пластину *12* с различными скоростями. Используются камеры размером 50×50×8 мм и 50×10× ×8 мм, накрытые сверху кварцевыми стеклами *8*, которые герметично с помощью кольцевых уплотнителей соединены с камерой *9*. Камера от баллона (Ar + 5% CH_4) через редуктор продувается газом-носителем при расходе 100 ... 300 $см^3$/мин. Система может работать с хроматографической колонкой и без нее. Для анализа пестицидов применялись газовый хроматограф модели 550 фирмы «*Tracor*» (США) с ДЭЗ и ККК длиной 30 м и внутренним диаметром 0,53 мм. Расход газа-носителя через колонку составлял 15 $см^3$/мин. Использованы нормально-фазовые силикагелевые пластины с проявлением гексаном. Объем пробы пестицидов составлял 0,2 мкл. Газовый хроматограф с ККК обеспечивал дополнительное разделение пробы. Предел детектирования менее уровня нанограммов.

На рис. 125 приведена хроматограмма, полученная в результате

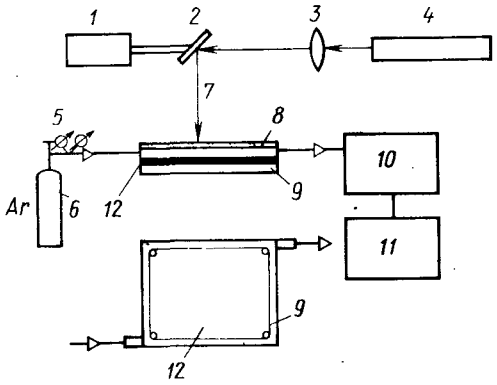


Рис. 124. Использование ГХ в качестве детектора в ТСХ:

1 — шаговый двигатель; *2* — зеркало; *3* — линза (F = 500 мм); *4* — лазер; *5* — редуктор; *6* — баллон с газом-носителем; *7* — лазерный луч; *8* — кварцевое окно; *9* — корпус камеры; *10* — ГХ; *11* — интегратор; *12* — ТСХ-пластина

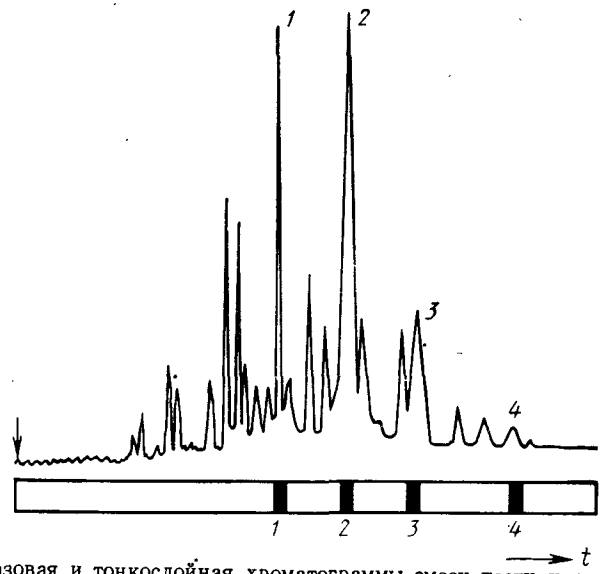


Рис. 125. Газовая и тонкослойная хроматограммы смесн пестнцндов (по 200 нг каждого) с прнмененнем лазерной десорбцнн без дополнительного ГХ-разделення (энергня нмпульса лазера 14 мДж; частота нмпульсов 50 Гц; детектор ДЭЗ; делнтель ×32; скорость сканнровання 10 см/мнн; расход газа-носнтеля 300 см³/мнн)

1 — лиидан; *2* — диэльдрин; *3* — п, п-ДДТ; *4* — метоксилхлор

лазерного сканирования ТСХ-пластины при нанесении на нее около 200 нг каждого пестицида. В этом случае скорость лазерного сканирования в 5 раз выше, предел детектирования в 20 раз ниже, а разрешение в 2 раза выше, чем соответствующие параметры при использовании способа лазерного пиролиза. Недостатком предложенного способа является возможность повторной адсорбции десорбированных компонентов на холодных поверхностях камеры, а нагрев ТСХ-пластины не рекомендуется в связи с десорбцией летучих соединений.

Исследовано влияние различных факторов на эффективность переноса пробы и отношение пиков. При частоте 50 Гц для линдана эффективность переноса пробы увеличилась от 47 до 62% при увеличении энергии импульсов от 10 до 16 мДж. При энергии в импульсе 10 мДж и изменении частоты от 50 до 150 Гц температура поверхности сорбента увеличивалась от 400 до 600 °С. При более высокой температуре пиролиз начинает преобладать над десорбцией и число фрагментарных пиков значительно возрастает. Процентное отношение площади пика определяемого соединения к сумме площадей пиков всех фрагментов при энергии в импульсе 10 мДж линдана составляло 72 и 32% для частоты импульсов 30 и 150 Гц.

Один из способов прямого применения ГХ-детекторов в ТСХ реализован в приборе «Иатроскан ТН-10», фирмы «Иатрон лабораторие» (*Iatron Laboratories*, Япония), схема которого представлена на рис. 126. Вместо пластин используются кварцевые стержни *3* диаметром около 2 мм и длиной до 150 мм с нанесенным на них слоем сорбента. Стержни после нанесения на них пробы проявляются обычным путем в восходящем потоке растворителя. В полевых условиях проявление удобно проводить в пробирках. В рамке *2* обычно закрепляется до 10 стержней. Для получения более воспроизводимых результатов рекомендуется на все стержни наносить одинаковые пробы, причем результаты сканирования в приборе усредняются автоматически.

Горелка *1* ДПИ вместе с потенциальным *8* и коллекторным *4* электродами может двигаться вдоль стержня и по программе сканировать стержни в любой последовательности. Сигнал детектора усиливается с помощью усилителей и подается на регистратор и интегратор.

Стабильная и воспроизводимая работа прибора зависит от многих факторов, однако определяющим является качество изготовления стержней, так как при неравномерном нанесении слоя сорбента эффективного разделения получить не удается, особенно для сложных смесей. Проявление стержней должно быть воспроизводимым. Важны также форма пламени (оно должно быть сравнительно небольшим), его расположение относительно стержня (пламя должно равномерно охватывать стержень со всех сторон), расположение коллекторного электрода по отношению к пламени и стержню, значение напряжения питания, которое должно быть достаточным для обеспечения максимальной эффективности сбора заряженных частиц, постоянство скорости движения горелки, что отражается на эффективности разделения пиков и воспроизводимости результатов анализа.

Новая система детектирования (рис. 127) для прибора «Иатроскан ТН-10», объединяющая ДПИ и ДТИ в одной конструкции

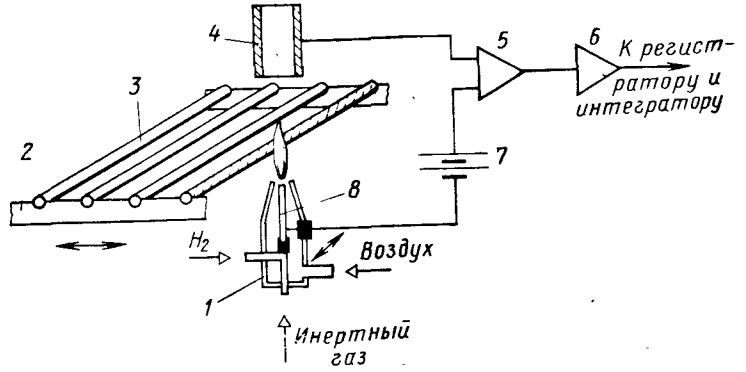


Рис. 126. Установка для сканнровання ТСХ-стержней:

1 — водородная горелка; *2* — рамка; *3* — кварцевый стержень; *4* — коллектор ДПИ *5*, *6* — усилители; *7* — источник питания; *8* — потенциальный электрод

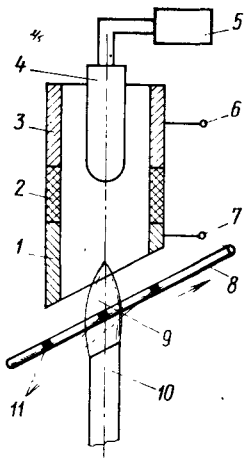


Рис. 127. Схема детектора ДПИ/ДТИ для ТСХ:
1 — измерительный электрод ДПИ; *2* — керамический изолятор; *3* — измерительный электрод ДТИ; *4* — термоионный источник; *5* — источник питания; *6*, *7* — к усилителям; *8* — кварцевый стержень со слоем сорбента; *9* — воодородно-воздушное пламя; *10* — горелка; *11* — компоненты пробы на стержне

имеет следующие преимущества: универсальность показаний ко всем органическим соединениям; селективность показаний к соединениям, содержащим азот и галогены; раздельные или совместные показания ДПИ и ДТИ для одной и той же пробы; чувствительность ДПИ менее 10^{-7} г; чувствительность ДТИ менее 10^{-9} г для N-содержащих соединений и карбарила; селективность ДТИ (N/C) около 10^3; деление сигнала на входе в электрометр в диапазоне 10^{-12} ... 10^{-8} А/мВ и на выходе от $\times 1$ до $\times 1024$; расход водорода не более 50 см^3/мин, расход воздуха 3,0 л/мин.

Система предназначена для регистрации сигналов при сканировании кварцевых стержней диаметром 2,5 мм с нанесенным на них слоем сорбента (силикагель или оксид алюминия). Система применялась для анализа молочных жиров, хлор- и нитрофенолов.

Одними из последних применений инструментальной ТСХ являются: количественное флуориметрическое (возбуждение на волне $\lambda = 360$ нм, эмиссия — $\lambda = 400$ нм) определение афлотоксинов B_1, B_2, G_1, G_2 после очистки и разделения при пределе детектирования менее 5 ... 10 пг/ на пятно; количественное определение с помощью УФ-денситометра (при $\lambda = 275$ нм) каффеина в кофе, кофейных экстрактах и содержащих кофе напитках с пределом детектирования 10 нг на пятно; количественный флуориметрический (возбуждение — $\lambda = 366$ нм, эмиссия — $\lambda = 400$ нм) анализ диэтилстильбестерола в моче детенышей животных; количественное определение аскорбиновой кислоты в фруктовых соках на УФ — ВИД-денситометре ($\lambda = 254$ и $\lambda = 520$ нм) при пределе детектирования около 20 нг на пятно и воспроизводимости 1,8%.

Приведенные примеры показывают перспективность применения инструментальной ТСХ, особенно для анализа пищевых продуктов.

К настоящему времени методом инструментальной ТСХ уже анализируют моно- и олигосахариды; органические кислоты и простые эфиры, простагландины, липиды и их составляющие, органические перекиси, стероиды, стеролы, желчные кислоты, спирты, терпены, гликозиды, саронины, летучие ароматические соединения, амины и полиамины, катехоламины и их метаболиты, амиды, аминокислоты и их производные, пептиды, пептидные и белковые гормоны, белки, микробные и растительные белки, пурины, пуримидины, нуклеиновые кислоты и их составляющие, нуклеозиды, нуклеотиды, алкалоиды, порфирины и другие пирролы, производные индола и пиридина, N-гетероциклические соединения, металлорганические и комплексные соединения, витамины, различные регуляторы роста и биостимуляторы растений, антибиотики, инсектициды, пестициды, фунгициды, синтетические и натуральные красители, хлоропласт и другие натуральные пигменты, терапевтические и нейропатические лекарства, цитостатики, токсические и отравляющие вещества, растительные экстракты, поверхностноактивные вещества, антиоксиданты, неорганические соединения (катионы и др.), загрязнители окружающей среды (воды, воздуха, почвы), пищевые добавки и т. п.

Более подробно с методами детектирования в ТСХ можно ознакомиться в монографиях [2, 33].

В приложении (табл. П3) представлены детекторы и другое оборудование для ТСХ, выпускаемые некоторыми зарубежными фирмами.

Глава VIII

СПЕЦИАЛЬНЫЕ СЛУЧАИ ПРИМЕНЕНИЯ ДЕТЕКТОРОВ

В настоящее время капиллярные колонки, которые позволяют существенно повысить эффективность разделения, уменьшить время анализа и сократить размеры хроматографического оборудования, применяются в газовой, сверхкритической и жидкостной хроматографии. Первые капиллярные колонки, изготовленные из меди и антикоррозионной стали, были недостаточно инертны, плохо смачивались неподвижной фазой и имели низкую эффективность. Применение стеклянных капиллярных колонок (СКК) было важным этапом в широком внедрении капиллярной хроматографии в аналитическую практику, однако вследствие высокой хрупкости СКК быстро выходили из строя. В связи с высокой стоимостью самих колонок и применяемого с ними оборудования экономическая эффективность применения СКК была сравнительно низкой.

Поистине революционным для капиллярной хроматографии было изобретение и внедрение кварцевых капиллярных колонок (ККК) с полиимидным или алюминиевым наружным покрытием. Эти колонки отличаются высокой эффективностью, могут быть изготовлены любого диаметра, их поверхности имеют высокую инертность, они достаточно прочны, а неподвижные фазы химическим или радиационным путем могут быть привиты на стенки колонки.

В ГХ, ЖХ и сверхкритической флюидной хроматографии (СКФХ) используют ККК различных диаметров в зависимости от свойств подвижных фаз, представленных в табл. 50. В ГХ используются обычные ККК внутренним диаметром 250 ... 320 мкм и длиной 10 ... 50 м и большие ККК внутренним диаметром 500 ... 900 мкм и длиной 50 ... 20 м. В СКФХ применяют ККК внутренним диаметром 50 ... 100 мкм и длиной 5 ... 25 м. В ЖХ используются ККК внутренним диаметром 5 ... 20 мкм и длиной 1 ... 10 м. В зависимости от внутреннего диаметра и соответственно расхода подвижной фазы через колонку различные требования предъявляются к детекторам для капиллярной ГХ, ЖХ и СКФХ.

Таблица 50

Физические свойства подвижных фаз, используемых в ГХ, ЖХ и СКФХ

Подвижная фаза	Давление, МПа	Температура, °С	Плотность, г/см³	Коэффициент диффузии, см²/с	Вязкость, Па·с
Газ	0,1 ... 0,5	15 ... 30	(0,2 ... 3) 10^{-3}	0,1 ... 0,4	(1 ... 3) 10^{-4}
Сверхкритический флюид	$>P_к$	$>T_к$	0,2 ... 0,9	(0,2 ... 0,7) 10^{-3}	(1 ... 9) 10^{-4}
Жидкость	1 ... 50	15 ... 90	0,6 ... 1,6	(0,2 ... 2) 10^{-5}	(0,2 ... 3) 10^{-2}

Обозначения: $P_к$ — критическое давление; $T_к$ — критическая температура.

1. ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Детекторы для капиллярной ГХ. Капиллярная ГХ стала одним из важнейших инструментов аналитической химии и нашла широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Идет процесс совершенствования хроматографического оборудования для капиллярной ГХ, направленный на повышение чувствительности детектирования, эффективности, селективности метода и понижение времени хроматографического анализа.

Для высокоэффективных ККК получены формулы для расчета оптимальных перепада давления $\Delta P_{опт}$ на колонке, линейной скорости $v_{опт}$ газа-носителя и высоты H_{min} теоретической тарелки:

$$\Delta P_{опт} = (1/d_к)\,[288 D_A \eta N/P_0]^{1/2};$$

$$v_{опт} = [10^5 D'_A/(2\eta N F\,(K)]^{1/2};$$

$$H_{min} = (9/16)\,d_к F\,(K)^{1/2},$$

где $d_к$ — внутренний диаметр ККК; D_A — коэффициент диффузии растворенного вещества A в подвижной фазе; D'_A — коэффициент диффузии растворенного вещества в подвижной фазе при давлении P_0 на выходе колонки 0,1 МПа; η — динамическая вязкость подвижной фазы; $F\,(K)$ — функции от коэффициента распределения K.

Показано, например, что для газа-носителя H_2 при давлении на входе менее 5,0 МПа и времени анализа менее 10 мин эффективность более 10^6 может быть получена на ККК внутренним диаметром 20 ... 170 мкм. Максимальное расчетное значение эффективности $2{,}7 \cdot 10^6$ может быть получено на ККК с внутренним диаметром 35 мкм. Основной задачей при использовании ККК малого диаметра является создание детекторов с минимальным рабочим объемом для прямого использования колонок без ухудшения достигнутой эффективности разделения. Для прямого

Таблица 51

Характеристики детекторов, обычно используемых в капиллярной хроматографии

Характеристика	Детекторы					
	ДПИ	ДПФ	ДТИ	ДФИ	ДЭЗ	МС
Потоковый (П); концентрационный (К)	П			К		П
Деструктивность	Да			Нет		Да
Селективность к элементам	C	P, S	P, N	C	Cl, Br, *I*, *F*, *P*, *N*	—
Предел детектирования, Кл/г	0,02	32	0,8	0,3	—	—
Уровень шумов, нА	0,01	8	0,01	0,01	5 Гц (постоянный ток)	—
Диапазон линейности детектирования	10^7	10^5 (P) 10^3 (S)	10^4 (P) 10^5 (N)	10^7	10^4	—

соединения с ККК могут быть использованы общепринятые в ГХ детекторы (табл. 51). Требуется лишь небольшая их модификация с тем, чтобы конец ККК подходил как можно ближе к рабочему объему детектора и имелась возможность введения в детектор дополнительного потока инертного газа в целях уменьшения эффективного рабочего объема детектора. При этом следует иметь в виду, что чувствительность концентрационных детекторов ДЭЗ, ДФИ и других будет уменьшаться с увеличением расхода дополнительного газа.

Рассмотрим конструкции некоторых типов ГХ-детекторов, предназначенных для использования с ККК. На рис. 128 приведена конструктивная схема ДПИ, в котором ККК *15* вдвигается до места образования пламени *4* и герметизируется с помощью уплотнения на нижнем конце патрубка внутри термостата. В детектор также подаются потоки воздуха, водорода и дополнительного газа.

В ДПИ фирмы «Делси» (рис. 129) ККК *17* также вставляется до выхода из горелки *13* и герметизируется уплотнением *15*. В детекторе предусмотрен обдув чистым воздухом коллекторного электрода в целях предохранения его и изоляторов *7* и *11* от контакта с продуктами сгорания пробы.

В ДТИ фирмы «Хьюлетт-Пакард» (рис. 130) применен обогреваемый шарик из Rb-соли. Аналогично ДПИ в детектор вставляется ККК.

В двухпламенном ДПФ (рис. 131) фирмы «Вариан» (США) компоненты пробы из ККК *12* сгорают в нижнем, обогащенном по кислороду пламени *4*, а регистрируется ток эмиссии обогащенного по водороду верхнего пламени *6*.

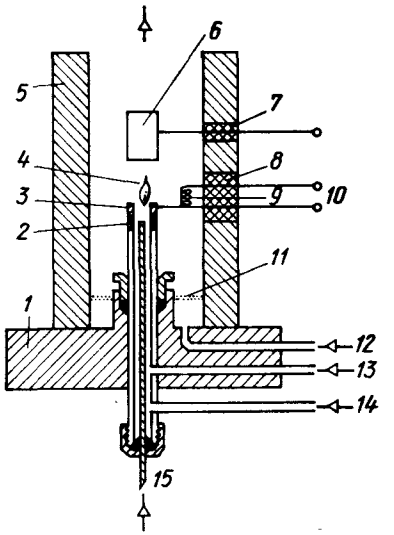


Рис. 128. Конструктивная схема ДПИ для работы с ККК:

1 — основание; *2* — изолятор; *3* — горелка; *4* — пламя; *5* — корпус; *6* — коллектор; *7*, *8* — изоляторы; *9* — спираль для поджига пламени; *10* — подача напряжения на потенциальный электрод; *11* — сетка; *12* — вход воздуха; *13* — вход H_2; *14* — вход дополнительного потока-носителя; *15* — ККК

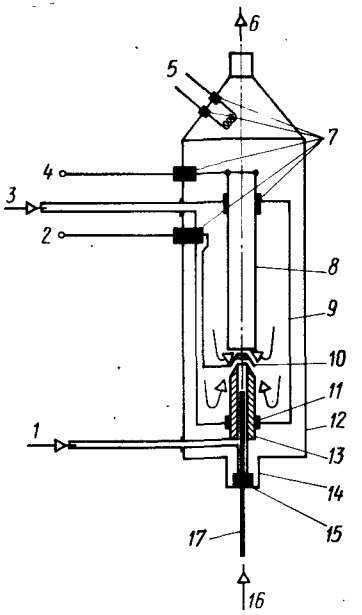


Рис. 129. Конструктивная схема ДПИ фирмы «Делси»:

1 — вход H_2; *2* — к источнику напряжения питания; *3* — вход воздуха; *4* — к усилителю; *5* — спираль для поджига пламени; *6* — выход газов; *7*, *11* — изоляторы; *8* — коллекторный электрод; *9* — воздушная камера; *10* — потенциальный электрод; *12* — корпус; *13* — горелка; *14* — штуцер; *15* — уплотнение; *16* — газ-носитель; *17* — ККК

На рис. 132 представлена конструктивная схема ДФИ для работы с ККК. Колонка *1* герметично вводится в детектор и подходит к внутренней поверхности окна *4* из прозрачного для УФ-света монокристалла. Рабочий объем детектора регулируется толщиной прокладки *3* между окном и камерой ДФИ.

В ДФИ другой конструкции (рис. 133) с ячейкой, имеющей достаточно большой рабочий объем, применяется дополнительный поток газа-носителя для увеличения скорости прохождения пика через детектор.

Много работ посвящено соединению ККК с ДЭЗ в связи с актуальностью его применения для охраны окружающей среды, в том числе анализа остатков пестицидов.

Модернизированная конструкция ячейки ДЭЗ фирмы «Вариан» (Пат. 4651008 США, МКИ G01 N 27/166) показана на рис. 134. Капиллярная колонка *1* вставляется в детектор, а дополнительный поток *9* через отверстия *6* в аноде *7* вводится в рабочую камеру ДЭЗ таким образом, что эффективный объем *5*

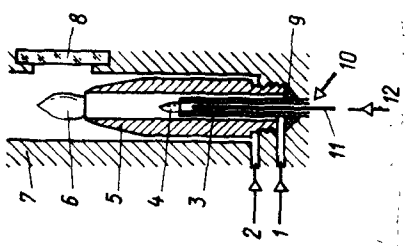


Рис. 131. Конструктивная схема двухпламенного ДПФ для капиллярной ГХ фирмы «Варнан»:
1 — вход водорода; *2*, *10* — входы воздуха; *3*, *5* — горелки; *4* — нижнее пламя; *6* — верхнее пламя; *7* — корпус; *8* — кварцевое окно; *9* — уплотнение; *11* — хроматографическая колонка; *12* — газ-носитель

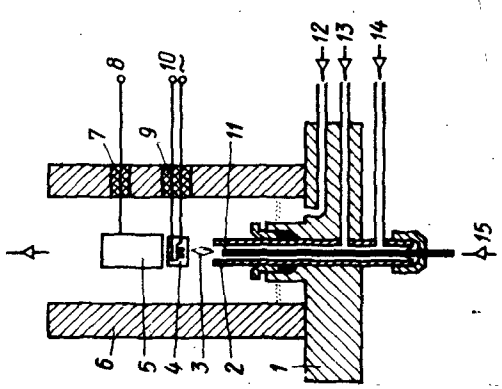


Рис. 130. Конструктивная схема ДТИ фирмы «Хьюлетт-Пакард» с ККК:
1 — основание; *2* — горелка; *3* — пламя; *4* — Rb-шарик со спиралью; *5* — коллектор; *6* — корпус; *7*, *9* — изоляторы; *8* — к усилителю; *10* — подача напряжения для подогрева шарика; *11* — ККК; *12* — вход воздуха; *13* — вход H_2; *14* — вход дополнительного потока газа; *15* — газ-носитель

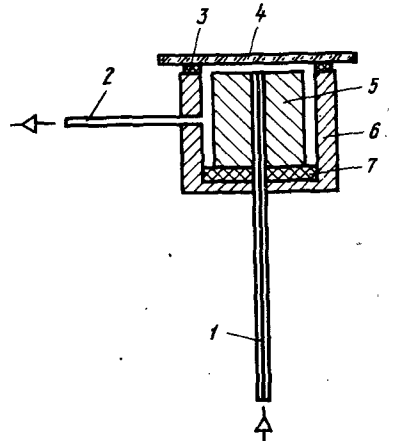


Рис. 132. Конструктивная схема ДФИ для капиллярной ГХ:
1 — ККК; *2* — выход газа; *3* — герметичная прокладка; *4* — окно; *5* — коллектор; *6* — корпус и потенциальный электрод; *7* — изолятор

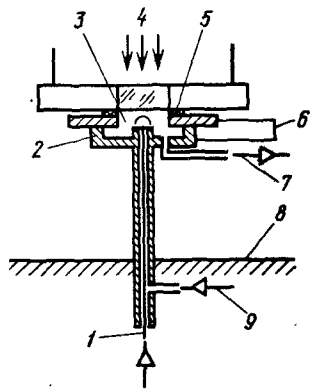


Рис. 133. Конструктивная схема ДФИ с дополнительным потоком газа:
1 — ККК; *2* — корпус; *3* — рабочий объем ДФИ; *4* — УФ-свет; *5* — прокладка; *6* — электроды; *7* — выход газов; *8* — термостат колонок; *9* — вход дополнительного потока газа-носителя

детектора уменьшается. Кроме того, в детектор вставляется втулка *4*, которая также направляет потоки и способствует снижению рабочего объема ячейки с ^{63}Ni радиоактивным источником до 100 мкл. Максимальная температура 300 °С. Расход промывочного потока азота около 20 $см^3$/мин. Постоянная времени детектора 30 мс. Питание осуществляется постоянным током. Новая конструкция ДЭЗ достаточно хорошо сочетается с требованиями высокоэффективных капиллярных колонок. Установлено, что при использовании водорода в качестве газа-носителя потери пробы, связанные с адсорбцией на активных поверхностях внутри ячейки ДЭЗ, уменьшаются, причем при использовании водорода время анализа сокращается в 2 раза примерно при том же разрешении пиков.

Предел детектирования для линдана с газом-носителем водородом меньше 1 фг. Диапазон линейности детектирования 10^4.

Для примера на рис. 135 приведена хроматограмма анализа альдрина *2* и линдана *3* в растворителе *1* на ДЭЗ с ячейкой объемом 100 мкл.

Описано применение ДЭЗ с ячейками, имеющими рабочие объемы 200, 450 и 750 мкл, с радиоактивными источниками на основе ^{63}Ni и $^3H_1$, с газами-носителями и дополнительными газами: 99,9% N_2; 99,99% N_2 и Ar + 5% CH_4.

При применении ДЭЗ с ячейкой объемом 130 мкл получен предел детектирования $3 \cdot 10^{-13}$ г/мл для о-нитрохлорбензола и диапазон линейности более 100. Максимальная рабочая температура такого ДЭЗ не более 300 °С. Параллельное соединение ДЭЗ

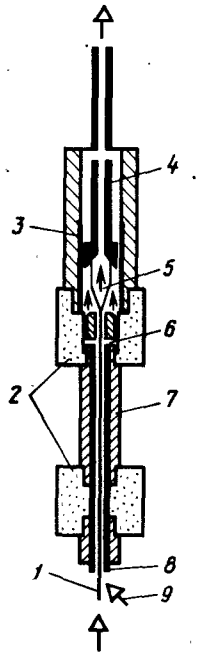


Рис. 134. Конструктивная схема ячейки ДЭЗ фирмы «Вариан»:

1 — капиллярная колонка; *2* — изоляторы; *3* — радиоактивный источник и катод; *4* — втулка; *5* — поток пробы; *6* — распределитель потоков; *7* — анод; *8* — вкладыш-изолятор; *9* — вход дополнительного потока

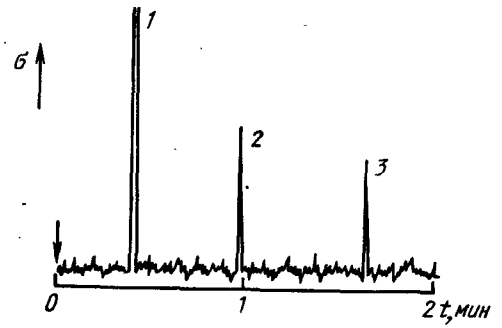


Рис. 135. Хроматограмма анализа альдрина и линдана на ДЭЗ с ячейкой 100 мкл и на ККК диаметром 100 мкм (проба $4{,}0 \cdot 10^{-14}$ г каждого компонента в толуоле; температура колонки 200 °С; газ-носитель водород; деление потоков 1 : 880)

объемом 300 мкл с ДПИ было использовано для анализа стероидов при применении в качестве газа-носителя H_2 с расходом 2 см³/мин. Для ККК внутренним диаметром 0,32 мм и длиной 25 м применялось последовательное соединение ДЭЗ и ДПИ с одновременным параллельным подключением ДТИ.

Интересно применение хроматографа с ККК и микроволновым индукционным плазменным эмиссионным детектором (рис. 136). Использование фотодиодного матричного детектора с монохроматором позволяет проводить с помощью такой системы элементный анализ и определение структурных формул элементорганических соединений.

Среди других примеров использования детекторов совместно с ККК следует отметить применение масс-спектрометров, ИК-спектрометров с преобразованием Фурье; ДТП с ККК внутренним диаметром 0,5 ... 0,75 мм и пределом детектирования $3 \times \times 10^{11}$ г/мл; ДЭП, основанных на измерении проводимости продуктов сгорания органических веществ; газофазных оптических детекторов с рабочим объемом оптической ячейки не более 50 мкл (УФД, ФМД и др.).

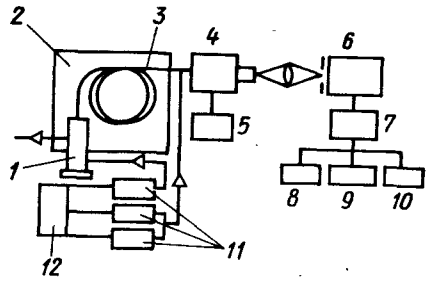


Рис. 136. Микроволновый плазменный эмиссионный детектор и ГХ с капиллярной колонкой:

1 — инжектор с делением потока; *2* — термостат колонок; *3* — ККК; *4* — сурфатрон; *5* — микроволновый генератор; *6* — ФДМД с монохроматором; *7* — компьютер; *8* — дисплей; *9* — дисковод; *10* — графопостроитель; *11* — блоки подготовки газа-носителя и вспомогательных газов; *12* — источники газов

Применение детектора Холла по электропроводности (ДЭПХ) специальной конструкции с полыми капиллярными колонками в капиллярной ГХ позволяет путем модификации реакционного газа, электролита, конструкции реактора и наполнителя скрубера селективно регистрировать Cl-, N-, S-содержащие соединения и нитрозоамины. С помощью ДЭПХ с ККК могут быть проведены анализы пестицидов в присутствии мешающих веществ, определение содержания N и P в нефтяных продуктах, анализ нитрозоаминов в сигаретном дыму и т. п., причем в связи с высокой селективностью ДЭПХ понижается требуемая степень очистки пробы перед анализом и упрощается обработка данных при количественном определении представляющих интерес соединений в сложных смесях.

Детекторы для капиллярной ЖХ. С конца 70-х годов по аналогии с капиллярной газовой хроматографией (КГХ) начинает развиваться капиллярная жидкостная хроматография (КЖХ) на полых капиллярных колонках. Очевидными преимуществами КЖХ являются получение более высокой эффективности, чувствительности и экспрессности анализа по сравнению с ЖХ. Эффективность реализуется за счет преимуществ полых капиллярных колонок. Более высокая чувствительность может быть получена в связи с малыми расходами потока подвижной фазы (0,1 ... 1,0 мкл/мин) и в связи с этим возможностью прямого соединения полых колонок с более чувствительными газохроматографическими детекторами (ДПИ, ДТИ, ДПФ, ДЭЗ, ДФИ), масс-спектрометром, ИК-спектрометром с преобразованием Фурье и другими приборами физико-химического анализа. Время анализа зависит от длины капиллярной колонки, которая для несложных проб может быть уменьшена с учетом эффективности колонки.

Первые работы в области КЖХ проводились на колонках внутренним диаметром 30 ... 100 мкм. Было установлено, что в связи с медленной диффузией анализируемых веществ в жидкой подвижной фазе ($D = 0{,}2 \ldots 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ см²/с) при указанных диаметрах не может быть в полной мере реализована высокая эффективность ККК с привитыми неподвижными фазами. Однако даже в этом случае была получена эффективность около 10^6 теоретических тарелок (ТТ) с ячейкой ЭХД объемом около 1 нл и чувствительностью на уровне 0,05 пг.

Разработанная Ноксом теория оптимального режима разделения в КЖХ позволила предсказать, что для реализации высокой эффективности ($>10^5$ ТТ) при высокой скорости анализа необходимо, чтобы диаметр колонок был не более 10 мкм. Создание ККК такого диаметра — достаточно сложная технологическая

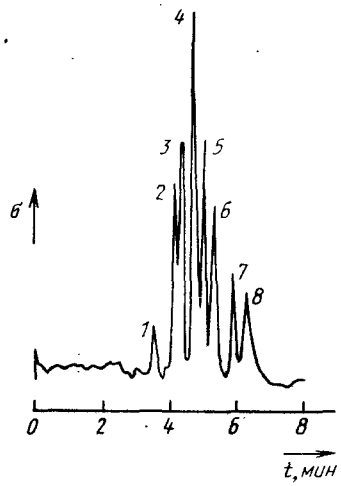


Рис. 137. Хроматограмма разделения изомеров хлораннлина н хлортолуиднна с мнкро-УФД при 235 нм (ККК — внутрениий днаметр 6 мкм, длнна 2,2 м; квазиснликагелевое покрытие; ПФ — н-гексан + 0,7% ацетонитрила + 0,7% метанола + 0,3% днхлорметана + 0,01% воды; давление 11 МПа):

1, 7, 8 — о-, м-, п-хлораиилнны; *2* — хлор-п-толуидии; *3, 5, 6* — о-, м-, п-толуидины; *4* — хлор-о-толуидии

задача. Однако еще бо́льшие сложности возникают при решении задачи обеспечения малых экстраколоночных мертвых объемов, рабочих объемов детекторов и объема пробы, вводимой дозатором, которые в общем случае должны быть не более 1 нл. Следует иметь в виду, что перепад давления на таких колонках достаточно высок, в связи с чем предъявляются повышенные требования к герметичности дозаторов, коммуникаций и мест соединения дозатора с колонкой и насосом. В настоящее время уже испытаны колонки внутренним диаметром 6 и 10 мкм [2]. При разделении смеси изомеров хлоранилина и хлортолуидина на таких колонках длиной 830 см и перепаде давления 19 МПа получена эффективность $5 \cdot 10^4$ ТТ при времени анализа 6,5 мин.

Одним из решений по увеличению потока через капиллярные колонки в КЖХ и, соответственно, по снятию строгих ограничений для мертвых объемов в дозаторе, детекторе и соединительных коммуникациях является применение пучка капиллярных колонок внутренним диаметром не более 10 мкм или поликапиллярных колонок. Кварцевая поликапиллярная колонка, содержащая до 3000 отдельных капилляров практически одинакового размера, разработана в СССР, однако трудности, связанные с равномерным нанесением привитой неподвижной фазы и получением одинаковой эффективности во всех капиллярах, пока еще сдерживает применение таких колонок.

Хроматограмма разделения изомеров хлоранилина на полой капиллярной колонке с квазисиликагелевым покрытием, полученная на микро-УФД при $\lambda = 235$ нм, приведена на рис. 137.

С точки зрения полной реализации высоких потенциальных возможностей и преимуществ КЖХ можно сформулировать следующие требования к аппаратуре для КЖХ:

диапазон расходов и максимальное давление подвижной фазы, создаваемые насосом, должны соответствовать оптимальной скорости потока подвижной фазы для получения максимальной эффективности. Например, для капиллярной колонки диаметром 5 мкм оптимальный расход составляет 0,002 мкл/мин, при этом максимальное давление на входе в колонку может быть до 50,0 МПа;

размер вводимой пробы должен соответствовать диаметру колонки в целях устранения ее перегрузки и снижения в связи с этим эффективности разделения;

рабочий объем детектора должен также соответствовать параметрам колонки;

должно быть обеспечено практически полное отсутствие мертвых объемов от дозатора до детектора.

Таблица 52

Зависимость СКО объема пика от внутреннего диаметра и длины колонки в КЖХ

Внутренний диаметр, мкм	СКО, ил / Длина, м для эффективности колонки (число ТТ)		
	10^4	10^5	10^6
25	3,2 / 0,65	10,0 / 6,5	32 / 65
10	0,09 / 0,11	0,27 / 1,1	0,85 / 11
5	5,5 / 0,03	17 / 0,3	55 / 2,8

Расчетные данные для допустимых значений средних квадратических отклонений (СКО) объема, в котором выходит пик, для заданной эффективности и при различных значениях внутренних диаметров, длин капиллярных колонок в КЖХ, при линейной скорости потока подвижной фазы 10 мм/с и коэффициенте диффузии 10^{-9} м^2/с приведены в табл. 52. Проведенные Ноксом расчеты показывают, что для колонки диаметром 10 мкм и длиной 1,1 м рабочий объем ячейки детектора должен быть менее 0,1 нл. Как следует из табл. 53, в которой приведены сравнительные данные по объему пробы и значениям дисперсии пробы в аналитических и капиллярных колонках, объем пробы для оптимальных условий разделения должен быть около 1 нл. Ввод таких проб с малой погрешностью и достаточной воспроизводимостью является сложной самостоятельной проблемой. Прямой ввод столь малых проб технически сложен. Ввод пробы с концентрированием на предколонке, с последующим отдувом растворителя и переводом пробы

Таблица 53

Максимальный объем пробы V и дисперсии проб в колонке $\sigma_к^2$ и дозаторе $\delta_д^2$ для различных типов колонок

Тип колонки	Размеры колонки: Диаметр, мм	Размеры колонки: Длина, м	Размер частиц сорбента, мкм	Параметр: $\delta_к^2$, ил^2	Параметр: $\delta_д^2$, нл^2	Параметр: V, нл
Аналитическая	4,6	0,25	5	$5{,}0 \cdot 10^8$	$2{,}5 \cdot 10^7$	$2{,}0 \cdot 10^4$
Микроколонка	1,0	1,0		$4{,}5 \cdot 10^6$	$2{,}0 \cdot 10^5$	$1{,}5 \cdot 10^3$
Заполненная капиллярная	0,1	10,0	30	$6{,}0 \cdot 10^4$	$3{,}1 \cdot 10^3$	$2{,}0 \cdot 10^2$
Полая капилляриая	0,01	5,0	—	2,0	0,1	0,4
	0,03	10,0	—	120	6,0	8,0

на охлаждаемую специальную ловушку или начальную часть колонки недостаточно воспроизводим.

Наиболее подходящими для КЖХ насосами являются шприцевые насосы высокого давления с объемом цилиндра около 200 мкл. При малых объемах цилиндра повышается стабильность потока подвижной фазы за счет меньшего влияния ее сжимаемости и температурного расширения. При столь малых расходах подвижной фазы перспективным может оказаться применение осмотических и сильфонных насосов. Последние могут быть основаны на тепловом расширении буферной жидкости или увеличении объема льда по сравнению с объемом буферной воды под сильфоном.

Процесс изготовления кварцевых капилляров для колонок в КЖХ, как уже отмечалось, достаточно сложен. Процесс приготовления капиллярных колонок из кварцевых капилляров, который обычно состоит из стадий промывки, травления, дезактивации, нанесения подвижной фазы, радиационной или химической ее прививки на подготовленную поверхность, кондиционирования и тестирования, также непрост, особенно с учетом требований воспроизводимого получения высокоэффективных колонок.

В настоящее время применяются в основном два типа полых капиллярных колонок: «*WCOT*» с неподвижной фазой, нанесенной непосредственно на стенки колонки, и «*SCOT*» с неподвижной фазой, нанесенной на промежуточный пористый слой носителя, покрывающий внутренние стенки колонки.

В КЖХ используются традиционные детекторы для ЖХ, такие как фотометрические, спектрофотометрические, флуориметрические, электрохимические, причем для снижения рабочего объема ячейки до $V \leqslant 1$ нл детектирование проводится внутри колонки, обычно на зачищенном от полимерного покрытия конце кварцевого капилляра.

Для ЭХД предложено, например, вводить рабочий электрод из стеклоуглеродного волокна наружным диаметром 9 мкм и длиной 0,7 мм в открытый конец ККК внутренним диаметром 15 мкм; при этом получается чувствительность на уровне 10^{-7} ммоль.

Применяются также газохроматографические детекторы, такие как ДИП, ДПФ, ДТИ, ДЭЗ и ДФИ, причем конец капиллярной колонки вводится непосредственно в рабочий объем детектора. При этом подвижная фаза не должна содержать соединений, на которые реагирует применяемый детектор.

Существует возможность прямого использования ДПИ и ДТИ в КЖХ. Разработано детекторное устройство, совмещающее в своей конструкции ДПИ и ДТИ. Устройство состоит из двух расположенных друг над другом горелок и трех электродов, одним из которых является верхняя горелка. В нижнее пламя вводится источник ионов щелочного металла. Нижняя горелка изготовлена таким образом, что весь поток элюента из ККК

вводится в детектор. Пределы детектирования для ДПИ и ДТИ составляли 10^{-12} и 10^{-13} г/с соответственно. Постоянная времени детектирования около 1 с, что позволяет работать с ККК внутренним диаметром 10 ... 60 мкм и длиной свыше 1 м. В качестве неподвижных фаз использованы *OV*-101 и *DC*-505, а в качестве растворителей — вода, метанол, 2-пропанол, н-гексан или их смеси.

ДЭЗ находит применение в капиллярной ЖХ для анализа хлор- и фосфорсодержащих пестицидов в молоке и сточных водах, а также для анализа антибиотиков и стероидов. Установлено, что ЖХ-система с ДЭЗ может успешно работать с добавками от 2 до 20% полярных растворителей в н-гексане в зависимости от природы добавляемого вещества.

Таким образом, можно сделать вывод о перспективности применения ДЭЗ в капиллярной ЖХ.

В случае применения ККК с оптическими детекторами типа УФД или ФМД конец колонки служит рабочей ячейкой детектора, объем которой может составлять 8 ... 10 нл.

При использовании ФМД с He—Cd-лазером в качестве источника возбуждения детектор монтируется непосредственно на конце капиллярной колонки из боросиликатного стекла внутренним диаметром 16 мкм с октадецилсиланом или ККК внутренним диаметром 25 мкм без неподвижной фазы. В качестве подвижной фазы применялся 50 ... 65%-ный раствор ацетонитрила в дистиллированной воде. В качестве тестовых веществ использовались рибофлавин, 9-метилантрацен и перилен. Длины волн возбуждения составляли 325 и 442 нм; длины волн эмиссии — 380 и 470 нм соответственно. Диапазон линейности детектирования около $5 \cdot 10^4$; предел детектирования для рибофлавина составлял 35 фг.

Хорошо применимы в сочетании с КЖХ масс-спектрометрические детекторы с использованием специальных интерфейсов, позволяющие получать высокую чувствительность и возможность идентификации проб.

В целом метод КЖХ в связи с указанными выше трудностями применяется пока еще ограниченным кругом исследователей, а аппаратурное оснащение метода не готово для серийного внедрения. По мнению ряда исследователей, уже работавших в области КЖХ, общее состояние аналитической техники и технологии в мире еще не достигли того уровня, когда применение КЖХ станет насущной необходимостью. Несмотря на это, в настоящее время наблюдается интенсивное развитие метода КЖХ на стадии научных исследований [1].

Детекторы для капиллярной СКФХ. Широкими возможностями отличаются так называемые гибридные методы исследований, сочетающие в себе положительные свойства различных методов. К гибридным методам относится сверхкритическая флюидная хроматография (СКФХ), обладающая положительными качествами ЖХ, такими как высокая эффективность и возможность

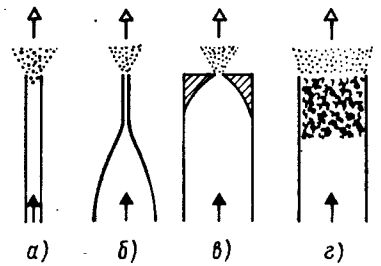


Рис. 138. Рестрикторы различных типов для капиллярной СКФХ:

а — прямой капилляр; *б* — оттянутый конец капилляра; *в* — отшлифованный запаянный конец капилляра; *г* — пористый фильтр типа фрита

анализа термолабильных высокомолекулярных органических соединений без перевода их в паровую фазу или летучие производные, и ГХ, такими как относительно высокие коэффициенты диффузии анализируемых веществ в подвижной фазе и соответствующее им в 5 ... 10 раз меньшее время анализа, меньшая вязкость подвижной фазы и, соответственно, меньший перепад давления на колонке по сравнению с ЖХ.

Особого внимания заслуживает вариант капиллярной СКФХ в связи с малыми расходами подвижной фазы и высокой эффективностью разделения, что в свою очередь позволяет уменьшить материалоемкость и энергопотребление при конструировании приборов для СКФХ, применять в качестве подвижных фаз уникальные или агрессивные флюиды типа NH_3, Xe, Kr, а также использовать многие универсальные и селективные газохроматографические детекторы.

Аппаратурно метод СКФХ мало отличается от ВЭЖХ: требуется небольшая модификация шприцевого насоса и введение гидравлического сопротивления (рестриктора) на выходе из колонки для сброса давления до атмосферного. Конструкции некоторых типов рестрикторов для капиллярной СКФХ представлены на рис. 138.

Для капиллярной СКФХ применяются те же самые детекторы, что и для капиллярной ГХ и ЖХ. Основное отличие СКФХ от ГХ и ЖХ состоит в применении в качестве подвижной фазы газов (CO_2, Xe и др.) в сверхкритическом состоянии при повышенном давлении (4,0 ... 20,0 МПа) и температуре (40 ... 250 °С). При использовании ЖХ-детекторов в СКФХ рестриктор обычно устанавливается после детектора, а рабочая ячейка модифицируется в целях повышения рабочего давления в ячейке до 10,0 ... 20,0 МПа. В СКФХ применялись: ДПИ для анализа жирных кислот C_{10} ... C_{18} на ККК внутренним диаметром 100 мкм, эритромицина А на ККК (80 мкм), токсинов (пирролизидина) на ККК (50 мкм); ДТП, ДПФ, ДЭЗ, лазерный СРД, УФД, ФМД, МС с ККК (50 мкм) и ИК-спектрометр с преобразованием Фурье (ФПИКС) на ККК (150 мкм) длиной 17 м. При соединении капиллярного газового хроматографа с ИК-спектрометром используются ИК-ячейки с рабочим объемом 8 ... 10 мкл и рабочим давлением 10,0 ... 14,0 МПа; сверхкритические подвижные фазы CO_2 и фреон-23; ККК внутренним диаметром 40 ... 100 мкм. При этом подвижная фаза удаляется испарением со стекла или движущейся ленты. Проведены анализы жирных кислот и ароматических

углеводородов. Предел детектирования для полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ) составляет около 500 нг.

На рис. 139 представлена схема системы на СХФХ/ФПИКС, в которой нагреваемая ИК-ячейка *15* работает при высоком давлении, измеряемом манометром *14*, сброс которого до атмосферного осуществляется с помощью рестриктора *13*. В системе могут быть использованы как заполненные аналитические колонки, так и ККК.

Фирма «*JASCO*» (Япония) для капиллярной СКФХ применяет УФД с ячейкой объемом 0,1 мкл. При использовании системы СКФХ/МС с рестрикторами диаметром 3 или 5 мкм, ККК (100 мкм) длиной 5 м и CO_2 в качестве подвижной фазы, расход которой составлял 30 ... 50 мкл/мин.

Система прямого объединения капиллярной СКФХ с МС (рис. 140) применялась для исследования растворимости различных веществ в сверхкритических флюидах. При соединении капиллярной СКФХ с МС в качестве интерфейсов чаще всего используются устройства с движущейся лентой или с терморасылением потока.

Схема прямого объединения капиллярной СКФХ с квадрупольным МС химической ионизации (NH_3) модели *SQ*-156 фирмы «Нермаг» (*Nermag*, Франция) показана на рис. 141. Простое переходное устройство рассчитано на расходы подвижной фазы 30 ... 50 мкл/мин и имеет минимальные мертвые объемы. Применены ККК длиной 5 м и внутренним диаметром 100 мкм, CO_2 в качестве подвижной фазы, кран для ввода пробы модели 7520 фирмы «Реодайн» (*Rheodyne*, США) с объемом дозы 0,5 мкл, рестриктор из ККК длиной 3 мм и внутренним диаметром 5 мкм. Проведены анализы ПАУ и метиловых эфиров жирных кислот при темпера-

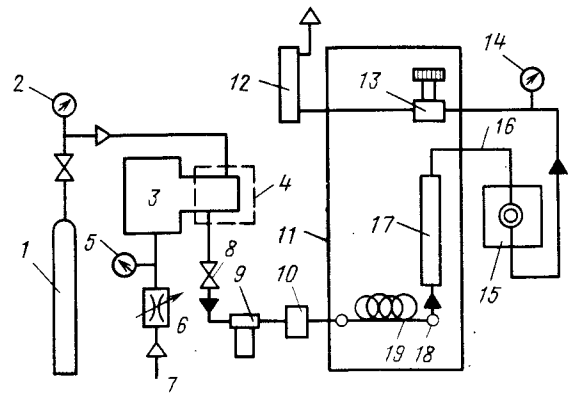


Рис. 139. Структурная схема системы СКФХ/ФПИКС:

1 — баллон с CO_2; *2*, *5*, *14* — манометры; *3* — насос; *4* — охлаждаемая рубашка; *6* — регулятор расхода N_2; *7* — подача N_2 под давлением; *8* — запорный клапан насоса; *9* — фильтр на 0,5 мкм; *10* — электрический датчик давления; *11* — термостат; *12* — ротаметр; *13* — рестриктор; *15* — ИК-ячейка с обогревом; *16* — обогреваемая линия; *17* — колонка; *18* — инжектор; *19* — спираль теплообменника

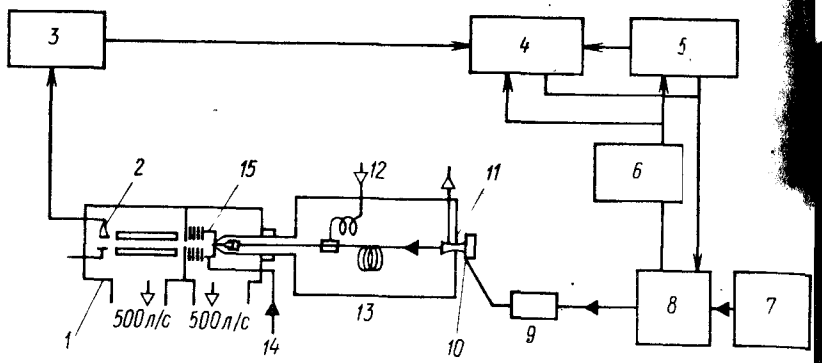


Рис. 140. Схема прямого объединения СКФХ/МС:

1 — квадрупольный МС; *2* — электронный умножитель; *3* — электронные блоки; *4* — компьютер; *5* — программатор давления для СКФХ; *6* — преобразователь давления; *7* — резервуар с ПФ; *8* — шприцевый насос высокого давления; *9* — фильтр и система очистки ПФ; *10* — инжектор; *11* — делитель потока; *12* — вход циркулирующего воздуха; *13* — термостат колонки; *14* — подача газа в ионный источник химической ионизации; *15* — источник ионов электронной и химической ионизации

туре 60 °С и при программном измерении входного давления CO_2 от 10,0 до 25,0 МПа за 7 мин.

Необходимо отметить, что как СКФХ в целом, так и детекторы для СКФХ в настоящее время бурно развиваются. В целях повышения чувствительности детектирования в капиллярной ЖХ и капиллярной СКФХ предложена (А. с. 1651561 СССР, МКИ G01 N 21/03) достаточно простая оптическая ячейка для фото-

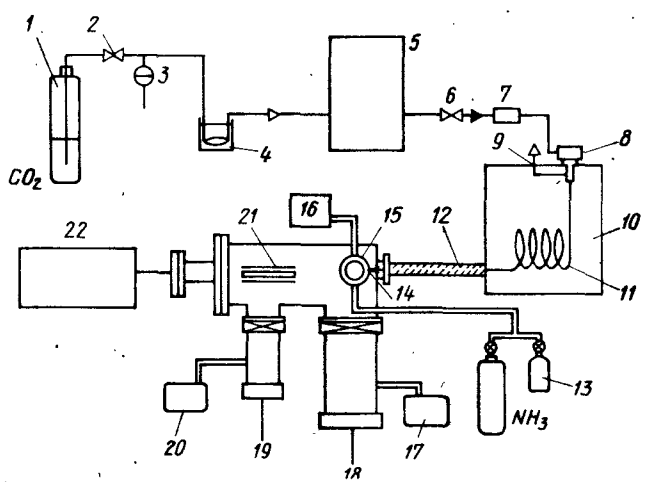


Рис. 141. Схема СКФХ/МС-системы:

1 — баллон с CO_2; *2*, *6* — запорные вентили; *3* — предохранительный клапан; *4* — ловушка; *5* — микронасос; *7* — фильтр; *8* — кран-дозатор; *9* — сброс потока после делителя; *10* — термостат колонки; *11* — ККК; *12* — нагреваемая трубка; *13* — емкость со стандартным веществом; *14* — капиллярный рестриктор; *15* — ионный источник химической ионизации; *16*, *17*, *20* — роторные форвакуумные насосы; *18* — масляный диффузионный насос (700 л/с); *19* — то же (150 л/с); *21* — квадрупольный анализатор; *22* — процессор и система обработки данных

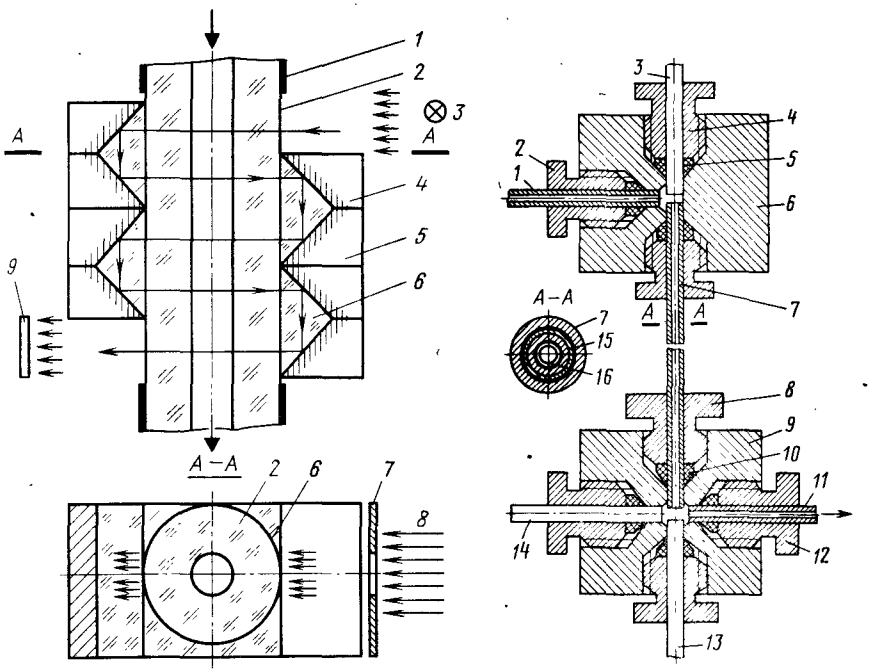


Рис. 142. Капиллярная оптическая ячейка для фотометрического детектора

Рис. 143. Конструктивная схема капиллярного хроматографа:

1 — подводящая трубка; *2*, *4*, *8*, *12* — гайки; *3*, *13*, *14* — световоды; *5*, *10* — уплотнения; *6* — корпус системы ввода пробы; *7* — кварцевая капиллярная колонка — световод; *9* — корпус системы детектирования; *11* — выходная трубка; *15* — светопроводящий слой колонки; *16* — неподвижная фаза

метрического детектора (рис. 142). Ячейка *2* образована на конце ККК *1* внутренним диаметром 20 ... 200 мкм путем удаления внешнего полиимидного покрытия на длине 2 ... 5 мм. К ячейке торцом прикасается гребенка из стеклянных пластин *4*, *5* из набора стекол толщиной 0,5 ... 1,0 мм, сточенных и отполированных на торцах под углом 45°. Грани стекол выполнены зеркальными, а полости между пластинами *4*, *5* и капилляром заполнены иммерсионной жидкостью *6* (глицерином). Шаг гребенки равен внутреннему диаметру ККК. Световой канал образован источником света (лазером), ККК, пластинами *4*, *5* и фотоприемником *9*. Источник света *3* и приемник размещены на противоположных концах оптической ячейки. Ячейка не имеет мертвых объемов, проста по конструкции, может быть изготовлена в любом месте ККК. Рабочий объем ячейки 10—100 нл. Общая длина оптического пути в такой ячейке в 5—10 раз больше, чем в обычной капиллярной ячейке. За счет этого, а также снижения уровня шумов в связи с меньшим рассеянием света в ячейке чувствительность детектирования увеличивается. При диаметре светового пучка 0,5 мм,

ограниченного диафрагмами *7* и *8*; толщине стекла 0,5 мм; длине зоны детектирования 5,5 мм и внутреннем объеме ККК 100 мкм свет пройдет ячейку 11 раз, длина оптического пути составит около 1 мм, а рабочий объем ячейки будет равен 0,04 мкл. Для сравнения оптическая ячейка СФД хроматографа «Миллихром-5» имеет длину оптического пути 1 мм, внутренний диаметр 1,2 мм и рабочий объем около 1 мкл.

Таким образом, практически при равной длине оптического пути предложенная выше ячейка имеет в 25 раз меньший рабочий объем и существенно бóльшее отношение сигнала к шуму за счет более узких и высоких пиков в капиллярной СКФХ и меньшего уровня шумов в ячейке.

Предложена конструкция капиллярного СКФХ и капиллярного ЖХ (А. с. 1516969 СССР, МКИ G01 N 30/02), в котором с целью повышения эффективности хроматографической системы разделения колонка *7* изготовлена в виде световода с капиллярным отверстием в непроводящем слое (рис. 143) и соединена через регулируемые зазоры со световодами ввода *3* и вывода *13* света, образуя с ними сквозной оптический канал. Хроматограф состоит из трех основных частей: узла *6* ввода элюента через трубку *1*; узла *9* вывода элюента с отводящей трубкой *11* и колонки *7*. Свет проходит параллельно потоку элюента по светопроводящему слою *15* капиллярной колонки *7* и попадает в измерительную ячейку *9*, образованную пересечением горизонтальных *14*, *11* и вертикальных *7*, *13* каналов. Капиллярная колонка может быть заполнена сорбентом или на ее стенки наносится неподвижная фаза *16*. Регистрация сигнала может быть осуществлена по поглощению в кольцевом зазоре между колонкой *7* и световодом *13* или по флуоресценции с помощью световода *14*. Длина оптического пути ячейки *9* может изменяться в широких пределах при сближении световода *13* и колонки *7*. Устройство позволяет уменьшить габариты оптической системы, увеличить чувствительность и одновременно осуществить несколько методов детектирования.

2. МУЛЬТИДЕТЕКТИРОВАНИЕ В ХРОМАТОГРАФИИ

В хроматографе детектор устанавливается на выходе хроматографической колонки, причем существуют схемы, когда к одной колонке подсоединяются несколько детекторов и, наоборот, с несколькими колонками соединяется один детектор, в том числе в циркуляционной хроматографии. Последний случай не имеет отношения к мультидетектированию (МД), и нами не рассматривается. Наиболее часто применяемые схемы соединения детекторов с хроматографическими колонками в МД-системах приведены на рис. 144.

Далее будут рассмотрены следующие варианты применения МД:

соединение одной или несколько колонок с несколькими самостоятельными детекторами, расположенными последовательно

или параллельно с помощью делителей потоков или каких-либо других устройств (рис. 144, *а*—*е*). Такое соединение более характерно для ГХ, особенно с заполненными колонками, чем для ЖХ, где при соединении нескольких детекторов имеет место сильное экстраколоночное размывание пиков, значительно снижающее достигнутую на колонке эффективность разделения;

расположение нескольких однотипных или разных детекторов в одном корпусе, работающих независимо или при последовательно-параллельном их соединении. Это также более характерно для ГХ (рис. 144, *ж*, *з*);

одновременная регистрация нескольких физических принципов детектирования в одной рабочей ячейке детектора (рис. 144, *и*).

Такой подход применяется главным образом в оптических или оптико-акустических детекторах для ЖХ. К этой группе детекторов относятся также ЭХД для ЖХ с двумя рабочими электродами в одной ячейке, один из которых является окислительным, а другой восстановительным;

применение приборов физико-химического анализа параллельно или последовательно с ГХ или ЖХ-детекторами, таких как масс-спектрометры, ИК-спектрометры, УФ-спектрометры, ЯМР, ЭПР-спектрометры, спектрометры комбинационного рассеяния, атомно-адсорбционные и атомно-эмиссионные спектрометры, поляриметры, рефрактометры, CHNO-анализаторы и другие. Некоторые из этих систем рассмотрены в главе IX, п. 3 (рис. 144, *к*, *л*). Отличие от первого варианта состоит в большой сложности и стоимости таких систем;

гибридные методы анализа и детектирования, когда в одну систему объединяются газовые, жидкостные и сверхкритические хроматографы (рис. 144, *м*);

метод вырезывания частей хроматограмм с использованием нескольких однотипных или различных детекторов (рис. 144, *н*);

метод многоколоночной идентификации компонентов пробы (рис. 144, *о*).

Последовательное и параллельное соединение детекторов. Следует иметь в виду, что последовательное расположение детекторов возможно, только если первые по ходу потока ПФ детекторы являются недеструктивными и размывание пика после прохождения серии последовательно соединенных детекторов не очень велико. При параллельном соединении основное внимание должно быть обращено на размывание пиков в делителях потока, особенно для капиллярных колонок, установление истинного соотношения делящихся потоков и отсутствие фракционирования пробы при совместном содержании относительно летучих и высококипящих соединений в анализируемой смеси. Деление потоков может быть любое: от 1 : 1 до 1 : 100 и т. д.

Преимущества последовательного соединения детекторов:

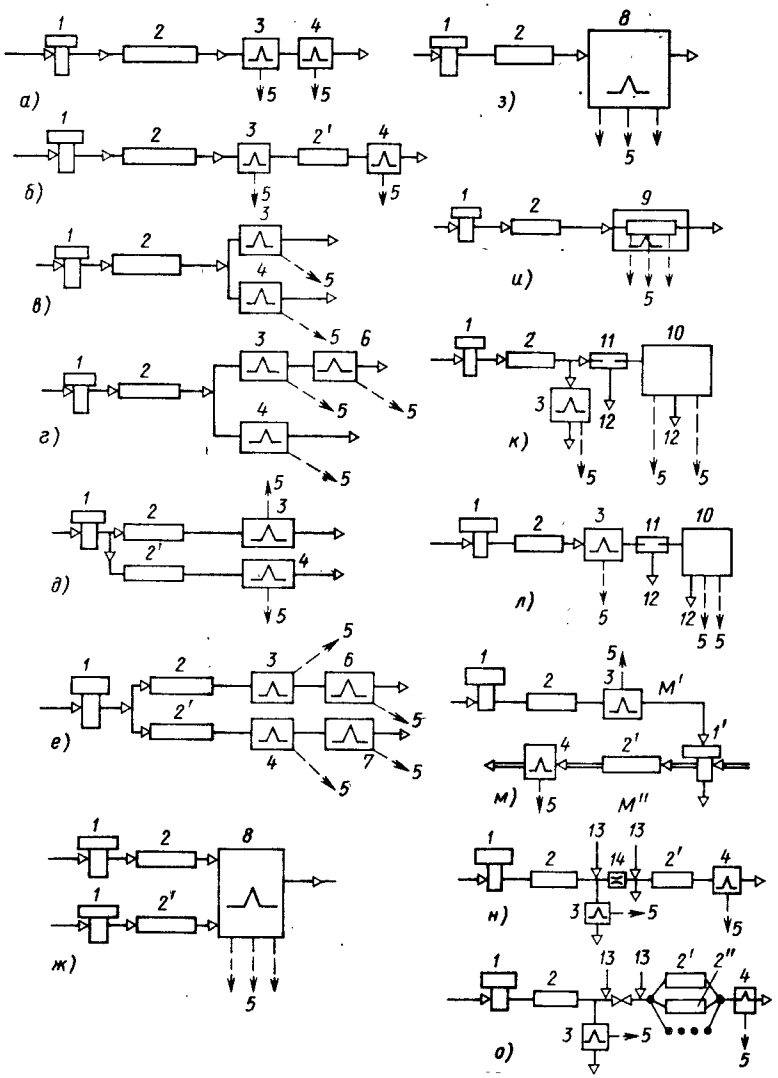


Рис. 144. Схемы соединения детекторов при мультидетектировании:

а — последовательное соединение двух детекторов с одной колонкой; *б* — то же, с двумя колонками; *в* — параллельное соединение двух детекторов; *г* — последовательно-параллельное соединение трех детекторов; *д* — параллельное соединение двух детекторов с двумя колонками; *е* — последовательно-параллельное соединение четырех детекторов; *ж* — параллельное подсоединение двух колонок к пятиканальному мультидетектору; *з* — то же, одной колонки; *и* — соединение колонки с трехканальным мультидетектором с одной ячейкой; *к* — параллельное соединение детектора и масс-спектрометра; *л* — последовательное соединение детектора и масс-спектрометра; *м* — гибридная схема соединения ЖХ или СКФХ (М′) с ГХ (М″); *н* — схема с двумя детекторами и вырезанием части хроматограммы с помощью делителя потоков; *о* — схема с двумя детекторами, вырезанием отдельных пиков и их идентификацией с помощью серии различных колонок (2′; 2″ ...); *1* — дозатор; *2, 2′, 2″* — хроматографические колонки; *3, 4, 6, 7* — детекторы; *8* — мультидетектор; *5, 5′* — электрические выходы детекторов; *9* — мультидетектор с одной ячейкой; *10* — масс-спектрометр; *11* — сепаратор; *12* — вакуум; *13* — дополнительные потоки газов; *14* — делитель потоков типа переключателя Дина

поток не разделяется, отсутствует размывание в делителе, исключена возможность фракционирования пробы, не надо калибровать делитель потока;

поток пробы поступает во все детекторы, поэтому количество детектируемого вещества не меняется от детектора к детектору.

Недостатки:

первыми по потоку ПФ можно использовать только недеструктивные детекторы или детекторы, в которых проба разрушается не более, чем на 1%;

возможно размывание полосы пробы в детекторах с большим рабочим объемом.

Требования к последовательному соединению:

соединительные линии между детекторами должны иметь минимальный объем и быть герметичными;

рабочие объемы детекторов, особенно первых по потоку, должны быть минимальные;

для предотвращения конденсации анализируемых веществ в соединительных линиях они должны быть прогреты до максимально возможной температуры.

Преимущества параллельного соединения детекторов:

можно соединять в любом сочетании как универсальные и селективные, так и деструктивные и недеструктивные детекторы;

каждый компонент пробы попадает во все детекторы практически одновременно, в связи с чем упрощаются получение отношений пиков и сравнение хроматограмм;

меньше размывание пробы при применении капиллярных делителей потока.

Недостатки:

возможность неправильной оценки отношения делящихся потоков и соответственно результатов анализа;

возможность фракционирования проб в делителях;

достаточно сложная калибровка делителя потока, особенно с программированием температуры;

частая перекалибровка делителей потока.

Требования к параллельному соединению:

делители должны калиброваться в используемых диапазонах температур анализа и расходов потока ПФ;

делитель потока должен иметь минимальный «мертвый» объем и должен обогреваться.

С целью упрощения идентификации анализируемых соединений лучше использовать в МД-хроматографе (МДХ) два селективных детектора и один универсальный для получения полной картины всех присутствующих в смеси компонентов. При этом могут быть применены все варианты последовательно-параллельного соединения трех детекторов, представленные в табл. 54. При последовательно-параллельном соединении четырех и более детекторов таких вариантов становится значительно больше.

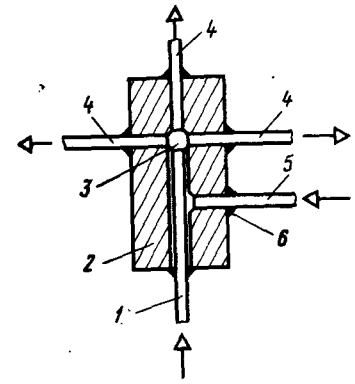
Таблица 54

Примеры последовательно-параллельного соединения универсальных У и селективных С детекторов

Тип соединения	Типы детекторов	Примеры детекторов	№ рисунка
Параллельное	У | У	ДТП | ДПИ	Рис. 144, *в*
	У | С	ДТП | ДЭЗ	
	С | С	ДФИ | ДТИ или ДПЭ-ИС	
Последовательное	У—У У—С С—С	ДТП—ДПИ ДТП—ДЭЗ ДЭЗ—ДФИ	Рис. 144, *а*
Последовательно-параллельное	У—У | У	ДТП—ДПИ | МС—ПИТ **	Рис. 144, *г*
	У—С | У	ДТП—ДЭЗ | МС—ПИТ **	
	У—У | С	ДТП—ДПИ | МС (спектр) или ДФИ	
	У—С | С	ДТП—ДЭЗ | МС (спектр) или ДФИ	
	С—У | С	ДФИ—ДПИ | ДЭЗ	
	С—У | У	ДЭЗ—ДПИ | ДТП или МС (полный ионный ток)	
	С—С | У	ДЭЗ—ДПФ | ДПИ	
	С—С | С	ДЭЗ—ДФИ | ДПФ или МС	

Рис. 145. Конструкция трехходового капиллярного делителя потоков:

1 — газ-носитель из КК; *2* — корпус из полимера *PI*-2550 фирмы «Дюпон»; *3* — «мертвый» объем делителя; *4* — капиллярные кварцевые трубки к детекторам; *5* — трубка подачи дополнительного потока газа-носителя; *6* — места склеек



Показано, что одновременное применение нескольких ГХ-детекторов в сочетании с капиллярными колонками наиболее целесообразно для анализа сложных смесей, особенно природного происхождения. Фирма «Карло —Эрба» разработала и выпускает капиллярные делители потока из полиимида, позволяющие получать изменяемое соотношение потоков газов перед вводом их в детектор за счет изменения длины соединительных кварцевых капиллярных трубок. Конструкция делителя представлена на рис. 145. С помощью его, как показано на рис. 146, можно осуществить последовательно-параллельное соединение нескольких детекторов в любой комбинации: ДПИ, ДЭЗ, ДТИ, ДПФ, МС и сделать выход на человеческий нос для определения запахов отдельных компонентов. Недеструктивным ДЭЗ с малым рабочим объемом обычно соединяется последовательно с любым из деструктивных детекторов (ДПИ, ДТИ, ДПФ). Создание хроматографической системы с несколькими детекторами позволяет решать сложные задачи анализа наиболее простым способом.

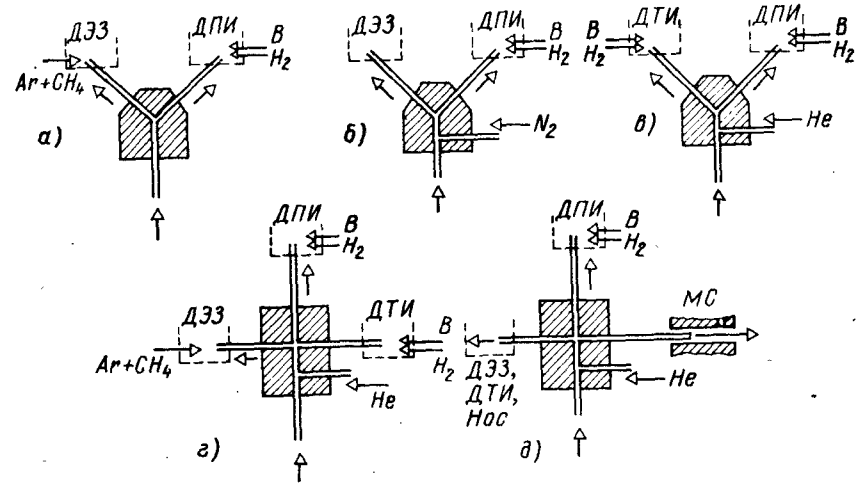


Рис. 146. Некоторые схемы использования двух ходовых (*а—в*) и трех ходовых (*г, д*) полиимидных делителей потока

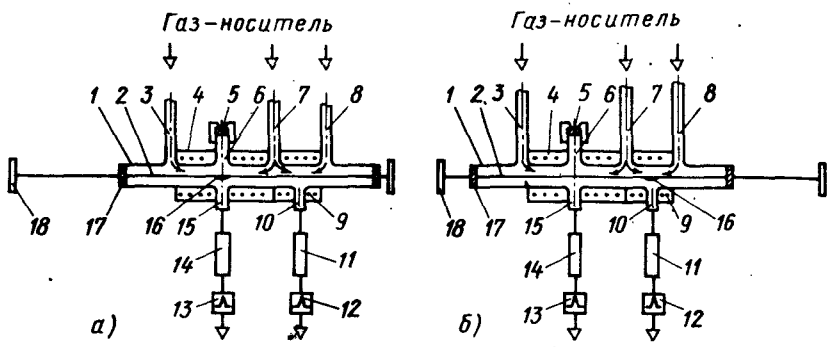


Рис. 147. Система мультидетектирования фракций пробы:

а — низкокипящей; *б* — высококипящей; *1* — испаритель; *2* — транспортер; *3*, *7*, — каналы для подачи газа-носителя; *4*, *9* — секции испарения с независимыми нагревателями; *5* — мембрана; *6* — канал для ввода пробы; *10*, *16* — патрубки для подсоединения хроматографических колонок; *11*, *14* — колонки; *12*, *13* — детектор; *16* — углубление в стержне транспортера для нанесения пробы; *17* — уплотнение; *18* — ограничитель хода транспортера

В качестве примера системы мультидетектирования с двумя колонками и двумя параллельно соединенными детекторами можно привести способ хроматографического анализа (А. с. 81143 СССР, G01 N 31/08), в котором с целью сокращения времени разделения в 2—2,5 раза при совместном анализе проб, содержащих высококипящие и низкокипящие компоненты, предложено проводить их раздельное детектирование, как показано на рис. 147, *а* и *б*. Испарение пробы в двухсекционном испарителе *1* проводят в два этапа. Пробу наносят на герметизированный от внешней среды и подвижный стержень *2* из стекла или другого термостойкого инертного материала. Испарение, разделение и детектирование легколетучих компонентов проводят с использованием секции испарителя *4*, колонки *14* и детектора *13* (рис. 147, *а*), а труднолетучих — секции испарителя *9*, колонки *11* и детектора *12* (рис. 147, *б*). Потоки газа-носителя не позволяют фракциям пробы перемешиваться. Ограничители хода *18* транспортного устройства *1* служат одновременно в качестве рукояток для его перемещения. В случае, когда одна из фракций не представляет интерес, она может выводиться из системы, минуя колонку и детектор обратным потоком через трубки подачи газа-носителя *3* и *8*. Разделение и детектирование каждой фракции проводят в оптимальных условиях, что повышает чувствительность и точность хроматографического анализа.

На рис. 148 приведена схема трехканальной системы, работа которой основана на принципах детектирования ДПФ, ДПИ и ПИД [26].

Хроматограмма анализа экстракта пестицидов из яблок с применением ДЭЗ, ДТИ и ККК показана на рис. 149.

Некоторые примеры параллельного применения двух и более детекторов даны на рис. 150—152.

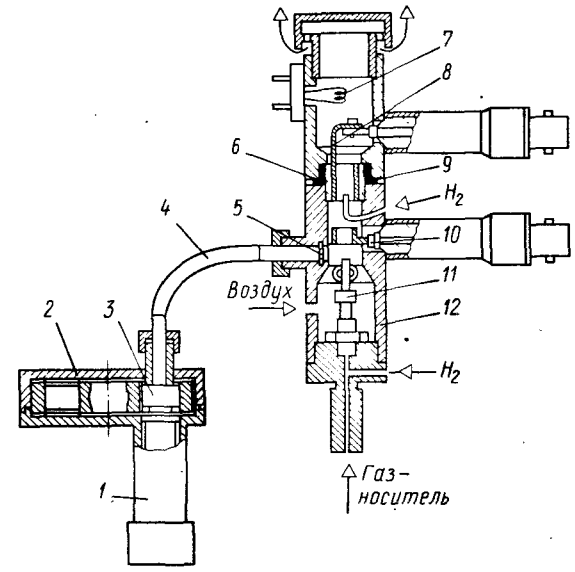


Рис. 148. Трехканальная система детектирования с ДПФ, ДПИ и ПИД [26]:

1 — фотоумножитель; *2* — турель с фильтрами; *3* — оптический фильтр; *4* — световод; *5* — кварцевое окно; *6* — электрод ПИД; *7* — спираль поджига; *8* — электрический вывод измерительного электрода; *9* — изолятор; *10* — электрический вывод измерительного электрода ДПИ; *11* — горелка ДПИ; *12* — корпус детектора

В табл. 55 приведены отношения сигналов *А* ДЭЗ и ДФИ при их параллельном соединении и анализе ПАУ, в табл. 56 представлены отношения сигналов ДФИ и ДТИ при энергиях фотонов 10,2 и 8,3 эВ.

Таблица 55

Показания *А* и отношения показаний ДЭЗ и ДФИ к полиатомным ароматическим углеводородам и их аналогам

Соединения	$A_{ДЭЗ}$	$A_{ДФИ}$	$A_{ДЭЗ}/A_{ДФИ}$
о-нитротолуол	1,00	1,00	1,00
Индан	$7{,}18\cdot10^{-5}$	0,54	$1{,}34\cdot10^{-4}$
5-нитроиндан	2,32	1,18	1,97
Нафталин	$8{,}01\cdot10^{-6}$	0,29	$2{,}80\cdot10^{-5}$
2-нитронафталин	4,73	1,25	3,78
2-нитрофлуорен	3,48	0,75	4,64
Антрацен	$6{,}74\cdot10^{-3}$	0,52	$8{,}83\cdot10^{-3}$
9-нитроантрацен	2,50	1,38	1,81
Пирен	$1{,}53\cdot10^{-2}$	0,39	$3{,}94\cdot10^{-2}$
3-нитропирен	2,18	0,37	5,89

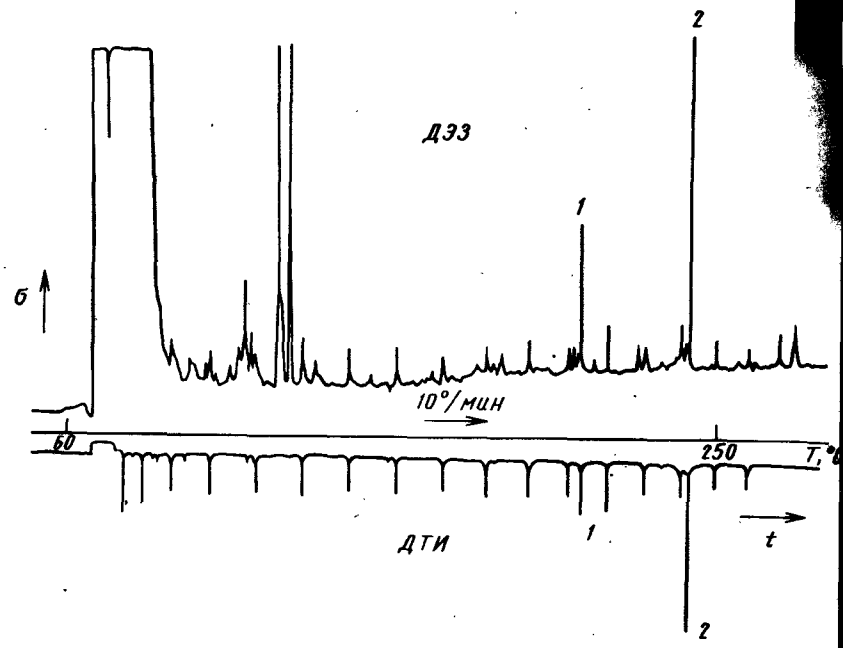


Рис. 149. Хроматограммы анализа экстракта пестицидов из яблок с использованием ДЭЗ и ДТИ (ККК 25 м × 0,32 мм; *OV* = 101, без делителя потоков; температура колонок 60 ... 250 °С, изменяемая со скоростью 10 °С/мин, детектора 280 °С, испарителя 230 °С; масштабы: ДЭЗ×256; ДТИ×2048):
1, 2 — фосфорсодержащие пестициды

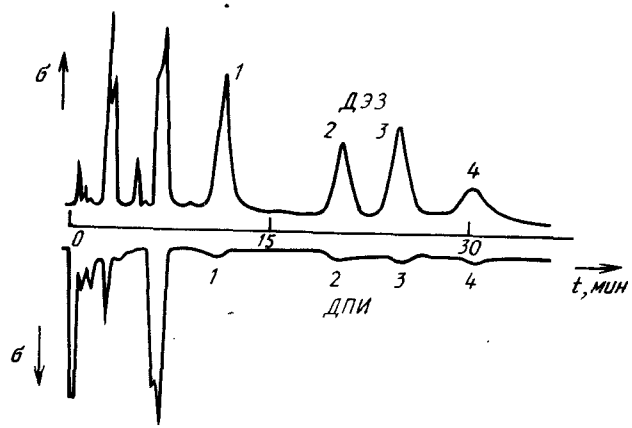


Рис. 150. Хроматограммы анализа запаха чеснока на ДЭЗ и ДПИ, установленных параллельно:
1—4 — пики с характерным запахом чеснока

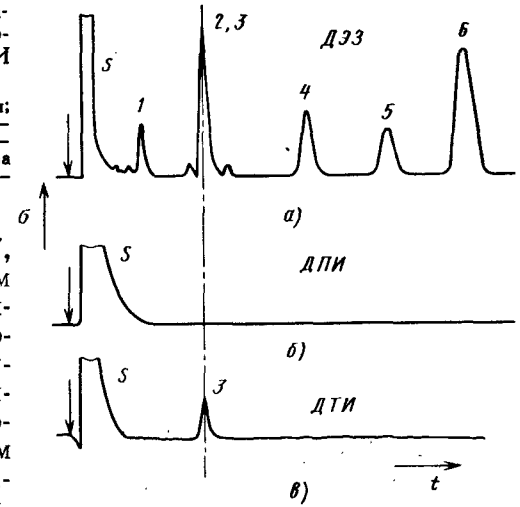


Рис. 151. Хроматограмма анализа смеси хлор- и фосфорсодержащих пестицидов с ДЭЗ, ДПИ и ДТИ:
S — растворитель; *1* — линдан; *2* — альдрин; *3* — паратион; *4* — диэльдрин; *5* — о, п'-ДДТ; *6* — п, п'-ДДТ; содержание вещества в пиках; *1* — $4 \cdot 10^{-10}$ г; *2, 3, 4* — $8 \cdot 10^{-10}$ г; *5, 6* — $3 \cdot 10^{-9}$ г

Как видно из табл. 57, при последовательном соединении ДФИ и детектора по электропроводности Холла (ДЭПХ) получено не более 10% различия в ширине пика на половине высоты. В целом можно считать последовательное соединение детекторов приемлемым, если в последнем из них расширение полосы пробы будет не более 10% по сравнению с шириной полосы в первом по ходу потока детекторе.

Из рис. 153 видно, что параллельное соединение ДФИ и ДПИ не снижает достигнутой на кварцевой капиллярной колонке эффективности разделения ряда ароматических соединений.

На рис. 154 представлен способ детектирования меченных ^{14}C и немеченных органических соединений при применении кварцевых капиллярных колонок с делителем потоков и параллельного соединения детекторов по радиактивности (РАД) и ДПИ. РАД представляет собой проточный пропорциональный счетчик Гейгера—Мюллера небольшого объема. Поток с пробой перед РАД сжигается в специальной трубке в потоке газа-носителя Не с до-

Таблица 56

Отношение сигналов *A* детекторов ДФИ и ДТИ для аминов (энергия фотонов в ДФИ 8,3 э·В и 10,2 э·В)

Анализируемое соединение	Отношение сигналов	
	$A_{ДФИ\ (10,2)}/A_{ДТИ}$	$A_{ДФИ\ (8,3)}/A_{ДТИ}$
н-гексиламин	1,6	—
Додециламин	2,6	—
Ди-н-гексиламин	2,3	0,01
Дициклогексиламин	3,2	0,03
Три-н-гексиламин	4,0	0,04
Бензиламин	3,4	—
Дибензиламин	6,4	0,004
Трибензиламин	9,8	0,03

Таблица 57

Экстраколоночное расширение пика при последовательном соединении ДФИ и ДЭПХ

Соединения	Ширина пика на полувысоте, мм		Относительная разность ширины пиков, %
	ДЭПХ	ДФИ	
Трихлорфторметан	9,95	10,8	8,5
1,2-дихлорэтан	11,4	11,2	1,8
1,2-дихлорэтилен	10,15	10,2	0,5
1,1,1-трихлорэтан	9,6	10,4	8,3
Дихлорбромметан	12,2	12,3	0,8
1,3-дихлорпропан	11,45	11,55	0,9
Трибромметан	14,05	15,55	10,6

бавлением O_2. Для получения максимального отношения сигнала к шуму РАД работает при эффективности счета 70%. На рис. 155 приведен пример анализа модельной смеси. В качестве стандартов использовались н-декан, н-деканол и нафталин, меченные ^{14}C. Растворителем служил пентан. Исследованы характеристики РАД в зависимости от состава газа-носителя. По сравнению с ДПИ ухудшения достигнутого на колонке разделения не наблюдалось.

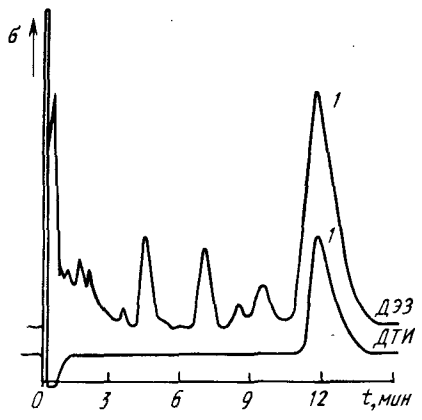


Рис. 152. Хроматограммы анализа этиона в экстракте бобового фуража на ДЭЗ и ДТИ (колонка 1,5 м × 3 мм, стекло; 5% *Dow* = 200 на 70 ... 80 меш Аегорак-30; температура анализа 200 °С; расход N_2 = 40 см³/мин, проба 0,25 мкл):

1 — этион (8,5 млн⁻¹)

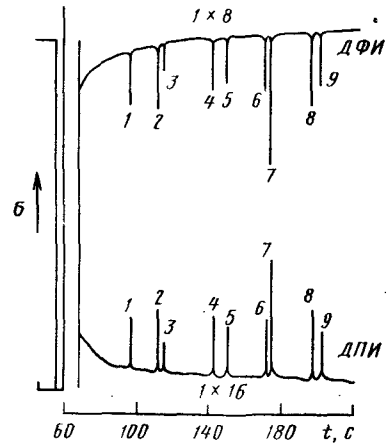


Рис. 153. Хроматограмма ароматических углеводородов на ДФИ и ДПИ при содержании каждого в смеси по 44 нг (ККК 10 м × 0,3 мм; *SE* = 54; деление потоков 1 : 25; УФ-лампа — 10,2 эВ; ячейка ДФИ 50 мкл):

1 — нафталин; *2* — 2-метилнафталин; *3* — 1-метилнафталин; *4* — диметилпарантрацен; *5* — аценафталин; *6* — фенантрен; *7* — антрацен; *8* — трифенилметан; *9* — терфенил

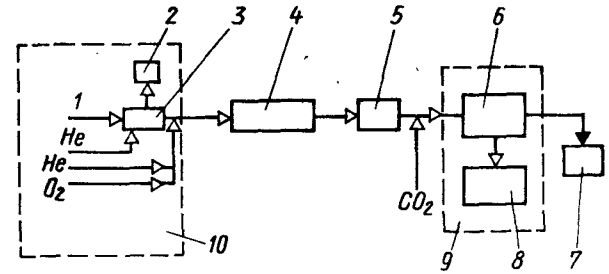


Рис. 154. Схема параллельного соединения ДПИ и РАД для определения меченых по ^{14}C соединений:

1 — газ-носитель; *2* — ДПИ; *3* — делитель потоков; *4* — камера сжигания; *5* — камера осушки; *6* — проточный газовый пропорциональный счетчик Гейгера—Мюллера; *7* — ловушка; *8* — измеритель расхода; *9* — РАД; *10* — газовый хроматограф

Предусмотрено вымораживание продуктов сгорания на выходе РАД. Показана возможность точного количественного измерения и идентификации содержащих радиоактивные изотопы веществ.

Несколько детекторов в единой конструкции. Конструкция мультидетектора (МД) газового хроматографа «Кристалл-2000» приведена на рис. 156 (А. с. 1023236 СССР, МКИ G01 N 31/108;

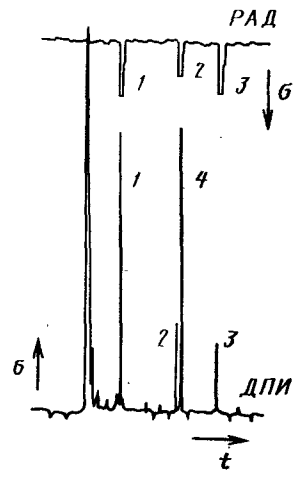


Рис. 155. Хроматограмма немеченых и меченных по ^{14}C стандартных углеводородов на РАД и ДПИ:

1 — $^{14}C_{10}$ (63 нг; 89 Бк); *2* — ^{14}C — нафталин (25 нг; 33 Бк); *3* — и-$^{14}C_{10}$OH (38 нг; 55 Бк); *4* — н-C_{12} (110 нг)

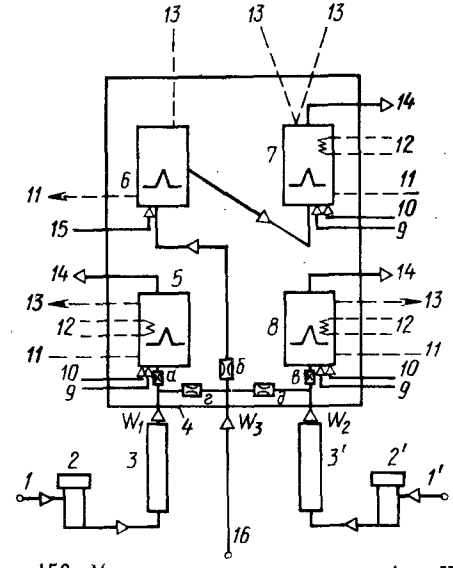


Рис. 156. Мультидетектор хроматографа «Кристалл-2000»:

1, 1' — газ-носитель рабочей и сравнительной колонок; *2, 2'* — испарители; *3, 3'* — хроматографические колонки; *4* — корпус детектора; *5* — ДПИ₁; *6* — ДЭЗ; *7* — ДПФ; *8* — ДПИ₂; *9* — водород; *10* — воздух; *11* — к потенциальному электроду; *12* — поджиг; *13* — к электрометрическим усилителям; *14* — выходы газов; *15* — поток дополнительного газа; *16* — поток управляющего газа (расход W_3); *а—д* — пневмодроссели

А. с. 1371261 СССР, МКИ G01 N 30/78). В состав МД входят четыре детектора трех типов, два ДПИ и по одному ДПФ и ДЭЗ. Детекторы размещены в одном корпусе. ДПФ имеет два оптических канала для регистрации сигналов по P и S, выделенных с помощью оптических фильтров и фотоумножителей. Таким образом, МД является пятиканальным регистрирующим устройством с выходов на 5 независимых электрометрических усилителей. Каждый из детекторов, кроме того, может работать как с насадочной, так и с капиллярной колонкой, для чего необходимо только сменить входной штуцер на детекторе. Для одновременной работы ДПИ и ДПФ в линиях H_2 и воздуха установлены делители потоков. В состав МД входят также нагреватель, датчик температуры, спирали поджига, радиатор с газовыми и электрическими разъемами для подключения коллекторных и потенциальных электродов; световод-делитель. На входе МД установлен управляемый делитель потока газа-носителя для распределения потоков от хроматографических колонок *3* и *3′* между детекторами (А. с. 1489677 СССР, МКИ G01 N 30/78). Делитель имеет два входа газа-носителя W_1 и W_2 из колонок и один вход дополнительного потока газа W_3 для изменения коэффициента деления потоков с помощью пневмодросселей *а*—*д*, причем сопротивления дросселей *а*, *б* и *в* равны между собой и на 1—2 порядка больше значений пневмосопротивлений *г* и *д*.

При соотношении потоков газа $W_2 > W_3 > W_1$ или $W_1 > W_3 > W_2$ потоки из колонок *3* и *3′* можно распределить следующим образом:

Детектор	ДПИ1	ДПИ2	ДЭЗ	ДПФ
Расход от общего потока, %	33 ... 100	33 ... 0	50 ... 0	50 ... 0

При равенстве потоков $W_1 = W_2 = W_3$ давления на пневмодросселях *а*, *б*, и *в* равны и поток газа через дроссели *г* и *д* отсутствует. Поэтому газ-носитель из колонок *3* и *3′* поступает соответственно в детекторы *5* и *8*: работают только два ДПИ. Если потоки W_2, W_3 или W_1, W_3 отсутствуют, то поток из колонки *3* или *3′* распределяется почти равномерно между дросселями *а*, *б* и *в* (~33%), так как дроссели *г* и *д* можно не учитывать. Точное значение коэффициентов деления потоков при температуре анализа определяется при градуировке хроматографа. При этом работают все пять каналов информации.

Хроматограф имеет также специализированный капиллярный модуль (МК), в котором размещены три независимых детектора: ДПИ, ДЭЗ и ДПФ. К модулю могут быть подсоединены две ККК или капиллярная и насадочная колонки, соединенные с двумя испарителями. В ДЭЗ подведен дополнительный поток газа-носителя для уменьшения эффективного объема детектора и продувки его при отсутствии потоков газов через колонки. Детекторы размещены в одном корпусе и могут работать как одновременно, так и каждый в отдельности с использованием заглушек на входных штуцерах неработающих детекторов.

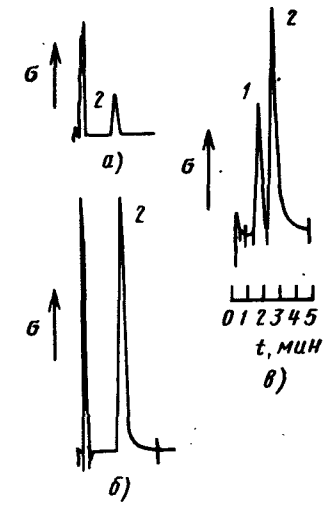


Рис. 157. Анализ смеси линдан—метафос в н-гексане на мультидетекторе хроматографа «Кристалл-2000» с выходом каналов детекторов трех типов (время удерживания линдана 94,5 с, метафоса 142,6 с; колонка 2 м × 3 мм, фаза *OV* = 1; объем пробы 5 мкл; программирование температуры 150 ... 250 °С со скоростью 5 °С/мин; расход газа-носителя — 30 см³/мин; температура испарителя и детектора 250 °С):
а — ДПФ-С; *б* — ДПФ-Ф; *в* — ДЭЗ

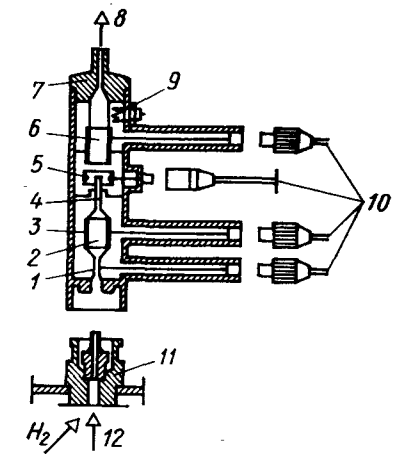


Рис. 158. Двойной детектор ДЭЗ/ДПИ:
1, *5* — потенциальные электроды ДЭЗ и ДПИ; *2* — ДЭЗ; *3* — радиоактивный источник и коллектор ДЭЗ; *4* — сопло ДПИ; *6* — коллектор ДПИ; *7* — крышка; *8* — выход газов; *9* — поджиг; *10* — высокоомные разъемы; *11* — основание; *12* — газ-носитель

На рис. 157 представлены хроматограммы анализа смеси линдана *1* с метафосом *2*, полученные на мультидетекторе с использованием трех типов детекторов ДЭЗ, ДПФ-Ф и ДПФ-С и записанные с дисплея миниЭВМ ДВК-3М.

В КБ Эстонской ССР разработан новый сдвоенный детектор ДЭЗ/ДФИ, конструкция которого представлена ранее на рис. 82. ДФИ расположен последовательно с ДЭЗ. Детектор пригоден для идентификации соединений в сочетании с ККК, при этом ДЭЗ используется как селективный, а ДФИ — как универсальный детектор. Особенно перспективно для идентификации применение двух сдвоенных детекторов с двумя капиллярными колонками и одним устройством для ввода пробы в обе колонки одновременно в соотношении 1 : 1.

Сдвоенный детектор фирмы «Карло—Эрба» показан на рис. 158. Нижним по ходу потока является недеструктивный ДЭЗ, а верхним — ДПИ. На выходе из ДЭЗ установлена горелка. Газом-носителем является водород или смесь H_2 с N_2. Воздух подается непосредственно в ДПИ.

В целом, как показывает практика, наиболее просто могут быть созданы комбинированные ионизационные детекторы, использующие одинаковые источники ионизации, например ДПИ с ДПФ (А. с. 760775 МКИ G01 N 30/68).

С целью увеличения чувствительности и селективности ДПИ к соединениям, содержащим N, P и S, предложен двухпламенный детектор для ГХ (А. с. 1000905, СССР, G01 N 31/08, 1983 г.), в котором сочетаются два типа детектирования: ДПИ (нижнее пламя) и ДПФ (верхнее пламя).

В дальнейшем детектор был усовершенствован [26] и стал сочетать три типа детектирования: ДПФ (над нижней горелкой); ДПИ (между горелками) и поверхностно-ионизационный детектор (ПИД) (под верхней горелкой). Общий вид детектора представлен ранее на рис. 148. В зону горения пламени нижней горелки введен световод *4*. Второй конец световода присоединен к турели *2* с четырьмя перемещаемыми интерференционными фильтрами *3*. Сигнал ДПИ регистрируется с помощью электрода *10*, а сигнал ПИД — электрода *8*. Расходы водорода в нижней и верхней горелках 30 и 40 см³/мин соответственно; расход газа-носителя (азота) до 60 см³/мин; расход воздуха — 450 см³/мин.

Для идентификации ряда соединений предложено использовать двойную систему детектирования, объединяющую в одной конструкции ДПФ и ДПИ. При этом отношение сигналов детекторов может быть определено на трех длинах волн (например, 589, 515 и 420 нм) к каждому соединению в пробе.

Предложена интересная конструкция детектора, совмещающая, по сути дела, два детектора: ДТИ и ДПФ. Соль Na_2SO_4 наносилась на спираль, обогреваемую электрическим током и помещаемую на уровне горелки. Для одновременного измерения ионизационного тока и фототока был изготовлен специальный корпус детектора, в который для изолирования эмиссионной линии Na помещается фильтр 589 нм. Предложенная система давала возможность записывать сигналы двух детекторов в отдельности и суммарный сигнал от обоих детекторов. При удалении спирали с солью система легко преобразуется в сдвоенный ДПИ и ДПФ.

Мультидетектирование в одной ячейке. В высокоэффективном жидкостном изократическом и градиентном хроматографе ХЖ113, разработанном НТО АН СССР (г. Ленинград), применен новый многофункциональный флуорофоторефрактометрический детектор (ФФРД), в одной оптической проточной ячейке которого можно одновременно регистрировать адсорбционное поглощение света, флуоресценцию и разность показателей преломления раствора вещества в элюенте и чистого элюента. Рабочий объем ячейки 3 мкл. Фотометрический детектор работает на двух фиксированных длинах волн — 254 и 280 нм при уровне шумов $5 \cdot 10^{-5}$ е. о. п. ФМД имеет спектральный диапазон возбуждения 260 ... 500 нм и эмиссии 280 ... 540 нм и обеспечивает высокочувствительный анализ флуоресцирующих соединений с хроматографическими

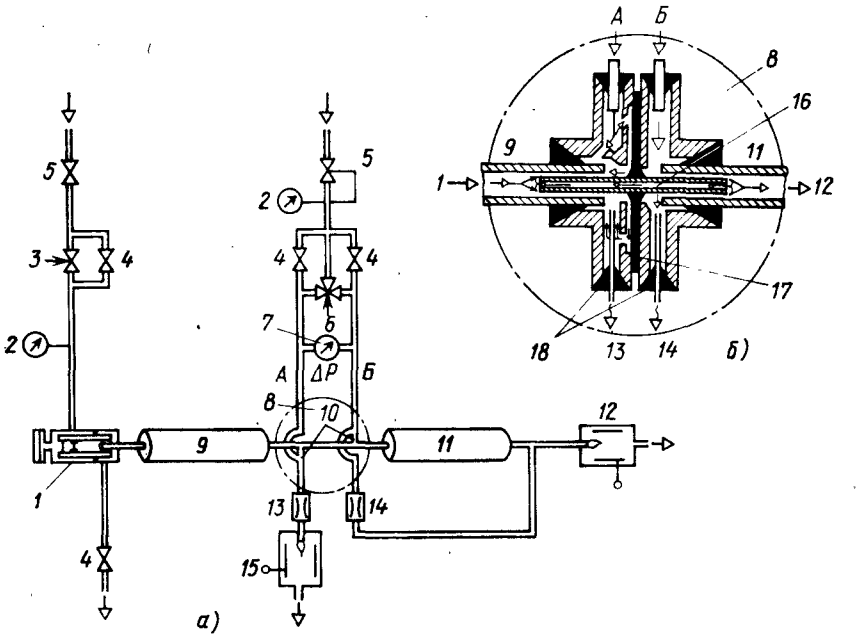


Рис. 159. Схема выделения части хроматограмм и конструкция делителя потоков:

1 — испаритель; *2* — манометры; *3* — регулируемые вентили; *4, 6* — запорные вентили; *6* — кран-распределитель потоков; *7* — дифманометр; *8* — узел делителей потоков; *9, 11* — колонки; *10* — делитель потоков; *12, 15* — детекторы (ДПИ); *13, 14* — постоянные пневмодроссели; *16* — переходный капилляр; *17* — мембрана; *18* — уплотнители

колонками внутренним диаметром 2 или 4 мм и длиной 150 ... ... 300 мм. РМД является универсальным детектором с уровнем шумов $2 \cdot 10^{-7}$ е. р., который дает дополнительную информацию для количественного анализа и идентификации широкого круга природных и синтетических химических соединений.

Гибридные схемы соединения детекторов. Фирмой «Хьюлетт-Пакард» разработана гибридная многомерная система, объединяющая капиллярную ГХ и сверхкритическую флюидную хроматографию (СКФХ), в которой применены ГХ модели 5980А с УФ-детектором высокого давления и ДПИ, установленные параллельно, и СКФХ модели 1084 *В* с заполненными колонками. На установке может быть проведено разделение тяжелых углеводородов и ароматических соединений с использованием CO_2 и Xe в качестве ПФ. Поток ПФ из СКФХ после рестриктора направляется в дозатор капиллярного ГХ. Предложенный метод анализа позволяет не только вводить 100% пробы из СКФХ в ГХ, но и проводить селективное или многоступенчатое вырезывание различных участков хроматограмм.

Мультидетектирование с вырезыванием части хроматограмм. На рис. 159, *а* представлена схема устройства, применяемая в га-

зовом хроматографе Си-Хромат-2 фирмы «Сименс» (*Siemens*, ФРГ) для вырезывания с последующим дополнительным разделением и детектированием части сложной хроматограммы. Проба после предварительного разделения на колонке *9* поступает в детектор (ДПИ) *15*, который регистрирует всю хроматограмму и по сигналам которого проводится вырезывание ее частей с помощью приведенного на рис. 159, *б* делителя потоков *8*. Делитель работает по принципу переключателя потоков Дина. Если давление в канале *Б* (рис. 159, *б*) больше давления в канале *А*, то поток газа-носителя не попадает на вторую колонку *11* и детектор *12*, а через соединяющий две камеры делителя капилляр *16* течет небольшой поток газа навстречу потоку газа-носителя. Если давление дополнительного газа в канале *А* становится на определенное время больше, чем давление в канале *Б*, то весь поток газа-носителя с пробой из КК *9* в течение этого времени поступает через капилляр *16* в КК *11*, расположенную в другом термостате; при этом происходит вырезывание части хроматограммы. Колонки могут работать при различных условиях программирования температуры и содержать различного типа НФ. Этим способом удается идентифицировать в сложных пробах, например при анализе запахов сигаретного дыма или выхлопных газов автомобилей, вместо 100 ... 150 пиков, полученных на хроматограмме обычного капиллярного хроматографа с ДПИ, от 500 до 1000 пиков, причем некоторые из них оказываются весьма токсичными соединениями.

Метод идентификации соединений с использованием серии колонок с различными НФ. На рис. 144, *о* представлена модифицированная схема с вырезыванием части хроматограммы. Отличие ее предыдущей (рис. 144, *н*) состоит в том, что с помощью делителя *14* вырезывается индивидуально каждый пик хроматограммы и направляется через делитель потока на серию (до 10 шт.) колонок *2'*, *2''*, *2'''* и т. д. с различными НФ. После колонок пики одного и того же компонента, имеющие различные времена удерживания, попадают в детектор *4* и дают псевдохроматограмму. С помощью ЭВМ и банка данных производится расшифровка полученного спектра пиков и идентифицируется вырезанный из хроматограммы компонент.

Применение мультидетекторной хроматографии пока еще не столь широко (около 5% общего количества публикаций). Однако в связи с развитием серийного производства различных типов как универсальных, так и селективных детекторов, а также делителей потока, прогнозируется, что ее применение будет расширяться в будущем.

Мультидетекторная хроматография позволяет провести идентификацию компонентов в сложных пробах при сравнительно низкой стоимости оборудования и за достаточно короткое время, что выгодно отличает ее от методов спектрального анализа.

Когда в ряде случаев не удается достичь полного разделения компонентов на применяемых хроматографических колонках,

методы ГХ/МС или ЖХ/МС оказываются мало пригодными или их просто невозможно использовать, в то время как мультидетектирование с селективными детекторами позволяет проводить анализ неразделенных компонентов смеси.

3. ГИБРИДНЫЕ МЕТОДЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

Одним из перспективных направлений развития хроматографического детектирования является применение серийных приборов физико-химического анализа в качестве хроматографических детекторов в ГХ и ЖХ. Этому вопросу посвящено достаточно много монографий и обзоров [3, 19, 20, 32]. Поэтому в настоящей главе представляется интересным рассмотреть лишь новые работы в этой области.

Объединение газового хроматографа с масс-спектрометром (ГХ/МС) и ЭВМ в систему позволяет проводить анализ и идентификацию одновременно. В настоящее время 17 зарубежных фирм серийно выпускают системы ГХ/МС. В системах используются как капиллярные, так и обычные аналитические хроматографические колонки; они обеспечивают широкий диапазон анализируемых масс (1 ... 1000), высокое разрешение (до 150 000), быстродействие (500 а. е. м./с) и чувствительность (до 10^{-15} г вещества). В системах, как правило, имеются устройства для прямого ввода в МС газообразных, жидких и твердых проб, ионный источник нагревается до 300 °С. Имеется возможность автоматического перехода от метода электронного удара к методу химической ионизации. В газовом хроматографе обычно сохраняется ДПИ, позволяющий проводить тестирование колонок без подключения МС.

Системы, объединяющие хроматограф с квадрупольным МС, широко применяются в медицине, биологии, биохимии и фармакологии. Системы имеются во многих медицинских учреждениях, научно-исследовательских институтах, фармацевтических фирмах. Автоматические ГХ/МС системы широко применяются для анализа органических загрязнений окружающей среды при обнаружении их в воде, почве и продуктах питания. Системы нашли применение в судебной медицине, при организации контроля за содержанием наркотиков у людей и лошадей во время спортивных соревнований. Системы начали применяться для контроля технологических процессов и контроля качества выпускаемой продукции.

Запись масс-спектров анализируемых соединений производится одновременно с регистрацией хроматограммы по полному ионному току. Расшифровка масс-спектров, главным образом, с применением ЭВМ позволяет проводить надежную идентификацию анализируемых соединений.

В настоящее время отечественной промышленностью (ПО «Научприбор», г. Орел) выпускается комбинированная система — газовый хроматограф—масс-спектрометр (ГХ/МС) типа МХ-1321А.

Прибор представляет собой сочетание капиллярного газового хроматографа «Биохром-1» с магнитным МС, оснащенным «ламинарным» электромагнитом. МХ-1321А позволяет проводить количественный анализ и идентификацию анализируемых соединений по их масс-спектрам. Диапазон массовых чисел 1 ... 4000 а. е. м. Максимальная разрешающая способность на уровне 10% высоты пика более 25 000. Предел детектирования МС по н-гептану при разрешающей способности 500 менее $1 \cdot 10^{-3}$% и по метилстеарату при ионизации электронным ударом 0,1 мг. ГХ/МС система модели МХ-1321А имеет источник ионов для ионизации электронным ударом, комбинированный с химической ионизацией. Переключение методов ионизации осуществляется с помощью расположенной на источнике ионов ручки. Хроматограф «Биохром-1» имеет набор заполненных и стеклянных капиллярных колонок, которые подсоединяются к МС с помощью одноступенчатого струйного сепаратора. Кроме того, ГХ/МС система имеет устройство для прямого ввода проб с контролем температуры, термостатированную балонную систему напуска, вычислительный комплекс ИВК АП-02 с цветным графическим дисплеем и дисковой памятью, планшетный регистратор, цифровой индикатор масс, электронный осциллограф для визуального контроля масс-спектра. Система откачки, в том числе охранная система, полностью автоматизирована. За отдельную плату могут быть поставлены источник ионов для ионизации быстрыми атомами, полевой ионизации, полевой десорбции и регистрации метастабильных ионов методом дефокусировки.

В качестве газов-носителей могут быть использованы обычные технические газы (H_2 или He) без специальной очистки.

МС предназначен для использования в различных отраслях органической и неорганической химии, биохимии, нефтехимии и других науках.

Для современной системы ГХ/МС фирмы «Перкин-Эльмер» разработано высокоэффективное и простое переходное устройство — интерфейс для использования со стандартными колонками. Интерес представляет только такой интерфейс, который имеет малый «мертвый» объем. Для выбора капиллярных или заполненных колонок и отключения ГХ от МС применяется трехходовой высокотемпературный кран. С капиллярными колонками может устанавливаться делитель потоков; заполненные колонки соединяются с МС через стеклянный сепаратор с соплом, который подключен к вакуумной системе с помощью вентиля для точной установки давления. Кран соединен непосредственно с ионным источником МС с помощью прямой, обогреваемой и остеклованной изнутри трубки из нержавеющей стали. Конструкция устройства обеспечивает удобную замену любой его части без демонтажа всей системы.

Предложено также многоцелевое переходное устройство с применением в качестве соединительной линии кварцевого капилляра

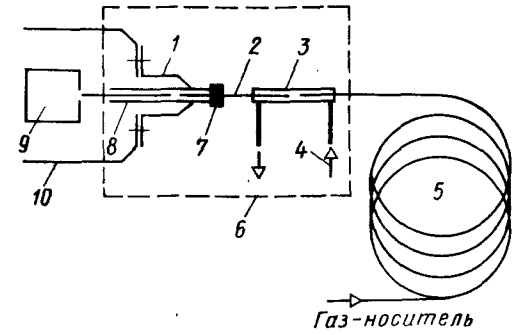


Рис. 160. Схема прямого соединения ГХ с МС с помощью открытого делителя:
1 — соединительный фланец; *2* — капиллярный рестриктор; *3* — делитель; *4* — поток дополнительного газа; *5* — капиллярная колонка; *6* — переходное устройство; *7* — графитовое уплотнение; *8* — нагреваемая охранная трубка; *9* — ионный источник; *10* — корпус ионного источника МС

внутренним диаметром 0,12 мм. Основной частью устройства является делитель потоков, который можно соединить с капиллярными колонками различного диаметра. Разработаны схемы регулирования потоков газов в устройстве и потоковые диаграммы трех типов соединений ГХ с МС.

Имеются два основных направления в развитии современных систем ГХ/МС: использование достаточно простых МС — детекторов при прямом соединении их с газовым хроматографом и применение масс-спектрометров высокого разрешения с мощной ЭВМ в качестве детектора для серийного газового хроматографа. Фирма «Хьюлетт—Пакаард» поставляет селективный к массам детектор модели HP-5970A, основанный на использовании гиперболического квадрупольного анализатора совместно со стандартным газовым хроматографом. Детектор объединяется с любым типом капиллярных колонок. На нем можно получать полные спектры анализируемых соединений, а также проводить автоматическую регистрацию до 6 ионов с одновременным расчетом количественных результатов для выбранных масс. Детектор компактен, занимает не больше места, чем газовый хроматограф, в его состав входят компьютер HP-9825B и графопостроитель HP-2671G. Общая стоимость системы невысока. Рекомендуется применение детектора для качественного и количественного анализа лекарств.

Фирма «Финниган» предлагает систему модели 1020 ГХ/МС, которая, в отличие от предыдущей, реализует полные возможности объединения масс-спектрометра с ЭВМ с целью применения в качестве ГХ детектора. Идентификация спектров упрощена, так как в память ЭВМ введено 31 тыс. спектров различных соединений. Поиск нужного спектра и идентификация соединения занимают не более 30 с. Особенно перспективно прямое объединение газового хроматографа с кварцевыми капиллярными колонками внутренним диаметром 0,2 ... 0,3 мм (рис. 160).

Фирма «Финниган» выпускает квадрупольный масс-спектрометрический детектор низкой стоимости типа «Ионная ловушка» (ИЛ/МС), работа которого основана на применении трехэлектродной трехразмерной ловушки ионов с гиперболической поверх-

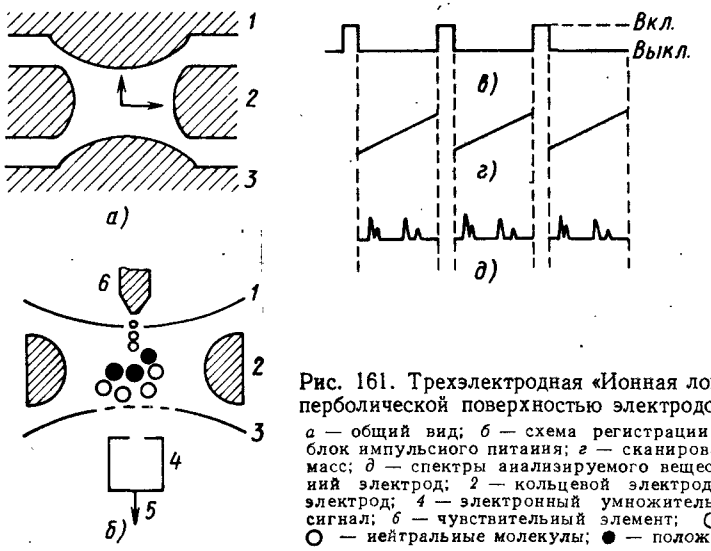


Рис. 161. Трехэлектродная «Ионная ловушка» с гиперболической поверхностью электродов:

а — общий вид; *б* — схема регистрации сигнала; *в* — блок импульсного питания; *г* — сканирование диапазона масс; *д* — спектры анализируемого вещества; *1* — верхний электрод; *2* — кольцевой электрод; *3* — нижний электрод; *4* — электронный умножитель; *5* — ионный сигнал; *6* — чувствительный элемент; ○ — электроны; ○ — нейтральные молекулы; ● — положительные ионы

ностью электродов. Схема электродов и схема работы ИЛ/МС представлены на рис. 161.

ИЛ/МС может работать в сочетании с капиллярным газовым хроматографом, причем поток из капиллярной колонки после одноступенчатого струйного сепаратора проходит по обогреваемой транспортной капиллярной линии непосредственно в центральную полость детектора (рис. 161, *б*). Re — чувствительный элемент дает электроны, которые импульсно вводятся в полость путем изменения полярности контрольного электрода (рис. 161, *в*). Происходят ионизация молекул анализируемых веществ электронами и сканирование спектра масс при увеличении потенциала кольцевого электрода (рис. 161, *г*). Происходят также эжекция ионов из центральной полости в направлении фотоумножителя и регистрация спектра масс (рис. 161, *д*). Диапазон масс 20 ... 650 а. е. м. сканируется за время 0,5 ... 4 с. Возможна одновременная непрерывная регистрация до 16 выбранных ионов.

ИЛ/МС применяется в качестве универсального детектора в сочетании с кварцевой капиллярной колонкой или идентификации хлоркрезола в сложной смеси фенолов для селективного анализа тетрахлордибензодиоксинов и следов фенциклидина в экстрактах крови и мочи. Таким образом, ИЛ/МС может быть как универсальным, так и селективным к определенным соединениям и классам соединений детектором. ИЛ/МС легко монтируется с большинством серийных капиллярных газовых хроматографов. Стоимость детектора около 20 тыс. американских долларов (без учета стоимости компьютера, необходимого для вычисления и вторичной обработки данных). ИЛ/МС значительно дешевле и

проще стандартных систем ГХ/МС, причем в ряде случаев он успешно их заменяет.

Описан питаемый постоянным напряжением двухщелевой миниатюрный высокоскоростной искровой источник для эмиссионного спектрометрического анализа в сочетании с газовым хромасографом. Искра образуется между двумя вольфрамовыми электродами при разряде коаксиального конденсатора. Искровой атомно-эмиссионный спектрометр соединен обогреваемой переходной линией с ГХ. Поток из ГХ вводится в обогреваемый источник, где происходят возбуждение и атомизация потока пробы в электрическом разряде.

Контролируемая микропроцессором система обработки данных позволяет получить раздельные сигналы эмиссии, связанной с анализируемым веществом и фоновым током. Сдвоенный искровой источник также контролируется компьютером с целью улучшения отношения сигнала к шуму. Спектрометр применен для селективного детектирования элементов (металлов и неметаллов). Предел дектирования для триэтилсофита 0,1 нг/с при линейном диапазоне 10^4. Проводится детектирование хелатов металлов (трифторацетилацетонатов Al, Cr и Cu). Детектор селективен к соединениям, содержащим углерод, водород, кислород, азот, иод и бром.

Описаны характеристики спектрометра по подвижности ионов (ИПС), специально модифицированного для объединения с ГХ. Изменения конструкции стандартного ИПС состояли в использовании трубки дрейфа, уменьшении объема ионизационной камеры, вводе анализируемой пробы между зоной ионизации и первой ионной щелью, установлении потока газа в одном направлении. Целью модификации было уменьшение размывания хроматографических пиков, разделенных на высокоэффективуой капиллярной колонке при попадании их в зону ионизации. Уровень шумов ИПС $2 \cdot 10^{-14}$ А. Путем повторяющихся вводов 0,1 мкл проб бензина, разделенных на кварцевых колонках при идентичных ГК условиях, показана возможность получения как неселективных положительных и отрицательных пиков, так и селективного детектирования по подвижности ионов. Фирма «Акуспек» («*Accuspec*», США) предлагает использовать инфракрасный спектрофотометр (ИКС) с преобразованиями Фурье в качестве детектора для ГХ. Имеются 2 режима работы «*off-line*», когда хроматограмифеский пик вымораживается в специальной микроловушке и переносится на ИКС, и «*on-line*», когда используется специальный байпасный канал с краном. Время анализа вместе с преобразованиями Фурье сведено до минимума. Предлагаются проточные ячейки как для заполненных колонок для ГХ, так и для капиллярных колонок. Стоимость интерфейсных устройств около 1 тыс. долларов.

Система ИК-спектрометр с использованием преобразования Фурье (ФПИКС) может эффективно работать в режиме «*on-line*»

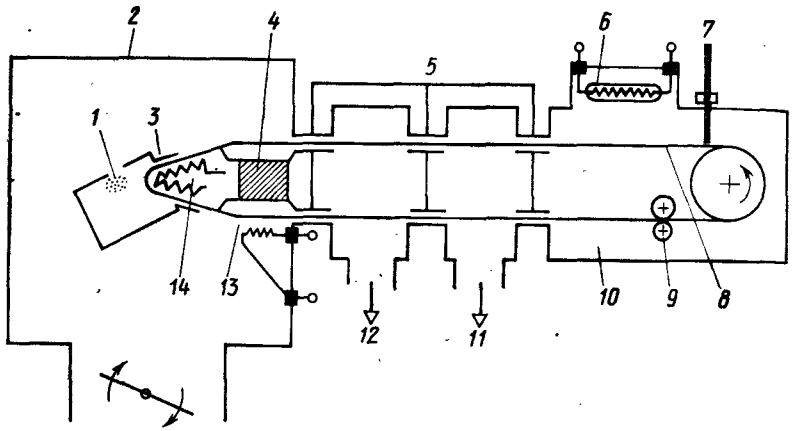


Рис. 162. Транспортная система объединения жидкостного хроматографа с МС фирмы «Финниган»:

1 — проба; *2* — масс-спектрометр; *3* — устройство ввода ленты в ионный источник; *4* — обогреваемый зонд; *5* — вакуумные шлюзы; *6* — узел испарения элюента; *7* — хроматографическая колонка; *8* — лента из коррозионно-стойкой стали (3,2×0,05 мм); *9* — привод ленты; *10* — вакуумная камера нанесения пробы (600 Па); *11*, *12* — к вакуумным насосам (500 л/мин); *13* — узел очистки ленты; *14* — ионный источник ($1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Па)

с применением метода реконструкции хроматограмм по интерферограммам. Предел детектирования на уровне единиц нанограммов при анализе и идентификации сложных природных проб.

Одним из основных методов количественного детектирования и идентификации анализируемых соединений в жидкостной хроматографии все больше становится метод, в котором используется стандартный масс-спектрометр высокого разрешения и достаточного быстродействия в качестве ВЭЖХ детектора.

При решении достаточно сложной проблемы ввода потока элюента в МС наметилось несколько подходов, основными из которых являются применение транспортной системы подачи пробы и прямой ввод элюента в МС. И в том и в другом случае требуется значительно бо́льшая, чем ранее было принято для газохроматографических систем, скорость откачки вакуумной части МС, например около 500 ... 600 л/мин.

На рис. 162 представлена схема системы напуска пробы в МС модели 4000 фирмы «Финниган». Элюент из колонки наносится на движущуюся ленту, на которой сначала испаряется растворитель, а затем в вакуумной камере происходит быстрое испарение пробы. Проба через диафрагму попадает в ионный источник МС. Лента затем очищается и снова подается к узлу нанесения элюента с помощью двигателя.

Скорость нанесения элюента на движущуюся ленту или проволоку обычно не может быть больше 10 мкл/мин, так как для сохранения достигнутой в колонке эффективности и снижения уровня шумов скорость движения ленты должна быть достаточно высокой. Поэтому использование транспортной системы эффективно лишь при применении микроколонок или отделения части потока элюента перед нанесением на ленту. В связи с тем что оптимальный расход элюента в аналитической ВЭЖХ составляет в среднем около 1 мл/мин, такое разделение потока уменьшает количество поступающей в МС пробы в 100 раз.

При исследовании экстраколоночного расширения пиков (ЭКР) в системе фирмы «Финниган» по сравнению с УФД с объемом проточной ячейки 0,3 мкл было сделано заключение, что такой МС является детектором с достаточно низким эффективным рабочим объемом и пригоден для прямого объединения с микроколонками внутренним диаметром 0,5 мм.

Постоянная времени МС около 0,1 с. В связи с прогрессирующим развитием микроколоночной и капиллярной ВЭЖХ развиваются системы прямого ввода потока элюента в ионный источник МС (рис. 163). При этом кроме высокопроизводительных систем откачки, как правило, требуется дополнительное вымораживание элюента. Показано, что оптимальные расходы элюента при прямом вводе в МС должны составлять 3 ... 30 мкл/мин, что характерно для колонок с внутренним диаметром 0,5 ... 1 мм, заполненных сорбентом с размером частиц 5 ... 10 мкм. Так как ЭКР, в общем случае, не должно превышать 50% от расширения пика в колонке, современные системы ВЭЖХ + МС, наряду с обеспечением уже достигнутого уровня чувствительности и линейности детектирования в жидкостной хроматографии, должны иметь рабочий объем 0,1 ... 1 мкл и ЭКР не более 1 мкл. В настоящее время проводятся дальнейшие исследования по определению оптимальной скорости откачки паров элюента для получения

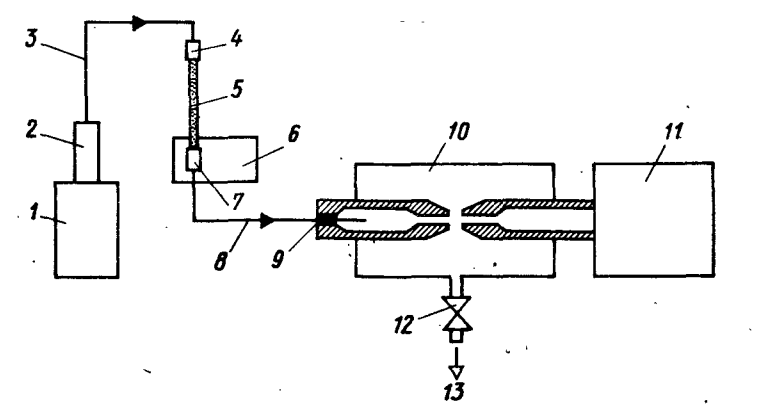


Рис. 163. Схема микроЖХ/МС системы «Арпино» с использованием одноступенчатого струйного сепаратора:

1 — привод шагового двигателя; *2* — шприцевой насос; *3* — трубка из ПТФЭ; *4* — узел ввода пробы; *5* — микроколонка; *6* — УФ-спектрофотометр; *7* — микроячейка; *8* — капилляр из антикоррозионной стали; *9* — силиконовая трубка; *10* — обогреваемый струйный сепаратор; *11* — масс-спектрометр; *12* — запорный вентиль; *13* — выход к роторному насосу

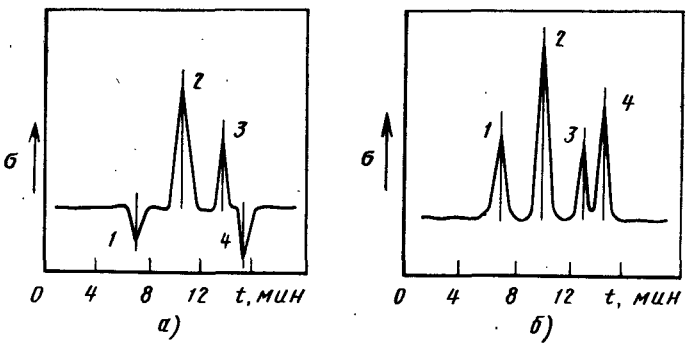


Рис. 164. Хроматограммы анализа 75 мкл разбавленного в 10 раз апельсинового сока на поляриметрическом (*а*) при $\lambda = 365$ нм и УФД (*б*) детекторах (две последовательно соединенные колонки 250×8 мм; сорбент Шодекс-*S*-801/*S*; температура колонки 80 °С; ПФ — вода (5 мл/мин):
1 — аскорбиновая кислота; *2* — сахароза; *3* — глюкоза; *4* — фруктоза

оптимальных характеристик МС, влияния параметров переходных устройств и типа элюента на работу МС.

Для прямого ввода потока растворителя в МС предложена специальная десольватационная камера, размещенная на выходе ВЭЖХ.

Область дрейфа электрически заряженных капелек элюента сконструирована таким образом, чтобы сфокусировать их в ионном источнике МС. В течение дрейфа большая часть растворителя испаряется и откачивается насосом. Если в качестве растворителя использовать ацетонитрил, то максимальный расход элюента в этом случае не может быть больше 20 ... 50 мкл/мин. Исследовано применение ИК-детектора в ВЭЖХ с использованием дейтерированных растворителей. Детектирование производится непосредственно на конце микроколонок из ПТФЭ. Концы колонок внутренним диаметром 0,5 мм и длной 10,5 и 12,2 см расплющивались при нагреве на длине 5 мм. Таким путем получались проточные ИК-ячейки, длина светового пути которых приблизительно равна 30 мкм. Для детектирования использовался двухлучевой

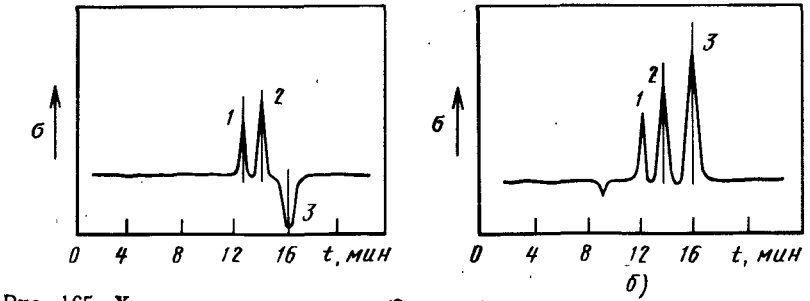


Рис. 165. Хроматограммы анализа 3 мкл фильтрата напитка кока-колы без разбавления на поляриметрическом (*а*) и УФД (*б*) детекторах:
1 — сахароза; *2* — глюкоза; *3* — фруктоза

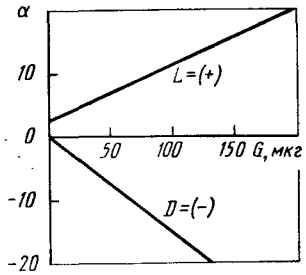


Рис. 166. Калибровочные кривые для *D*- и *L*-пенициллами на поляриметрическом детекторе:
α — оптическая активность

ИК-спектрофотометр с монохроматором модели А-3 фирмы «Джаско» («*JASCO*», Япония). Ширина щели при длине волны 350 нм составляла 0,29 мм и обеспечивала разрешение не более 0,4 $см^{-1}$. В качестве растворителей использовались CD_3OD (чистота>99,5%), CD_3CN (99,6%) и D_2O (>99,85%).

Проведены анализы алкилбензолов и витаминов. Предложенный метод детектирования является перспективным для определения веществ, абсорбирующих ИК-излучение и содержащих ароматические или алифатические СН-группы. Описана система, объединяющая жидкостный хроматограф с инфракрасным спектрометром с преобразованием Фурье (ФПИКС), который позволяет проводить одновременную запись пяти хроматограмм на пяти выбранных оператором полосах ИК-спектра. Полученные в течение времени элюирования так называемые интерферограммы представляют также ИК-спектры анализируемых веществ. Предел детектирования для о-метиланизола с УФД составляет 1 нг; РМД — 1 мкг и с ФПИКС — 1 мкг. Показана возможность применения системы в качестве метода идентификации анализируемых в ЖХ веществ, причем неполностью разделенные хроматографические пики могут быть разрешены с помощью вычислительной техники. ФПИКС использован для анализа и идентификации добавок к минеральным маслам.

На рис. 164 и 165 представлены хроматограммы анализа коммерческого апельсинового сока и кока-колы с использованием параллельного соединения УФД и серийного поляриметра. Калибровочные графики для поляриметра по *D*- и *L*-пенициламину приведены на рис. 166.

Представленные примеры показывают, что оптические изомеры дают сигналы разной полярности, которые могут быть использованы для повышения селективности анализа. Данные по коэффициентам оптического вращения (табл. 58) также показывают возможность селективного детектирования с применением поляриметра. Например, при 598 нм и при комнатной температуре α для HCl и кортикостерона в этаноле составляют +36 и +223 или для *L* (+)-аланина и *D* (+)-цистина +14,5 и +221 соответственно. Предел детектирования стандартного поляриметра составляет около 1 мкг, т. е. меньше, чем для РМД. В табл. 59 приведены данные для сравнения различных спектроскопических методов анализа при объединении их с ВЭЖХ.

В приложении (табл. П5) представлены зарубежные фирмы, разрабатывающие и выпускающие системы, основанные на использовании гибридных методов анализа, и системы для обработки полученных при этом данных.

Таблица 58

Значение коэффициентов спецнфического вращения для некоторых карбогидратов при 20 °С [40]

Карбогидраты	α, см³/(дм·г), при длине волны, нм			
	365	436	578	589
Сахароза	192,0	127,8	77,8	66,1
Глюкоза	148,7	97,5	58,6	49,5
Фруктоза	—271,4	—108,7	—109,8	—93,0
Галактоза	230,3	152,9	81,9	78,3
Раффиноза	354,4	235,3	142,7	120,5

Таблица 59

Снектроскопнческие методы анализа при объединении с ВЭЖХ

Метод спектрометрии	Предел детектирования (при σ/δ=5), пг	Разрешение	Увеличение предела детектирования с повышением объема ячейки	Компактность спектра
УФ-флуориметрия	10	10	+	—
Квадрупольная масс-спектрометрия	10^3	$3\cdot10^3$	—	+
Магнитная масс-спектрометрия	10^3	10^5	—	+
УФ-абсорбция	10^3	10	+	—
ИК-спектрометрия с преобразованием Фурье	10^6	10^3	+	+
ЯМР-спектрометрия	$3\cdot10^7$	$3\cdot10^4$	+	+

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применяемые в настоящее время хроматографические детекторы позволяют проводить качественный и количественный анализ большого круга как органических, так и неорганических соединений с широким диапазоном температур кипения при содержании их в смесях 10^{-10} ... 100%. С применением методов обогащения чувствительность детектирования может быть доведена до 10^{-12}% и ниже. Максимальная чувствительность детекторов для жидкостной хроматографии в среднем ниже и составляет 10^{-4} ... 10^{-6}%. Наиболее чувствительными являются в настоящее время ионизационные методы детектирования в ГХ. Дальнейшее увеличение чувствительности этих методов может быть получено в основном за счет уменьшения уровня шумов и применения вычислительной техники для обработки данных.

К настоящему времени опробованы практически все физические явления для применения их в качестве основы различных методов детектирования. Часть этих методов по различным причинам не нашла распространения, другие, наоборот, применяются довольно широко. Существуют три направления развития хроматографических детекторов: усовершенствование ранее предложенных методов детектирования с целью улучшения чувствительности, линейности и других параметров; разработка новых методов детектирования и комбинирование различных методов с получением нового качества или нового принципа детектирования.

Наряду с универсальными необходимы также и селективные детекторы, облегчающие проведение анализов сложных смесей и идентификацию компонентов. Большие успехи достигнуты в развитии высокочувствительных селективных методов детектирования. Более того, развитие детекторов за последнее время показывает возрастание роли селективных детекторов в ГХ и ЖХ. Например, ДТИ и ЭХД быстро стали одними из основных хроматографических детекторов и входят в настоящее время в комплект почти любого хроматографа.

Объединение методов ГХ и ЖХ с другими физико-химическими методами анализа и прежде всего с МС и сверхкритической флюидной хроматографией является одним из самых больших достижений в области развития детектирующих систем за последнее время.

Продолжают бурно развиваться хроматографические детекторы для жидкостной хроматографии. Достижения в теории и практике хроматографического детектирования в значительной мере определяют прогресс хроматографического приборостроения, наблюдаемый за последние десять лет. По темпам роста среди всех типов аналитических приборов жидкостные хроматографы занимают первое место, спектроскопические методы — второе, хромато-масс-спектрометрические — третье, газовые хроматографы — четвертое. Развитие этих методов тесно связано с развитием детекторов.

Несмотря на это, по тем или иным причинам применяемые в настоящее время детекторы еще далеки от совершенства. В этой связи следует считать идеальным высокочувствительный детектор (с чувствительностью не менее 10^{-6}), обладающий высокой линейностью (в пределе до 100% концентрации), работа которого практически не зависит от экспериментальных параметров (температуры, расхода элюента, давления, напряжения, тока и др.). Только «идеального» детектора до настоящего времени не создано.

Ближайшие задачи в области развития детекторов состоят в следующем: создание высокоселективных детекторов, дающих показания лишь к очень узкой группе веществ (в пределе к одному) и не дающему показаний ко всем остальным компонентам смеси; создание специальных детекторов для определенных случаев применения (например, для промышленных препаративных

и капиллярных хроматографов, для космических исследований и т. п.); улучшение стабильности и воспроизводимости работы детекторов; повышение чувствительности и линейности различных методов детектирования.

Развитие микроэлектроники и микропроцессорной техники, широкое внедрение вычисляющих интеграторов и персональных компьютеров, автоматизация работы детекторов и хроматографов в целом, развитие микроколоночной и капиллярной хроматографии, бурное развитие таких отраслей науки, как генетика, биохимия, клиническая химия, микробиология и фармация создают предпосылки для дальнейшего развития и совершенствования детектирующих систем в газовой, жидкостной и тонкослойной хроматографии.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Основные производителн наиболее распространенных детекторов для ГХ в СССР и за рубежом

Фирма	Страна	Детекторы								
		ДЭЗ	ДПИ	ДПФ	ИКД	МС	ДТИ	ДФИ	ДТП	Другие
Завод «Хроматограф», г. Москва	СССР	+	+	+			+		+	ДТХ
Завод «Манометр», г. Москва			+						+	
ОКБА, г. Дзержинск		+	+	+			+	+	+	ПЭД
ОКБА, г. Иошкар-Ола		+	+	+			+	+	+	МД
КБ ИОХ АН СССР, г. Москва		+	+				+		+	
КБ АН ЭССР, г. Таллнин		+	+	+			+	+		МД
«Лабораторные приборы»	ЧСФР	+	+	+			+		+	—
«Хроматрон»	ФРГ		+						+	—
«Anadata»	США		+			+	+		+	—
«Anspec»		+	+				+		+	—
«Antek Instr.»		+	+	+			+	+	+	—

Продолжение табл. П1

Фирма	Страна	Детекторы								
		ДЭЗ	ДПИ	ДПФ	ИКД	МС	ДТИ	ДФИ	ДТП	Другие
«Carlo-Erba»	Италия	+	+	+		+	+		+	
«Chromatogr. Spec.»	Канада	+								Не-ИД
«Chrompack»	США	+	+				+	+	+	—
«Chrompack Instr.»	Голландия	+	+	+			+		+	—
«Dani SpA»	Италия	+	+	+			+	+	+	—
«Delsi Instr.»	Франция	+	+	+			+			—
«ES Industries»	США	+	+	+			+		+	—
«Finnigan MAT»						+				
«Detector Eng. & Techn.»			+					+		ДТИ
«Gow-Mac Instr. Co.»			+			+	+		+	ДП
«Haake Buchler Instr.»		+	+	+			+	+	+	ДЭП
«Hach Co.»			+						+	
«Hewlett-Packard»		+	+	+	+	+	+	+	+	Ar-ИД
«Instrumentos Cient. GC»	Бразилия	+	+	+	+	+	+	+	+	Ar-ИД
«Lee Scienific»	США		+							
«Newman-Howells Assoc.»	Велико-британия				+					

Продолжение табл. П1

Фирма	Страна	Детекторы								
		ДЭЗ	ДПИ	ДПФ	ИКД	МС	ДТИ	ДФИ	ДТП	Другие
«Nicolet Instr. Corp.»	США	+	+	+	+	+	+		+	
«O. I. Corp.»								+		Ar-ИД
«Perkin-Elmer Corp.»		+	+	+		+	+	+	+	ДЭПХ
«Philips Analytical»	Велико-британия	+	+	+			+		+	
«Process Analyzers»	США		+	+			+	+	+	
«Servomex»	Велико-британия		+	+					+	
«Shimadzu Sci. Instr.»	США	+	+	+			+		+	
«Shimadzu Corp.»	Япония	+	+	+	+	+	+	+	+	
«Siemens AG»	ФРГ	+	+	+			+			Не-ИД
«Sievers Res.»	США									ДХЛ
«Termedics»										ДХЛ
«Tracor Instrs.»		+	+	+			+	+	+	ДЭПХ ДР
«Varian»		+	+	+	+	+	+		+	
«Vici/Valco Instr. Co.»		+								Не-ИД

Основные производители оборудования для ЖХ в СССР и за рубежом

Таблица П.2

Фирма-производитель	Страна	Колонки				Сорбенты				Насосы			Детекторы							Прочее оборудование							Хроматографы	
		Аналитические	Предколонки	Микроколонки	Препаративные	Аффинные	Эксклюзионные	Ионообменные	Обр.-фазовые	Диафрагменные	Перистальтические	Плунжерные	Шприцевые	ЭХД	ФМД	ФДМД	РАД	РМД	УФ—ВИД	Другие	Дозаторы	Термостаты	Упаковка колонн	Коллектор	Автодозатор	Краны, соединители	Пробоподготовка	Сборка	Комплектование
ПО «Научприбор», г. Орел	СССР		+	+	+							+	+	+	+	+		+	+		+	+	+	+		+		+	+
ОКБА, г. Дзержинск		+					+	+	+	+		+		+		+		+	+		+	+				+		+	+
ОКБА, г. Йошкар-Ола		+						+				+								ЭПД	+	+						+	
ОКБ ТБМ, г. Кириши											+	+																	
КБ АН ЭССР, г. Таллинн		+		+	+			+	+			+	+							ЭПД, ФИД	+	+		+		+		+	+
НТО АН СССР, Леинград		+		+			+	+	+			+	+		+			+	+	МД	+	+	+			+		+	+
Завод Физприбор, г. Минск				+									+		+				+	РМД, ЛД	+	+						+	
НПО «Буревестник», г. Ленинград		+							+			+		+	+			+	+		+	+		+				+	
СКБ ИОХ АН СССР, г. Москва					+				+			+							+		+	+	+	+		+		+	
СКБ БП АН СССР, г. Пущино	СССР	+			+				+		+	+							+			+		+		+		+	
«Labor MIM»	Венгрия	+			+				+		+	+						+	+		+			+		+		+	
LP	ЧСФР	+							+			+						+	+		+	+				+		+	
«Chromatron»	ФРГ	+							+			+						+	+		+				+	+		+	
«Advanced Sep. Technologies»	США	+	+	+	+	+		+	+									+	+							+		+	
«Alltech Assoc.»		+	+	+	+	+	+	+	+		+	+		+					+					+	+	+		+	
«Anspec Comp.»		+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+		+	+
«Applied Biosystems»		+	+	+	+			+	+			+	+		+			+			+	+			+			+	+
«Applied Separations»								+	+																		+		
«Autochrom»												+							+						+				

Продолжение табл. П.2

Фирма-производитель	Страна	Колонки				Сорбенты				Насосы			Шприцевые	Детекторы							Прочее оборудование							Хроматографы	
		Аналитические	Предколонки	Микроколонки	Препаративные	Аффинные	Эксклюзионные	Ионообменные	Обр.-фазовые	Диафрагменные	Перистальтические	Плунжерные		ЭХД	ФМД	ФДМД	РАД	РМД	УФ—ВИД	Другие	Дозаторы	Термостаты	Упаковка колонн	Коллектор	Автодозатор	Краны, соединители	Пробоподготовка	Сборка	Комплектование
«Barspec»	Израиль					+													+										+
«Beckman Instrs.»	США	+	+	+	+	+	+	+	+			+			+		+	+	+			+			+		+	+	+
«Bioanalytical Systems»		+	+	+				+	+			+		+					+			+			+	+		+	+
«Bio—Rad Labs.»		+	+	+	+	+	+	+	+		+	+		+	+			+	+	ЭПД	+	+		+	+	+		+	+
«Biotech Instrs.»	Великобритания											+		+					+									+	
«Cal Glass for Research»	США	+		+																									
«Carlo-Erba»	Италия			+					+			+																	
«Cecil Instrs.»	Великобритания									+			+						+										
«Chromatogr. Specialities»	Канада	+	+	+	+			+	+					+				+	+						+			+	
«Chrompack»	США	+	+	+					+				+									+			+	+			
«CSC Inc. (Chromatogr. Sciens.)»	Канада	+	+	+	+																								
CUNO	США					+		+																					
«Delsi Instrs.»	Франция											+																	
«Dionex Corp.»	США	+	+					+	+			+							+										
«E. I. Du Pont»		+	+		+	+	+	+	+					+	+				+		+	+			+	+		+	+
«Eldex Laboratories»												+																	
«Electro-Nucleonics»						+	+	+														+		+					
«EM Science/Hitachi»		+	+		+		+	+	+			+																	
«ES Industries»		+	+	+	+	+	+	+	+						+	+			+			+				+		+	+
«Fl Atron Laboratory systems»																							+						
«Finnigan MAT»														+					+			+							
«Fluid Metering»												+								MC									

Продолжение табл. П.2

Фирма-производитель	Страна	Колонки				Сорбенты				Насосы			Шприцевые	Детекторы							Прочее оборудование							Хроматографы	
		Аналитические	Предколонки	Микроколонки	Препаративные	Аффинные	Эксклюзионные	Ионообменные	Обр.-фазовые	Диафрагменные	Перистальтические	Плунжерные		ЭХД	ФМД	ФДМД	РАД	РМД	УФ—ВИД	Другие	Дозаторы	Термостаты	Упаковка колонн	Коллектор	Автодозатор	Краны, соединители	Пробоподготовка	Сборка	Комплектование
«Foxboro Co.»	США																			ИКД									
«Gelman Sciences»																										+			
«Gilson Medical Electronics»											+	+	+	+	+			+	+					+	+	+		+	+
«Gow-Mac Instr. Co.»																			+									+	
«Gynkotek»	ФРГ											+							+						+				
«Hamilton Co.»	США	+	+	+									+																
«HETP LC Components»	Великобритания	+	+	+	+				+															+		+			
«Hewlett-Packard Co.»	США	+	+	+	+		+	+	+	+				+	+	+		+	+						+			+	
«Hichom»	Великобритания	+	+		+																					+			
«HT Chemicals»	США	+	+		+	+	+	+	+														+						
«HPLC Technology»	Великобритания	+	+	+	+	+	+	+	+			+		+				+	+		+	+	+	+	+	+			+
«Inacom Instruments BV»	Голландия	+	+	+					+		+	+	+									+	+			+			
«Instrumentation Tech. Internatl.»	США	+			+	+	+	+	+						+			+											
«Instrumentos Cientificos GC»	Бразилия	+	+	+	+	+	+	+	+			+		+	+	+	+	+	+		+	+		+		+		+	+
«Interaction chemicals»	США	+	+					+	+																				
ISCO		+		+							+	+	+		+				+		+			+	+			+	+
«JT Baker»		+	+	+	+			+	+																				
«Japan Analytical Industry Co.»	Япония	+	+		+		+	+	+			+			+			+	+		+				+				+
«Jasco International Co.»		+	+	+	+		+	+	+			+		+	+	+		+	+		+	+	+		+	+		+	+
«Jasco»	США										+	+			+	+			+			+						+	+

Продолжение табл. П.2

Фирма-производитель	Страна	Колонки				Сорбенты				Насосы			Шприцевые	Детекторы							Прочее оборудование							Хроматографы	
		Аналитические	Предколонки	Микроколонки	Препаративные	Аффинные	Эксклюзионные	Ионообменные	Обр.-фазовые	Диафрагменные	Перистальтические	Плунжерные		ЭХД	ФМД	ФДМД	РАД	РМД	УФ—ВИД	Другие	Дозаторы	Термостаты	Упаковка колонн	Коллектор	Автодозатор	Краны, соединители	Пробоподготовка	Сборка	Комплектование
«J. J. s (Chromatography)»	Великобритания	+	+		+		+		+	+															+				
«Jones Chromatography»		+	+	+	+	+		+	+													+	+	+					
«Jordi Associates»	США	+			+																								
«Keystone scientific»		+	+	+	+				+																+				
«Koken Co.»		+	+	+	+			+	+																				
«Lasar Research Labs.»											+			+								+							
«LC Resources»																										+			
«LDC/Milton Roy»		+	+	+								+			+			+	+		+				+	+		+	+
«Linear Instruments Corp.»															+	+			+										
«Macherey—Nagel»	ФРГ	+	+		+		+	+	+																				
«Magnus Scientific Instr.»	Великобритания																						+		+				
«Mallinckrodt»	США							+	+																				
«Manville Filtation & Minerals»						+			+																				
«Micromeritics Instrument Corp.»												+						+	+		+				+			+	
«Manhall Co.»		+	+		+	+	+	+	+		+	+		+	+			+	+		+	+		+		+		+	+
«Nicolet Instrument Corp.»		+	+		+		+		+			+			+	+		+	+		+				+	+		+	+
«Organomation Association»																											+		
«Perkin-Elmer Corp.»		+	+	+	+							+			+	+		+	+		+					+		+	+

Фирма-производитель	Страна	Колонки				Сорбенты				Насосы			Шприцевые	Детекторы							Прочее оборудование							Хроматографы	
		Аналитические	Предколонки	Микроколонки	Препаративные	Аффинные	Эксклюзионные	Ионообменные	Обр.-фазовые	Диафрагменные	Перистальтические	Плунжерные		ЭХД	ФМД	ФДМД	РАД	РМД	УФ—ВИД	Другие	Дозаторы	Термостаты	Упаковка колонн	Коллектор	Автодозатор	Краны, соединители	Пробоподготовка	Сборка	Комплектование
«Pharmacia / LKB Biotechnology»	США	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+		+		+		+	+			+		+		+			
«Phase Separation»		+	+	+	+			+	+												+					+			
«Phenomenex»		+	+	+	+	+	+	+	+						+			+	+		+	+	+	+		+			
«Philips Analytical»	Великобритания	+	+	+								+		+	+	+		+	+			+			+	+		+	+
«Poly LC»	США	+	+		+			+																					
«Polymer Labrs.»		+	+		+	+	+	+	+																				
«Rainin Instrument Co.»		+	+	+	+	+	+	+	+		+	+		+				+	+		+	+				+		+	
«Regis Chemical Co.»		+	+	+	+	+		+	+																	+			
«Reodyne»																													
«Sanki Labrs.»		+			+							+							+			+					+		
«Scientific Systems»			+					+				+							+								+		
«SC Technology»																+		+			+		+	+					+
«Separations Technology»					+				+	+		+		+	+	+		+	+			+		+		+		+	+
«Shimadzu Scientific Instr.»												+	+	+	+	+		+	+		+		+	+		+		+	+
«Shimadzu Corp.»	Япония	+	+	+	+		+			+			+	+	+	+		+	+	MC		+						+	+
«Showa Denko»	Канада	+	+		+	+	+	+	+			+			+	+		+	+			+	+	+	+	+		+	+
«SOTA Chromatogaphy»	США	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+		+							+	+			+				
«Spark Holland BV»	Голландия														+														
«Spectrovision»	США														+				+							+		+	
«St. John Associates»		+	+					+																		+			
«Suqiyama Shoji Co.»	Япония	+	+	+	+																								

Фирма-производитель	Страна	Колонки				Сорбенты				Насосы			Шприцевые	Детекторы							Прочее оборудование							Хроматографы	
		Аналитические	Предколонки	Микроколонки	Препаративные	Аффинные	Эксклюзионные	Ионообменные	Обр.-фазовые	Диафрагменные	Перистальтические	Плунжерные		ЭХД	ФМД	ФДМД	РАД	РМД	УФ—ВИД	Другие	Дозаторы	Термостаты	Упаковка колонн	Коллектор	Автодозатор	Краны, соединители	Пробоподготовка	Сборка	Комплектование
«Sun Brokers»	США	+	+					+	+												+					+			
«Supelco»		+	+	+	+	+	+	+	+												+				+	+			
«Suprex Corp.»													+															+	+
«Swagelock Co.»																										+			
«SynChrom»		+	+	+	+		+	+	+																				
«Tessek»		+	+	+	+	+	+	+	+																			+	
«Thermedics»																				ХЛД									
«Tokyo Rikakikai»	Япония		+									+							+			+		+				+	
«Tracer Analitica»	Испания	+	+	+	+		+	+	+																				
«Tracor Instruments»	США											+							+	ФПД								+	+
«Universal Adsorbents»		+	+	+	+	+	+	+	+		+	+		+	+			+	+		+	+	+	+	+	+		+	+
«Universal Scientific»		+	+	+	+	+		+	+			+							+		+	+	+	+		+			+
«Varex/Peris»		+	+		+				+			+								СРД		+						+	
«VICI Valco Instruments Co.»																									+	+			
«Vydac/The Separation group»		+	+	+	+			+	+																				
«Waters Chromatogr. Div.»		+	+	+	+		+	+	+	+		+	+	+	+	+		+	+		+	+		+	+			+	+
«Whatman»		+	+	+	+			+	+																				
«Whitey Co.»																										+			
«W. R. Grace & Co.»		+			+		+	+	+	+	+	+							+				+					+	+
«Wyatt Technology Corp.»																				СРД									
«Xydex Corp.»																											+		
YMC		+	+	+	+	+	+	+	+			+											+	+				+	+
«Zymark Corp.»																								+	+				

Таблица П.3

Оборудование для ТСХ, выпускаемое некоторыми зарубежными фирмами

Фирма	Страна	Детекторы					Дозаторы		Камеры для проявления	ТСХ пластины; пленки	Системы экстракции пятен	Автоматические ТСХ системы
		ДМ	ФМД	СО	ОС	РАД	Пятно	Полоса				
«Alltech Assoc.»	США						+	+	+			
«Anadata»		+					+	+	+			
«Anspec Co.»		+				+	+	+	+		+	
«Applied Separations»											+	
«Antomated Microbiology Systems»				+		+						+
«BID Service»					+							
«Biochemical Diagnostics»							+		+		+	+
«Bioscan»				+		+						
«Biotech Instrs.»	Великобритания								+			
«Gamag»	Швейцария	+					+	+	+			+
«Chromatography specialists»	Канада						+					
«Desaga HmBh»	ФРГ	+			+		+	+	+			
«Istman—Kodak»									+		+	
«EM-Science»							+	+	+	+	+	
«Gelman Sciencies»	США	+						+				
«Hamilton Co.»						+						
«Kloehu Co.»						+	+	+				
«Koken Co.»	Япония							+				
«Laboratory of prof. dr. Bertold»	ФРГ				+							
«Lurex Scientific»	США										+	
«Macherry Nagel»	ФРГ									+		
«Newman Houlls Assoc.»	Великобритания	+					+		+			+
«Phase Separation»	США								+	+		
«Regis Chemical»									+			
«Shimadzu Corp.»	Япония	+										
«San Brokers»	США									+		
«Technical Assoc.»				+								
«Tokyo Kasei Kogyo»	Япония									+		
«Universal adsorbents»	США	+	+		+		+		+		+	
«Universal Scientific»		+					+		+		+	
«Wathman»							+		+	+		
«Xidex»											+	
«Zimark Corp.»							+	+				+

Таблица П.4

Фирмы, разрабатывающие и выпускающие комбинированные приборы и системы обработки данных

Фирма	Страна	Гибридные системы						Системы обработки данных						
										Программы				
		ЖХ/МС	ГХ/МС	СКФХ/МС	ЖХ/ФПИКС	ГХ/ФПИКС	СКФХ/ФПИКС	Интеграторы	Приборное обеспечение	ЖХ	ГХ	ТСХ	СКФХ	МС
«Alltech Assoc.»	США							+						
«Anadata»									+	+	+	+		+
«Anspec Co.»								+	+	+	+			
«Antek Instruments»								+	+		+			
«Applied Biosystems»								+	+	+				
«Autochrom»										+				
«Beckman Systems»								+	+	+	+			
«Bioanalytical systems»									+	+	+			
«EM Science»								+		+				
«Extrel Corp.»		+	+	+										
«Finnigan MAT»		+	+	+										
«Gilson Medical»									+	+				+
«Haake Buhler»								+	+		+			+
«Hach Co.»								+						
«Harley Systems»	Великобритания								+	+	+	+	+	+
[redacted]														
«Hewlett—Pakard»	США	+	+		+	+		+	+	+	+			+
«HPLC Technology»	Великобритания							+						
«Informetrix»	США									+	+			+
«Instrumentos cientificos GC»	Бразилия							+	+	+	+			
«Interactive Microvalve»	США							+	+	+	+		+	+
ISCO										+				
«JASCO Internatl.»	Япония							+						+
«Bio—Rad Lab.»	США							+	+	+				
«Brego research»										+	+	+	+	
«Carlo—Erba»	Италия		+	+		+		+		+	+		+	
«Cesil Instrts.»	Великобритания									+				
«Chrompak»	США							+						
«Chrompak Instrts. BV»	Голландия		+					+	+		+			
«Computer Chemicals Sys.»	США			+									+	+
«Delsi Instrts.»	Франция	+	+					+					+	
«Dionex Corp.»	США							+	+	+	+			+
«Dorr—Oliver»										+				
«Draw scientific»	Великобритания							+		+	+			+
«Dinamic Solutions»	США							+	+	+	+	+	+	+
«Jones Chromatography»	Великобритания							+		+	+			
«Laboratory Technol.»	США									+	+			+
«LC Resurses»										+				

Продолжение табл. П.4

Фирма	Страна	Гибридные системы						Системы обработки данных						
										Программы				
		ЖХ/МС	ГХ/МС	СКФХ/МС	ЖХ/ФПИКС	ГХ/ФПИКС	СКФХ/ФПИКС	Интеграторы	Прибор. обеспечение	ЖХ	ГХ	ТСХ	СКФХ	МС
«LDC/Milton Roy»	США							+	+	+			+	
«Lee Scientific»				+										
«Mattson Instrts.»						+								
«Munhall Computer»								+	+	+				
«Nelson anlytical»								+	+	+	+			
«Newman—Howells Assoc.»	Великобритания							+				+		
«Nicolet Corp.»	США		+		+	+		+	+	+				+
PCP		+	+											
«Perkin—Elmer»			+					+	+	+	+			+
«Philips Analytical»	Великобритания							+	+	+	+			+
«Sandler Research Lab.»	США					+					+			+
«Shimadzu Scientific Instrts.»		+						+		+	+			+
«Shimadzu Corp.»	Япония		+			+		+	+	+	+	+		
«Showa—Denko»	Канада							+						
«SOTA Chromatogr.»	США							+	+	+				+
«Specac»	Великобритания					+								
«Suprex Corp.»	США			+										
«Tracor Instrs.»			+											
«Trivector»								+	+	+	+			+
«Universal adsorbents»	США									+	+	+	+	
«Universal Scientific»										+		+		
«Vestec Corp.»		+												
«V. G. Analytical»	Великобритания	+	+	+										
«Viscotec Corp.»	США									+				+
«Waters Chromatogr. Div.»								+	+	+				+

Таблица П5

Молярная относительная чувствительность $A_м$ ДФИ модели *PI*-51-02 фирмы *HNU* (США) для лампы 10,2 эВ. Хроматограф модели 5700 фирмы «Хьюлетт-Пакард» (США) (Для бензола $A_м = 1$)

Соединение	$A_м$	Соединение	$A_м$	Соединение	$A_м$
		н-алканы			
н-гептан	0,032	н-додекан	0,37	н-октадекан	0,79
н-октан	0,080	н-тридекан	0,46	н-нондекан	0,86
н-нонан	0,14	н-тетрадекан	0,53	н-эйкозан	0,93
н-декан	0,23	н-пентадекан	0,59		
н-ундекан	0,30	н-гексадекан	0,71	н-докозан	1,13
		1-алкены			
1-гептен	0,54	1-ундекен	0,70	1-пентадекан	0,92
1-октен	0,55	1-додекен	0,73	1-гексадекен	0,99
1-нонен	0,58	1-тридекен	0,81	1-гектадекен	1,06
1-декен	0,67	1-тетрадекен	0,87	1-октадекен	1,10
		Алкены разветвленные и циклические			
2,2-диметилбутан	0,037	3-метилгексан	0,075	3-метилгептан	0,13
2,3-дметилбутан	0,032	2,3-диметилпентан	0,10	2,2,5-трметилгексан	0,26
2-метилпентан	0,011	2,2,4-трметилпентан	0,21	Циклогексан	0,18
3-метилпентан	0,027	2,4 и 2,5-диметилгексан	0,15	Метилциклогексан	0,28
2,4-диметилпентан	0,080	2,3,4-трметилпентан	0,22	Декагидронафталин	1,04
		Кетоны			
Ацетон	0,35	2-гепанон	0,59	3-гептанон	0,68
2-бутанон	0,40	2-октанон	0,71	3-октанон	0,73
2-пентанон	0,45	2-нонанон	0,78	4-гептанон	0,70
2-гексанон	0,52	3-пентанон	0,54	5-нонанон	0,82
		Кетоны разветвленные и циклические			
3-метил-2-бутанон	0,58	5-метил-2-гексанон	0,65	Циклопентанон	0,57
3-метил-2-пентанон	0,60	5-метил-3-гептанон	0,75	Цнклогексанон	0,62
4-метил-2-гексанон	0,62	3,3-дметил-2-бутанон	0,65	2- и 3-метилциклогексанон	0,66
3-метил-2-гептанон	0,72	2,4-диметил-3-пентанон	0,70	4-метилциклогексанон	0,63
2-метил-3-пентанон	0,62	2,6-дметил-4-гептанон	0,81	2,3-бутандион	0,45
		Спирты			
1-бутанол	0,023	1-гептанол	0,12	1-деканол	0,25
1-пентанол	0,053	1-октанол	0,16	1-ундеканол	0,29
1-гексанол	0,086	1-нонанол	0,20	1-додеканол	0,36
Фталаты		*Альдегиды*		*Алкены, диены, алкины*	
бис(метил)фталат	0,56	Бутанал	0,30	2-гептен	0,51
бис(этил)фталат	0,87	Пентанал	0,36	3-гептен	0,58
бис(н-бутил)фталат	1,06	Гексанал	0,41	3-метил-1-бутен	0,52
бис(2-этилгексил)фталат	1,78	Гептанал	0,45	1,9-декадиен	1,07
бутилбензилфталат	1,78	Октанал	0,49	2-октин	2,75
		Ароматические углеводороды			
Толуол	1,09	н-гексилбензол	1,29	м-ксилол	1,15
Этилбензол	1,16	н-октилбензол	1,52	п-ксилол	1,20
н-пропилбензол	1,21	н-децилбензол	1,69	Кумол	1,22
н-бутилбензол	1,27	о-ксилол	1,14	п-кумол	1,27
		Полиароматические углеводороды			
Нафталин	1,97	Кризен	2,96	Флуорантрацен	2,85
Антрацен	2,44	Пирен	3,02	Аценафтен	3,06
Фенантрен	2,50	Трифенилен	3,08	Бифенил	1,88
1,2-бензантрацен	2,46	Флуорен	2,08	п-терфенил	2,20
		Эфиры			
Метилпропионат	0,010	Метилнонаоат	0,26	Этилгексаноат	0,24
Метилбутаноат	0,039	Метилдоканоат	0,33	Этилоктаноат	0,32
Метилпентаноат	0,082	Метилдодеканоат	0,48	Этилдеканоат	0,51
Метилгексаноат	0,096	Метилтетрадеконоат	0,66	Этилдодеканоат	0,70
Метилгептаноат	0,14	Метилгексадеканоат	0,82	Пропилацетат	0,025
Метилоктаноат	0,15	Этилацетат	0,020	Пропилбутаноат	0,21
		Этилбутаноат	0,15	Бутилацетат	0,044

Продолжение табл. П

Соединение	$A_м$	Соединение	$A_м$	Соединение	$A_м$
		Бензольные соединения			
Фенол	1,05	1,3-дихлорбензол	1,42	1,2,3,4-тетрахлорбензол	1,40
Анилин	1,13	1,4-дихлорбензол	1,39	Петахлорбензол	1,32
1,2-диметоксибензол	1,19	1,2-дихлорбензол	1,30	Гексахлорбензол	1,25
Нитробензол	0,29	1,3,5-трихлорбензол	1,26	2-хлорфенол	1,19
Бензойная кислота	0,50	1,2,4-трихлорбензол	1,20	3-хлорфенол	1,32
Бензальдегид	0,96	1,2,3-трихлорбензол	1,44	4-хлорфенол	1,30
Ацетофенон	0,94	1,2,4,5-тетрахлорбензол	1,28		
		Хлорфенолы			
2,3-дихлорфенол	1,34	3,5-дихлорфенол	1,35	2,4,6-трихлорфенол	1,30
2,4-дихлорфенол	1,34	2,3,4-трихлорфенол	1,28	3,4,5-трихлорфенол	1,20
2,5-дихлорфенол	1,34	2,3,5-трихлорфенол	1,28	2,3,4,5-тетрахлорфенол	1,14
2,6-дихлорфенол	1,33	2,3,6-трихлорфенол	1,47	2,3,4,6-тетрахлорфенол	1,43
3,4-дихлорфенол	1,37	2,4,5-трихлорфенол	1,32	Пентахлорфенол	1,18
		Полихлорированные бифенилы			
2,3-дихлорбифенил	2,18	2,2′,5,5′-тетрахлорбифенил	2,43	2,2′,4,5,5′-пентахлорбифенил	2,45
4,4-дихлорбифенил	2,47	2,3′,4′,5-тетрахлорбифенил	2,39	2,2′,3,4,5′-пентахлорбифенил	2,80
2,3,4-трихлорбифенил	2,40	3,3′,4,4′-тетрахлорбифенил	2,96	2,2′,4,4′,5,5′-гексахлорбифенил	2,60
		Прочие соединения			
п-крезол	1,07	Монохлорбензол	1,30	Дифенилоксид	2,10
2,4-диметилфенол	1,10	Бромбензол	1,82	Дибензофуран	0,86
2-хлор-5-гидрокситолуол	1,20	Иодобензол	2,50	Дибензо-п-диоксин	0,93
2,4-динитротолуол	0,062	1-хлор-2-фтор-бензол	0,98	Дибензотиофен	1,31
4-нитрофенол	0,29	1-фтор-4-нитробензол	0,15	4-бромдифенилоксид	3,30
2,4-динитрофенол	0,094	1-бромбутан	0,066	2-хлорнафталин	2,04
Тетрагидрофуран	0,39	1-иодбутан	1,93	Мезитилоксид	0,611
Трет-пентанол	0,054	Диэтиловый эфир	0,36	Пиридин	0,50
1,4-бутандиол	0,10	Гексахлор-1,3-бутадиен	1,34	Изопентанол	0,057

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Мальцев В. Г.** Капиллярная жидкостная хроматография. Л.: Наука, 1987. 206 с.
2. **Березкин В. Г., Бочаров А. С.** Количественная тонкослойная хроматография. М.: Наука, 1980. 183 с.
3. **Бражников В. В.** Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии. М.: Наука, 1974. 223 с.
4. **Бражников В. В.** Газовые хроматографы для решения задач по охране окружающей среды//Приборы для научных исследований. Сборник докладов конференции «Научприбор СЭВ-78». М.: Секретариат СЭВ, 1980. С. 381—386.
5. **Бражников В. В., Волков С. А., Сакодынский К. И.** Детекторы по теплопроводности для препаративной хроматографии//Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ. 1964. Вып. 1. С. 84—89.
6. **Бражников В. В., Гурьев М. В., Сакодынский К. И.** Детектирование реакционно-способных соединений//Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ. 1967. Вып. VII. С. 27—42.
7. **Бражников В. В., Мошинская М. Б., Цатурян М. Г.** Советские хроматографические приборы//Научные приборы. М.: СЭВ. 1983. Т. 27, № 1. С. 3—15.
8. **Бражников В. В., Орлова В. С.** Оптические детекторы для селективного газохроматографического анализа ненасыщенных органических соединений// Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ, 1985. С. 15—20.
9. **Бражников В. В., Орлова В. С., Субботин В. П.** Детекторы для хроматографического анализа *N*-нитрозоаминов//Исследование хроматографических процессов. М.: НИИТЭХИМ, 1982. С. 72—82.
10. **Бражников В. В., Сакодынский К. И.** Перспективы развития приборов для хроматографии//Приборы для научных исследований. М.: Секретариат СЭВ, 1980. С. 373—382.
11. **Бражников В. В., Сакодынский К. И.** Современное состояние хроматографического приборостроения//Приборы и системы управления. 1976, № 5. С. 23—29.
12. **Бражников В. В., Сакодынский К. И.** Электроизахватный детектор// Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ. 1967. Вып. VI. С. 11—36.
13. **Бражников В. В., Сакодынский К. И.** Методы калибровки детекторов для газовой хроматографии//Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ. 1969. Вып. X. С. 19—37.
14. **Бражников В. В., Шмидель Е. Б., Калабина Л. И.** Газовый хроматограф для анализа остаточных количеств пестицидов//Научные приборы. М.: СЭВ. 1976. № 11. С. 35—40.
15. **Будович В. Л., Шляхов А. Ф.** Фотоионизационное детектирование в газовой хроматографии//Успехи химии. М.: Наука. 1989. Т. LVIII, Вып. 8. С. 1354—1383.

16. **Занкин В. Г.** Хромато-масс-спектрометрия органических соединений// Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. М.: Химия. 1983. Т. XXVIII, Вып. 1. С. 67—72.

17. **Исидоров В. А., Зенкевич И. Г.** Хромато-масс-спектрометрические определения следов органических веществ в атмосфере. Л.: Химия, 1982. 136 с.

18. **Калмановский В. И.** Общеметодическое и аппаратурное обеспечение газохроматографического определения примесей/Автореферат докторской диссертации. М.: 1985. 48 с.

19. **Калманоеский В. И.** Аналитические возможности хроматографии с дифференциальным выделением сигнала//Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. М.: Химия, 1983. ТХХVIII. Вып. 1. С. 105—111.

20. **Кулаков М. В.** Технологические измерения и приборы для химических производств. М.: Машиностроение, 1983. 424 с.

21. **Мошинская М. Б., Бражников В. В., Цатуряи М. Г.** Хроматографические приборы//Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. М.: Химия. 1983. ТХХVIII. Вып. 1. С. 112—116.

22. **Приборы для** хроматографии/К. И. Сакодынский, В. В. Бражников, С. А. Волков и др. М.: Машиностроение, 1984. 280 с.

23. **Приборы** для хроматографии/К. И. Сакодынский, В. В. Бражников, С. А. Волков и др. М.: Машиностроение, 1987. 261 с.

24. **Применение** электронозахватного детектора в хроматографе «Милихром»// В. В. Бражников, Л. М. Якушина, Е. М. Сянава и др.//Научные приборы. М.: СЭВ. 1984, № 31. С. 7—13.

25. **Рейх Н. Н., Тупиченков А. А., Цейтлин В. Г.** Метрологическое обеспечение производства. М.: Изд-во стандарты, 1987. 247 с.

26. **Сотников Е. Е., Бабанов Н. И., Волков С. А.** Детектор поверхностной ионизации для газовой хроматографии//Ж. аналит. химии. 1981. Т. 38, № 10. С. 1773—1777.

27. **Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г.** Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1988. 335 с.

28. **Стыскин Е. Л.,Ициксон Л. Б., Брауде Е. В.** Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 288 с.

29. **Термоаэрозольный** детектор (ТАД) для хроматографического анализа фосфор- и азотсодержащих органических соединений при контроле загрязнений окружающей среды/В. В. Бражников, В. М. Пошеманский, К. И. Сакодынский и др.//Научные приборы. М.: СЭВ. 1980, № 20. С. 31—36.

30. **Фарзане Н. Г., Илясов Л. В., Азим-Заде А. Ю.** Автоматические детекторы газов и жидкостей. М.: Энергоиздат, 1983. 185 с.

31. **Физико-химические** методы анализа/В. Б. Алесковский, В. В. Бардин, Е. С. Бойчинова и др. Л.: Химия, 1988. 373 с.

32. **Хемилюминесцентный** детектор для определения N-нитрозоаминов/ В. В. Бражников, В. П. Субботин, В. А. Рылов и др.//Автоматизация химических производств. М.: Химия, 1983. Вып. 3. С. 23—29.

33. **Шаршунова М., Шверц, Махалец Ч.** Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии. М.: Мир, 1980. Ч. 1. 295 с.

34. **Application** of an electron—capture detector to the testing of high performance liquid chromatography microcolumn/V. V. Brazhnikov, L. M. Yakushina, E. M. Syanava, et al/HRC & CC. V. 6. P. 451—453.

35. **Brazhnikov V. V., Gur, ev M. V., Sakodynskij K. I.** On the mechanism of thermoionic detector//Chromatographia. 1970. V. 3, N 2. P. 53—58.

36. **Brazhnikov V. V., Gur, ev M. V., Sakodynskij K. I.** Thermoionic detectors in gas chromatography//Chromatographic reviews. 1970. V. 12. N 1. P. 1—41.

37. **Brazhnikov V. V., Sakodynskij K. I.** The use of the electron—capture detector for the analysis of volatile inorganic and organometallic compounds//J. of Chromatography. 1972. V. 66. P. 361—387.

38. **Brazhnikov V. V., Shmidel E. B.** Thermoionic ionization detector for the analisis of phosphorus and nitrogen containing organic compaunds//J. of Chromatography. 1976. V. 122. P. 527—535.

39. **High** stability and high sensitivity detector (TAD) for the analysis of phosphorus and nitrogen containing organic compounds/V. V. Brazhnikov, V. M. Poshemanskij, K. I. Sakodynskij, et al//J. of Chromatography. 1979. V. 156. P. 101—110.

40. **Liquid** chromatography detectors/Ed. T. M. Vickrey. N. Y. Basel. Decker. 1983. 434 p.

41. **Patterson P. L.** New uses of thermoionic ionization detectors in gas chromatography//Chromatographia. 1982. V. 16. P. 107—130.