

# ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ

УДК 681.5.08

## СХЕМЫ И ДЕТЕКТОРЫ САМОКАЛИБРУЮЩИХСЯ ГАЗОВЫХ ХРОМАТОГРАФОВ

Л.В. ИЛЯСОВ, д-р техн. наук

Тверской государственный технический университет,  
170026, Тверь, наб. Аф. Никитина, 22, e-mail: lvi450714@mail.ru

© Илясов Л.В., 2022

Приведены описания схем и газовых детекторов нового типа в газохроматографических анализаторах, названных самокалибрующимися газовыми хроматографами. Изложена сущность самокалибровки газовых хроматографов, которая заключается во включении в цикл хроматографического анализа дополнительной операции предварительного измерения массы или объема в газовой фазе пробы (или известной ее части) анализируемой среды, вводимой на анализ, и измерении в процессе хроматографического разделения анализируемой среды массы или объема в газовой фазе отдельных компонентов с помощью детектора плотности газов или равночувствительного детектора, что позволяет находить массовую или объемную в газовой фазе концентрации компонентов анализируемой среды без какой-либо калибровки хроматографа. Определены современные детекторы плотности газов и равночувствительные детекторы, способные работать в составе самокалибрующихся хроматографов, и приведены зависимости, описывающие их сигнал, а также расчетные процедуры, обеспечивающие реализацию самокалибровки хроматографа. Показано, что использование самокалибрующихся хроматографов упрощает интерпретацию измерительной информации, получаемой в процессе хроматографического анализа.

*Ключевые слова:* калибровка, хроматограф, детектор плотности газов, равночувствительный детектор, самокалибровка.

**DOI: 10.46573/2658-5030-2022-1-66-75**

### ВВЕДЕНИЕ

Газовая хроматография в настоящее время является основным средством получения количественной информации о составе смесей газов и жидкостей в научных исследованиях [1–4] и на технологических процессах различных отраслей промышленности [5–7]. При этом для расчета хроматограмм, получаемых с помощью этих анализаторов, используются методы абсолютной калибровки, введения внутреннего эталона, добавки известного вещества, внутренней нормализации, постоянной дозы и др. Эти методы трудно применять для калибровки потоковых газовых хроматографов. Калибровка газовых хроматографов на технологических потоках, как правило, осуществляется с применением дорогостоящих поверочных газовых смесей с известными концентрациями компонентов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На кафедре «Автоматизация технологических процессов» Тверского государственного технического университета проводятся исследования, направленные на создание так называемых самокалибрующихся хроматографов. Суть самокалибровки состоит во включении в цикл хроматографического анализа дополнительной операции предварительного измерения массы или объема в газовой фазе пробы (или известной ее части) анализируемой среды, вводимой на анализ, и измерении в процессе хроматографического разделения этой среды массы или объемной концентрации в газовой фазе отдельных компонентов с помощью детектора плотности газов или равночувствительного детектора, что дает возможность определять массовую или объемную в газовой фазе концентрации компонентов среды, не выполняя процесс калибровки.

Впервые схема самокалибрующегося газового хроматографа была описана автором данной статьи в [8], затем это направление хроматографического приборостроения получило развитие в [9] и [10]. Из множества современных газовых детекторов [11] лишь небольшое число способно измерять массовые или объемные в газовой фазе концентрации компонентов в потоке газа-носителя. Одним из первых детекторов, позволяющих измерять объемную концентрацию компонентов в газовой фазе и их объем (путем расчета площадей сигналов детектора), был диффузионный детектор, названный равночувствительным (описан в книге [12]). Измерение объемной концентрации компонентов этим детектором осуществляется в процессе диффузии газа-носителя (гелия или водорода) через селективно проницаемую фторопластовую мембрану в поток вспомогательного газа (азота или воздуха). При этом объемная концентрация детектируемого компонента определяется по уменьшению концентрации гелия или водорода в потоке вспомогательного газа в процессе поступления компонента в газовый детектор. Принцип равночувствительного детектирования газов и паров получил развитие в диффузионном детекторе, описанном в работе [13]. В нем используется явление диффузии детектируемых углеводородных компонентов через пористую мембрану в поток газа-носителя (гелия) и измерение концентрации продиффундировавших компонентов с помощью термокондуктометрического детектора.

Замечательным свойством равночувствительных детекторов является то, что вырабатываемый ими сигнал зависит только от объемной концентрации детектируемого компонента в газе-носителе и не зависит от природы компонента. В связи с этим площадь сигналов таких детекторов описывается выражением

$$S_i = K_V \cdot V_i, \quad (1)$$

где  $S_i$  – площадь  $i$ -го компонента на хроматограмме;  $K_V$  – коэффициент преобразования детектора по объему в газовой фазе;  $V_i$  – объем  $i$ -го компонента в газовой фазе.

В настоящее время известно лишь несколько детекторов, сигнал которых зависит от плотности компонентов в газовой фазе. Первым детектором, обладающим такой способностью, стал аэростатический детектор плотности газов [14], предложенный в начальный период развития газовой хроматографии. В основе его работы лежит измерение аэростатического давления столба газа постоянной высоты с помощью термоанемометров. При использовании для работы детектора гелия в качестве газа-носителя площадь его сигнала  $S_g$  приближенно описывается выражением

$$S_g = K_m \cdot m_i, \quad (2)$$

где  $K_m$  – коэффициент преобразования детектора по массе;  $m_i$  – масса  $i$ -го детектируемого компонента.

Экспериментально установлено, что данный детектор обладает достаточной чувствительностью при работе на газе-носителе азоте, а при работе на газе-носителе гелии его чувствительность низка. Этому недостатка нет у волноводного акустического детектора, описанного в работе [15]. В нем используются явления, которые возникают в волноводе при формировании стоячей волны. При этом энергия акустических колебаний и ее изменения в момент поступления в детектор компонентов измеряются с помощью терморезистора, включенного в неуравновешенный электрический мост.

Выражением (2) приблизительно описывается сигнал для углеводородов [16] высокочувствительного пламенно-ионизационного детектора [17].

Новым детектором, позволяющим измерять массы компонентов в процессе хроматографического анализа, является мультипеллисторный детектор, описанный в [18]. В нем используется эффект каталитического сгорания углеводородов на цепочке пеллисторов. При этом происходит полное сгорание детектируемых горючих компонентов, что обеспечивает зависимость сигнала от низшей удельной объемной теплоты сгорания, которая пропорциональна плотности горючих газов в газовой фазе. Зависимость (2) для площади сигнала этого детектора выполняется достаточно точно, так как сигнал не зависит от плотности газа-носителя, как это имеет место у аэростатических и волноводных акустических детекторов. Использование мультипеллисторного детектора в самокалибрующихся газовых хроматографах считается предпочтительным, так как позволяет определять массовую концентрацию компонентов в потоке газа-носителя вне зависимости от фазы исходной пробы. При этом следует отметить, что мультипеллисторный термохимический детектор способен работать на газе-носителе гелии и обладать при этом чувствительностью, равной чувствительности термокондуктометрического детектора, который также работает на гелии.

На рис. 1 показаны три схемы самокалибрующихся газовых хроматографов, которые могут использоваться в анализаторах состава газовых и жидких сред.

Описания этих схем предполагают использование в составе хроматографа мультипеллисторного детектора газов и паров, позволяющего измерять массу детектируемых компонентов. Этот детектор при работе с использованием гелия требует дополнительной подачи воздуха для поддержания процесса каталитического горения компонентов. На рис. 1 показана линия подачи воздуха в мультипеллисторный детектор.

Газовый хроматограф, реализованный по схеме (рис. 1а) [8], работает следующим образом. Газ-носитель (гелий) подается в два устройства стабилизации параметров, каждое из которых содержит включенные последовательно стабилизаторы давления и расхода. По верхней линии газ-носитель из устройства стабилизации поступает последовательно в дозатор, затем в испаритель жидких проб, насадочную хроматографическую колонку и газовый детектор. При этом часть пробы анализируемой среды через дроссель направляется в нижнюю линию, где подхватывается потоком газа-носителя, поступающего из нижнего стабилизирующего устройства, и транспортируется им в газовый детектор.

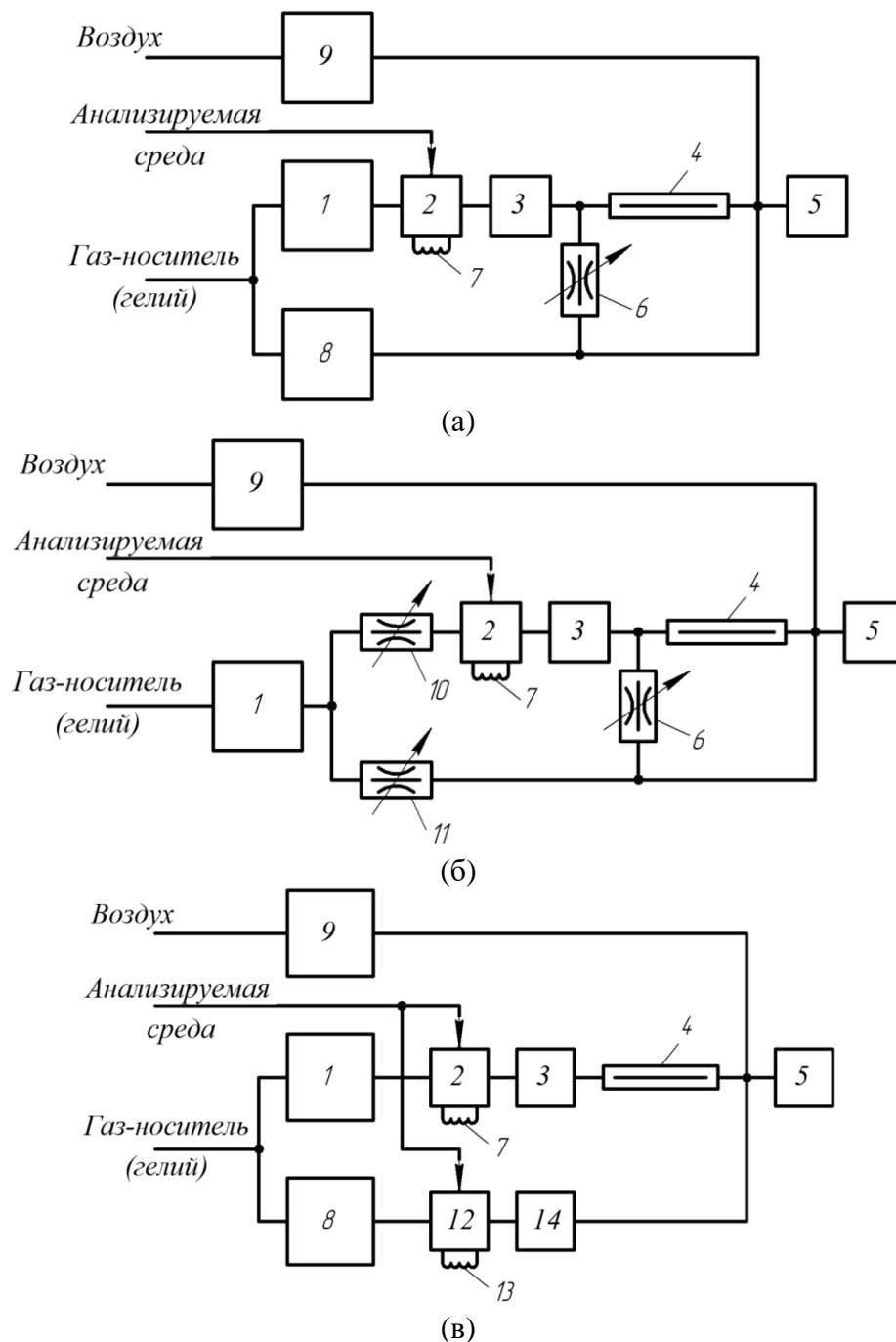


Рис. 1. Схемы самокалибрующихся газовых хроматографов:  
первая (а); вторая (б); третья (в);

1, 8, 9 – устройство стабилизации параметров газов;

2, 12 – дозаторы; 3, 14 – испарители жидких проб;

4 – насадочная хроматографическая колонка; 5 – мультипеллиторный детектор;

6 – постоянный дроссель; 7, 13 – дозируемые объемы анализируемой среды;

10, 11 – переменные дроссели

Расходы газа-носителя в верхней и нижней линиях подобраны так, что в газовый детектор первоначально поступает часть пробы, которая через дроссель вводится в нижнюю линию, а затем уже происходит измерение компонентов, поступающих из хроматографической колонки. Подача через дроссель части пробы в нижнюю линию

осуществляется для измерения ее массы или объема в газовой фазе. При этом часть пробы подбирается так, что вызывает сигнал детектора (рис. 2а) в пределах линейности диапазона его статической характеристики. Это позволяет по измеренному значению части массы пробы измерять значение массы пробы, поступающей в газовый хроматограф на анализ.

Для измерения соотношения массы пробы и ее части при настройке хроматографа с помощью дозатора на анализ вводится проба некоторого чистого вещества и регистрируется его хроматограмма (рис. 2б), по которой определяются площади  $S_{01}$  и  $S_{02}$ . Площадь  $S_{01}$  соответствует поступлению однокомпонентного вещества из постоянного дросселя в детектор, площадь  $S_{02}$  – поступлению этого вещества из хроматографической колонки в детектор.

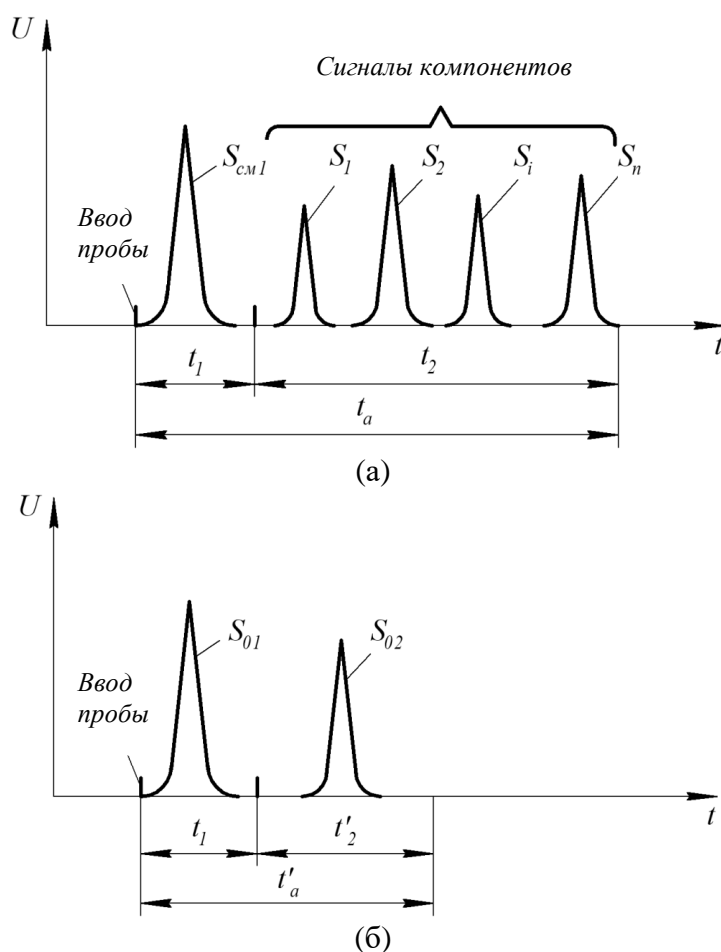


Рис. 2. Виды хроматограммы, получаемой на основе самокалибрующихся хроматографов (построены по схемам (см. рис. 1)):

первый (а); второй (б);  $U$  – сигнал детектора;  $t$  – время;  
 $S_1; S_2; S_i \dots S_n$  – площади сигналов  $n$  компонентов анализируемой среды;  
 $t_1$  – время измерения сигнала, вызванного частью пробы, поступающей в детектор из дросселя;  $t_2$  – время регистрации хроматограммы;  $t'_2$  – время регистрации сигнала, вызываемого частью пробы чистого вещества, поступающего в детектор из хроматографической колонки;  $t_a$  – время анализа пробы среды;  
 $t'_a$  – время анализа чистого вещества

По значениям этих площадей определяется отношение потоков анализируемой среды, поступающих в хроматографическую колонку и постоянный дроссель, т.е. определяется отношение

$$K_D = \frac{S_{02}}{S_{01}}. \quad (3)$$

Значение коэффициента  $K_D$  позволяет рассчитывать массовую концентрацию любого  $i$ -го компонента в газовой или жидкой фазе  $C_i^M$  как при полной, так и при неполной хроматограмме из выражения

$$C_i^M = \frac{S_i}{S_{CM1} \cdot K_D}, \quad (4)$$

где  $S_i$  – площадь сигнала  $i$ -го детектируемого компонента;  $S_{CM1}$  – площадь сигнала, вызываемого частью пробы, поступающей через постоянный дроссель в детектор.

Схема самокалибрующегося хроматографа (см. рис. 1б) [9] отличается от схемы хроматографа (см. рис. 1а) тем, что в ней используются вместо двух устройств для стабилизации параметров газа-носителя одно такое устройство и два переменных дросселя. Это несколько уменьшает стоимость хроматографа, однако (в случае расположения этих дросселей в термостате хроматографа) здесь возникают трудности, связанные с необходимостью настройки сопротивлений дросселей при температуре термостата. При этом работа хроматографа, построенного по схеме на рис. 1б, ничем не отличается от работы хроматографа, построенного по схеме на рис. 1а.

Подробное описание процедур интерпретации измерительной информации, получаемой с помощью самокалибрующихся хроматографов, построенных по схемам (см. рис. 1а, б), приведено в статье [19].

Из описания схем (см. рис. 1а, б) следует, что при настройке таких самокалибрующихся хроматографов необходимо определение коэффициента деления потока. Самокалибрующийся хроматограф, построенный по схеме [10], не требует проведения этой процедуры (см. рис. 1в). Он работает следующим образом. Газ-носитель поступает в два устройства стабилизации его параметров. По верхней линии (см. рис. 1в) газ-носитель последовательно поступает в дозатор, затем в испаритель жидких проб, насадочную хроматографическую колонку и газовый детектор. По нижней линии (см. рис. 1в) газ-носитель поступает последовательно в дополнительный дозатор, затем в дополнительный испаритель и непосредственно в газовый детектор. Дозаторы снабжены дозируемыми объемами для отбора проб анализируемой среды. При этом дозируемый объем дополнительного дозатора имеет значительно меньшую вместимость, чем дозируемый объем основного дозатора. Он подбирается при изготовлении анализатора так, что сигнал детектора, создаваемый пробой анализируемой среды, поступающей из дополнительного дозатора, находился бы в пределах линейности статической характеристики последнего.

При работе такого самокалибрующегося хроматографа проба анализируемой среды из дополнительного дозатора транспортируется потоком газа-носителя непосредственно в газовый детектор, вызывая его сигнал площадью  $S_d$  (рис. 3), а затем осуществляется регистрация сигналов, порожденных компонентами, вытекающими после разделения из хроматографической колонки.

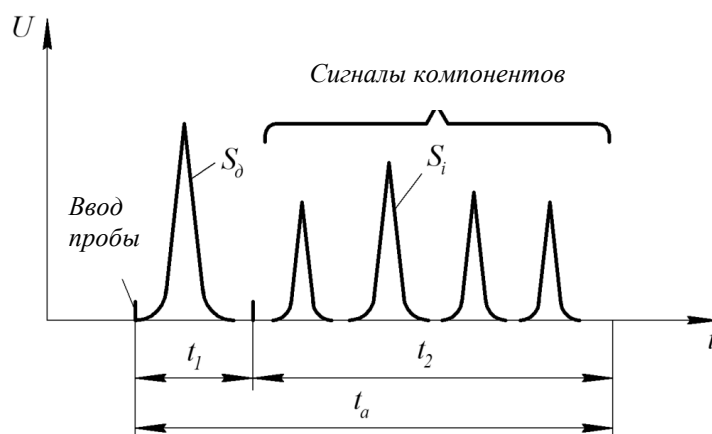


Рис. 3. Вид хроматограммы, получаемой самокалибрующимся хроматографом (построена по схеме (см. рис. 1в))

Отношение  $K_0$  вместимостей основного и дополнительного дозируемых объемов определяется заранее при изготовлении анализатора. Оно описывается выражением

$$K_\delta = \frac{V_0}{V_\delta}, \quad (5)$$

где  $V_0$  и  $V_\delta$  – вместимости основного и дополнительного дозируемых объемов соответственно.

В этом случае массовая концентрация  $i$ -го компонента в анализируемой среде может быть определена из выражения

$$C_i^m = \frac{S_i}{S_\delta \cdot K_\delta}. \quad (6)$$

Использование самокалибрующегося хроматографа, построенного по схеме (см. рис. 1в), позволяет исключить необходимость проведения процедур, связанных с использованием чистых компонентов и каких-либо измерений.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание самокалибрующихся хроматографов, особенно потоковых, позволяет поставить на более высокий технический уровень хроматографические измерения. Описанные в статье самокалибрующиеся хроматографы предполагают использование в своем составе насадочных хроматографических колонок. С учетом современных тенденций к более широкому использованию капиллярных хроматографических колонок актуально проведение исследований и разработок детекторов плотности и равночувствительных детекторов, способных работать с капиллярными хроматографическими колонками, для создания самокалибрующихся хроматографов с такими колонками.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат. 1962. 442 с.
2. Ногаре С.Д., Джувет Р.С. Газо-жидкостная хроматография: теория и практика. Л.: Недра. 1966. 471 с.
3. Руководство по газовой хроматографии: в 2 ч. / под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир. 1988. Ч. 2. 510 с.
4. Шингляр М. Газовая хроматография в практике. М.: Химия. 1964. 195 с.
5. Тхоржевский В.П. Автоматический анализ газов и жидкостей на химических предприятиях. М.: Химия. 1976. 272 с.
6. Липавский В.Н., Березкин В.Г. Автоматические газовые потоковые хроматографы. М.: Химия. 1982. 224 с.
7. Автоматизация и средства контроля производственных процессов в нефтехимической и химической промышленности: справочник. Т. 4. М.: Недра. 1973. 624 с.
8. Патент РФ 84123. *Газовый хроматограф* / Илясов Л.В., Волкова Я.В.; Заявл. 17.02.2009. Оpubл. 27.06.2009. Бюл. № 18.
9. Патент РФ 189684. *Газовый хроматограф* / Давыденков А.К., Илясов Л.В.; Заявл. 20.03.2019. Оpubл. 30.05.2019. Бюл. № 16.
10. Патент РФ 199841. *Газовый хроматограф* / Илясов Л.В., Иванова Н.И.; Заявл. 25.05.2020. Оpubл. 22.09.2020. Бюл. № 27.
11. Бражников В.В. Детекторы для хроматографии. М.: Машиностроение. 1992. 320 с.
12. Фарзане Н.Г., Илясов Л.В., Азим-заде А.Ю. Автоматические детекторы газов и жидкостей. М.: Энергоатомиздат. 1983. 96 с.
13. Варламов А.П. Диффузионные равночувствительные детекторы газов и паров. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва. 2004. 166 с.
14. Martin A.J.P., James A.T. Gas-liquid chromatography: the gas-density meter, a new apparatus for the detection of vapours in flowing gas stream // *Biochemical Journal*. 1956. V. 63 (1). Pp. 138–143.
15. Тарик Ю. Волноводные акустические детекторы газов и паров. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва. 2003. 157 с.
16. Беккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Техносфера. 2009. 470 с.
17. McWilliam I.G., Dewar R.A. Flame ionization detector for gas chromatography // *Nature*. 1958. Pp. 142–152.
18. Патент РФ 184021. *Термохимический детектор газов* / Давыденков А.К., Илясов Л.В.; Заявл. 31.08.2018. Оpubл. 11.10.2018. Бюл. № 29.
19. Илясов Л.В. Интерпретация измерительной информации, получаемой от самокалибрующихся газовых хроматографов // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Технические науки»*. 2020. № 1 (5). С. 63–74.

**Для цитирования:** Илясов Л.В. Схемы и детекторы самокалибрующихся газовых хроматографов // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Технические науки»*. 2022. № 1 (13). С. 66–75.



## SCHEMES AND DETECTORS OF SELF-CALIBRATING GAS CHROMATOGRAPHS

L.V. ILYASOV, Dr. Sc.

Tver State Technical University, 22, Af. Nikitin emb., 170026, Tver,  
Russian Federation, e-mail: lvi450714@mail.ru

Gas chromatographs self-calibration consist in including of mass or volume of gas phase sample (or its known part) measuring in analyzing media, injected during analysis. Gas phase mass or volume of individual compounds determines using densitometer or detector of equal sensitivity during chromatographic analysis that allows mass or volume concentration detection in analyzing media without prior calibration of gas chromatograph. Modern gas phase densitometer detectors and detector of equal sensitivity suitable for application in self-calibration chromatographs are determined and correlation curves describing analytical signal and calculation procedures providing self-calibration procedures are given. Application of self-calibration chromatographs provides simple interpretation of measuring information, obtained during gas chromatography analysis.

*Keywords:* calibration, chromatograph, gas phase density detector, detector of equal sensitivity.

### REFERENCES

1. Zhukhovitskii A.A., Turkel'taub N.M. *Gazovaya khromatografiya* [Gas chromatography]. Moscow: Gostoptekhizdat. 1962. 442 p.
2. Nogare S.D., Dzhuvet R.S. *Gazo-zhidkostnaya khromatografiya: teoriya i praktika* [Gas-liquid chromatography: theory and practice]. Leningrad: Nedra. 1966. 471 p.
3. *Rukovodstvo po gazovoy khromatografii: v 2 ch.* [Manual on gas chromatography: in 2 parts]. Ed. E. Leibniz, H.G. Shtruppe. Moscow: Mir. 1988. Part 2. 510 p.
4. Shinglyar M. *Gazovaya khromatografiya v praktike* [Gas chromatography in practice]. Moscow: Khimiya. 1964. 195 p.
5. Tkhorczhevskij V.P. *Avtomaticheskij analiz gazov i zhidkostej na khimicheskikh predpriyatiyakh* [Automated analysis of gases and liquids in chemical plants]. Moscow: Khimiya. 1976. 272 p.
6. Lipavsky V.N., Berezkin V.G. *Avtomaticheskiye gazovye potokovye khromatografy* [Automatic gas flow chromatographs]. Moscow: Khimiya. 1982. 264 p.
7. *Avtomatizatsiya i sredstva kontrolya proizvodstvennykh processov v neftekhimicheskoi i khimicheskoy promishlennosti* [Automation and means of control of production processes in the petrochemical and chemical industries]: directory. V. 4. Moscow: Nedra. 1973. 624 p.
8. Patent RF 84123. *Gazovij hromatograf* [Gas chromatograph]. Ilyasov L.V., Volkova Ya.V. Declared 17.02.2009. Published 27.06.2009. Bulletin No. 18.
9. Patent RF 189684. *Gazovij hromatograf* [Gas chromatograph]. Davidenkov A.K., Ilyasov L.V. Declared 20.03.2019. Published 30.05.2019. Bulletin No. 16.
10. Patent RF 199841. *Gazovij hromatograf* [Gas chromatograph]. Ilyasov L.V., Ivanova N.I. Declared 25.05.2020. Published 22.09.2020. Bulletin No. 27.

11. Brazhnikov V.V. Detektory dlya hromatografii [Detectors for chromatography]. Moscow: Mashinostroenie. 1992. 320 p.
12. Farzane N.G., Ilyasov L.V., Azim-zade A.Yu. Automatic detectors of gases and liquids [Avtomaticheskie detektory dlya gazov i zhidkostej]. Moscow: Energoatomizdat. 1983. 96 p.
13. Varlamov A.P. Equally sensitive diffusion detectors of gases and vapors. Cand. Diss. (Engineering). Moscow. 2004. 166 p.
14. Martin A.J.P., James A.T. Gas-liquid chromatography: the gas-density meter, a new apparatus for the detection of vapours in flowing gas stream. *Biochemical Journal*. 1956. V. 63 (1), pp. 138–143.
15. Tarik Yu. Guided wave acoustic gas and vapor detectors. Cand. Diss. (Engineering). Moscow. 2003. 157 p.
16. Böcker J. Khromatografiya. Instrumentalnaya analitika: metody khromatografii i kapillyarnogo elektroforeza [Chromatography. Instrumental analytics: methods of chromatography and capillary electrophoresis]. Moscow: Technosphere. 2009. 470 p.
17. McWilliam I.G., Dewar R.A. Flame ionization detector for gas chromatography. *Nature*. 1958, pp. 142–152.
18. Patent RF 184021. *Termohimicheskij detektor gazov* [Thermochemical gas detector]. Davidenkov A.K., Ilyasov L.V. Declared 31.08.2018. Published 11.10.2018. Bulletin No. 29.
19. Ilyasov L.V. Interpretation of measurable information, obtained from self calibrating gas chromatographs. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya «Tekhnicheskiye nauki»*. 2020. No. 1 (5), pp. 63–74. (In Russian).

Поступила в редакцию/received: 15.10.2021; после рецензирования/revise: 24.01.2022;  
принята/accepted: 31.01.2022