

# ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ

УДК 681.5.08

## МУЛЬТИПЕЛЛИСТОРНЫЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

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

Приводятся результаты разработок нового термохимического детектора горючих веществ, названного мультипеллисторным термохимическим детектором (МПТХД) и реализованного на базе термохимических чувствительных элементов типа ТТЧЭ-2. Детектор содержит пакет из четырех измерительных и четырех сравнительных чувствительных пеллисторных элементов, установленных таким образом, что их держатели создают проточную камеру, на оси которой размещены пеллисторы. Экспериментальным путем установлено, что для практически полного сгорания метана, который является наиболее стойким к каталитическому окислению газом, достаточно использовать четыре измерительных и четыре сравнительных чувствительных элемента. Приведена математическая модель сигнала детектора и описана процедура получения количественной информации на основе этой модели. Экспериментальным путем показана возможность использования МПТХД в газовом хроматографе при его работе на воздухе и гелии в качестве газа-носителя. Установлена возможность использования МПТХД в составе анализаторов низшей объемной удельной теплоты сгорания смесей углеводородных газов, а также в самокалибрующихся хроматографах.

*Ключевые слова:* термохимический детектор, мультипеллисторный, хроматограф, горючие газы и пары.

**DOI: 10.46573/2658-5030-2022-3-72-80**

### ВВЕДЕНИЕ

Хроматографический анализ в настоящее время является основным средством получения количественной информации о составе многокомпонентных сред. Как в лабораторных, так и в потоковых автоматических хроматографах наиболее распространенным детектором является термокондуктометрический газовый детектор (детектор по теплопроводности). Высокая стабильность и средняя чувствительность термокондуктометрического детектора обеспечивается при его работе на газе-носителе гелии. Причем для получения количественной информации используются сведения о коэффициентах относительной чувствительности, полученные для различных газов и паров экспериментально. Для большинства веществ эти коэффициенты неизвестны, поэтому для получения количественной информации о составе многокомпонентной смеси применяется абсолютная калибровка хроматографа, которая требует использования чистых веществ и проведения сложных объемных измерений [1–4]. Относительно просто решается задача количественного газохроматографического

*Вестник Тверского государственного технического университета.  
Серия «Технические науки». № 3 (15), 2022*

анализа при использовании детекторов плотности газов [5, 6] и равночувствительных детекторов [7, 8], так как у первых сигнал связан с разностью плотностей детектируемых веществ и газа-носителя, а у вторых – с объемной концентрацией компонента в газе-носителе и не зависит от природы последнего. Равночувствительные детекторы хотя и обеспечивают возможность работы на гелии, но при этом имеют низкую чувствительность, а известные детекторы плотности при работе на этом же газе-носителе также имеют очень низкую чувствительность.

Указанные факторы определяют целесообразность разработки простого детектора, способного работать на гелии, сигнал которого связан с плотностью детектируемых компонентов и который обладает чувствительностью, близкой к чувствительности термокондуктометрического детектора, работающего на гелии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Из современного арсенала газовых детекторов близким по простоте конструкции к термокондуктометрическому детектору является термохимический детектор, сигнал  $U$  которого описывается выражением [9]:

$$U = k \cdot \Psi \cdot Q^H \cdot \alpha, \quad (1)$$

где  $k$  – постоянный коэффициент, зависящий от режимных параметров и характеристик детектирующего устройства;  $\Psi$  – постоянный коэффициент, зависящий от природы детектируемого компонента;  $Q^H$  – низшая объемная удельная теплота сгорания детектируемого компонента в газовой фазе;  $\alpha$  – объемная концентрация детектируемого компонента в газе-носителе.

Такие детекторы обладают на порядок большей чувствительностью по сравнению с термокондуктометрическими и применяются в основном в хроматографах, использующих в качестве газа-носителя воздух [10].

Сигнал МПТХД с достаточной для многих случаев точностью связан с плотностью детектируемых горючих веществ [11, 12]. Прибор способен работать при использовании в качестве газа-носителя воздуха или гелия.

Работа детектора основана на зависимости теплового эффекта каталитического окисления углеводов от плотности последних в газовой фазе. Эта зависимость использована в работе [13] для измерения плотности смесей предельных углеводов в природных газах с помощью одного пеллисторного термохимического детектора. Относительная погрешность такого измерения может составлять  $\pm 6\%$ . Такое высокое значение погрешности, по-видимому, связано с тем фактом, что степени окисления различных углеводов при постоянной температуре пеллисторов существенно различаются, о чем свидетельствует наличие коэффициента  $\Psi$  в математической модели сигнала термохимического пеллисторного детектора. Основным отличием МПТХД, описанного в работе [11], от известных термохимических детекторов является то, что в этом детекторе обеспечивается практически полное окисление любых горючих веществ, а это означает, что коэффициент  $\Psi$  в выражении (1) для всех горючих веществ равен единице. При таком условии для сигнала МПТХД справедливо выражение

$$U = k \cdot Q^H \cdot \alpha, \quad (2)$$

т.е. сигнал детектора определяется низшей объемной удельной теплотой сгорания вещества независимо от его природы. Технически это условие можно реализовать

путем размещения проточной камеры детектора такого количества пеллисторов, при котором будет обеспечиваться практически полное сгорание горючих веществ.

Для определения степени сгорания горючих веществ была создана установка (рис. 1), в которой использовались пеллисторные чувствительные элементы типа ТТЧЭ-2 (рис. 2). Эти элементы имеют удобную конструкцию, а именно: как измерительные, так и сравнительные пеллисторы размещены между электродами, установленными на изготовленном из изоляционного материала кольцевом держателе, что позволяет использовать пакеты из нескольких пеллисторов. При этом кольцеобразные держатели пеллисторов образуют проточную камеру, как показано на рис. 1.

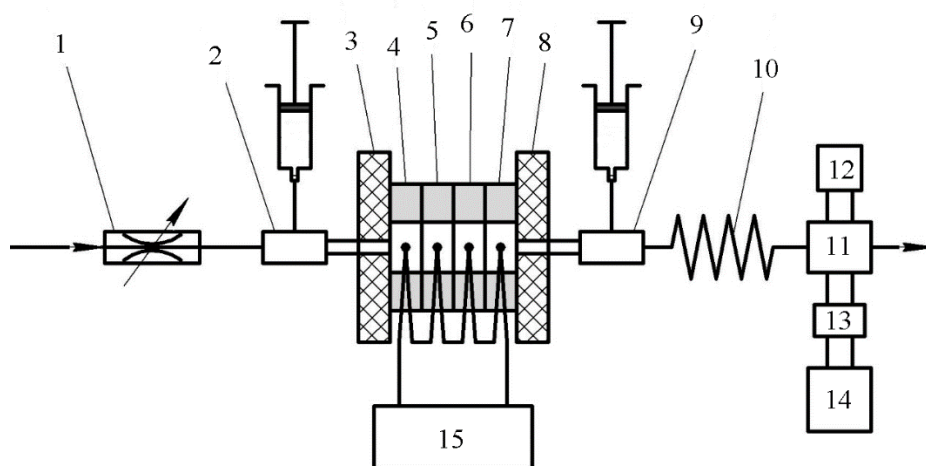


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – переменный дроссель; 2 и 9 – устройства для ввода проб газа; 3 и 8 – фланцы; 4–7 – пеллисторные чувствительные элементы типа ТТЧЭ 2; 10 – колонка; 11 – термохимический детектор; 12 – источник питания термохимического детектора; 13 – делитель напряжения; 14 – электронный потенциометр; 15 – стабилизированный источник постоянного тока

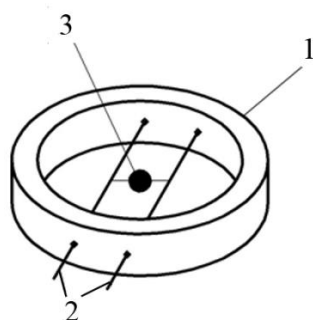


Рис. 2. Конструкция пеллисторного чувствительного элемента:  
1 – кольцеобразный изоляционный держатель; 2 – электроды; 3 – пеллистор

Экспериментальная установка включала в себя источник воздуха постоянного давления; последовательно включенное по потоку воздуха устройство ввода пробы горючего газа, представляющее собой отрезок резиновой трубки; пакет измерительных пеллисторов, размещенных между фланцами; второе устройство ввода пробы горючего газа; колонку в виде трубки из нержавеющей стали внутренним диаметром 3 мм и длиной 600 мм; термохимический детектор с источником стабилизированного питания; делитель сигнала детектора и электронный автоматический потенциометр. Для

нагрева пеллесторов использовался стабилизированный источник питания типа Б5-47.

Исследования осуществлялись следующим образом. К источнику питания подключались один, два, три или четыре пеллестора. С помощью переменного дросселя устанавливался расход воздуха 1,5–3,0 л/ч, а с помощью стабилизированного источника питания устанавливалось максимально допустимое для пеллесторов ТТЧЭ-2 значение тока, равное 165 мА. Через первое устройство ввода микрошприцем вводились пробы анализируемого газа, равные 1,3 и 5 мкл. В качестве анализируемого газа использовался метан, который имеет максимальную стойкость к каталитическому окислению. Проба газа потоком воздуха транспортировалась через проточную камеру с пеллесторами, где происходило ее частичное каталитическое сгорание на поверхности пеллестора, второе устройство ввода пробы и колонку, после чего остатки горючего газа поступали в термохимический детектор, импульсный сигнал которого регистрировался на диаграммной ленте потенциометра. Для определения степени сгорания в каждом опыте такая же по объему проба вводилась во второе устройство ввода. Сигнал термохимического детектора, вызванный этой пробой газа, также регистрировался на диаграммной ленте потенциометра. После завершения этих опытов измерялись амплитуды  $U_1$  и  $U_2$  двух импульсных сигналов. Степень сгорания метана на пеллесторе (пеллесторах) определялась из выражения

$$\Psi = \frac{U_2 - U_1}{U_2}. \quad (3)$$

На графике (рис. 3) показана зависимость степени сгорания метана от числа установленных последовательно пеллесторных чувствительных элементов при следующих условиях:

- расход газа-носителя (воздух) 2 л/ч;
- объем пробы метана 5 мкл;
- ток пеллесторов 165 мА.

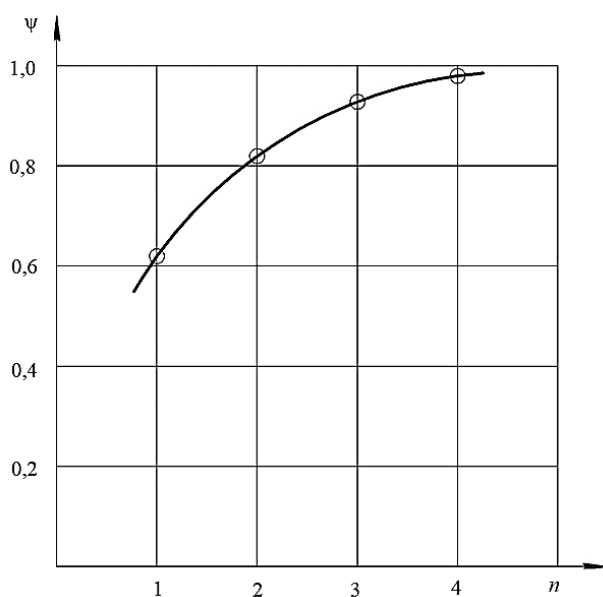


Рис. 3. Зависимость степени сгорания метана от числа пеллесторов

Как видно из рис. 3, при использовании четырех пеллисторных чувствительных элементов степень сгорания метана составляет 0,98, т.е. близка к единице. Аналогичные результаты были получены при всех приведенных выше значениях расхода газа-носителя и объемах пробы метана.

Результаты исследований были использованы при разработке МПТХД, схема которого показана на рис. 4.

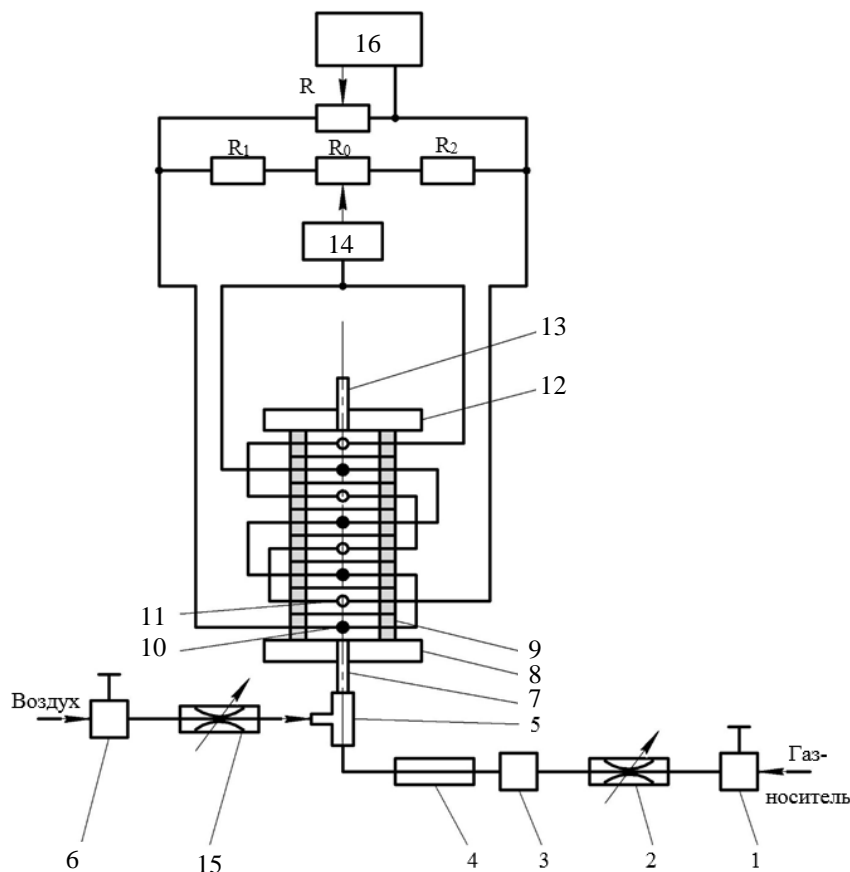


Рис. 4. Схема мультипеллисторного детектора: 1 – стабилизатор расхода гелия; 2 и 15 – переменные дроссели; 3 – устройство ввода пробы газа; 4 – колонка; 5 – тройник; 6 – стабилизатор давления воздуха; 7 – входной штуцер; 8 и 12 – крышки; 9 – кольцеобразные держатели пеллисторов; 10 – измерительные пеллисторы; 11 – сравнительные пеллисторы; 13 – выходной штуцер; 14 – стабилизированный источник электропитания неравновесного моста; 16 – электронный потенциометр;  $R_1$  и  $R_2$  – постоянные резисторы сопротивлением 100 Ом;  $R_0$  – переменный резистор сопротивлением 20 Ом

Детектор содержит пакет из восьми чувствительных элементов типа ТТЧЭ-2, размещенных между двумя крышками, причем измерительные и сравнительные пеллисторы чередуются друг с другом и располагаются вдоль оси проточной камеры, образованной кольцеобразными держателями пеллисторов. При этом первым по потоку размещался измерительный пеллистор (на рис. 4 черными кружочками изображены измерительные, а белыми – сравнительные пеллисторы). Измерительные и сравнительные пеллисторы соединялись последовательно и включались в смежные плечи неуравновешенного электрического моста, в который также включались два

постоянных резистора сопротивлением по 100 Ом и один переменный резистор сопротивлением 20 Ом, служащий для балансировки неуравновешенного моста.

Последний получал питание от стабилизированного источника постоянного тока типа Б5-47, что обеспечивало протекание через пеллисторы постоянного тока, равного 165 мА. Во входной штуцер детектора через тройник подавались в два потока газы, а именно: воздух через стабилизатор давления и газ-носитель (воздух или гелий) через переменный дроссель. После установки начального уровня сигнала детектора с помощью переменного резистора  $R_0$  в поток газа-носителя вводились пробы, объем которых составлял 1, 3 и 5 мкл.

Далее пробы транспортировались потоком газа-носителя через тройник в проточную камеру детектора. При сгорании метана на измерительных пеллисторах их температура увеличивалась, следовательно, увеличивалось и их суммарное электрическое сопротивление. При этом суммарное электрическое сопротивление сравнительных пеллисторов, которые, как и в обычных термохимических детекторах, служат для исключения влияния на результат измерения температуры анализируемого газа, не изменялось. Это вызывало разбаланс неуравновешенного моста, который после масштабирования на делителе напряжения измерялся и регистрировался автоматическим потенциометром. Возникающий импульсный сигнал имел форму, близкую к кривой Гаусса. Для интерпретации измерительной информации, получаемой с помощью МПТХД, была использована зависимость между низшей объемной удельной теплоты сгорания и плотностью газов и паров многих углеводородов. Расчеты, выполненные с использованием справочных данных о низшей объемной удельной теплоте сгорания парафиновых углеводородов начиная от  $C_1$  до  $C_8$  и олефиновых углеводородов от  $C_2$  до  $C_5$ , позволили представить эту зависимость в виде

$$Q_i^H = K_0 \cdot \rho_i, \quad (4)$$

где  $Q_i^H$  – объемная низшая удельная теплота сгорания  $i$ -го компонента;  $\rho_i$  – плотность  $i$ -го компонента в нормальных условиях;  $K_0$  – постоянный коэффициент, равный 45,5–45,8 кДж/кг.

По существу, коэффициент  $K_0$  представляет собой удельную массовую низшую теплоту сгорания названных углеводородов. С учетом выражения (4) выражение (2) можно представить в виде

$$U = K_0 \cdot k \cdot \rho \cdot \alpha. \quad (5)$$

Объемная концентрация детектируемого вещества в потоке газа-носителя описывается выражением

$$\alpha = \frac{q_i}{q_{г-н}}, \quad (6)$$

где  $q_i$  – парциальный объемный расход  $i$ -го компонента в потоке газа-носителя;  $q_{г-н}$  – объемный расход газа-носителя.

Площадь импульсного сигнала детектора в этом случае описывается выражением

$$S = \int_{\tau_1}^{\tau_2} U d\tau = \int_{\tau_1}^{\tau_2} k \cdot K_0 \cdot \rho_i \frac{q_i}{q_{г-н}} \cdot \alpha d\tau = K \cdot m_i, \quad (7)$$

где  $K = \frac{k \cdot K_0}{q_{г-н}}$  – постоянный для принятых условий анализа коэффициент;  
 $m_i = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \rho_i \cdot q_i \cdot d\tau$  – масса  $i$ -го детектируемого компонента;  $\tau_2$  и  $\tau_1$  – моменты начала и окончания выхода  $i$ -го детектируемого компонента в детектор.

Из выражения (7) следует, что площадь импульсного сигнала пропорциональна массе  $i$ -го детектируемого компонента. Выражение (7) позволяет осуществлять расчет хроматограммы. Массовая доляная концентрация  $i$ -го компонента может быть определена по формуле

$$C_i^m = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} = \frac{K \cdot m_i}{\sum_{i=1}^n K \cdot m_i} = \frac{m_i}{M}, \quad (8)$$

где  $M$  – масса пробы анализируемой среды.

Для расчета хроматограмм при использовании МПТХД не требуется дополнительной информации о каких-либо поправочных коэффициентах.

Мультипеллисторный термохимический детектор был использован для анализа многокомпонентных смесей углеводородов, а именно пирогаза и природного газа, состав которых определялся с помощью хроматографа. Расхождение между измеренными концентрациями компонентов составило  $\pm 2-3$  %. В этих опытах в качестве газа-носителя использовался осушенный воздух.

Наибольший интерес представляет возможность практического применения МПТХД при использовании в качестве газа-носителя гелия, так как последний в настоящее время чаще всего применяется в лабораторных и промышленных хроматографах. Проведенные предварительные исследования показали, что МПТХД сохраняет работоспособность при работе на гелии в том случае, когда расход воздуха, подаваемого в детектор, превосходит расход гелия не менее чем в пять раз. Полученные при таких условиях хроматограммы многокомпонентных газовых сред свидетельствуют о том, что зависимость (7), описывающая сигнал МПТХД, сохраняется при использовании в качестве газа-носителя гелия.

Из всего вышесказанного следует, что предложенное устройство позволяет в процессе хроматографического анализа получать информацию о массе детектируемых углеводородных компонентов и вычислять по хроматограмме массовую концентрацию веществ без каких-либо поправочных коэффициентов. Он может также использоваться для измерения низшей объемной удельной теплоты сгорания смесей углеводородных газов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в статье результаты следует рассматривать как предварительные. Необходимо провести исследование работы МПТХД на газе-носителе гелии в составе лабораторных и промышленных хроматографов, изучить возможность его использования в составе анализаторов низшей объемной удельной теплоты сгорания газов (т.е. в качестве калориметра), а также в самокалибрующихся газовых хроматографах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по газовой хроматографии: в 2 ч. / под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 480 с.

2. Беккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Техносфера, 2009. 470 с.
3. Сажин С.Г. Приборы контроля состава и качества технологических сред: учебное пособие. СПб.: Лань, 2012. 431 с.
4. Грушка Э., Йенсен Э., Хатиб С. [и др.]. Количественный анализ хроматографическим методом. М.: Мир, 1990. 319 с.
5. Бражников В.В. Детекторы для хроматографии. М.: Машиностроение, 1992. 320 с.
6. Юнес Т. Волноводные акустические детекторы газов и паров. Дисс... канд. техн. наук. Москва. 2003. 157 с.
7. Фарзани Н.Г., Илясов Л.В., Азим-заде А.Ю. Автоматические детекторы газов и жидкостей. М.: Энергоатомиздат, 1983. 96 с.
8. Варламов А.П. Диффузионные равночувствительные детекторы газов и паров. Дисс... канд. техн. наук. Москва. 2004. 166 с.
9. Фарзани Н.Г., Илясов Л.В., Азим-заде А.Ю. Технологические измерения и приборы. М.: Высш. школа, 1989. 455 с.
10. Авдеева А.А., Белосельский Б.С., Краснов М.Н. Контроль топлива на электростанциях. М.: Энергия, 1973. 384 с.
11. Патент РФ 184021. *Термохимический детектор газов* / Давыденков А.К., Илясов Л.В.; Заявл. 31.08.2018. Оpubл. 11.10.2018, Бюл. № 29.
12. 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.
13. Тарасевич В.Н. Металлические терморезистивные преобразователи горючих газов. Киев: Наукова думка, 1988. 282 с.

**Для цитирования:** Илясов Л.В. Мультипеллисторный термохимический детектор для газовой хроматографии // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Технические науки»*. 2022. № 3 (15). С. 72–80.

## **MULTIPELLISTOR THERMOCHEMICAL DETECTOR FOR GAS CHROMATOGRAPHY**

L.V. ILYASOV, Dr. Sc.

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

The results of new thermochemical detector development for combustible gases determination are discussed. Detector is denoted as multi pellistor thermochemical detector (MPTD) and produced using thermochemical sensitive point tribrach sensing elements type 2 (PTSE-2). Detector contains assembly of four measuring pellistor elements and four sensitive comparisonpellistor elements, positioned the way so that their holders to form flow chamber. Pellistors are placed on the flow chamber central axis. Experimentally it was found that for complete combustion of methane, that considered to be the most stable gas for catalytic oxidation, four sensitive measuring and four sensitive comparison elements are needed.



Mathematical model of detector signal is described and procedure of qualitative data obtaining using this model discussed. Possibility of MPTD application in gas chromatograph was shown experimentally in case of chromatograph operation using air or helium as carrier gas. Possibility of MPTD application in gas analyzing systems for determination of low volume combustion heat of hydrocarbon containing gases, and in self calibrate chromatographs was shown.

*Keywords:* thermochemical detector, multi pellistor, chromatograph, combustible gases and vapors.

## REFERENCES

1. Rukovodstvo po gazovoy khromatografii: v 2 t. [Manual on gas chromatography: in 2 v., V. 1] / ed. E. Leibniz, H.G. Shtruppe. Moscow: Mir, 1988. T. 1. 480 p.
2. Bokker Y. Khromatografiya. Instrumentalnaya analitika: metody khromatografii i kapillyarnogo elektroforeza [Chromatography. Instrumental analytics: methods of chromatography and capillary electrophoresis]. Moscow: Tekhnosfera, 2009. 470 p.
3. Sazhin S.G. Pribory kontrolya sostava i kachestva tekhnologicheskikh sred: Uchebnoye posobiye [Devices for monitoring the composition and quality of technological environments: Textbook]. St. Petersburg: Lan', 2012. 431 p.
4. Grushka E., Yensen E., Khatib S., et al. Kolichestvennyy analiz khromatograficheskim metodom [Quantitative analysis by chromatographic method]. Moscow: Mir, 1990. 319 p.
5. Brazhnikov V.V. Detektori dlya hromatografii [Detectors for chromatography]. Moscow: Mashinostroenie, 1992. 320 p.
6. Yunes T. Waveguide acoustic detectors of gases and vapors. Cand. Diss. (Engineering). Moscow. 2003. 157 p. (In Russian).
7. Farzane N.G., Ilyasov L.V., Azim-zade A.Yu. Automatic detectors of gases and liquids [Avtomaticheskie detektori dlya gazov i zhidkostej]. Moscow: Energoatomizdat, 1983. 96 p.
8. Varlamov A.P. Diffusion equally sensitive detectors of gases and vapors. Cand. Diss. (Engineering). Moscow. 2004. 166 p. (In Russian).
9. Farzane N.G., Ilyasov L.V., Azim-zade A.Yu. Tekhnologicheskiye izmereniya i pribory [Technological measurements and devices]. Moscow: Vysshaya shkola, 1989. 455 p.
10. Avdeeva A.A., Beloselsky B.S., Krasnov M.N. Kontrol topliva na elektrostantsiyakh [Fuel control at power plants]. Moscow: Energiya, 1973. 384 p.
11. 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.
12. Ilyasov L.V. Interpretation of measurement information obtained from self-calibrating gas chromatographs *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya «Tekhnicheskiye nauki»*. 2020. No 1 (5), pp. 63–74. (In Russian).
13. Tarasevich V.N. Metallicheskie termorezistivnie preobrazovateli goruchih gazov [Metal thermoresistive converters of combustible gases]. Kiev: Naykova Dymka, 1988. 282 p.

Поступила в редакцию/received: 27.05.2022; после рецензирования/revised: 08.06.2022;  
принята/accepted: 16.06.2022