

Воронова Тамара Сергеевна,

к.т.н., доцент кафедры «Промышленная электроника и информационно-измерительная техника», ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,

Мазур Владимир Геннадьевич,

к.т.н., доцент кафедры «Промышленная электроника и информационно-измерительная техника», ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,

e-mail: system-ntfs@mail.ru

Пудалов Алексей Дмитриевич,

к.т.н., доцент кафедры «Промышленная электроника и информационно-измерительная техника», ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,

e-mail: puddim@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ СОРБЦИОННО- ЧАСТОТНОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА

Voronova T.S., Mazur V.G., Poudalov A.D.

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF CREATING A SORPTION FREQUENCY CHROMATOGRAPHIC DETECTOR

Аннотация. Рассматривается проблема отсутствия селективности в аналитических приборах, которая влияет на точность измерений. Анализируются причины и возможные решения этой проблемы с акцентом на использование хроматографических детекторов и метода пьезокварцевого микровзвешивания. В работе представлены новые сорбенты с гидрофильными функциональными слоями, содержащими амидные, амино-, диольные и цвиттериевые группы различной структуры. Эти сорбенты были синтезированы и использованы для разделения полярных соединений методом гидрофильной хроматографии. В результате исследования были выявлены тенденции влияния структуры функциональных групп, привитого слоя, используемого спейсера и матрицы неподвижной фазы на хроматографические характеристики сорбента.

Ключевые слова: сорбционно-частотный чувствительный элемент, хроматографический детектор, сорбент, многокомпонентная смесь, селективность.

Abstract. The problem of the lack of selectivity in analytical instruments, which affects the accuracy of measurements, is considered. The causes and possible solutions to this problem are analyzed, with an emphasis on the use of chromatographic detectors and the piezo quartz microweighting method. The paper presents new sorbents with hydrophilic functional layers containing amide, amino-, diol and zwitterionic groups of various structures. These sorbents were synthesized and used to separate polar compounds by hydrophilic chromatography. As a result of the study, trends in the influence of the structure of functional groups, the grafted layer, the used spacer and the fixed phase matrix on the chromatographic characteristics of the sorbent were revealed.

Keywords: sorption frequency sensing element, chromatographic detector, sorbent, multicomponent mixture, selectivity.

В аналитических измерениях, когда производятся исследования состава различных веществ, имеется ряд ограничений на возможности используемых методов анализа. К одной из таких особенностей относится высокая сложность определения количества отдельных веществ или их соединений, входящих в состав многокомпонентных парогазовых смесей. Применяемые в настоящее время методы не позволяют изготавливать сенсорные элементы с высокой чувствительностью к отдельным компонентам таких смесей.

Основным требованием, предъявляемым к аналитическим приборам, является высокая параметрическая чувствительность к измеряемому компоненту. Это свойство обеспечивает основные метрологические характеристики прибора, такие как диапазон измерений, основные и дополнительные погрешности измерений и др. Однако точность измерений может быть подвергнута сомнению, если в анализируемой смеси, помимо измеряемого компонента, будет присутствовать другое вещество, обладающее схожими характеристиками. Поэтому важной задачей при выборе средства измерений является обеспечение селективности (избирательности) в данных конкретных условиях измерений.

Анализ парка аналитических приборов показывает, что большинство из них не являются селективными. Так, например, для приборов, основанных на кондуктометрических методах измерений (солемерах), настроенных на измерение какого-то определённого ионного вещества, погрешность в измерениях будет вносить одновременное присутствие ионов примесей. Можно привести более практический пример, касающийся применения алкотестеров, что важно знать как для водителей автомобилей, так и для сотрудников ГИБДД. Обычно принцип работы таких приборов основан либо на термохимическом, либо на оптическом методе. В данном случае присутствие в выдыхаемом человеком воздухе других, помимо паров этанола, веществ может указать на опьянение. Такая ситуация может произойти, например, наличие паров ацетона, сопровождающий некоторые болезни.

Из сказанного выше ясно, что отсутствие селективности измерений является важным фактором, учёт которого необходим. Однако имеется некоторый класс аналитических приборов, для которых отсутствие избирательности является достоинством. Такими приборами являются хроматографические детекторы.

Наиболее распространёнными хроматографическими детекторами являются катарометр и пламенно-ионизационный детектор (ПИД). Первый из них реагирует на изменение теплопроводности, а второй - на электрическую проводимость ионизированной парогазовой смеси. Несмотря на то, что оба этих метода измерений не являются селективными, в данном применении это является преимуществом, потому что вследствие разделительных способностей хроматографической колонки на вход детектора каждый раз поступает бинарная смесь: газ-носитель с одним анализируемым компонентом, затем газ-носитель с другим компонентом и т.д. Качественный состав смеси определяется по временам удерживания данной хроматографической колонкой при фиксированных условиях, а количественный состав по площадям хроматографических пиков. Оба названных выше детектора являются высокочувствительными, что обеспечивает их широкое применение. Однако обоим отличает одна особенность: их чувствительность падает при повышении молекулярной массы анализируемых органических веществ в одном гомологическом ряду.

Исходя из изложенного выше, разработка хроматографического детектора, свободного от указанного недостатка, является актуальной задачей.

Перспективным в этом отношении является метод кварцевого микровзвешивания [1], так как его чувствительность увеличивается при повышении молекулярной массы анализируемого вещества. Применение сорбционного покрытия, нанесённого на электроды масс-чувствительного кварцевого резонатора, позволяет решать поставленную задачу. В данном случае к основным требованиям, предъявляемым к сорбенту, следует отнести высокую сорбционную способность к различным классам анализируемых органических веществ, обратимость процессов сорбции – десорбции, хорошие динамические характеристики, стабильность физико-химических свойств во времени.

На первый взгляд перспективными в этом отношении являются неподвижные хроматографические фазы (сквалан, полиэтиленгликоль, карбовакс и др.), т.е. вещества, которые применяются в качестве сорбентов в хроматографических колонках. Однако оказалось, что, несмотря на высокую вязкость этих сорбентов, они постепенно уносятся потоком газа-носителя, что вызывает дрейф нуля детектора.

В результате поиска подходящих сорбентов были выбраны твёрдые пористые кремнийорганические сорбенты – гели полиорганосилоксанов [2]. Были исследованы датчики с сорбентами на основе полиметилсилоксана и полифенилсилоксана в хроматографическом режиме при анализе смесей алифатических и ароматических углеводородов.

Полученные результаты показали, что при достаточно высокой чувствительности эти датчики не обладают достаточным быстродействием, особенно в режиме десорбции. Так постоянная времени при скачкообразном увеличении концентрации паров гексана и этанола составила несколько секунд, а при скачкообразном уменьшении концентрации (т.е. при десорбции анализируемого вещества) эта характеристика превышает одну минуту. Этот факт, по-видимому, можно объяснить наличием активных адсорбционных центров, обладающих большой энергией связи с молекулами анализируемых веществ.

Были опробованы способы модификации указанных кремнийорганических покрытий. Наиболее предпочтительным оказался способ прививки на них жидких хроматографических фаз.

В качестве сорбента, нанесённого на пьезоэлемент, использовался однороднопористый ксерогель полиметилаллилсилоксана, поры которого пропитывались скваланом. После этого пьезоэлемент с сорбционным покрытием подвергался термообработке. Полученные таким способом чувствительные элементы также были проверены на быстродействие процессов сорбции – десорбции. Постоянная времени при скачкообразном увеличении концентрации гексана и эта-

нола от 0 до 1000 млн⁻¹ (процесс сорбции) составила шесть секунд. При обратном скачке концентраций (процесс десорбции) постоянная времени для гексана также равна шести секундам, а для этанола – десять секунд.

Экспериментальная проверка полученных чувствительных элементов в хроматографическом режиме проводилась с помощью разработанного макета детектора. Макет содержал термостатируемую камеру (температура термостатирования плюс 50 °С) с помещённым в ней чувствительным элементом. Конструкция камеры обеспечивала непосредственное попадание газ-носителя после хроматографической колонки в центральную область чувствительного элемента.

Электрическая схема детектора состоит из рабочего (с чувствительным элементом) и опорного (с опорным кварцевым резонатором) генераторов, смесителя, усилителя и терморегулятора, собранных на интегральных микросхемах. Блок преобразования информации детектора содержит цифровой измеритель частоты, работающий в режиме измерения периода, и цифроаналоговый преобразователь. Электронная схема позволяет регистрировать изменение частоты колебаний с погрешностью $\pm 0,1$ Гц.

В эксперименте использовался хроматограф «Цвет-100» со стальной колонкой (трикрезилфосфат, 15 % на хроматоне N-FW), расход газа-носителя (азота) составил (50 ± 5) см³/мин.

Для определения параметрической чувствительности детектора использовалась смесь в равных объёмных количествах представителей различных классов органических веществ: гексана (контрольное вещество), бензола, трихлорэтилена, метилэтилкетона и этанола. Эта смесь вводилась в испаритель хроматографа микрошприцом МШ-1. Объем вводимой в испаритель дозы варьировался от 0,1 до 1,0 мкл. Хроматограммы регистрировались автоматическим потенциометром. Хроматографические пики для гексана и бензола имели форму, близкую к симметричной, а у остальных трёх веществ были более длинные тылы.

При анализе хроматограмм по стандартной методике был определён коэффициент относительной чувствительности (контрольное вещество – гексан). Его значения составили: для бензола 5,8; для трихлорэтилена 7,4; для метилэтилкетона 23,5; для этанола 31,0. Минимальный предел детектирования (в мг/л) составил: для гексана 3,14; для бензола 0,54; для трихлорэтилена 0,43; для метилэтилкетона 0,14; для этанола 0,10.

Дальнейшие исследования для гомологических рядов предельных углеводородов, спиртов и ароматических углеводородов показали увеличение чувствительности детектора при повышении молекулярной массы этих веществ [3].

Проведённые исследования показали возможность создания сорбционно-частотного хроматографического детектора, отличительной особенностью кото-

рого будет являться высокая чувствительность к парам высокомолекулярных веществ. Однако следует продолжить работы по поиску сорбционных покрытий с более высокой параметрической чувствительностью

ЛИТЕРАТУРА

1. **Воронова, Т.С.** Применение пьезокварцевого микровзвешивания для контроля паров углеводородов / Воронова Т.С. Пудалов А.Д., Мазур В.Г. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2016. Т. 16. № 4. С. 16-18.

2. **Воронова, Т.С.**, Липнин Ю.А., Мазур В.Г., Пудалов А.Д. Исследование сорбционных покрытий пьезокварцевого резонатора с целью разработки приборов контроля органических примесей в газах / Воронова, Т.С., Липнин Ю.А., Мазур В.Г., Пудалов А.Д. // Измерительная техника. 2019. № 4. С. 67-71.

3. **Воронова, Т.С.** Пьезосорбционный детектор органических растворителей в газах / Воронова Т.С. Пудалов А.Д., Мазур В.Г. // Новые информационные технологии в исследовании сложных структур // Материалы Четырнадцатой международной конференции, 19-24 сентября 2022 г. – Томск : Изд. Дом Том. гос. ун-та, 2022. – С. 11.