

МИРОВАЯ ПРЕМЬЕРА: ГХ-СИСТЕМА TRACERA С ИОНИЗАЦИОННЫМ ДЕТЕКТОРОМ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

М.Тремасова, Д.Фармаковский, Shimadzu
smo_mt@shimadzu.ru

Предложена новая разработка компании Shimadzu – система Tracera, которая представляет собой комбинацию уже зарекомендовавшего себя на рынке газового хроматографа GC-2010 Plus с новым универсальным высокочувствительным ионизационным детектором барьерного разряда, способным определять следовые количества любых органических и неорганических веществ. Система Tracera применима во многих областях высокочувствительного анализа, где ранее использовались более сложные установки с множеством детекторов.

ПРЕДПОСЫЛКИ РАЗРАБОТКИ НОВОГО ДЕТЕКТОРА

Метод газовой хроматографии используется для проведения исследований, а также контроля качества во многих областях промышленности, включая нефтехимию, тонкий органический синтез, фармацевтическую, пищевую, парфюмерную, полупроводниковую промышленности. Примером может служить анализ примесей на уровне нескольких ppm в реагентах, используемых для производства чистых химикатов, либо анализ чистоты газов в полупроводниковой промышленности. До сегодняшнего дня для этих целей применяли традиционные газохроматографические детекторы, – в основном, пламенно-ионизационный детектор и детектор по теплопроводности. Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) популярен благодаря сочетанию стабильности и высокой чувствительности, но, к сожалению, способен детектировать следовые количества только органических соединений и не может определять воду и постоянные газы: азот, углекислый газ и т.д. К тому же ПИД не чувствителен к формальдегиду, муравьиной кислоте, имеет низкую чувствитель-

ность к спиртам и аминам (для определения которых необходимо применять дорогостоящий масс-спектрометрический детектор), а также галогенорганическим соединениям (для которых используется детектор электронного захвата). Универсальный и надежный детектор по теплопроводности (ДТП) способен идентифицировать все компоненты, однако его чувствительность не отвечает современным требованиям. Таким образом, для анализа некоторых сложных смесей приходится использовать несколько детекторов одновременно. Например, для анализа атмосферных газов и легких углеводородов (нефтехимия, анализ природного, сжиженного газа, трансформаторного масла и т.д.) до сегодняшнего дня предлагались комплексные газохроматографические системы с комбинацией пламенно-ионизационного детектора и одного или двух детекторов по теплопроводности. При этом часто для следового анализа оксидов углерода дополнительно требовался метанатор – устройство для их каталитического окисления в метан с последующим определением пламенно-ионизационным детектором. Такого рода системы характеризуются высокой

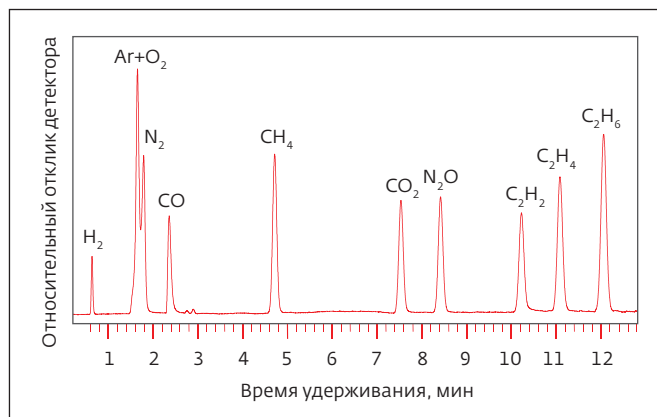


Рис.1. Хроматограмма смеси неорганических газов и легких углеводородов концентрацией 5 ppm, полученная с помощью детектора BID



Рис.2. Система TracerA – комбинация газового хроматографа GC-2010 Plus и нового ионизационного детектора барьерного разряда BID-2010 Plus

стоимостью и сложностью в обслуживании. Другое решение – использование детектора с гелиевой ионизацией (HID). Эти детекторы высокочувствительны, однако чрезвычайно сложны в эксплуатации и, кроме того, имеют недостаточную стабильность.

Таким образом, есть насущная потребность в универсальном, надежном, простом в управлении и при этом чувствительном детекторе для газовой хроматографии. Специалисты компании Shimadzu совместно с учеными из Центра атомных и молекулярных технологий университета Осаки (Япония) после нескольких лет исследований процессов ионизации различных соединений гелиевой плазмой разработали ионизационный детектор барьерного разряда (Barrier Discharge Ionization Detector, BID). Это абсолютно новый универсальный высокочувствительный детектор для определения следовых количеств как органических, так и неорганических соеди-

нений (табл.1), обладающий в то же время превосходной стабильностью. С появлением этого детектора отпала необходимость использования комплексных систем с множеством детекторов даже для самых сложных и многоплановых задач. С помощью одного ионизационного детектора барьерного разряда состав смеси органических и неорганических веществ определяется с высокой чувствительностью всего за один анализ (рис.1), при этом, что очень важно, воспроизводимость результатов остается высокой (табл.2).

Комбинация детектора BID с газовым хроматографом GC-2010 Plus представляет собой систему TracerA (рис.2). Конструкция и принцип работы детектора защищены рядом патентов.

Таблица 1. Сравнение чувствительности детекторов к различным определяемым соединениям

Детектор	Определяемые соединения	Диапазон детектирования (зависит от структуры определяемых соединений, условий анализа и прибора)
Ионизационный детектор барьерного разряда BID	Все соединения, за исключением гелия и неона	1000 ppm – 0,1 ppm
Детектор по теплопроводности ДТП	Все соединения, за исключением газа-носителя	10% – 10 ppm
Пламенно-ионизационный детектор ПИД	Органические соединения, за исключением формальдегида и муравьиной кислоты	10% – 0,1 ppm

Таблица 2. Воспроизводимость площадей пиков (мкВ с) десятикратного анализа смеси 5 ppm неорганических газов и легких углеводородов

Газ	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	N ₂ O	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Площади пиков, мкВ с	2263	10 988	24 335	26 144	22 263	14 507	32 211	45 399
	2240	10 936	23 998	26 184	22 043	14 466	32 808	44 402
	2280	10 936	24 752	26 537	22 435	14 781	32 986	44 883
	2336	10 462	24 032	26 413	22 250	14 705	32 386	45 049
	2237	11 009	23 660	26 413	22 515	15 210	32 312	45 202
	2216	11 058	24 172	26 348	22 398	14 915	32 909	44 878
	2230	10 949	23 955	27 004	22 604	14 941	32 838	45 049
	2291	10 956	24 687	26 642	22 659	14 992	32 871	45 295
	2253	11 011	24 379	26 550	22 426	15 246	33 058	45 515
2237	11 189	24 741	26 679	22 685	15 075	32 792	45 751	
Средняя площадь пиков	2258	10 949	24 271	26 491	22 428	14 884	32 717	45 143
Относительное стандартное отклонение, %	1,57	1,71	1,54	0,95	0,90	1,80	0,92	0,84

ПРИНЦИП РАБОТЫ ИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА (VID)

Как и в большинстве детекторов с гелиевой ионизацией, гелиевая плазма образуется при электрическом возбуждении атомов гелия. Разрядный газ (ультрачистый гелий), используемый для этой цели, подается в ячейку

детектора. За счет высокого напряжения на электродах, расположенных в верхней части (рис.3), молекулы гелия переходят в возбужденное состояние и образуется холодная гелиевая плазма (рис.4). В отличие от большинства остальных детекторов с гелиевой ионизацией, детектор барьерного разряда не создает искро-

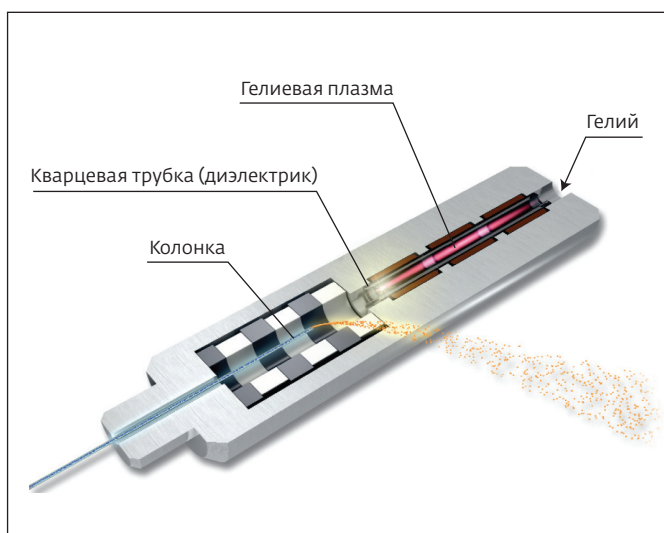


Рис.3. Схема детектора VID в поперечном разрезе

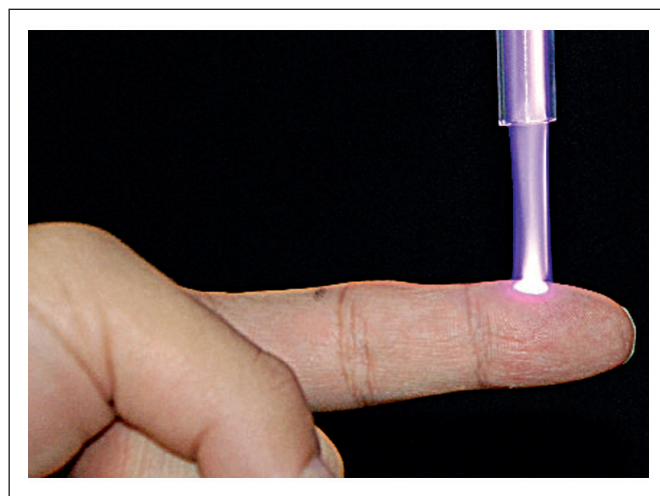


Рис.4. Температура образующейся гелиевой плазмы близка к комнатной

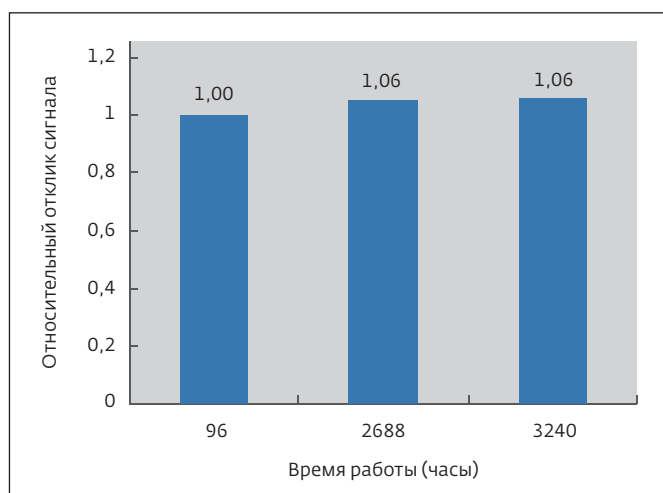


Рис.5. VID – стабильность в течение длительного времени при высокой чувствительности

вой разряд для получения плазмы, благодаря чему безопасен в применении.

Тонкая трубка из кварцевого стекла создает диэлектрический барьер между электродами и гелиевой плазмой. Electrodes do not contact the plasma directly, therefore they do not get contaminated and are not affected by the plasma (due to the fact that there is no need for daily maintenance of the detector and periodic replacement of consumable materials), which is one of the reasons for the high stability of the detector in a barrier discharge. As the tests showed, the relative sensitivity of the detector practically does not change even after 3000 h (and more) of work. On the contrary, during the first weeks of work the sensitivity of the detector slightly increases (fig.5).

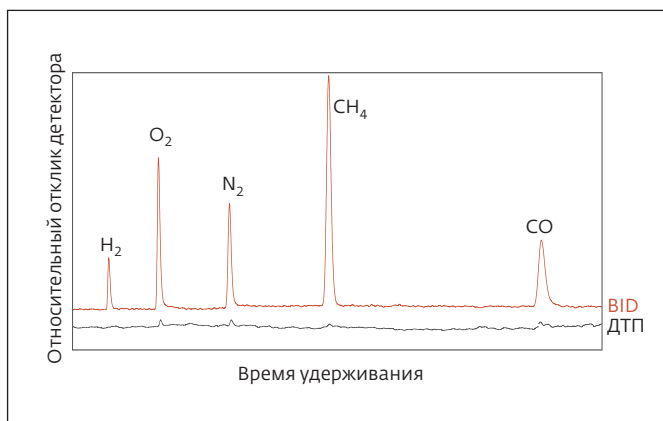


Рис.7. Сравнительный анализ смеси неорганических газов концентрацией 10 ppm – VID проявляет в 100 раз большую чувствительность по сравнению с ДТП

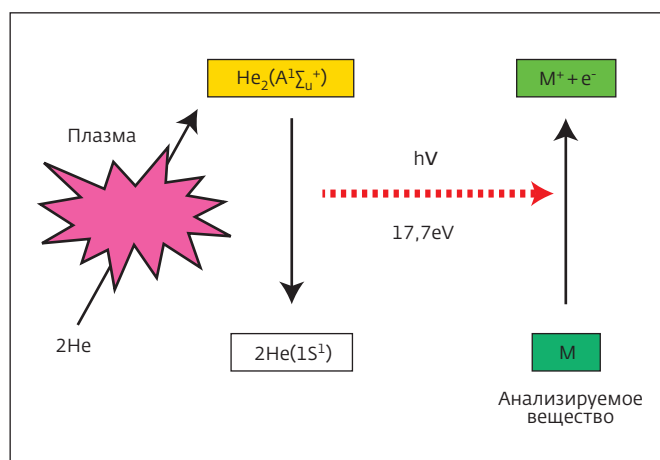


Рис.6. Схема процесса ионизации анализируемого вещества.

Конструктивно VID делится на две зоны. Плазма образуется в верхней зоне, ионизация и детектирование хроматографически разделенных веществ осуществляется в нижней зоне. Ionization of substances occurs not due to collision with excited helium atoms, but under the influence of light, emitted by the helium plasma (fig.6).

Энергия квантов света, используемого для ионизации, чрезвычайно велика и составляет 17,7 эВ, в силу чего VID может определять с высокой чувствительностью все органические и неорганические вещества, за исключением неона и гелия, являющегося разрядным газом.

УЛУЧШЕННЫЙ ПРЕДЕЛ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

Для детектирования веществ разработаны специальные электроды из сапфир-кобальтового сплава. Чувствительность VID в 50-100 раз выше, чем у детектора по теплопроводности (рис.7), и, в зависимости от вещества, в 1,5-5 раз выше, чем у пламенно-ионизационного детектора, тем самым предел обнаружения большинства веществ находится на уровне 100 ppb (табл.1). Динамический диапазон VID составляет пять порядков, что сопоставимо с ДТП и лишь немного меньше, чем у ПИД.

К тому же, в отличие от пламенно-ионизационного детектора, являющегося отличным анализатором для углеводородов из-за своей селективности к С-Н-группе, но проявляющего низкую чувствительность к карбонильным, карбоксильным, гидроксильным

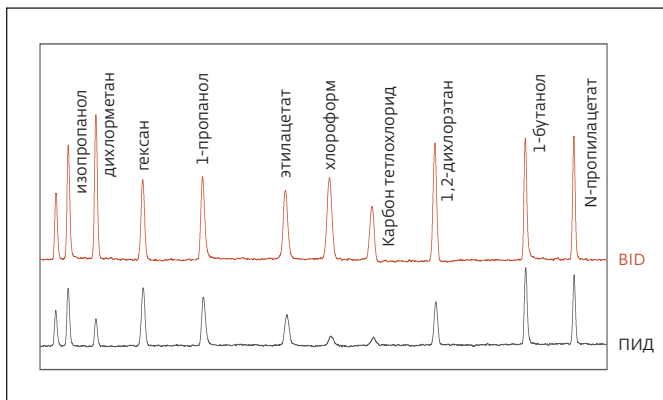


Рис.8. Сравнительный анализ смеси растворителей различных классов (10 ppm) с помощью VID и ПИД

группам, альдегидам и галогенсодержащим соединениям, VID достигает высокой чувствительности к данным веществам с меньшим колебанием относительного отклика (рис.8).

В отличие от других детекторов гелиевого разряда, максимальная температура работы VID достигает 350°C, что дает возможность определять смеси парафинов вплоть до тетратетраконтана (температура кипения 545°C) при повышении температуры колонки до 340°C (рис.9). Таким образом, VID поддерживает анализ высококипящих жидкостей.

Несмотря на высокую чувствительность, VID очень устойчив к высоким концентрациям анализируемых образцов, поэтому VID, так же как и ДТП, может использоваться для анализа жидких образцов. Даже если детектор перегружен растворителем, ему не требуется много времени, по сравнению с ПИД, для возврата сигнала на базовый уровень. Это еще одна сильная сторона новой плазменной технологии.

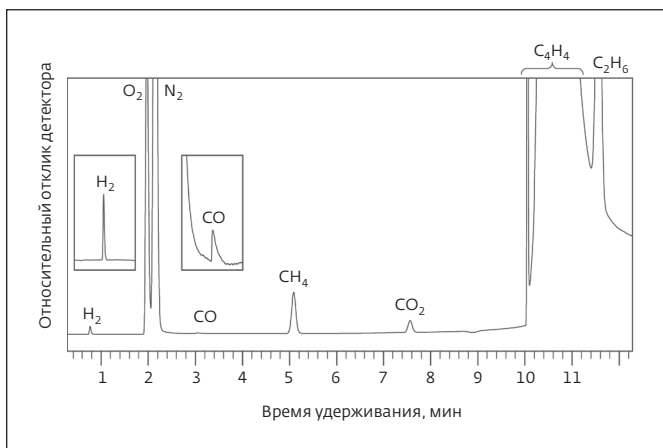


Рис.10. Определение примесей в этилене с помощью VID

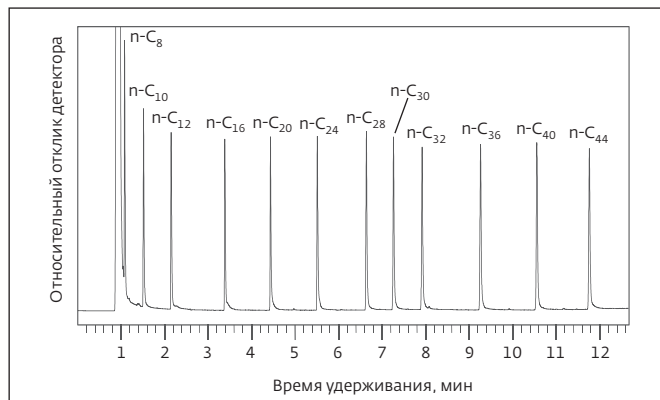


Рис.9. Анализ смеси высококипящих жидкостей с помощью VID

Рассмотрим в качестве примера использования ионизационного детектора барьерного разряда анализ чистоты этилена. Этилен – важнейшее сырье в химической промышленности для производства многих полимеров, его чистота определяет качество финального продукта. На рис.10 приведена хроматограмма этилена, содержащего следовые количества примесей: H₂ (30 ppm), CO (2 ppm), CO₂ (15ppm), CH₄ (30 ppm). Таким образом, система Tracerca позволяет провести одновременное высокочувствительное определение неорганических газов и легких углеводородов, используя один детектор и газ-носитель.

VID В ЛИНЕЙКЕ ДЕТЕКТОРОВ

Благодаря комбинации стабильности и высокой чувствительности, VID заполняет существовавший ранее пробел в линейке детекторов и занимает место между надежным, но низкочувствительным детектором по теплопроводности и высокочувствительным, но довольно сложным в применении и "капризным" детектором импульсного разряда гелиевой ионизации (PDHID).

Высокая чувствительность детектора в комбинации с хорошей устойчивостью к перегрузкам позволяет VID играть роль "заместителя" пламенно-ионизационного детектора. Особенно VID выигрывает по сравнению с ПИД при анализе органических веществ, содержащих гетероатомы (например, короткие цепи спиртов, альдегидов и кетонов). В результате детектор барьерного разряда не только занимает достойное место в ряду детекторов, но также открывает новые перспективы для множества приложений, которые до настоящего времени требовали применения сложных систем с множеством детекторов.



Новейшая разработка
компании SHIMADZU
хроматографическая
система

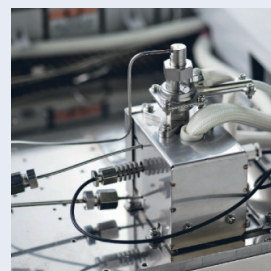
Tracera



Tracera: GC-2010Plus в комбинации с ионизационным детектором барьерного разряда BID-2010Plus

Хроматографическая система Tracera создана на базе газового хроматографа GC-2010Plus и оснащена уникальным высокочувствительным ионизационным детектором барьерного разряда (Barrier Discharge Ionization Detector, BID).

Система Tracera позволяет определять следовые количества соединений различной природы, которые затруднительно или невозможно определять при помощи стандартных хроматографических детекторов.



www.shimadzu.ru

Москва тел.: (495) 989-13-17, e-mail: smo@shimadzu.ru

Санкт-Петербург тел.: (812) 325-72-61, e-mail: spo@shimadzu.ru

Владивосток тел.: (423) 243-12-32, e-mail: svl@shimadzu.ru

**КОМПАНИЯ ШИМАДЗУ ПРЕДЛАГАЕТ ВЕСЬ СПЕКТР ПРИБОРОВ
ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ И ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ**