ХРОМАТОГРАФЫ ГАЗОВЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ

214.2.840.039РЭ "Хроматэк-Кристалл 5000"

214.2.840.075РЭ "Хроматэк-Кристалл 9000"

РУКОВОДСТВО ДЛЯ СЕРВИС-ИНЖЕНЕРОВ

ЧАСТЬ 2

ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ И ДИАГНОСТИКА УЗЛОВ ХРОМАТОГРАФА

Редакция: 20.09.2023

Оглавление

1 Общая информация 6

1.1 Идентификация узлов в составе хроматографа 6

1.1.1 Узлы нижнего уровня 6
1.1.2 Узлы верхнего уровня 7

1.2 Клавиатура, кнопки старт 9

1.3 Температурные зоны хроматографа 9

1.3.1 Общая информация 9
1.3.2 Показатели нормальной работы 11
1.3.3 Возможные проблемы и решения 11

2 Термостат колонок 13

2.1 Конструкция термостата 13

2.2 Опции термостата колонок 13

2.2.1 Устройство вентиляции термостата 13
2.2.2 Система захолаживания термостата 15
2.2.3 Криогенное охлаждение термостата 18

2.3 Управление термостатом колонок 19

2.3.1 Пользовательские настройки 19
2.3.2 Экспертные настройки 20
2.3.3 Настройки криоохлаждения: 21

2.4 Сервисные операции 22

2.4.1 Регулировка заслонок термостата колонок 22
2.4.2 Замена нагревательной панели 23
2.4.3 Замена датчика температуры 24
2.4.4 Замена двигателя термостата колонок 25

3 Электронное управление потоков 28

3.1 Общая информация 28

3.2 Подключения и программные настройки 28

3.3 Показатели нормальной работы 30

3.3.1 Показания в момент включения 31
3.3.2 Стабильность поддержания 31

3.4 Возможные проблемы и решения 32

3.4.1 Недостаточный расход, давление 32
3.4.2 Нестабильный расход, давление 32

3.4.3 РРГ не идентифицируется / не отображает / не выполняет заданный расход (давление) 32
3.4.4 Корректировка показаний расхода и давления РРГ 33
3.4.5 Ремонт и замена регуляторов РРГ 33
3.4.6 Неисправность соленоидного клапана 33

4 Детекторы 34

4.1 Общие характеристики 34

4.1.1 Сигнал детектора (Амплитуда и структура шума, дрейф, уровень фона) 34
4.1.2 Требования к качеству питающих газов 37
4.1.3 Наличие пламени в пламенных детекторах 37
4.1.4 Предел обнаружения (чувствительность) 41

4.2 Индивидуальные характеристики 41

4.2.1 Детектор ПИД 41
4.2.2 Детектор ТИД 45
4.2.3 Детектор ПФД 49
4.2.4 Детектор ЭЗД, микро-ЭЗД 52
4.2.5 Детектор ДТП 56
4.2.6 Детектор ФИД 60

5 Характеристики устройств ввода 64

5.1 Общие рекомендации при работе с испарителем 64

5.1.1 Рекомендации по конструкции испарителя: 64
5.1.2 Установка лайнера в испаритель 7.2 (Ик): 65
5.1.3 Набивка в испарителе 66
5.1.4 Свойства ваты 66
5.1.5 Особенности набивки 66
5.1.6 Рекомендации по вводимой пробе 69

5.2 Объём вводимой пробы 70

5.2.1 Потеря легких компонентов при подготовке пробы 70
5.2.2 Испарение из иглы легких компонентов. 71
5.2.3 Фракционирование тяжелых компонентов 71
5.2.4 Загрязнения в испарителе 72
5.2.5 Негерметичность 72
5.2.6 Размывание пробы в испарителе 73
5.2.7 Ложные пики 73
5.2.8 Плохая сходимость результатов 73

5.3 Испаритель насадочный. Особенности 74

5.4 Испаритель капиллярный. Особенности 74

6 Метанатор 75

6.1 Особенности работы метанатора 75

6.2 Признаки нормальной работы метанатора 75

6.3 Регенерация катализатора 76

7 Колонки 77

7.1 Насадочные колонки 77

7.1.1 Фон колонки 77
7.1.2 Эффективность разделения 77
7.1.3 Проблемы при работе с насадочными колонками 78

7.2 Капиллярные колонки 79

7.2.1 Фон колонки 79
7.2.2 Кондиционирование и регенерация капиллярных колонок 80
7.2.3 Рекомендации при работе с капиллярными колонками 82

7.3 Plot колонки 83

7.3.1 Хранение колонок 83
7.3.2 Типичные ошибки при работе с капиллярными колонками 83

8 Проверка герметичности 84

8.1 Герметичность подводящих газовых линий 84

8.2 Герметичность газовой схемы и ее отдельных элементов 84

8.2.1 Общие рекомендации по проверке линий после РРГ 84
8.2.2 Проверка герметичности капиллярного испарителя проводится следующим способом 85
8.2.3 Проверка внутренних линий по падению давления 85

1 Общая информация

1.1 Идентификация узлов в составе хроматографа

При включении хроматографа загружается внутренняя программа. Время загрузки – около 50 секунд.

После загрузки выполняется поиск и идентификация узлов в составе хроматографа. Хроматограф может автоматически определить два типа узлов:

- Узлы нижнего уровня. В явном виде не отображаются, входят в состав узлов верхнего уровня.
- Узлы верхнего уровня. Отображаются в явном виде, как элементы структуры хроматографа.

Например – пользователь может управлять узлом верхнего уровня ПИД-1, который имеет параметр "Температура". Данный параметр предоставляется узлом нижнего уровня – "Термостат детектора", который пользователь не видит и работает с ним косвенно, посредством связанного детектора.

1.1.1 Узлы нижнего уровня

- **Термостаты детекторов, испарителей, кранов, метанатора, переходной линии**. Определяются по наличию датчика температуры на соответствующем канале. Тип термостата определяется в соответствии с таблицей термостатов. Ее настройка выполняется на заводе-изготовителе и доступна для редактирования в экспертном режиме (см. раздел 6.6.2.2 руководства пользователя "Хроматэк Аналитик").

Для термостатов метанатора, переходной линии и дополнительного термостата колонок сразу же создается соответствующий программный объект верхнего уровня, отображаемый в программе "Панель управления", как "Метанатор-1", "Метанатор-2", "Переходная линия-1" и т.п.

Прочие термостаты связываются с соответствующими программными объектами оператором. Например, "Термостат детекторов-2" может быть связан с объектом "ДТП-3". Для установления этой связи оператор руководствуется газовой схемой хроматографа.

Подробнее о настройке конфигурации узлов хроматографа см. руководство пользователя "Хроматэк Аналитик".

- **Газовые регуляторы**. Программа опрашивает каналы газового модуля. При наличии на соответствующем канале идентификационного резистора формируется программный объект "Газовый регулятор". Его тип определяется номиналом резистора. Пользователь работает с объектом "Газовый регулятор" опосредованно, путем задания соответствующих свойств других объектов. Например – задаются значения параметров "Расход водорода" и "Расход воздуха" для детектора "ПИД". При смене РРГ переопределение типа регулятора произойдет при следующем включении хроматографа. Папример, необходимо перезагрузить прибор, если изменился тип РРГ 10 на РРГ10Д.

1.1.2 Узлы верхнего уровня

- **Термостат колонок**. Определяется по наличию датчика температуры на канале 14 (разъем №14 на плате силового модуля).
- **Детекторы**. Определяется по наличию соответствующего усилителя. Например, если в хроматографе присутствуют два детектора ПИД, то будут созданы программные объекты ПИД-1 и ПИД-2. Оператор может изменить порядковые номера детекторов (см. раздел 6.6.2.6 руководства пользователя "Хроматэк Аналитик").

В конфигурационных настройках детекторов указывают соответствующий термостат.

- **Метанаторы и переходные линии**. Как сказано выше, для метанаторов и переходных линий создается объект верхнего уровня при наличии соответствующего термостата.
- **Клапаны**. Соленоидные клапаны определяется по наличию сопротивления катушки на соответствующем канале. Номер программному объекту "Клапан" присваивается в соответствии с номером разъема силового модуля, к которому этот клапан подключен.
- **Краны**. Определяются по наличию привода кранов, подключенного к силовому модулю. Номер программному объекту "Кран" присваивается в соответствии с номером разъема силового модуля, к которому этот клапан подключен.

Если к каналу N (разъему силового модуля) подключен кран с пневматическим приводом, то к каналу N+1 может быть подключен только точно такой же кран (кран с электромеханическим приводом к этому каналу уже подключить нельзя).

Колонки добавляются в конфигурацию оператором вручную. При этом создаются сразу два программных объекта – "Колонка" и "Порт ввода". Для порта ввода указывают соответствующий термостат:

- Термостат испарителя (если тип Порта ввода – "Испаритель насадочный", "Испаритель капиллярный" или "Испаритель программируемый").
- Термостат крана (если тип Порта ввода – "Газовый ввод" или "Инжектор поршневой").

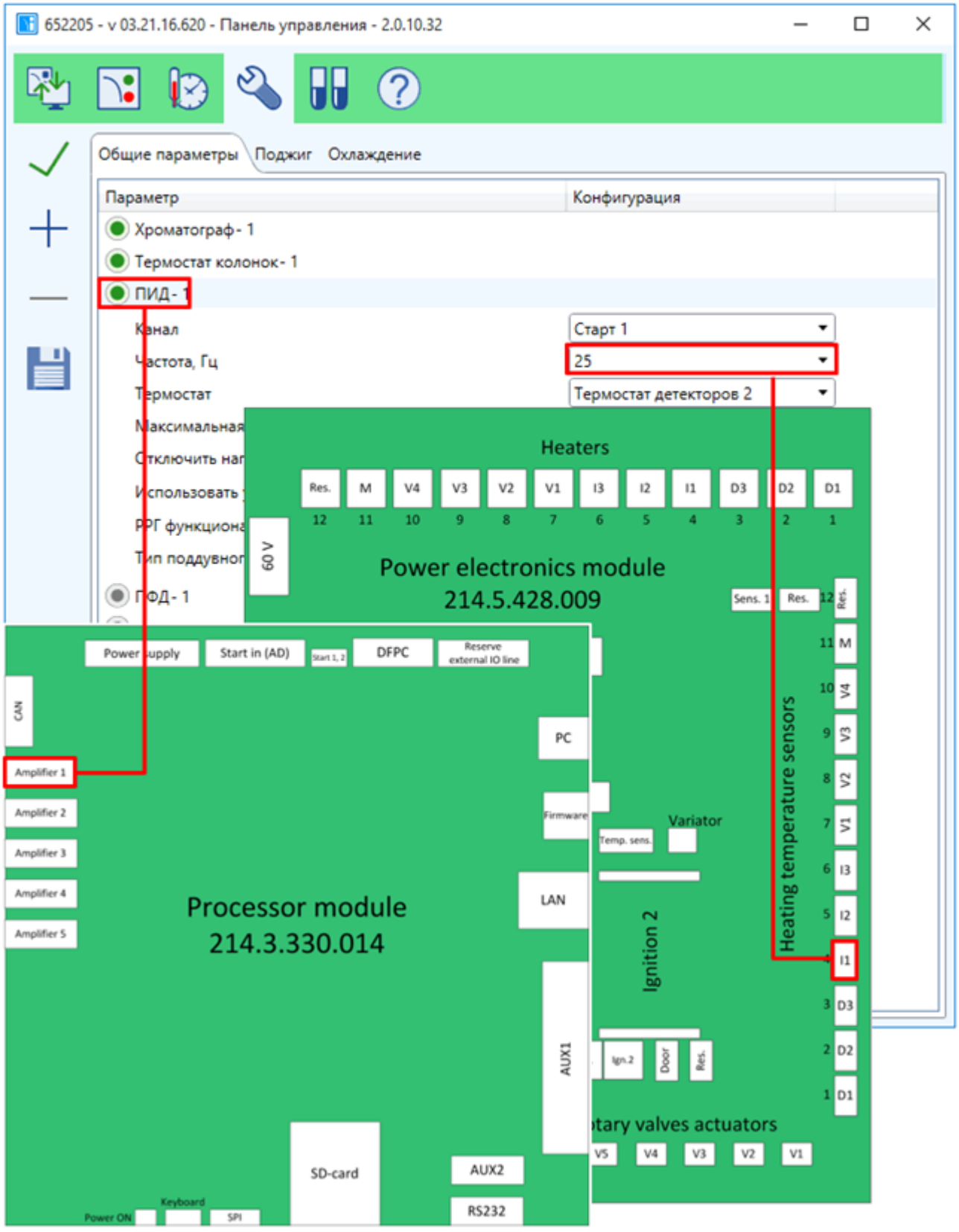


Рисунок 1.1 – Идентификация и связывание узлов

1.2 Клавиатура, кнопки старт

Клавиатура, световая индикация и внешний дисплей описаны в разделах 3.6, 3.7 руководства по эксплуатации ГХ, часть 1.

Все кнопки на клавиатуре должны функционировать, в соответствии с описанием РЭ на хроматограф.

Кнопка **Старт** на ГХ должна срабатывать при плавном нажатии на нее. На всех серийных приборах в равной степени может использоваться кнопка **Старт** на клавиатуре или соответствующие кнопки **Старт** около испарителей.

Возможные неисправности:

- Западание кнопки старт при частом и длительном использовании. Рекомендуется заменить клавиатуру.
- завис хроматограф, требуется перезагрузка.
- Неисправности, вызванные попаданием влаги или жидкой пробы на плату панели индикации. При этом обычно перестают работать все кнопки **Старт**.

1.3 Температурные зоны хроматографа

1.3.1 Общая информация

Максимально хроматограф имеет 13 температурных каналов:

- Термостат колонок;
- 3 канала для испарителей;
- 3 канала для детекторов;
- 4 канала для кранов, инжекторов бесшприцевого ввода;
- 2 дополнительных температурных канала. На дополнительных термостатах могут быть размещены: метанатор, дополнительный термостат колонок, переходная линия, термостат SPME.

Настройки термостатов по умолчанию:

Термостат	Тип термостата по умолчанию	Порядковый номер по типу термостата
1	Детектор	1
2	Детектор	2
3	Детектор	3
4	Испаритель	1
5	Испаритель	2
6	Испаритель	3
7	Кран	1
8	Кран	2
9	Кран	3
10	Кран	4
11	Метанатор	1
12	Переходная линия	1
14	Термостат колонок	1

Нумерация термостатов при конфигурировании не сквозная и зависит от типа устройства. Например, при настройке конфигурации крана будут видны только Термостаты кранов с порядковым номером по типу. В газовой схеме указывается термостата порядковый номер по типу и номер, например, для испарителя 2 это будет Ти2-5.

Вышеуказанное разделение между температурными каналами является условным и может отличаться в конкретном приборе. Распределение термостатируемых устройств между температурными каналами в конкретном приборе показано на газовой схеме хроматографа. При включении хроматограф автоматически определяет наличие термостатируемых зон.

При поставке хроматографа в упрощенных вариантах конфигурации поставляется силовой модуль с ограниченным числом температурных зон. Таким образом, хроматограф может иметь при поставке 7 температурных каналов или 5 температурных каналов. Распределение температурных зон при поставке 7 каналов: 1 для термостата колонок, 2 для детектора, 2 для испарителя, 2 дополнительные зоны.

Более подробная информация содержится в разделе 3.3 руководства по эксплуатации ГХ, часть 1.

Подключение и идентификация температурных зон хроматографа описано в разделе.

1.3.2 Показатели нормальной работы

Оцениваются параметры:

- Показания в момент включения. Температуры должны быть близки к комнатным (при включении утром, когда все температурные зоны холодные).
- Поддержание температур в пределах заданного значения. Возможны незначительные колебания температур, это не должно приводить к загоранию светодиода Допуск (вне нормы).

1.3.3 Возможные проблемы и решения

Проблема	**Диагностика и решение**
Нет нагрева термостата колонок	Проверить, подаётся ли газ-носитель для установленных колонок. Если хотя бы для одной колонки газ-носитель не подаётся, нагрева термостат не будет. **В тестовом режиме это ограничение не действует**.
Нет нагрева одной из температурных зон	Проверить сопротивление нагревателя и отсутствие замыкания нагревателя на корпус прибора. Нормальное сопротивление нагревателей около 50 Ом (для детекторов, испарителей, кранов, метанатора, инжектора бесшприцевого ввода), при комнатной температуре. Проверить сопротивление изоляции относительно земли. В случае неисправного нагревателя необходимо его заменить. В случае короткого замыкания на корпус прибора – выявить и устранить причину.
Нет нагрева всех температурных зон	Проверить исправность предохранителей на 10А. Проверить концевик дверцы термостата колонок. В случае открытой дверцы термостат колонок нагрев не происходит, в панели управления, в журнале будет выводиться сообщение – открыта дверца термостата колонок. В случае выхода предохранителей из строя проверить замыкание нагревателей на корпус. После устранения замыкания на корпус заменить предохранители.
Медленное охлаждение термостата колонок	При открытии дверцы термостата колонок отсутствует остаточное вращение вентилятора – не исправен вариатор, требуется замена.
Не корректное отображение температуры	Проверить сопротивление датчика температуры. Нормальное сопротивление датчика температуры при комнатной температуре 120 Ом.
Нет нагрева термостатов, хроматограф после передачи режима находится на этапе "Нулевой"	Вышел из строя вентилятор, находящийся на задней стенке хроматографа. Проверить можно в диагностике, позиция "Силовой модуль-1", параметр "Частота вращения вентилятора, об/мин" должен быть порядка

	1300. Высока вероятность, что при этом вентилятор будет нормально вращаться, чаще всего выходит из строя тактомер. Вентилятор необходимо заменить.
В закладке "Состояние" не отображаются температуры устройств	Вышла из строя плата силового модуля. Одна из возможных причин – нет питания (5 и 12 В).
Не отображаются температуры на один или несколько термостатов. При этом есть позиция "Термостат-Х" не задействован в конфигурации.	Сбой конфигурации. Необходимо восстановить настройки из рабочего метода (из проекта) и сохранить конфигурацию в хроматографе. Если при последующем включении ситуация повторится, это значит, что запись на SD-карту невозможна. Необходимо проверить SD-карту, например, с помощью кардридера. Если карта памяти рабочая, необходим ремонт платы процессорного модуля.
Не отображаются температуры на один или несколько термостатов.	Неисправен датчик температуры устройства или обрыв. Проверить сопротивление датчика температуры. Нормальное сопротивление датчика температуры при комнатной температуре 120 Ом. Заменить на исправный или устранить обрыв.
Нестабильное поддержание температуры термостата колонок	Неисправны заслонки термостата. Проверить работу и отрегулировать положение заслонок, как описано в разделе 2.4. При нестабильном проявлении данной проблемы рекомендуется обновить центр хроматографа.
Нестабильное поддержание температуры детектора и т.д.	Неплотное прилегание датчика температуры, нагревателя к корпусу.
Перегрев термостата колонок, температурных зон.	При неисправном симисторе происходит не контролируемый нагрев. Заменить на исправный / заменить силовой модуль.
Не идентифицируется температурный канал или устройство	Обрыв датчика температуры.

Посторонние шумы ГХ

Основные подвижные элементы хроматографа: двигатель и крыльчатка, приводы термостата заслонок, в некоторых исполнениях – вентиляторы.

При работе хроматограф должен показывать равномерный шум (преимущественно шум крыльчатки двигателя), при наличии вентилятора – также шум вентилятора. Не должно быть дребезжащих и лязгающих звуков, скрежета и других посторонних шумов.

При охлаждении термостата колонок уровень шума возрастает, работа заслонок не должна быть слышна.

При работе двигателя могут издаваться глухие постукивающие звуки (вероятность выхода из строя подшипников двигателя).

2 Термостат колонок

2.1 Конструкция термостата

Термостат колонок обеспечивает программируемый нагрев и охлаждение размещенных в нем колонок и присоединяемых пневматических устройств.

Конструкция термостата, описана в разделе 3.3.2, руководства по эксплуатации ГХ, часть 1.

2.2 Опции термостата колонок

Термостат колонок может оснащаться следующими опциями:

2.2.1 Устройство вентиляции термостата

Служит для ускоренного охлаждения термостата колонок.

Устройство состоит из кожуха устройства вентиляции термостата поз. 1 (Рисунок 2.1) и стенки с воздуховодом поз. 2. Кожух поз. 1 крепится к задней стенке термостата поз. 3 с помощью шести винтов М3×10 поз. 4 и пружинных шайб поз. 5. Для удобства, монтаж кожуха выполняется при демонтированных трансформаторе поз. 7 и боковой стенке хроматографа поз.9. Стенка с воздуховодом поз. 2 крепится к хроматографу с помощью шести винтов М3×6 поз.8 (6 шт.).

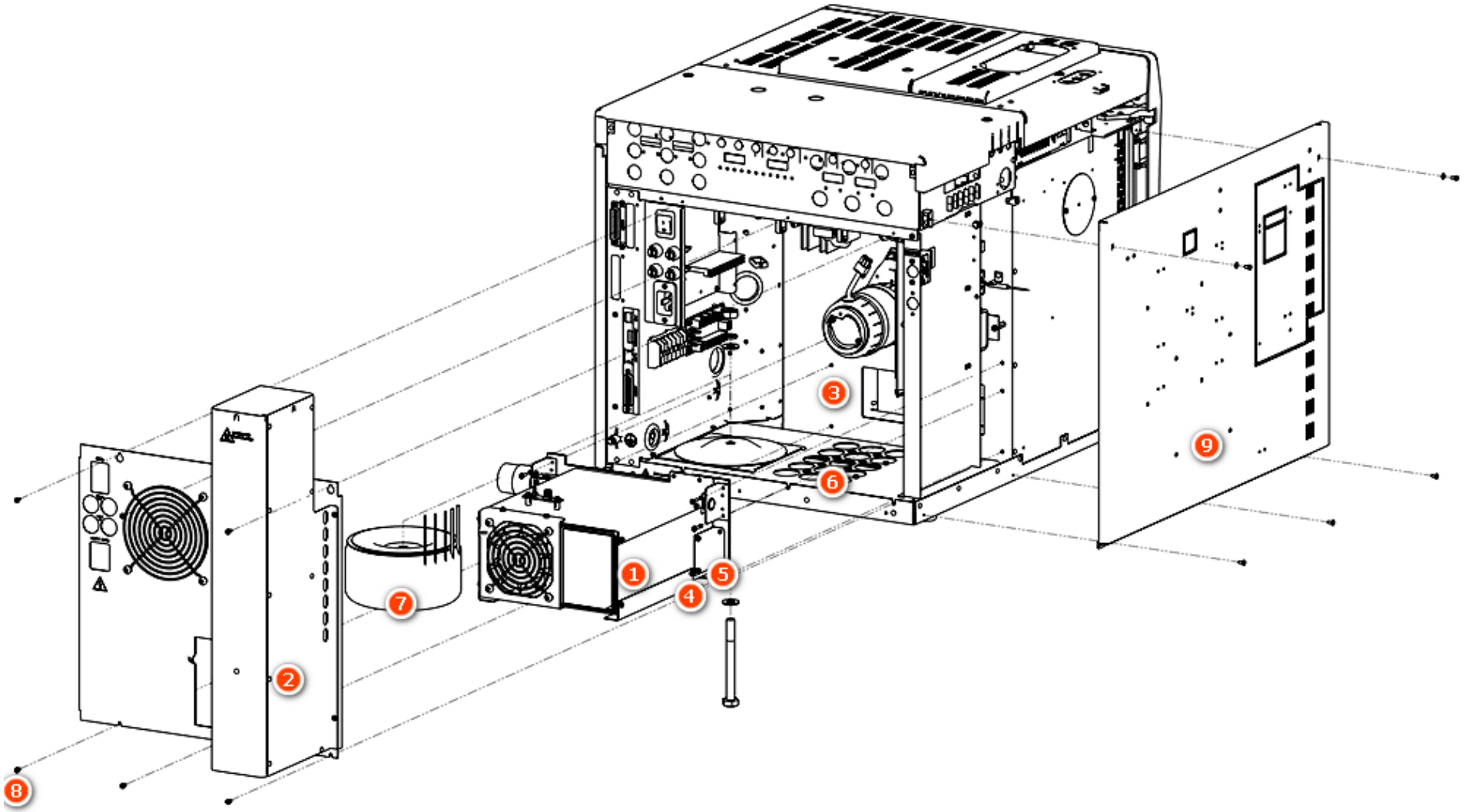


Рисунок 2.1 – Устройство вентиляции термостата

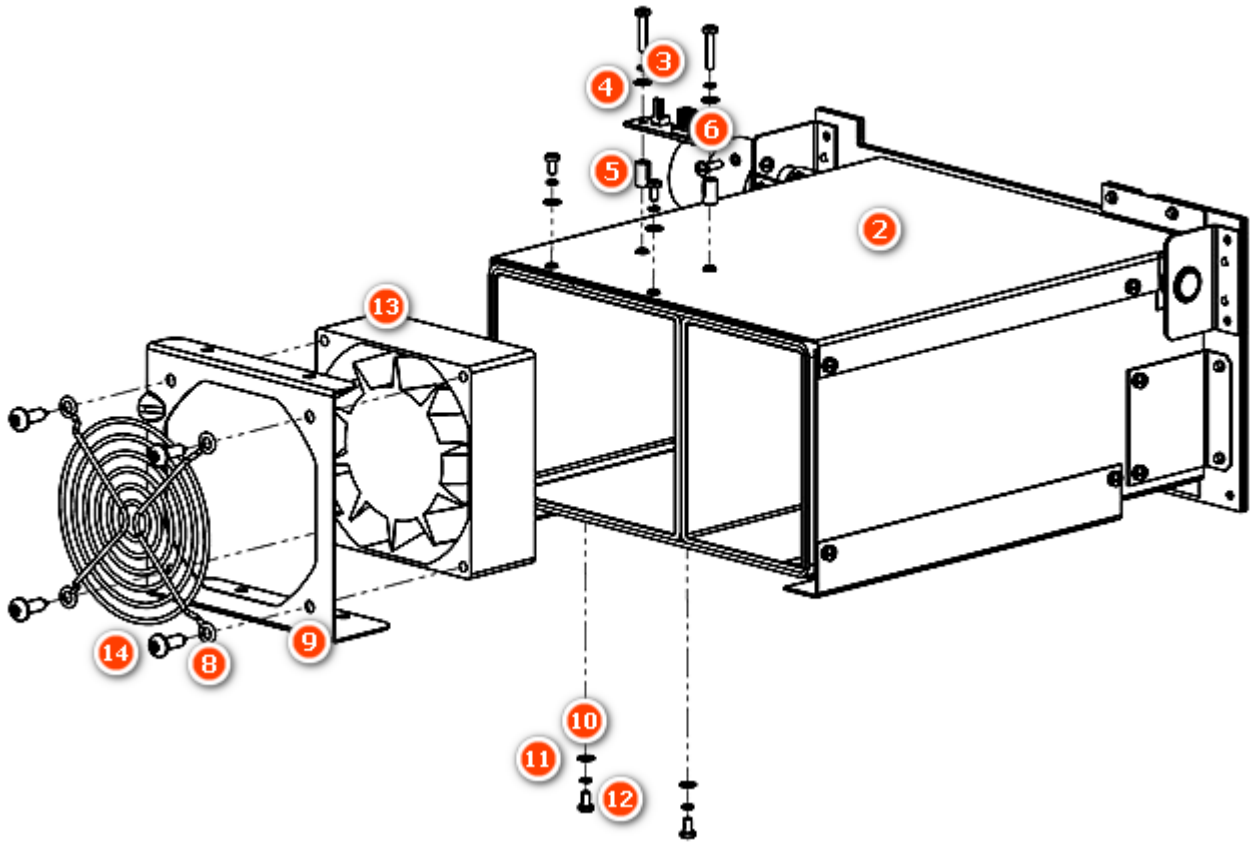


Рисунок 2.2 – Кожух устройства вентиляции термостата

Кожух устройства вентиляции термостата (Рисунок 2.2) состоит из кожуха 214.6.430.383 поз. 1, на котором закреплена с помощью двух винтов М3 × 16 поз 2, шайб поз. 3, 4 и стоек 214.8.223.216 поз.5 плата управления вентилятором 214.5.103.025 поз. 6. Защитная решётка поз.8 и держатель 9 крепятся к вентилятору поз 13 с помощью четырёх самонарезающих винтов поз. 14. Вентилятор поз. 13 с помощью держателя поз. 9, четырёх винтов М3×6 поз.12, шайб поз. 11, 10 крепится к кожуху поз. 1.

Для замены вентилятора поз.13, в случае выхода его из строя, необходимо выкрутить четыре винта поз.12. Доступ к двум верхним винтам поз.12 можно получить после снятия стенки с воздуховодом поз. 2 (Рисунок 2.1). Доступ к двум нижним винтам поз.12 обеспечивается через 2 вентиляционных отверстия в шасси хроматографа поз.6, после смещения прибора за край стола на 40 мм.

2.2.2 Система захолаживания термостата

Служит для создания в термостате колонок температур, ниже комнатных (см. 214.2.964.004ПС).

К задней стенке термостата поз.4 крепится кожух 214.6.430.383 поз. 1 (Рисунок 2.3)

при помощи шести винтов М3х10 поз. 2 и шайб поз.3. Для удобства, монтаж кожуха выполняется при снятых трансформаторе поз. 11 и боковой стенке хроматографа поз.12. Задняя

стенка 214.8.048.453-01 поз.6 крепится к хроматографу с помощью шести винтов М3×6 поз.5. Устройство переключения потоков поз.7 крепится к задней стенке поз.6 и шасси хроматографа поз. 13 с помощью шести винтов М3 × 12 поз.8 и шайб поз.9, 10.

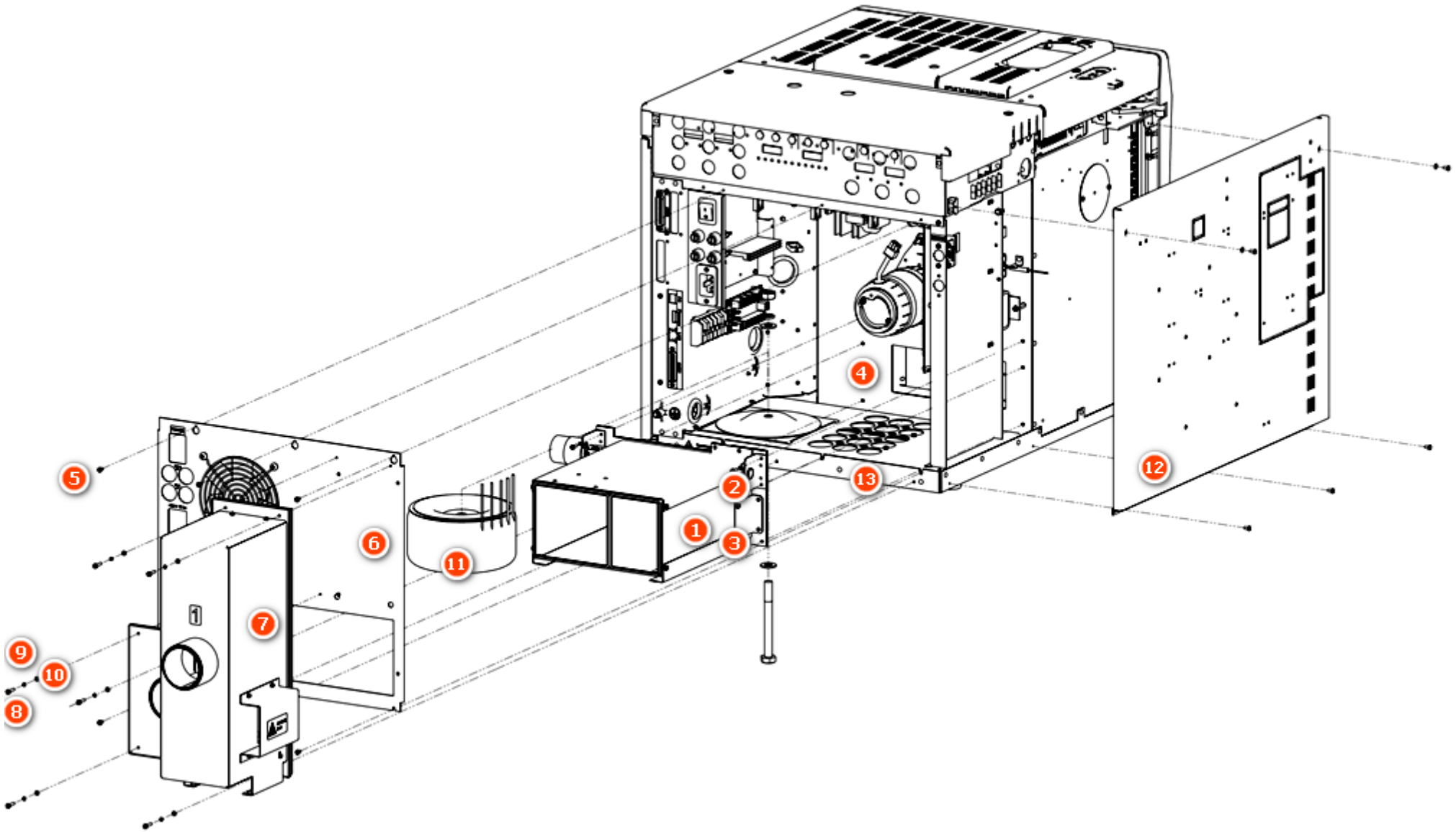


Рисунок 2.3 – Термостат колонок для подключения системы захолаживания

2.2.3 Криогенное охлаждение термостата

Служит для обеспечения криогенных температур в термостате колонок (см. 214.2.964.008ПС).

Состоит из закреплённых на нагревательной панели змеевика поз.1 и кожуха поз.2 (Рисунок 2.4). Трубка змеевика для подключения к клапану пропускается через боковое отверстие для переходной линии МСД.

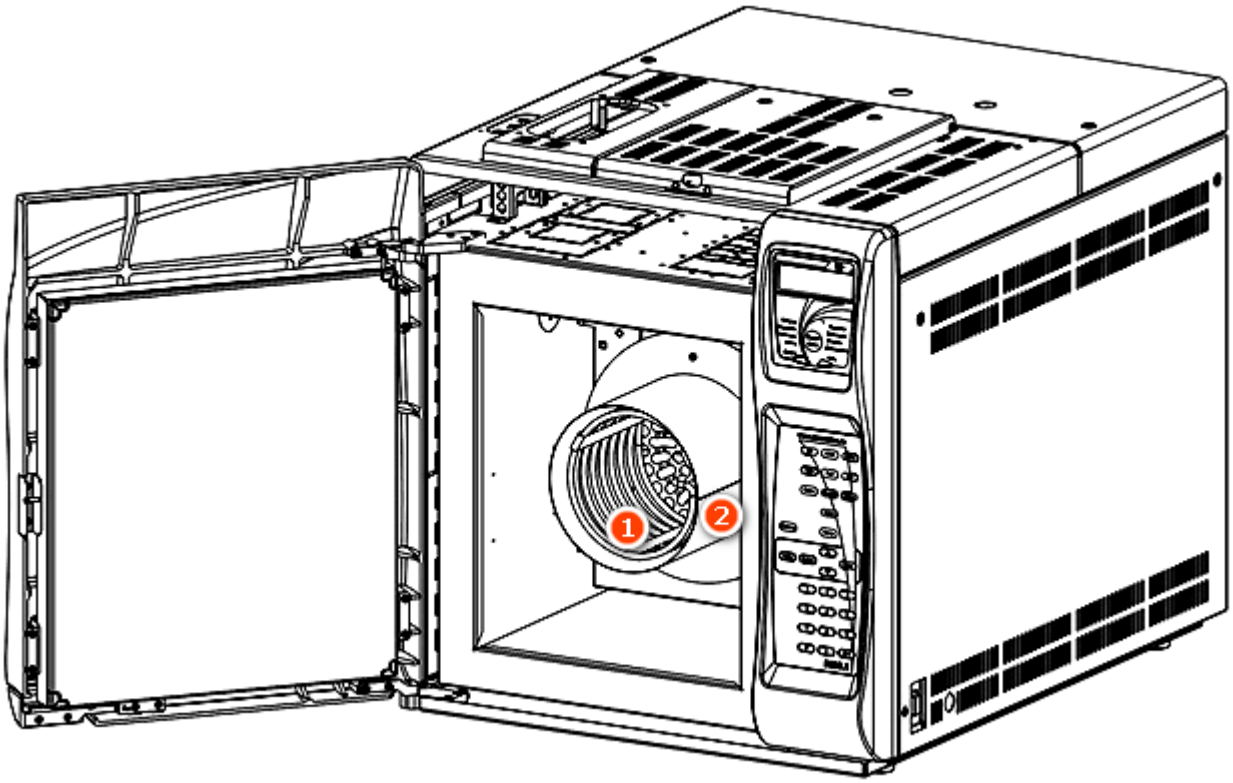


Рисунок 2.4 – Термостат колонок для подключения криогенного охлаждения

2.3 Управление термостатом колонок

2.3.1 Пользовательские настройки

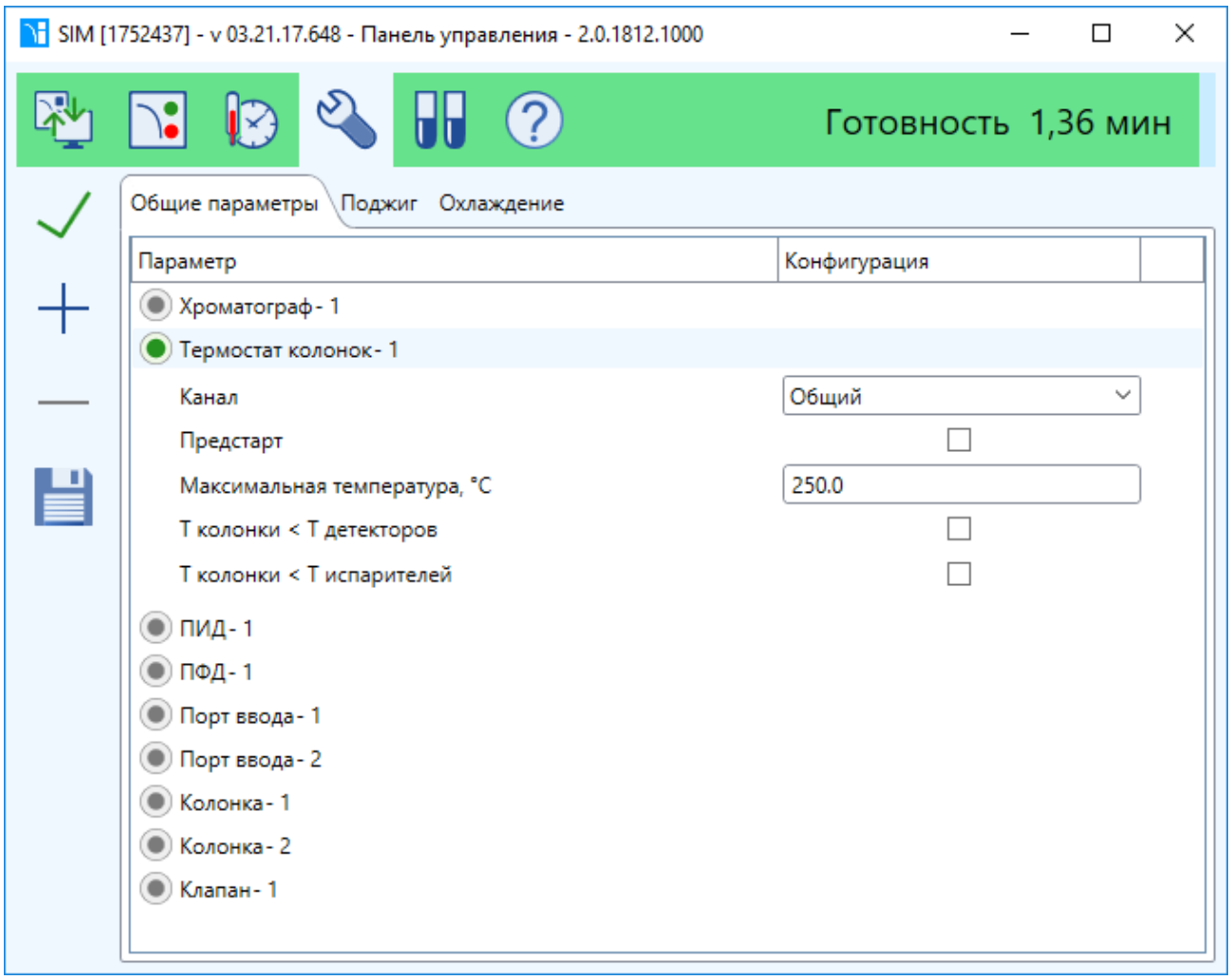


Рисунок 2.5 – Пользовательские настройки термостата

- **Канал** – позволяет отключить нагрев и контроль термостата при выборе позиции "Нет".
- **Предстарт**– необходим для поддержания постоянной заданной температуры на этапе "Ожидание готовности" (используется при работе с капиллярной колонкой LowOx)
- **Максимальная температура** – Следует задать паспортное значение температуры колонки (рекомендуется задавать температуру на 10-20 °C ниже паспортной). При ее превышении (из-за неправильного задания или какой-либо аварии) хроматограф начинает аварийное охлаждение. Если в термостате установлено несколько колонок, то задается минимальная из их паспортных температур.
- **T колонки < T детекторов** – Если опция включена, программа не позволяет температуре колонки превысить температуру детекторов. Это сделано для того, чтобы избежать перехода пробы из горячей области в более холодную.

2.3.2 Экспертные настройки

Для доступа нажмите сочетание клавиш **CTRL + ALT + F3** или **CTRL + ALT + E**.

В закладке экспертные параметры выберите **Термостат колонок-1** (см. рисунок ниже).

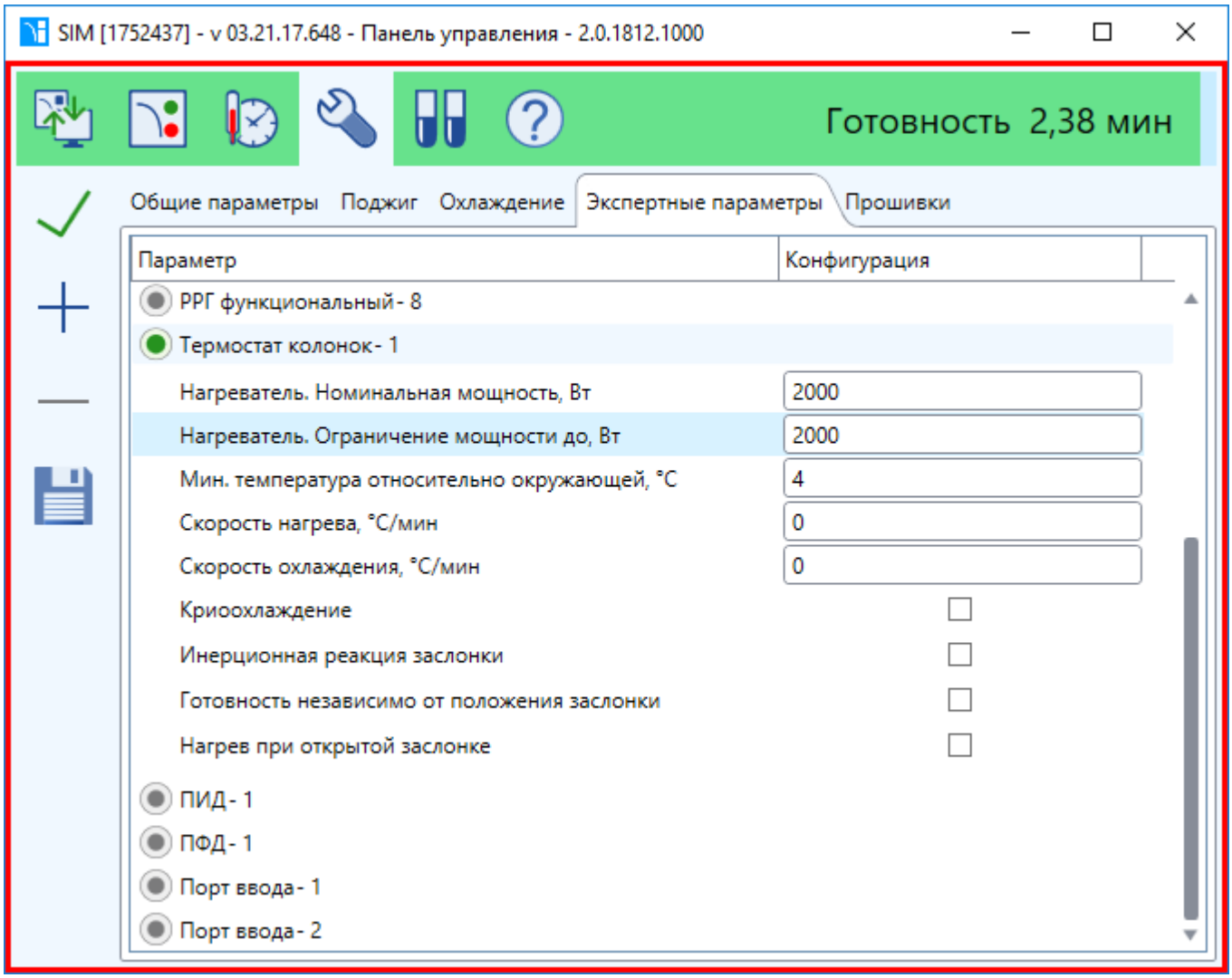


Рисунок 2.6 – Экспертные настройки термостата

- **Нагреватель. Ограничение мощности, Вт** – позволяет уменьшать мощность нагрева при использовании маломощных источников бесперебойного питания. Скорректируйте значение этой настройки до 1,5кВт (или требуемого) при работе с источником бесперебойного питания (UPS) малой емкости, например, 3 кВт.

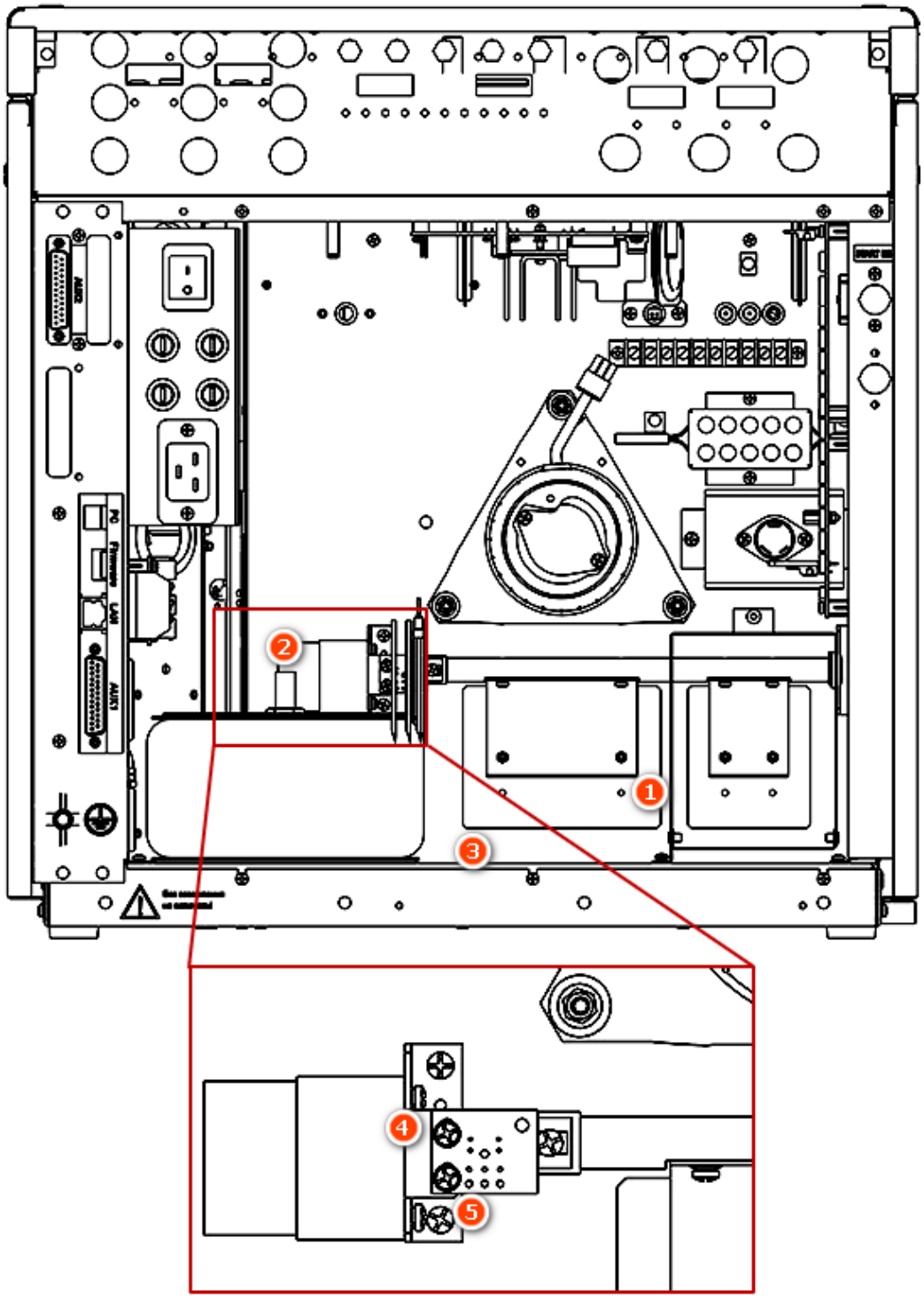
2.3.3 Настройки криоохлаждения:

- **Криоохлаждение.** Включение системы криоохлаждения. Если опция выключена, остальные параметры недоступны.
- **Криоохлаждение. Использовать до температуры, С** – порог включения системы криоохлажения. До указанной температуры охлаждение происходит за счет циркуляции воздуха при открытых заслонках.
- **Криоохлаждение. Критическая температура, С** – минимальная температура, при достижении которой система криоохлаждения отключается с сообщением об ошибке в журнале.
- Криоохлаждение. Время непрерывного охлаждения – время одного цикла работы системы
- **Криоохлаждение. Время до аварии** – максимальное время охлаждения до заданной температуры. В случае, если за указанное время заданная температура не будет достигнута, система отключается и в журнале будет выдана ошибка "Нет охлаждения, проверьте хладагент".
- **Криоохлаждение. Предстарт**– Данная опция устанавливается для экономии хладагента. Рекомендуется устанавливать всегда при работе с системой криоохлаждения.
- **Инерционная реакция заслонки** – устанавливается для работы термостата на температурах, близких к комнатной.
- **Готовность независимо от положения заслонки** – устанавливается для работы термостата на температурах, близких к комнатной.

2.4 Сервисные операции

2.4.1 Регулировка заслонок термостата колонок

Заслонки термостата колонок поз.1 (Рисунок 2.7) приводятся в действие шаговым двигателем с редуктором поз. 2. В закрытом положении заслонки должны плотно прилегать к задней стенке термостата поз.3 (Рисунок 2.8, В), не допуская проникновения воздуха в термостат снаружи.

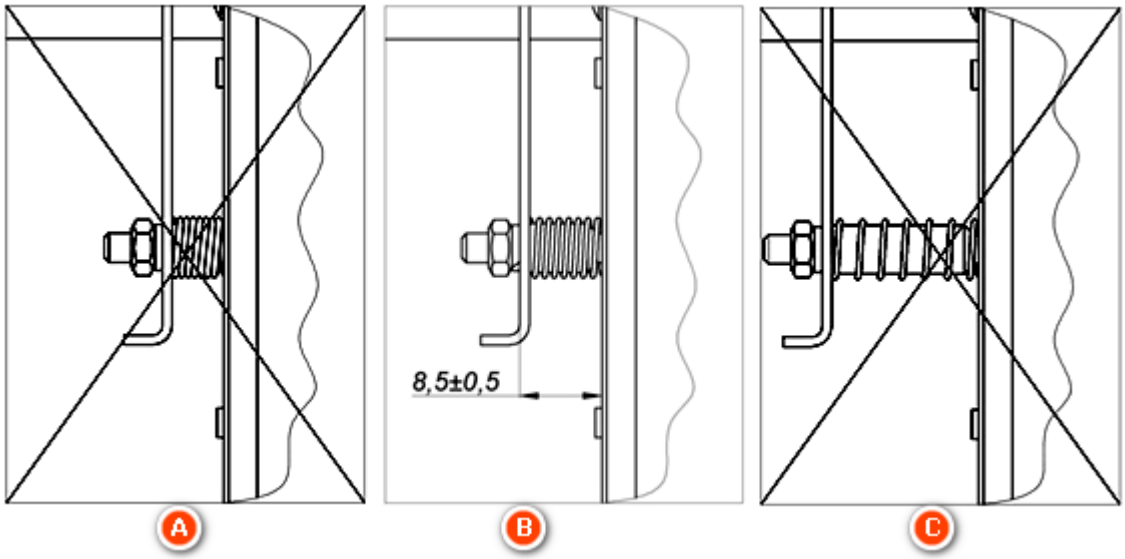


1 – заслонки, 2 – двигатель, 3 – задняя стенка термостата колонок

Рисунок 2.7 – Регулировка заслонок

Если плотное прилегание заслонок не обеспечено, необходимо:

- Отсоединить прибор от сети 220В.
- Ослабить винты поз. 4 (Рисунок 2.7).
- Сдвинуть плату поз. 5 вниз.
- Затянуть винты поз. 4.
- Проверить степень сжатия пружин заслонок в закрытом состоянии (Рисунок 2.8).
- Проверить плотность прилегания заслонок в закрытом состоянии.



A) Не правильно. B) Правильно. C) Не правильно

Рисунок 2.8– Регулировка прилегания заслонок

2.4.2 Замена нагревательной панели

- Отсоединить прибор от сети 220В.
- В термостате демонтировать все установленные колонки, кронштейны крепления и мешающие штуцеры газовых магистралей.
- Ослабить винты и вытащить из клеммника, расположенного на задней стенке термостата колонок, выводы нагревателя поз.1 (Рисунок 2.9) и датчика температуры термостата поз.2.

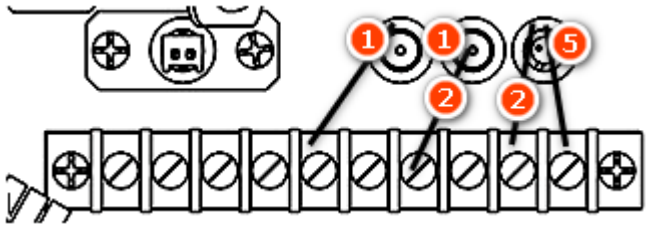


Рисунок 2.9 – Клеммник

- Снять электроизоляционные трубки с выводов датчика температуры.

- Выпрямить выводы и выгнуть их, расположив перпендикулярно задней стенке термостата.
- Выкрутить 4 винта поз.3, расположенные по краям панели (Рисунок 2.10).
- Вытянуть без приложения существенных усилий нагревательную панель поз. 4 на себя, не допуская застревания выводов в отверстиях задней стенки термостата.
- Установить новый нагреватель в обратной последовательности. Для удобства сборки, перед установкой новой нагревательной панели, допускается предварительно извлечь керамическую трубку поз. 5 (Рисунок 2.9) и надеть её на выводы датчика температуры.

При установке нагревательной панели убедитесь, что керамические изоляторы нагревателя и датчика температуры в термостате плотно прилегают друг к другу, таким образом исключается вероятность замыкания контактов между собой.

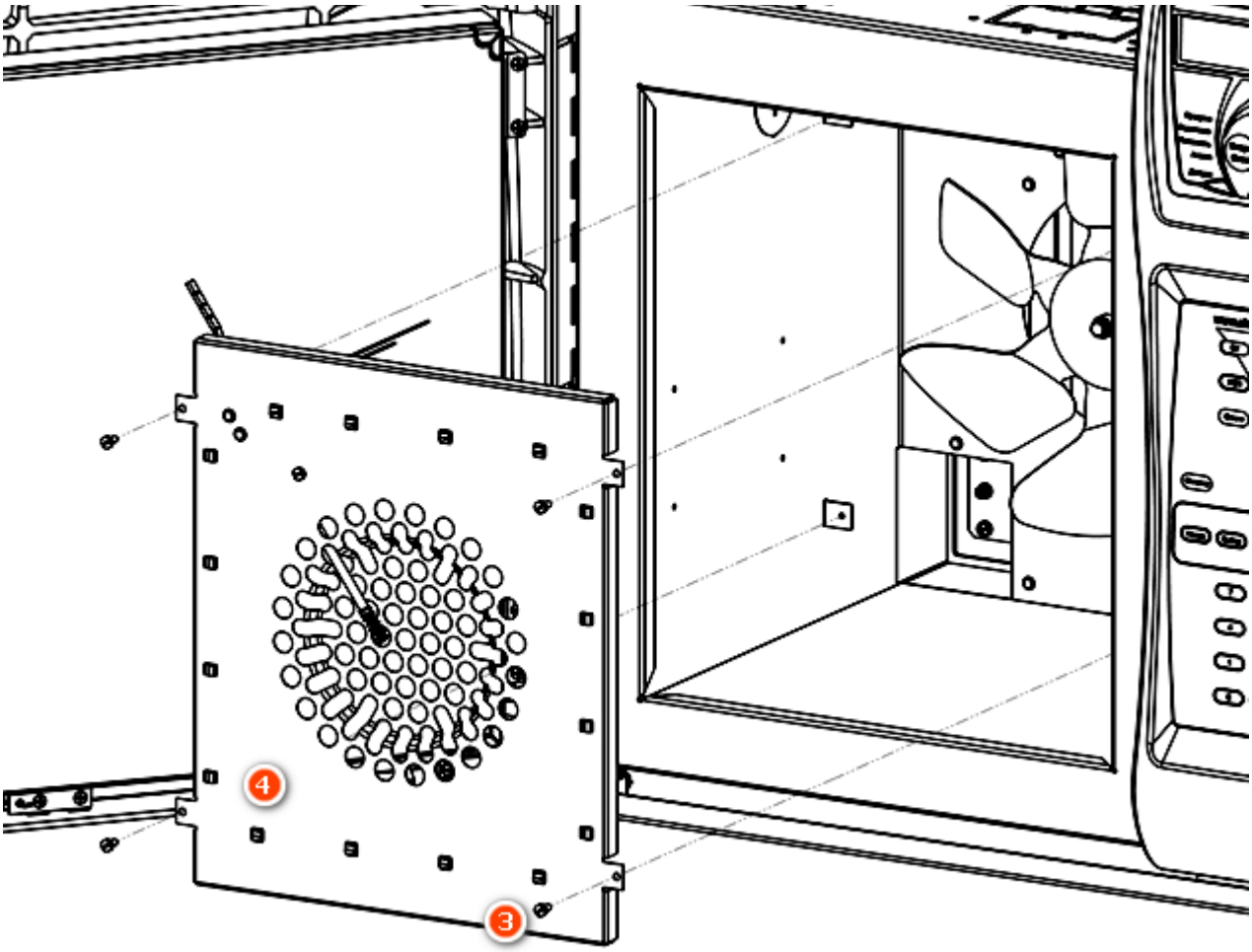


Рисунок 2.10 – Снятие нагревательной панели в термостате

2.4.3 Замена датчика температуры

Датчик температуры меняется в сборе с нагревательной панелью (см. описание выше).

2.4.4 Замена двигателя термостата колонок

- Отсоединить прибор от сети 220В.
- В термостате демонтировать все установленные колонки, кронштейны крепления и мешающие штуцеры газовых магистралей.
- Выкрутить четыре винта поз.1.
- Повернуть нагревательную панель 2 на 90° в сторону электрических выводов и прислонить к боковой стенке термостата.
- Открутить болт поз.3 с шайбой поз.4 и снять крыльчатку поз.5. (В случае затруднения воспользоваться съёмником 214.6.894.002).
- Отсоединить заземляющие клеммы и кабель питания поз.10 привода поз.9 (Рисунок 10).
- Открутить гайки поз.6.
- Снять шайбы поз.7 и втулки поз.8.
- Вытянуть привод поз.9.
- Выполнить установку нового привода в обратной последовательности.

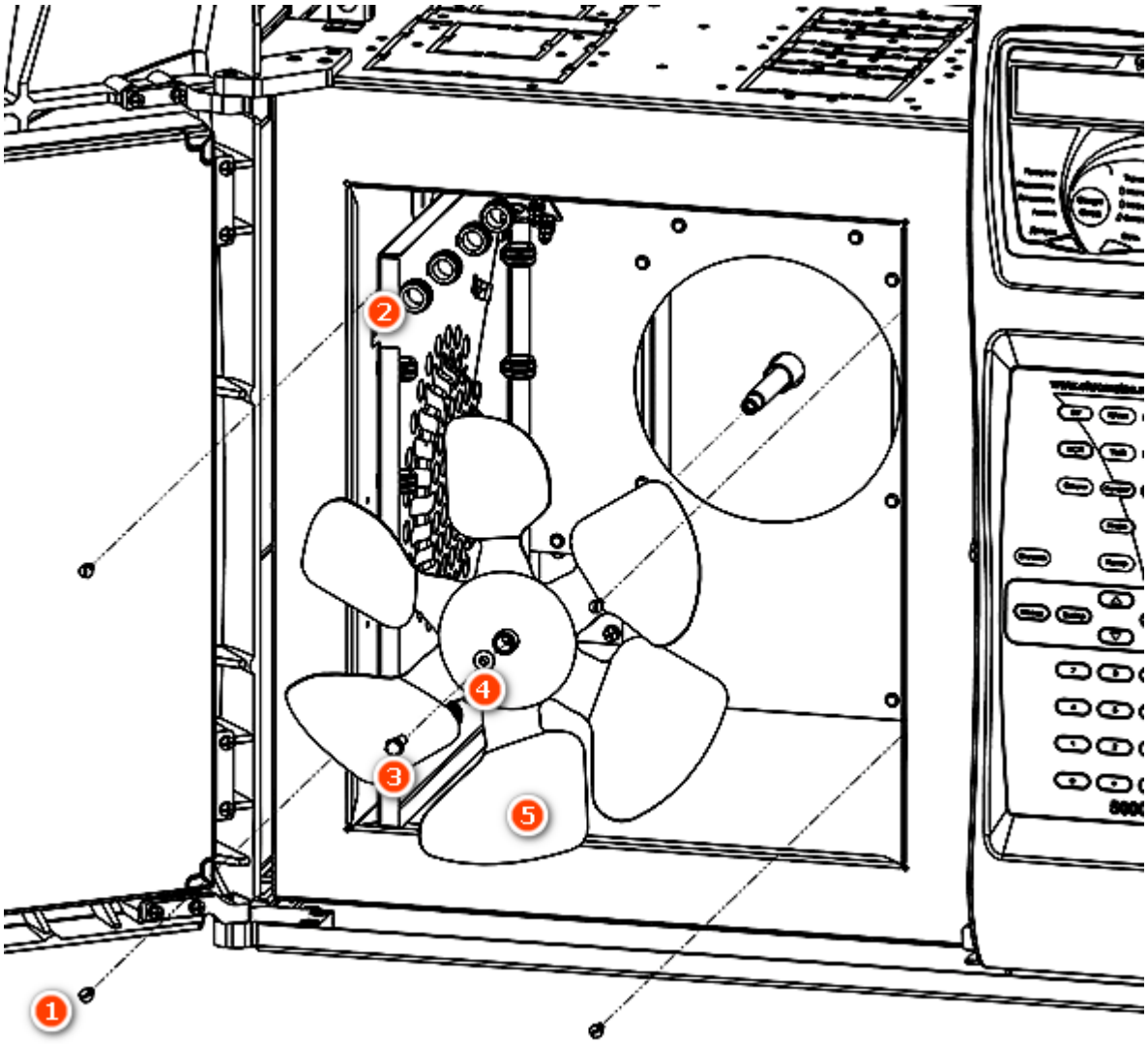


Рисунок 2.11 – Снятие крыльчатки

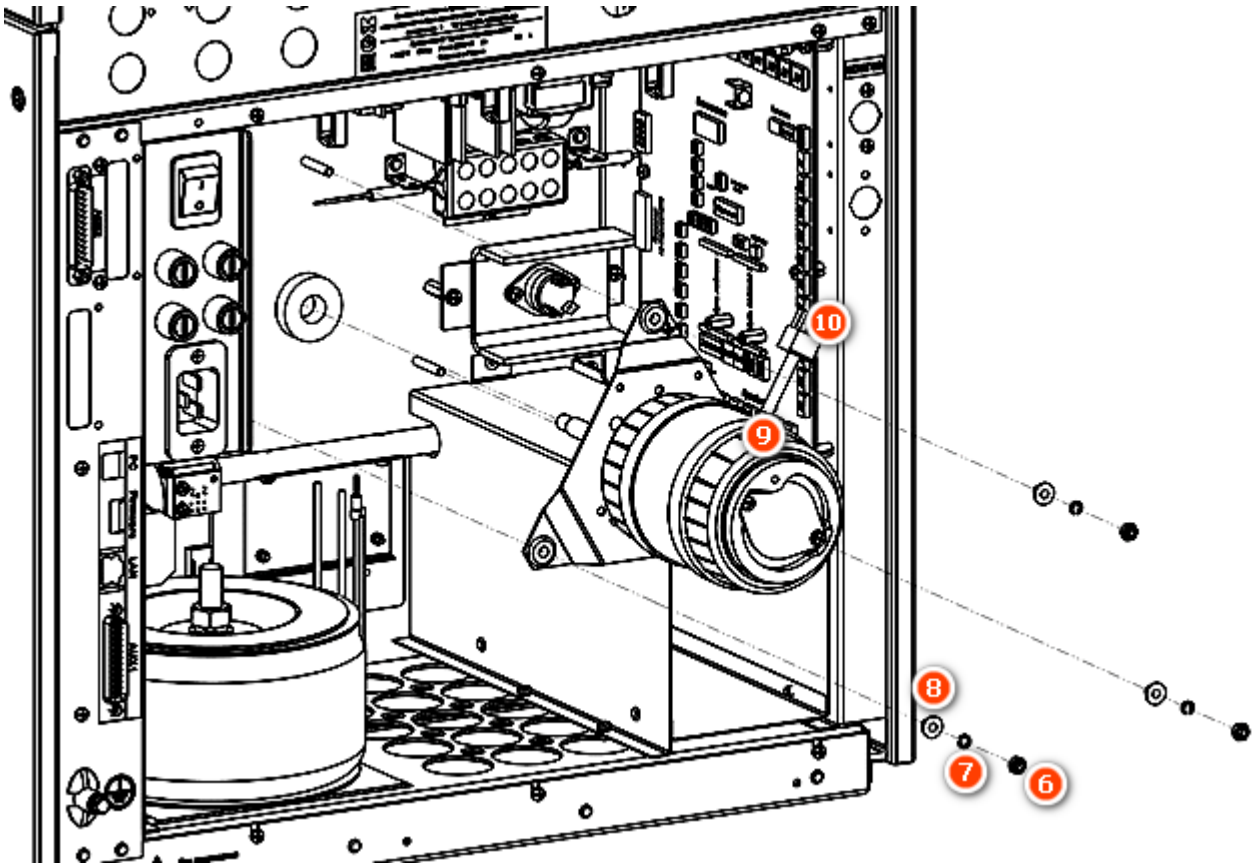


Рисунок 2.12 – Снятие термостата

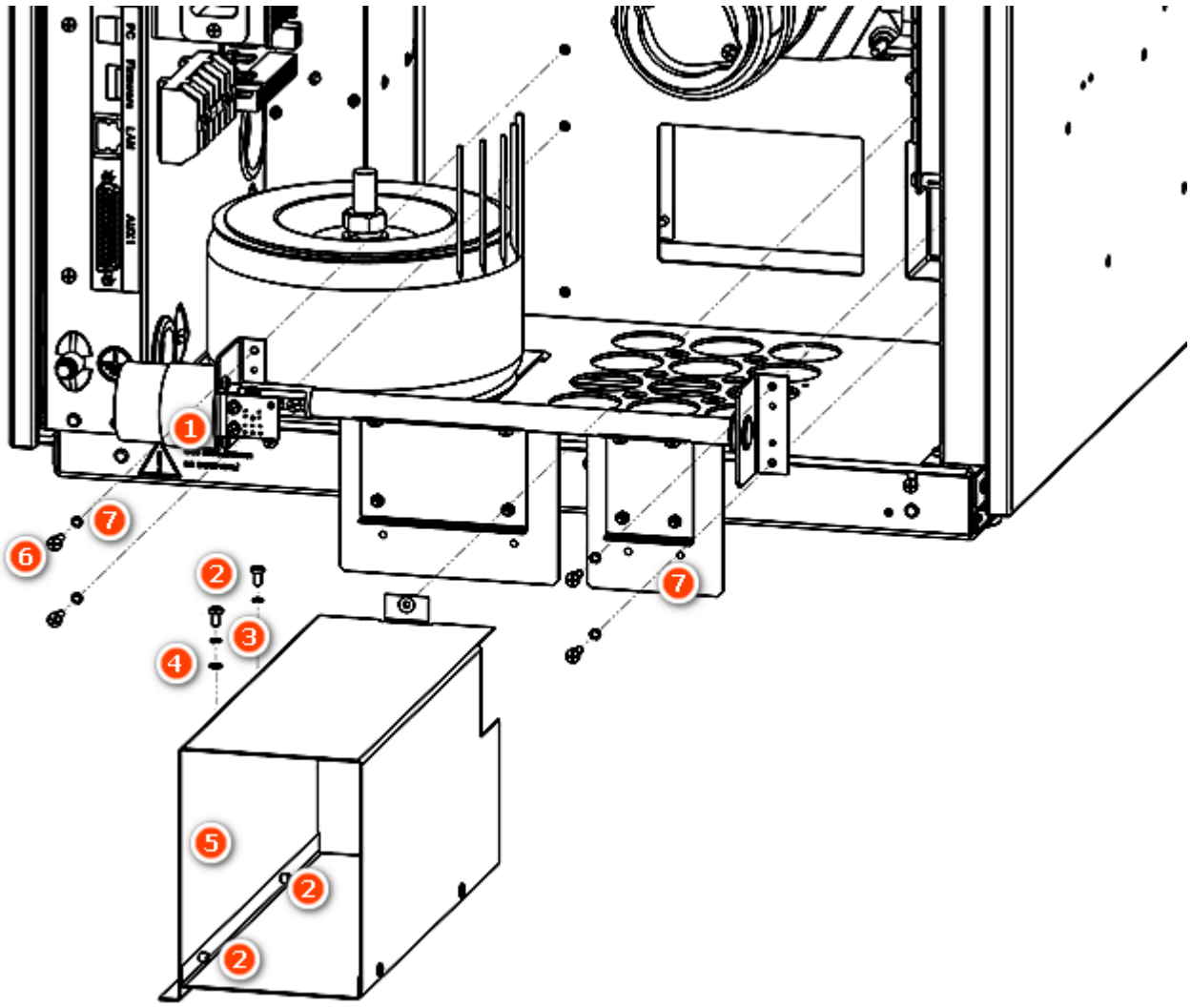


Рисунок 2.13 – Замена привода заслонок

Замена привода заслонок термостата колонок

- Отсоединить прибор от сети 220В.
- Выкрутить винты поз.2 (Рисунок 2.13) вместе с шайбами поз.3 и 4.
- Выдвинуть кожух поз.5 на себя.
- Отключить разъёмы привода заслонок поз.1 от платы управления.
- Выкрутить четыре винта поз.6 вместе с шайбами поз.7.
- Снять привод заслонок поз.8.
- Установить новый привод заслонок в обратной последовательности.
- Контролировать плотность прилегания заслонок к задней стенке термостата и сжатие пружин, при необходимости выполнить их регулировку (Рисунок 2.8).

3 Электронное управление потоков

3.1 Общая информация

Управление потоками газов выполняется с помощью унифицированных электронных регуляторов расхода и давления газов (РРГ), в схемах с переключением колонок могут использоваться клапаны. Кроме РРГ в управлении потоками газов участвуют клапаны и измерители расхода газа.

Регуляторы РРГ размещаются на аналитической платформе, примыкая к задней стенке, см. рисунок ниже.



Рисунок 3.1 – Регуляторы расхода газа

Конструкция, типы регуляторов, их принцип работы описаны в разделе 3.1, клапаны описаны в разделе 3.5 руководства по эксплуатации ГХ, часть 1.

3.2 Подключения и программные настройки

Подключение РРГ выполняется кабелем к модулю РРГ, определение типа РРГ и его идентификация в хроматографе описано в разделе.

Клапаны подключаются в соответствующий разъем силового модуля (SV1 … SV6), при включении прибора происходит их автоматическая идентификация РРГ.

Пневматические подключения РРГ и клапанов выполняются в соответствии с принципами работы соответствующих устройств (детекторов, испарителей), и, в частном случае, в соответствии с газовой схемой хроматографа, которая входит в комплект поставки каждого прибора (руководство по эксплуатации ГХ, часть 2, приложение Б).

При настройке конфигурации РРГ и клапаны привязываются к какому-либо устройству (испарителю, детектору, крану, колонке) выполняется в настройках конфигурации соответствующего устройства, например, на рисунке ниже показана настройка конфигурации порта ввода:

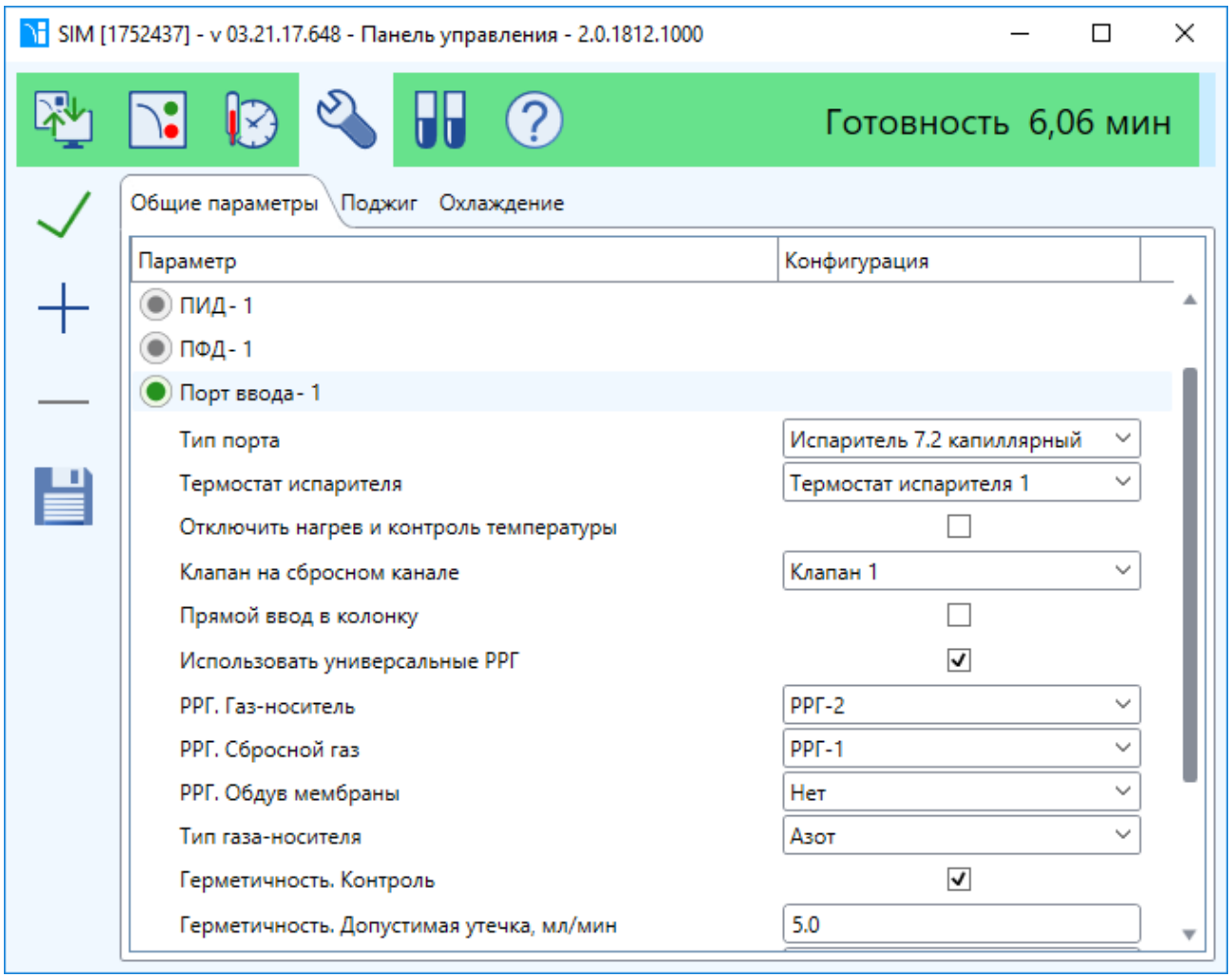


Рисунок 3.2 – Назначение РРГ для порта ввода

Для каждого канала регулирования выбирается канал РРГ и выполняются некоторые дополнительные настройки, соответствующие устройству (тип газа, контроль герметичности).

Регуляторы РРГ и клапаны, привязанные к устройствам, работают в соответствии с алгоритмами пневматического управления устройств (например, программирование потока сброса при экономии газа носителя, или выполнение параметров поджига детектора ПИД).

Регуляторы РРГ или измерители расхода, не привязанные функционально к устройству, но входящие в состав схемы хроматографа могут быть добавлены в конфигурации вручную (см. рисунок ниже). В этом случае добавленные устройства будут отображаться в настройках конфигурации и режима хроматографа.

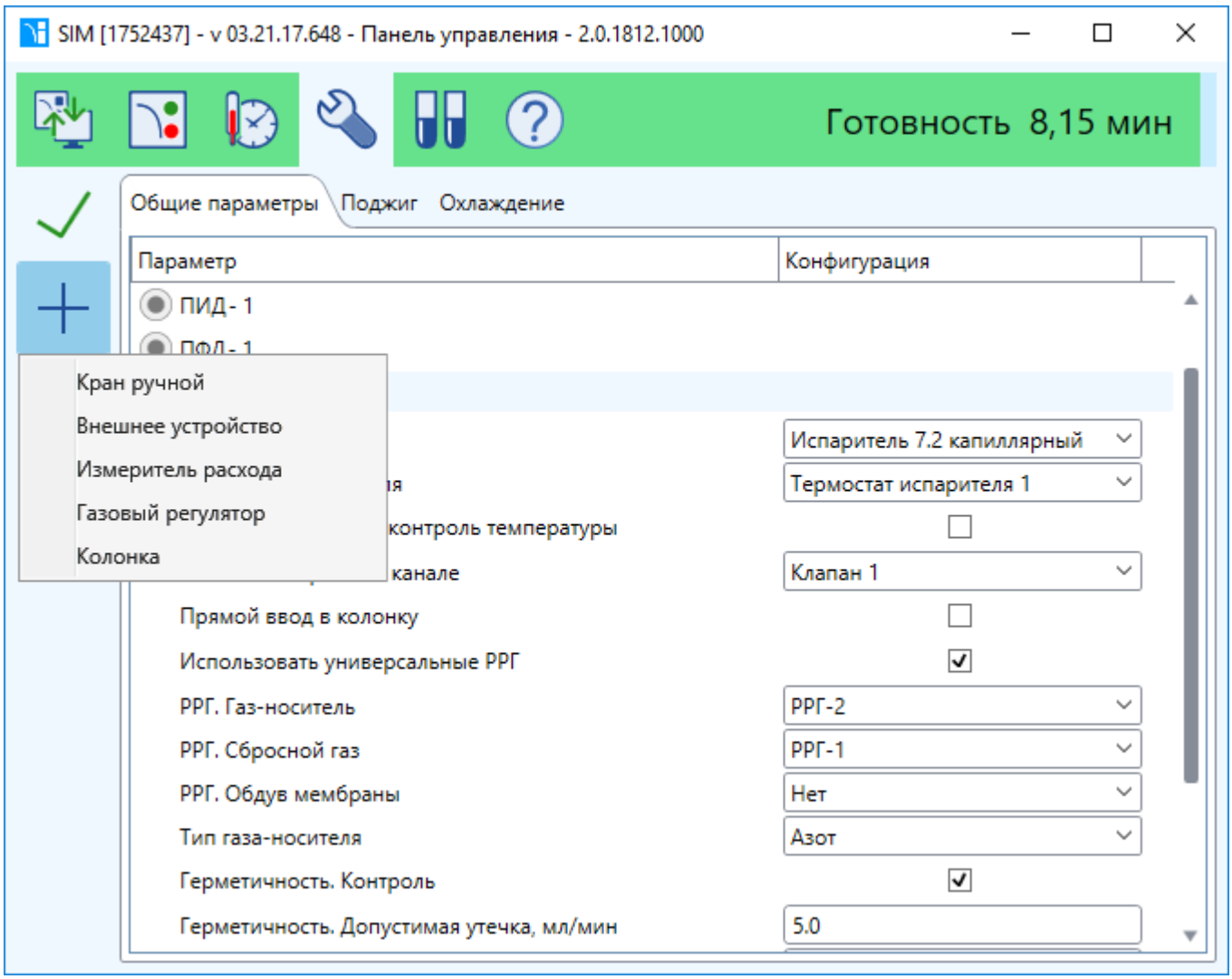


Рисунок 3.3 – Добавление устройства в конфигурации

Клапаны, если успешно идентифицированы в составе прибора, будут автоматически отображаться в настройках конфигурации хроматографа.

3.3 Показатели нормальной работы

Нормальная работа каждого канала РРГ, измерителя расхода устанавливается по следующим признакам:

- Регулятор РРГ корректно идентифицируется в хроматографе
- При задании расхода (давления, скорости или потока), регулятор РРГ выполняет заданные параметры. Значения расходов клапана находятся в пределах диапазона допуска.
- Для РРГ 10 степень открытия клапан можно отследить в диагностике. Работа клапана наиболее устойчива при напряжениях от 1,5 до 6,0 В.

Отображаемый расход газа унифицированных РРГ соответствует фактически проходящему измеренному массовому расходу, поскольку каждый РРГ имеет встроенный измеритель расхода газа. Это важное отличие от газовых регуляторов некоторых других производителей, когда измерение расхода является результатом расчета функциональной зависимости давления и установленного после клапана пневмосопротивления.

Диагностика нормальной работы клапана отслеживается по следующим признакам:

- Клапан корректно идентифицируется в хроматографе
- При переключении клапана слышен характерный щелчок
- При работе клапана выполняются требуемая последовательность анализа (например, обратная продувка предколонки).

Для любых устройств, при необходимости следует, убедиться в отсутствии утечек.

Некоторая дополнительная информация ниже может использоваться для ежедневной оценки работы РРГ или при выявлении неисправностей.

3.3.1 Показания в момент включения

Через 10 минут после включения показания на РРГ должны быть 0-0,3 мл/мин. Если измеренное выше 0,3 мл/мин, то:

- либо сместился электронный ноль;
- либо присутствует утечка в РРГ (клапан, перемычка, соединяющая измеритель с клапаном).

Для проверки на смещение нуля на РРГ необходимо отключить подачу газа на вход РРГ. Если показания после этого остались такими же, то это означает, что произошло смещение нуля данного РРГ. Такой РРГ отдают на ремонт, либо программно корректируют ему ноль.

Для проверки на утечку необходимо заглушить выход с РРГ. Если 10-20 секунд показания не упали и смещение нуля при этом отсутствует (см. проверку выше), это означает что существует утечка в РРГ. Необходимо сначала проверить, нет ли утечки в перемычке, соединяющей измеритель с клапаном, если есть, то устранить эту негерметичность. Если перемычка герметична необходимо, либо заменить клапан, либо заменить РРГ на исправный, а неисправный отдать в ремонт.

Настройка датчиков расхода и давления описана в разделе 6.6.2.4 руководства пользователя "Хроматэк Аналитик".

3.3.2 Стабильность поддержания

- РРГ-10 должен четко поддерживать заданный расход. Не должно быть флуктуаций с амплитудой больших, чем 0,1 мл/мин видных по показаниям в столбце **состояние** на **панели управления.** Для более точной оценки можно записать диагностический сигнал (запись проводить на этапе **анализ**), шум РРГ не должен превышать 0,05 мл/мин, на хроматограмме не должно проявляться систематических флуктуаций

- РРГ-11 должен стабильно поддерживать заданное давление, при этом допускается, что измеренное может отличаться от заданного на величину 0,3 кПа. Не должно быть флуктуаций с амплитудой больших, чем 0,1 кПа видных по показаниям в столбце **состояние** на **панели управления.**

3.4 Возможные проблемы и решения

3.4.1 Недостаточный расход, давление

Перед проверкой следует отключить трубопровод от выхода РРГ для исключения влияния газовой схемы.

В окне Диагностика при полностью открытом клапане напряжение свыше 8В или выше. Для достижения заданного расхода или давления газа необходимо, чтобы перепад давления между входом и выходом регулятора был не менее 50 кПа. Измеритель расхода в составе РРГ имеет некоторое пневмосопротивление, поэтому для больших расходов может потребоваться более высокий перепад.

Следует проверить давление на входе, а также давление на выходе РРГ. Примеры распространенных ошибок: задание большого потока сброса в капиллярном испарителе при недостаточном давлении на входе в капиллярную колонку, недостаточное давление газа-носителя на входе в хроматограф при работе с длинными колонками.

При сильной негерметичности линии, где установлен РРГ11, (например, в капиллярном испарителе при неустановленной колонке) не будет набираться заданное давление. Следует оценить расход, который отображает РРГ11: если он больше 700 мл/мин, то следует устранить негерметичность.

3.4.2 Нестабильный расход, давление

Значение расхода или давления колеблется в заданном диапазоне, не может выйти на заданную величину.

Следует проверить стабильность давления на входе в хроматограф. В схемах с переключением колонок следует отбалансировать все компоненты системы между собой, чтобы заданные параметры выполнялись.

3.4.3 РРГ не идентифицируется / не отображает / не выполняет заданный расход (давление)

Следует проверить работу модуля РРГ по данному каналу и подводящий клапан. Для проверки можно переставить РРГ на другой канал с использованием другого кабеля.

Переключение электрических кабелей производить только при выключенном хроматографе.

3.4.4 Корректировка показаний расхода и давления РРГ

При необходимости значения расходов и давлений, выдаваемые РРГ могут быть скорректированы. Процедура проверки показаний и проведение корректировки описано в разделах 3.1.3 Проверка расходов газов, 3.1.4 Проверка давлений газов руководства по эксплуатации ГХ, часть 1.

3.4.5 Ремонт и замена регуляторов РРГ

Сломанные РРГ не подлежат ремонту у заказчика. Для ремонта рекомендуется направить РРГ на завод изготовитель, взамен установить другой РРГ.

Для замены рекомендуется использовать аналогичный тип регулятора РРГ. При отсутствии РРГ необходимого типа, могут быть использованы другие имеющиеся в наличии РРГ при соблюдении следующих условий:

- РРГ10 заменяются между собой.
- РРГ10.Д работает в области малых расходов (от 1 до 10 мл-мин), не имеет альтернативной замены.
- РРГ11 могут быть заменены между собой, кроме РРГ11.Б регулятор давления "до себя"). Последний имеет другую логику работы, не имеет альтернативной замены.
- При установке РРГ другого типа следует учитывать отличие функциональных характеристик и конструкции. При необходимости обязательно следует изменить газовую схему и настройки конфигурации.

3.4.6 Неисправность соленоидного клапана

При попадании на мембрану клапана с током газа механических частиц или различных жидкостей может возникнуть ситуация, когда РРГ показывает некий расход без задания, либо мембрана "залипает", и при максимальном напряжении на клапане заданный расход не обеспечивается. В этом случае требуется замена клапана.

4 Детекторы

4.1 Общие характеристики

Признаки правильной работы детектора:

- Стабильный сигнал детектора, не содержащий всплесков, случайных или повторяющихся флуктуаций, значительного дрейфа базовой линии.
- Удовлетворительная чувствительность
- Стабильный поджиг пламени (для пламенных детекторов)

Влияющие факторы, критерии оценки работы детекторов рассматриваются ниже. Индивидуальные характеристики детекторов и решение проблем, связанное с их работой описано в разделе 4.2.

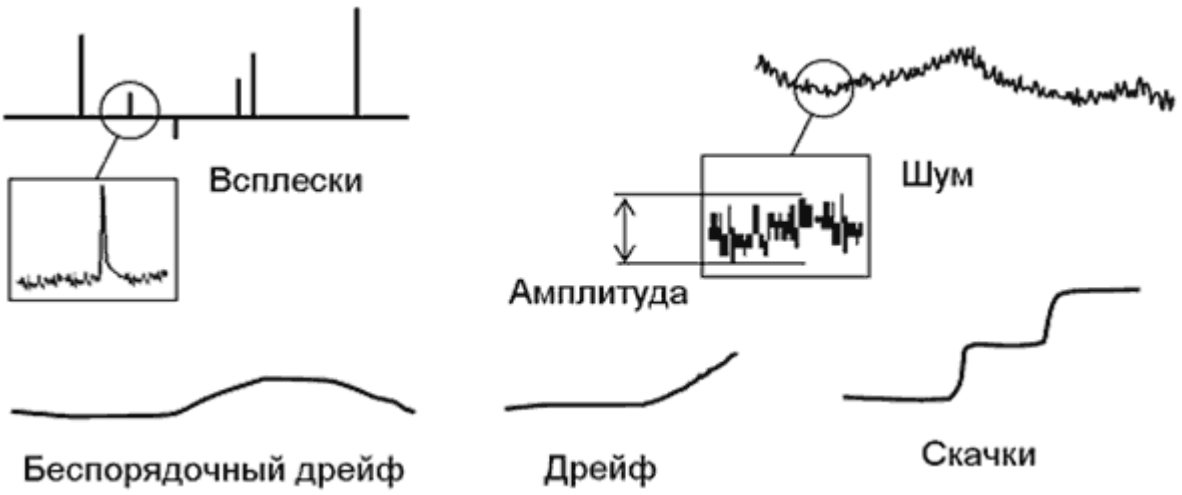
4.1.1 Сигнал детектора (Амплитуда и структура шума, дрейф, уровень фона)

Во время работы каждый детектор характеризуется своими собственными характеристиками шум, дрейф, фон. Эти показатели зависят от ряда факторов (чистота и исправное состояние детектора и его узлов, чистота и стабильность расходов питающих газов, фон колонки). Каждый детектор имеет свой набор наиболее важных параметров, критичных для достижения наилучшей чувствительности и стабильности сигнала.

В неисправном состоянии детектор может показывать повышенные фон, шум, дрейф нулевой линии; нулевая линия может иметь "рваную" неровную структуру, сопровождаться всплесками, скачками, систематическими или случайными флуктуациями.

Индивидуальные параметры детекторов, характеризующие их нормальную работу, критические факторы, влияющие на показания детекторов, обсуждаются ниже в соответствующих разделах.

Далее приведены основные типы искажений нулевой линии:



В искажения хроматографической нулевой линии вносят вклад следующие основные компоненты:

- система обработки сигнала детектора, ее механические и электрические компоненты;
- детектор (без пробы);
- шумы от компонентов пробы.

Поэтому важно оценить вклад каждой из этих составляющих.

Для оценки вклада электрических и механических компонентов системы в искажения нулевой линии снимают в течение не менее 5 мин **электромеханическую нулевую линию**, т.е. детектор не приводят в рабочее состояние – "холостой" режим (не поджигают пламя в пламенных детекторах, не подают питание к активному элементу детектора).

В этом случае искажения нулевой линии будут обусловлены функционированием самого прибора, т.к. детектирования не происходит.

Причины искажений нулевой линии **системы обработки сигнала детектора** следующие.

Всплески. Обычно обусловлены помехами в сети, плохой электроизоляцией кабелей, неисправностями системы обработки сигналов детектора. Могут вызываться включением (выключением) других приборов, а также плохими электрическими контактами в местах соединений тракта сигнала детектора. Всплески могут быть как в положительную, так и в отрицательную сторону. Всплески характеризуются малой шириной (обычно 0,2–0,4 сек).

Шум. Может являться следствием неисправности электрометрического усилителя или излучениями электронного оборудования, работающего в непосредственной близости к хроматографу.

Беспорядочный дрейф. Как правило, вызывается изменениями внешних условий – резкими изменениями температуры среды или напряжения в сети.

Скачки. Плохие контакты в местах соединений тракта прохождения сигнала.

Для оценки влияния детектора на **нулевую линию** выходного сигнала снимают в течение не менее 5 мин **функциональную нулевую линию.**

При этом хроматограф находится в рабочем состоянии, устанавливаются его рабочие режимы. Исключаются влияния устройства ввода пробы (пробу не вводят, испаритель не нагревают) и колонки (не нагревают термостат колонок, устанавливают чистую пустую колонку и т.д.).

Причины искажений нулевой линии при этом следующие.

Всплески. Положительные всплески могут быть вызваны попаданием частиц вещества в активную часть детектора. Положительными считаются всплески в том же направлении, что и хроматографические пики. Соответственно и природа возникновения сигнала детектора такая же, как и в случае регистрации детектором вещества, разделенного хроматографической колонкой. В этом случае требуется очистка детектора: продувка или промывка.

Частицы вещества могут быть внесены газами, проходящими через детектор. В том числе, для пламенных детекторов, и вспомогательными газами (водородом и воздухом). Причиной всплесков могут быть также утечки в линиях вспомогательных газов.

Для неразрушающих пробу детекторов, у которых возникновение сигнала основано на изменении концентрации вещества в рабочей камере, причиной всплесков может являться быстрые изменения расхода газа–носителя на входе или выходе детектора. Эти изменения могут быть вызваны наличием твердых частиц или жидкости в трубопроводах детектора.

Шум. Причинами высокого уровня шума могут быть утечки в газовых линиях, ненадежное присоединение колонок. В пламенных детекторах шумы могут быть обусловлены неправильным соотношением воздуха и водорода или механическим дефектом или загрязнением сопла горелки.

Смещение нулевой линии может быть вызвано утечками в газовых линиях, неправильным выбором расходов газов, неправильными электрическими параметрами, подводимыми к активному элементу детектора.

Беспорядочный дрейф. Обычно обусловлен нестабильностью газовых потоков, температурной нестабильностью термостатов, загрязнением фильтров, загрязнением изоляции в камере пламенных детекторов.

Дрейф. Нисходящий дрейф вызван "выгоранием" химических загрязнений внутри детектора или выдуванием загрязнений из газовых линий. Восходящий дрейф нулевой линии встречается редко. Может быть вызван колебаниями объёмных скоростей газов.

Хроматографическая нулевая линия снимается в течение времени, необходимого для проведения предполагаемого анализа. Линия снимается на полностью подготовленном к работе хроматографе, но без ввода пробы.

Причины искажений нулевой линии от компонентов пробы следующие.

Смещение. Чрезмерное смещение обусловлено элюированием вещества – загрязнения из системы ввода или аналитической колонки. Также для аналитической колонки может быть характерен унос газом–носителем или смыв растворителем неподвижной фазы. Возможно постепенное загрязнение испарителя и колонки тяжелыми компонентами пробы. В этом случае следует отметить, что эффективность системы испаритель – колонка ухудшается. То есть, возможно изменение времени удерживания, эффективности разделения компонентов пробы, появление на хроматограмме посторонних, "ложных" пиков.

Обычно смещение зависит от температуры. Независимо изменяя температуру термостата колонок и испарителя, можно определить степень их влияния. При увеличении температуры колонок или испарителя происходит возрастание показаний детектора. При этом в некоторых случаях может оказаться достаточным кондиционирование колонки, продувка испарителя и детектора при повышенных температурах.

Беспорядочный дрейф. В изотермическом режиме вызван наличием примесей в газе–носителе или его нестабильным расходом.

Дрейф. Восходящий дрейф при программировании температуры – нормальное явление. При программировании температуры количество вещества – загрязнителя, элюируемого из колонки, не всегда возрастает пропорционально повышению температуры. В большинстве случаев при программировании температуры колонки величина дрейфа, при наличии в газе носителе вещества – загрязнителя, зависит от времени выдержки колонки на первой изотерме. Чем больше время выдержки, тем больше дрейф. В этом случае дрейф может

регистрироваться довольно продолжительным пиком (несколько минут). Это лишний раз подтверждает наличие загрязнений, переносимых газом носителем.

В случае, если сигнал детектора дрейфует при повышении температуры колонки до некоторого значения и остается на этом уровне в течение второй изотермы температуры колонки, можно сделать предположение о плохом качестве хроматографической колонки. Но в реальности следует учитывать также соотношение регистрируемых концентраций компонентов пробы и величины дрейфа при программировании температуры хроматографический колонки. Абсолютная величина дрейфа (во время регистрации) должна быть ниже, чем высота регистрируемых хроматографических пиков. В этом случае она будет оказывать минимальное влияние на расчет площадей хроматографических пиков.

Ложные пики. Обусловлены загрязнениями в системе ввода пробы или колонке, выделениями из мембраны испарителя. Следует очистить узел ввода пробы и откондиционировать колонку.

4.1.2 Требования к качеству питающих газов

Качество газов – один из важных пунктов для достижения наилучших характеристик детекторов. Рекомендации по типам используемых газов приведены в соответствующих разделах РЭ.

На практике необходимо тщательно следить за качеством газов используемых для питания детекторов и в качестве газа носителя.

При анализе низких концентраций веществ питающие газы допустимое содержание примесей в питающих газах как минимум на порядок ниже предела обнаружения детектора по целевому компоненту.

Распространенные загрязнители: углеводороды, оксиды углерода влага в водороде, углеводороды и влага в воздухе, кислород в инертных газах.

При использовании баллонных газов необходимо обращать особое внимание на состояние фона в первое время после замены баллона. При подозрении на плохое качество газа баллон необходимо заменить, а сорбент в фильтрах, через который прошел газ, заменить или регенерировать. Для дополнительной очистки газа-носителя и воздуха рекомендуется использовать фильтры каталитической очистки.

4.1.3 Наличие пламени в пламенных детекторах

В режиме поджига обычно поддерживается повышенный расход водорода и снижается поток газа-носителя через насадочную колонку, либо поддув – при работе с капиллярной колонкой.

Алгоритм поджига пламени, используемый в хроматографе:

- ГХ переходит на этап "Поджиг" через 15 минут после первой передачи режима при "холодном старте". Необходимо после того, как корпус детектора был тщательно прогрет.

- Потоки газов задаются в соответствии с заданными для этапа "Поджиг". Рекомендации приведены ниже, Таблица 4.1.
- Подается напряжение на свечу поджига (на выхлопе детектора можно наблюдать свечение спирали свечи).
- Если поджиг происходит, можно слышать характерный хлопок.
- Газы переустанавливаются к значениям, соответствующим режиму хроматографа.
- Программа хроматографа идентифицирует наличие пламени сравнивая значение сигнала детектора до и после поджига. Если приращение сигнала превышает пороговое значение, прибор идентифицирует наличие пламени.
- Если пламя детектора отсутствует, попытка поджига повторяется, при этом устанавливается повышенный на величину приращения расход водорода.
- Всего выполняется 7 попыток поджига, в случае невозможности ГХ выдает сообщение "Поджиг невозможен" и переходит на этап "Охлаждение".

Таблица 4.1 – Типичные режимы поджига

Параметр	**Детектор**		
	ПИД	**ТИД**	**ПФД**
Газ-носитель	10	10	10
Водород	35	30	80
Воздух	200	200	180
Приращение газа	5	5	10

Если ПФД не поджигается с первого раза, то добиться поджига приращением водорода практически невозможно. Значение приращения водорода обычно задается равным 5 мл/мин, когда кроме ПФД прибор содержит другие пламенные детекторы.

Стабильность поджига:

При исправности всех параметров поджиг всегда происходит нормально с первой попытки в типичном режиме.

Признаки наличия пламени:

- ГХ не выдает сообщение об отсутствии пламени детектора. Механизм автоматического определения поджига основан на приращении пламени (задается программно). Если приращение сигнала после поджига недостаточно, ГХ определит отсутствие пламени.
- Наличие пиков на хроматограмме
- Запотевание стекла на выхлопе детектора.

В детекторе ПФД запотевание стекла на выходе детектора не всегда свидетельствует о наличии пламени. Гораздо надежнее наличие пламени определяется путем увеличения в два раза расхода воздуха. При этом фон детектора должен увеличиться 5-10 раз. Если фон практически не меняется – пламя отсутствует, даже если стекло на выхлопе запотевает (в данном случае пламя горит в крышке, но детектор в таком состоянии неработоспособен).

Таблица 4.2 – Причины нестабильного поджига или его отсутствия (все детекторы)

Проявление / Причина	**Решение**
Прибор не переходит на этап "поджиг"	
Ни для одного детектора не задан контроль пламени	**Панель управления** / **Конфигурация** / **Поджиг** / для соответствующего детектора включить галочку **Контроль пламени**.
Детектор стоит на дальней нагревательной платформе, но она отключена в конфигурации*.	**Панель управления** / **Конфигурация** / **ПФД** / включить галочку **Детектор 2**.
Прибор на этапе "поджиг", какой-либо из газов вне допуска	
Какой-либо из газов не доходит до детектора.	Проверить работоспособность компрессора и/или генератора водорода
	Проверить герметичность линий между РРГ и детектором. Утечка может быть в местах соединений трубопроводов с фильтрами, переходниками, делителями потоков, переключателями потоков.
Прибор на этапе "поджиг", все газы в норме, в момент поджига свеча ярко светится, на закладке Диагностика Панели управления измеренное напряжение на спирали поджига (свече) больше 1.3 В	
Наличие воздуха в линиях водорода.	Отсоединить линию водорода от хроматографа. Выждать 15-20 минут (генератор водорода включен и работает "на атмосферу"). После чего подсоединить линию к хроматографу.
Неправильный режим поджига.	Задать режим поджига, как указано в руководстве по эксплуатации.
Слишком большой поток газа-носителя, при этом поджиг происходит, а потом пламя сбивается.	Задать режим поджига, как указано в руководстве по эксплуатации.
Прибор на этапе "поджиг", все газы в норме, в момент поджига свеча тускло светится (или не светится вообще), на закладке Диагностика Панели управления измеренное напряжение на спирали поджига (свече) меньше 1.4 В.	
Неисправная свеча поджига.	Измерить сопротивление контакта свечи относительно корпуса детектора. Если оно больше 1 Ом, проверить надежность крепления свечи, если люфт в креплении свечи отсутствует, заменить свечу.

Проявление / Причина	Решение
Плохой контакт клеммы свечи. Характерно для хроматографов до 2007 года выпуска, где клемма соединялась со свечой поджига путем затягивания прижимного винта.	Почистить контакт прижимного винта надфилем или наждачной бумагой, туго затянуть прижимной винт.
Засорена горелка ПИД	Прочистить сопло горелки.

* Характерно для ПМ2.

Таблица 4.3 – Причины нестабильного поджига или его отсутствия (ПФД)

Проявление / Причина	Решение
Особенность поджига пламени в ПФД – громкий хлопок (намного громче, чем у ПИД и ТИД). Хлопок должен быть всего один.	
Частые хлопки указывают на наличие конденсата в крышке детектора.	Для удаления конденсата требуется время, температура нагревателя детектора достигает заданного значения гораздо раньше, чем прогревается верхняя часть детектора. Для предотвращения образования конденсата рекомендуется в режиме охлаждения не уменьшать расход воздуха до нуля, а наоборот, увеличить его в два раза (до 80-100 мл/мин). Так же **не** рекомендуется размещать хроматограф в потоке холодного воздуха от комнатного кондиционера.
Неисправен клапана РРГ по каналу "воздух". Клапан работает слишком инерционно и при уменьшении расхода с 180 мл/мин до 40 мл/мин проваливается до 30 мл/мин, а на таком расходе пламя уже не гореть не может.	Клапан РРГ должен быть заменен. Для временного устранения данной проблемы (если нет запасного клапана или РРГ) рекомендуется поменять местами РРГ по воздуху и водороду. Так же возможно применение следующего режима поджига – расход воздуха 100 мл/мин, расход водорода 50 мл/мин.

4.1.4 Предел обнаружения (чувствительность)

Предел обнаружения – характеристика детектора, определяющая отношение высоты пика при заданной концентрации к амплитуде шума.

Хотя в соответствии с методикой поверки предел обнаружения выражается в г/с, или г/мл (для ДТП и ДТХ), для пользователя наиболее удобно оценивать предел в объёмных % или иных единицах выражения концентрации.

При описании соответствующих детекторов приводятся примерные значения предела обнаружения, выраженные минимально-определяемыми концентрациями компонентов. Нужно отметить, что эта величина зависит от ряда факторов:

- Объёма вводимой пробы
- Величины деления потока (при работе в режиме split с капиллярной колонкой),
- Потока газа через насадочную колонку или поддува.
- Природы анализируемого компонента (в зависимости от механизма детектирования).

Оценка предела обнаружения при проведении метрологической поверки производится в соответствии с методикой поверки на ГХ.

Возможные причины недостаточного предела обнаружения:

- Высокий фон и шум, вызванный неисправностью или загрязнениями детекторов
- Загрязненные газы
- Отсутствие поляризующего напряжения (для пламенных детекторов, ФИД)
- Неоптимальные режимами работы детекторов (температуры, расходы и типы газов …)
- Неправильные концентрации тестовых растворов или старые растворы.

Контрольные компоненты необратимо сорбируются в системе (на ватке лайнера или в колонке).

4.2 Индивидуальные характеристики

4.2.1 Детектор ПИД

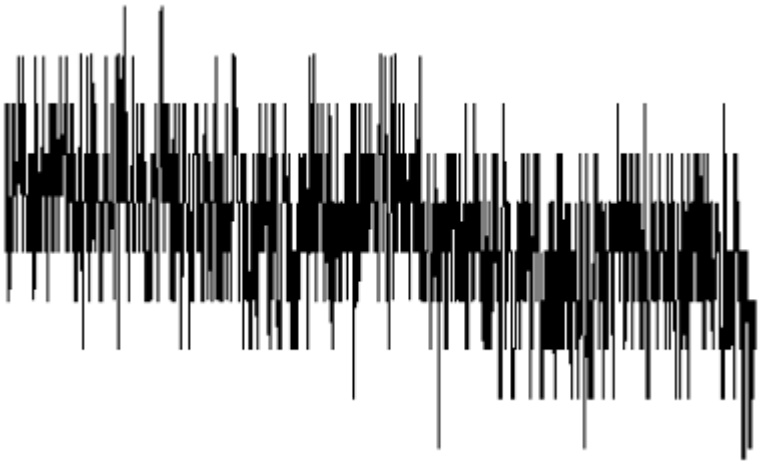
Детектор ПИД при работе чувствителен к:

- содержанию органических соединений в питающих газах (водород, воздух) и газе-носителе;
- к содержанию CO и CO_2 в питающих газах и ГН (для ПИД с метанатором);
- природе газа-носителя. При использовании гелия чувствительность, как правило, ниже (несущественно 20 – 30%). При использовании аргона и азота – чувствительность выше. Связано с тем, что гелий несколько сильнее охлаждает пламя по сравнению с азотом или аргоном.

При включении, без подачи газов и нагрева фон должен быть = 0. Если при включении фон высокий (может быть несколько десятков или сотен мВ) – изоляторы коллекторного электрода загрязнены, либо на них присутствует конденсат (Конденсат исчезает при нагреве

детектора до рабочих температур, для удаления прочих загрязнений требуется промывка изоляторов).

Таблица 4.4 – Показатели нормальной работы заглушенного ПИД

Параметр	**Значение**
Температура детектора	160 – 200
Воздух	200
Водород	20
Поддув (азот)	20
Шум	0,04 – 0,06
Фон	4 – 8 мВ (с очисткой Фильтром 20.0-01 от углеводородов) 10 – 15 мВ (без очистки от углеводородов) *
Дрейф	2-5 амплитуды шума за 30 минут
Дрейф при программировании с 50 до 300 градусов	В пределах 1 мВ
Предел обнаружения	0,03 – 0,2 ppm при анализе органических соединений.
Пример хроматограммы (структура шума)	 Признаки: ровная структура шума, без всплесков, скачков и беспорядочного дрейфа

Работа ПИД с колонкой:

С насадочной колонкой не имеет смысла контролировать характеристики детектора (шум, фон, дрейф), т.к. основное влияние вносит фон колонки.

При работе с капиллярной колонкой шум и фон детектора соответствует заглушенному детектору, при минимальном фоне колонки.

В целом при оценке шума детектора с установленной колонкой можно отметить зависимость: чем выше фон ПИД (определяемый фоном колонки) – тем выше шум,

Таблица 4.5 – Уровень шума в зависимости от фона и его структура

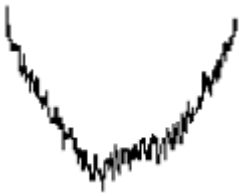
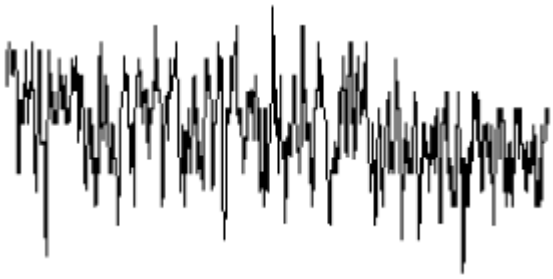
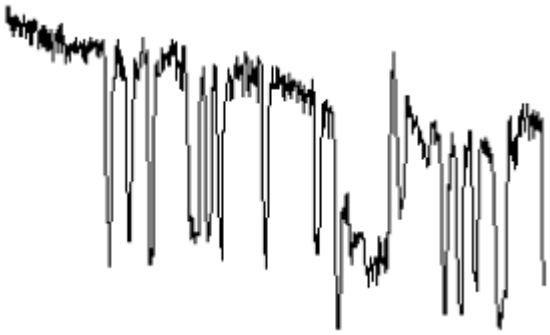
Фон	**5 – 20**	**20 – 50**	**50 – 300**	**300 и выше**
Шум	0,04 – 0,1 мВ	0,06 – 0,12	0,1 – 0,4	0,3 – 0,8 мВ
Хроматограмма шума				

Таблица 4.6 – Примеры некорректной структуры шума и дрейфа

Хроматограмма	**Признаки и причины**
	Признаки: Повышенная амплитуда шума, повышенный фон, неровная структура нулевой линии Вероятные причины: Нестабильные контакты, грязь в горелке, на изоляторах
	Признаки: Сильные отрицательные скачки нулевой линии, Вероятные причины: нестабильный контакт 200В
	Признаки: Беспорядочные всплески, как в положительную, так и в отрицательную область. Вероятные причины: Плохая изоляция коллекторного электрода, наличие конденсата на изоляторах коллекторного электрода

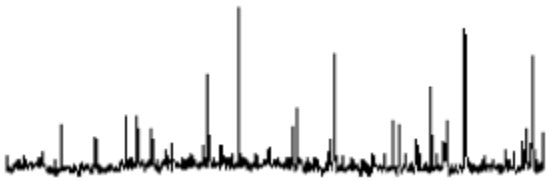


Признаки:

Беспорядочный дрейф

Вероятные причины:

Фон колонки.Возможно, некондиционирована колонка или происходит разрушение фазы



Признаки:

Положительные всплески в виде узких пиков с резким подъемом и более пологим спадом.

Вероятные причины:

Пыль в детекторе.

Проблемы с поджигом пламени в ПИД и способы их устранения описаны в разделе 4.1.3.

На что следует обращать внимание при обслуживании детектора:

- Чистота узлов. Особое внимание следует оделять чистоте горелки, фторопластовых и керамических изоляторов, наличие пыли в камере детектора. При разборке ответственные узлы не трогать руками, перед установкой они должны быть тщательно промыты в спирте и высушены. Устанавливать пинцетом.
- Целостность керамических изоляторов горелки и 200В, не должно быть сколов, микротрещин иных дефектов.
- Чистота горелки. Горелка перед промывкой должна быть проверена на отсутствие механических частиц и загрязнений в полости и сопле, затем промыта, продута интенсивным потоком воздуха или газа-носителя и просушена.
- После сборки перед включением ПИД проверить наличие контакта между разъемом СР и коллекторным электродом (колокольчиком) ПИД.
- После сборки, детектор 042 следует нагреть в рабочем режиме до температуры не менее 350 градусов на 1-2 часа. Детекторы 009 с алюминиевым уплотнением горелки и керамическими изоляторами не рекомендуется греть выше 300 °С.
- Шум, фон и дрейф следует проверять на заглушенном ПИД.
- При установке капиллярной колонки в ПИД следует тщательно контролировать расстояние от муфты до колонки. Тонкие колонки (внутренний диаметр 0,25 и менее) проходят в отверстие горелки ПИД. При этом может наблюдаться пониженная чувствительность или полное отсутствие пиков на хроматограмме

Определение наличия поляризующего напряжения 200В

Поляризующее напряжение 200 В необходимо для правильной работы ПИД во всем диапазоне детектора. Без 200 В шум и фон детектора могут выглядеть аналогично исправному, но высокие концентрации компонентов не будут иметь достаточную амплитуду. Форма пиков растворителей напоминает акулий хвост. Обычно не выше нескольких вольт.

Возможные причины:

- короткое замыкание контакта 200В на "землю" или
- неисправность платы 200В.
- контакт колонки с соплом горелки, при использовании металлизированных колонок (типа МХТ, или алюминированные колонки).

Проверка:

На включенном приборе напряжение должно быть около 250 В при постоянном токе. Проверяется мультиметром, измеряется напряжение сопла горелки относительно земли.

При неисправном контакте 200 В хроматограф выдаст сообщение: "Замыкание контакта 200 В"

Процедура технического обслуживания детектора ПИД приведена в разделе 3.3.6 руководства по эксплуатации ГХ, часть 2.

4.2.2 Детектор ТИД

Особенности применения:

- Детектор ТИД при работе селективен к фосфор- и азотсодержащим соединениям, больше, чем к другим органическим соединениям, а также к галогенсодержащим соединениям Cl, Br, I. Для азотсодержащих соединений чувствительность увеличивается в 50-100 раз по сравнению с ПИД, а для фосфорсодержащих в 500-1000 раз. По этой причине широко используется в анализах пестицидов, гербицидов, фунгицидов и т.д.
- В качестве газа носителя можно использовать азот, гелий или аргон. При использовании азота и аргона чувствительность существенно выше, поэтому данные газы предпочтительны для работы.
- Для увеличения чувствительности к азотсодержащим соединениям рекомендуется использовать повышенную температуру с пониженным расходом водорода для подстройки оптимального фона. Для увеличения чувствительности к фосфорсодержащим соединениям, наоборот: температура должна быть ниже, расход водорода увеличивается для подстройки оптимального фона.
- Качество газов (кроме водорода) а также чистота трубопроводов не имеют существенного влияния на показатели работы ТИД.

При включении, без подачи газов и нагрева фон должен быть равен нулю. Если при включении фон высокий (несколько десятков или сотен мВ) – изоляторы коллекторного электрода загрязнены, либо на них присутствует конденсат (конденсат исчезает при нагреве детектора до рабочих температур, для удаления прочих загрязнений требуется промывка изоляторов).

Шум, фон и дрейф следует проверять с установленной колонкой.

Таблица 4.7 – Показатели нормальной работы заглушенного ТИД

Параметр	**Значение**
Температура детектора	300 – 350
Воздух	180±20
Водород	13±2
Поддув (азот)	25±5
Шум	не более 0,8 мВ (2×10^{-13}А)
Фон	60 – 80 мВ
Дрейф	2-5 амплитуды шума за 30 минут
Предел обнаружения	0,1 – 10пг, 10^{-8}, 0,1%.
Пример хроматограммы (структура шума)	 Признаки: ровная структура шума, без всплесков, скачков и беспорядочного дрейфа

Таблица 4.8 – Уровень шума и его структура в зависимости от фона

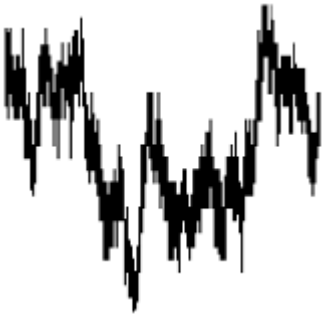
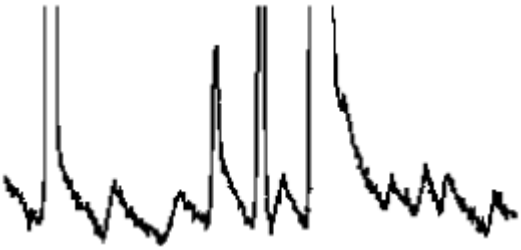
Фон	**40 – 60**	**60 – 80**	**80-120**
Шум	0,25 мВ ($6,1 \times 10^{-14}$А) 	0,3 мВ ($6,7 \times 10^{-14}$А) 	0,7 мВ ($1,7 \times 10^{-13}$А) 

Таблица 4.9 – Примеры некорректной структуры шума и дрейфа

Хроматограмма	Признаки и причины
	**Признаки**: Периодические колебания нулевой линии, возможно сопровождающиеся дрейфом. **Вероятные причины**: Нестабильная работа РРГ водорода (реже – поддува), нестабилизированный температурный режим работы регуляторов.
	**Признаки**: Одиночные прострелы в положительную и отрицательную сторону. В целом базовая линия соответствует норме **Вероятные причины**: Реакция работы ТИД на внешние колебания давления (сквозняки, резкие перепады давления из-за открывания-закрывания дверей и окон).
	**Признаки**: Частые беспорядочные всплески как в положительную, так и в отрицательную область. **Вероятные причины**: Плохо подготовленный солевой источник, Плохая изоляция коллекторного электрода, наличие солевого налета на контакте 200В (над таблеткой).
	**Признаки**: Беспорядочный дрейф **Вероятные причины**: Фон колонки. Возможнонеотондиционирована колонка или происходит разрушение фазы

На что следует обращать внимание при обслуживании детектора:

- Чистота узлов. Особое внимание следует уделять чистоте горелки, фторопластовых и керамических изоляторов, наличие пыли и солевого налета в камере детектора, на коллекторе и на электроде 200В. При разборке ответственные узлы не трогать руками, перед установкой они должны быть тщательно промыты в спирте и высушены. Солевой налет лучше убирать механически грубой безворсовой тканью, смоченной спиртом или ацетоном. Устанавливать пинцетом.

- При сборке ТИД важно правильно установить солевую втулку, установить контакт 200В, провести термостабилизацию солевой втулки. Более подробно процедура настройки описана ниже.
- При установке капиллярной колонки в ТИД следует тщательно контролировать расстояние от муфты до колонки. Тонкие колонки (внутренний диаметр 0,25 и менее) проходят в отверстие горелки ТИД. При этом может наблюдаться повышенный шум и дрейф, отсутствие пиков на хроматограмме

Процедура технического обслуживания детектора ТИД приведена в разделе 3.4.6 руководства по эксплуатации ГХ, часть 2.

4.2.3 Детектор ПФД

Детектор является селективным к серосодержащим соединениям (394 нм) и фосфорсодержащим соединениям (526 нм).

Отклик детектора для серосодержащий соединений является нелинейным и при проведении градуировки описывается функцией:

$Y = X^N$, где N может принимать значения от 1.5 до 2, в зависимости от концентрации.

Для построения градуировочной зависимости ПФД по серному каналу нельзя применять ни линейную, ни квадратичную функцию, поэтому применяется линейно-логарифмическая функция вида:

$$lg(y) = K_1 lg(x) + K_0$$

При работе с серным каналом ПФД необходимо помнить, что площади пиков здесь (в отличие от линейных детекторов) уменьшаются при увеличении ширины пиков. Поэтому отклики поздних пиков значительно меньше откликов более ранних при одинаковой концентрации (количестве вещества).

На чувствительность ПФД практически не оказывает влияние тип газа-носителя (азот).

Наличие углеводородов в пламени ПФД приводит к эффекту гашения эмиссии (снижению отклика), характерному для любого однопламенного ПФД, поэтому значительное влияние на отклик оказывает чистота газов.

Наличие органических примесей в газе-носителе, воздухе или водороде приводит к падению чувствительности ПФД, причем, в отличие от ПИД, степень загрязненности газа практически невозможно определить по фоновому сигналу детектора и структуре шумов

Чаще всего ПФД применяется для анализа серосодержащих соединений в нефтепродуктах и используется на различных нефтеперерабатывающих предприятиях с сильной загрязненностью атмосферы. Если для питания пламени используется не баллонный сжатый воздух, а компрессор, подающий в детектор воздух из окружающей среды, рекомендуется использовать фильтр каталитической очистки воздуха от органики. В противном случае детектор будет обладать очень низкой чувствительностью (вплоть до полного отсутствия пиков на хроматограмме).

Если время анализа недостаточно для полного удаления всех углеводородов из колонки (а при многочисленных анализах нефтепродуктов часто для сокращения аналитического цикла уменьшают время анализа), тяжелые углеводороды, оставшиеся от предыдущих анализов, распространяются по колонке в виде постоянного фона. Этот фон так же приводит к уменьшению чувствительности детектора. Поэтому очень важно при работе с ПФД часто кондиционировать колонку и чистить лайнер испарителя.

Таблица 4.10 – Нормальный режим работы ПФД (режим максимальной селективности)

Параметр	**Значение**
Температура детектора	160 – 200
Воздух	40
Водород	140

Повышение чувствительности детектора:

В таблице выше приведен режим максимальной селективности ПФД. В данном режиме пики углеводородов практически не видны на хроматограмме.

Чувствительность детектора можно повысить с помощью изменения режима горения пламени.

Чувствительность повышается при:

- уменьшении расхода водорода со 140 мл/мин до 50 мл/мин;
- увеличении расхода воздуха с 40 мл/мин до 50 мл/мин.

Оба режима могут быть изменены одновременно. Таким образом максимальная чувствительность ПФД при расходе водорода 50 мл/мин и расходе воздуха 50 мл/мин.

Однако в данном режиме существенно ухудшается селективность детектора (пики углеводородов имеют достаточно большую высоту и могут затруднить идентификацию). Поэтому рекомендуется применять режим максимальной чувствительности в крайнем случае.

Рабочая камера:

В детекторе могут применяться два типа рабочих камер:

- рабочая камера из нержавеющей стали (7.015.003). Основное достоинство – камера не окисляется при образовании в детекторе конденсата;
- рабочая камера из алюминия (7.015.003–01). Основное достоинство – более высокая (в 1,5–2 раза выше, чем при использовании камеры 7.015.003) чувствительность детектора за счет лучшей светоотражательной способности камеры. Недостаток – алюминий подвержен окислению при образовании в детекторе конденсата.

Показатели правильной работы:

Нормальный фон ПФД:

- по каналу S (серный) – 0.5…5 мВ;
- по каналу P (фосфорный) – 1…10 мВ.

Нормальная структура шума ПФД:

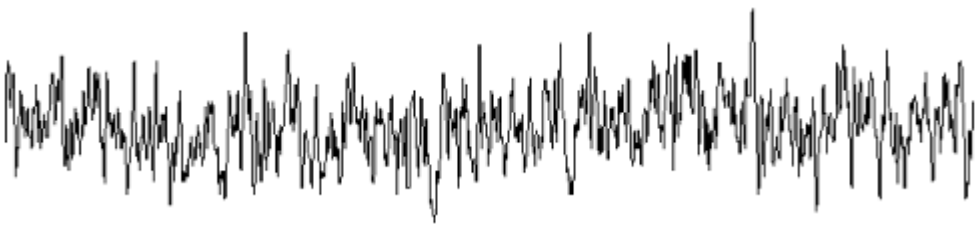


Рисунок 4.1 – Характерный шум ПФД

Амплитуда шума (без фильтрации) не должна превышать 140 мкВ (2×10^{-11} А) на участке 10 минут (по методике поверки).

Если нулевая линия имеет "рваный" характер, как показано ниже, причины могут быть следующими:

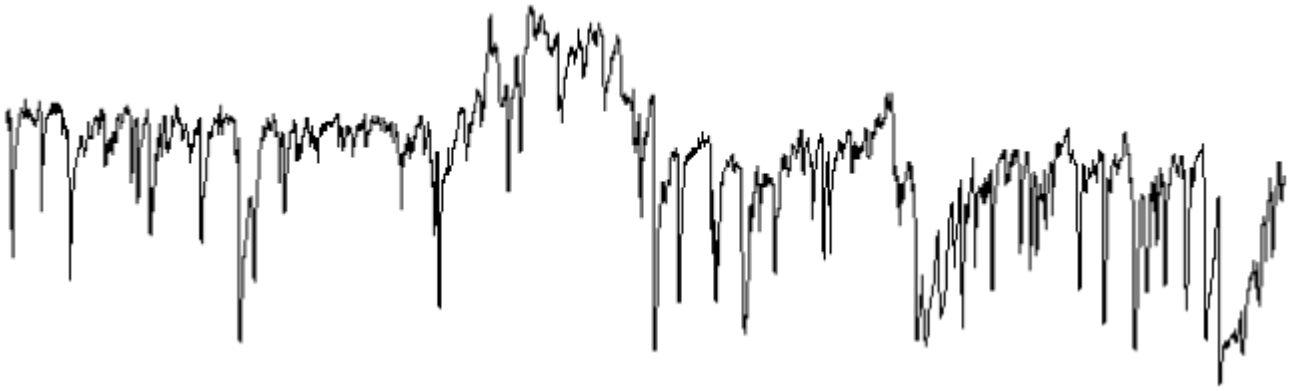


Рисунок 4.2 – Нехарактерный шум ПФД, вызываемый неисправностями

- Плохой контакт сигнального кабеля (от ФЭУ к усилителю). Возможен обрыв (не полный обрыв, при котором сохраняется частичный контакт) центральной жилы кабеля в разъеме СР-50 (разъем на сигнальном кабеле). Если при касании и перемещении кабеля на хроматограмме появляются провалы – это наиболее вероятная неисправность.
- Неисправность ФЭУ, стабилизатора 800 В. Данную неисправность можно локализовать только заменой соответствующих узлов.
- Неровный срез капилляра (капиллярной колонки) в сопле детектора. Переустановить колонку в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации ГХ, часть 2.
- Микрочастица цеолита, попавшая в детектор из фильтра по водородному каналу. Эта неисправность характерна для детекторов, выпущенных до 2006 года. В более поздних детекторах она маловероятна. Для устранения неисправности нужно отсоединить фильтр по каналу водорода, продуть линию водорода, подходящую к детектору газом под большим давлением.

ПФД обладает возможностью регулировки уровня фона и шума с помощью подстройки напряжения питания ФЭУ. Рекомендуется задавать такое напряжение питания, чтобы шум детектора был близок к 140 мВ (без фильтрации). При этом достигается наилучшая чувствительность ФЭУ.

Визуально фон и нулевая линия ПФД очень слабо отражают степень загрязненности детектора. Дрейф нулевой линии при программировании температуры колонки обычно невелик (по сравнению с другими детекторами). Определить степень загрязненности ПФД с отсоединенной колонкой и заглушенным входом практически невозможно.

Наличие высокого фона (выше 3-5 мВ) обычно говорит об очень сильном загрязнении детектора, характеристики которого могут значительно снизиться много раньше, чем фон увеличится до такого уровня.

Чистота детектора определяется в динамике методом сравнения хроматограмм стандартного образца, записанных в текущее время и ранее (например, более месяца назад).

Если испаритель герметичен, лайнер чист (не содержит крошек резиновой мембраны и других, визуально видимых загрязнений), то снижение высот/площадей пиков компонентов стандарта говорит о наличии загрязнений колонки и детектора.

Проблемы с поджигом пламени в ПФД и способы их устранения описаны в разделе 4.1.3.

Особенности обслуживания:

В отличие от других детекторов, в случае с ПФД, не рекомендуется отключать колонку от детектора на время проведения ТО, поскольку существует риск ее неправильной установки, что приведет к ухудшению характеристик детектора.

Кондиционирование колонки провести в течение 2-3 часов **перед** процедурами по очистке детектора. Температуру колонки допускается задавать на 20 °С ниже максимально допустимой по паспорту на колонку. **Не целесообразно** проводить кондиционирование колонки **после** очистки детектора, так как это приведет к его повторному загрязнению.

Процедура технического обслуживания детектора ПФД приведена в разделе 3.5.6 руководства по эксплуатации ГХ, часть 2.

4.2.4 Детектор ЭЗД, микро-ЭЗД

Особенности применения:

- Электронозахватный детектор представляет собой аналитическое устройство, предназначенное для измерения ионизационного тока, вызываемого наличием свободных электронов в ионизационной камере при прохождении через нее анализируемого вещества. В детекторе используется источник бета-излучениярадионуклидный закрытый Никель-63
- Детектор очень чувствителен к содержанию кислорода в газе-носителе
- В качестве газа-носителя используется азот. Для работы с микро-ЭЗД настоятельно рекомендуется применять Азот 6.0.
- Для работы детектора не нужны воздух и водород.

Дрейф нулевого сигнала и уровень флуктуационных шумов определяется через 2ч после задания режима. Производят запись хроматограммы без ввода пробы, в течение 30 мин.

Таблица 4.11 – Показатели нормальной работы заглушенного ЭЗД:

Параметр	**Значение**
Температура детектора	250
Поддув (азот)	20
Шум	не более 0,5мВ (1×10^{-12}А)
Фон	не более 150 мВ
Дрейф	8×10^{-11}А/ч

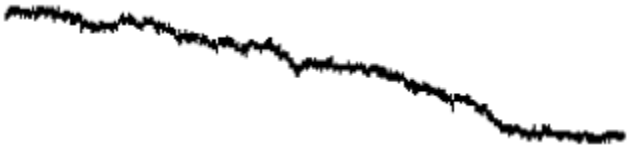
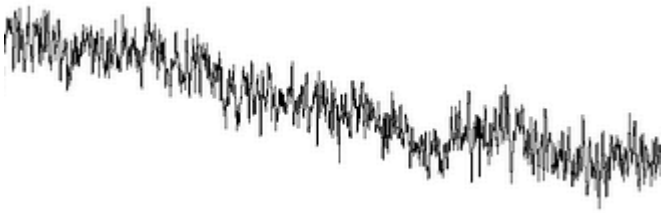
Ток детектора – аналог чувствительности по линейному усилителю (старого образца, когда чувствительность не регулировалась) при повышении тока растет фон, шум и чувствительность, при понижении соответственно падает.	124 (отн. ед.) обеспечивает оптимальное соотношение сигнал/шум
Дрейф при программировании с 50 до 300 градусов	В пределах 1 мВ
Предел обнаружения	0,1 – 10пг
Пример хроматограммы (структура шума): Признаки: ровная структура шума, без всплесков, скачков и беспорядочного дрейфа	

Таблица 4.12 – Показатели нормальной работы заглушенногомикро-ЭЗД:

Параметр	**Значение**
Температура детектора	300
Поддув (азот)	Оба потока формируются одним РРГ-11 через пневмосопротивление. При этом суммарный расход 10-20 мл/мин
Анодный газ (азот)	
Шум	не более 0,5мВ (1×10^{-12}А)
Фон	не более 300 мВ
Дрейф	8×10^{-11}А/ч
Ток детектора – аналог чувствительности по линейному усилителю (старого образца, когда чувствительность не регулировалась) при повышении тока растет фон, шум и чувствительность, при понижении соответственно падает.	20 (отн. ед.) обеспечивает оптимальное соотношение сигнал/шум
Дрейф при программировании с 50 до 300 градусов	В пределах 2 мВ
Предел обнаружения	0,03 – 10пг
Пример хроматограммы (структура шума): Признаки: ровная структура шума, без всплесков, скачков и беспорядочного дрейфа	

Работа ЭЗД с колонкой:

С насадочной колонкой не имеет смысла контролировать характеристики детектора (шум, фон, дрейф), т.к. основное влияние имеет фон колонки.

При работе с капиллярной колонкой шум и фон детектора соответствует заглушенному детектору, при минимальном фоне колонки.

При высоком фоне шум будет выше. Ниже приведены сравнения фона и наблюдаемого при этом шума.

Таблица 4.13 – Уровень шума и его структура в зависимости от фона ЭЗД

Фон	**90 – 100**	**150 – 160**	**350**	**700 и выше**
Шум	$4{,}487 \times 10^{-13}$А	$5{,}905 \times 10^{-13}$ А	$1{,}01 \times 10^{-12}$ А	$1{,}61 \times 10^{-12}$ А

Таблица 4.14 – Уровень шума и его структура в зависимости от фона микро-ЭЗД

Фон	**Шум**
150 и ниже	$4{,}5 \times 10^{-13}$ А
250	$7{,}0 \times 10^{-13}$ А
500 и выше	$1{,}0 \times 10^{-12}$ А

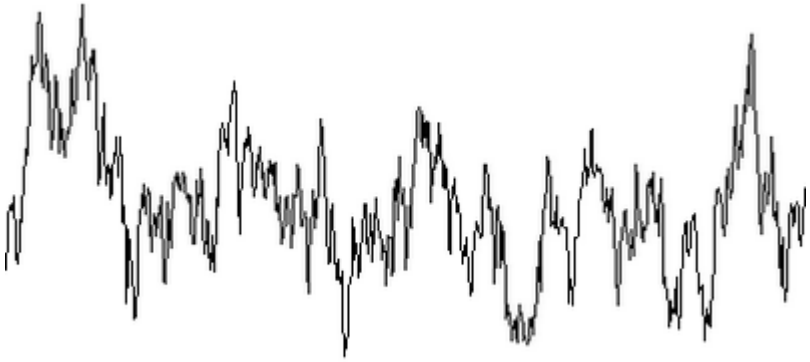
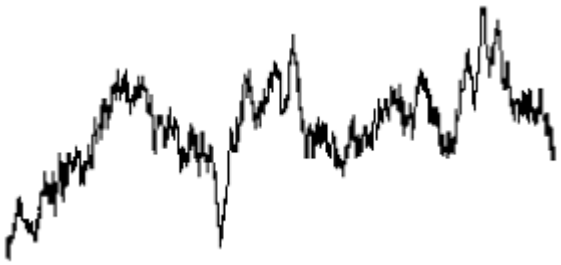


Таблица 4.15 – Примеры некорректной структуры шума и дрейфа ЭЗД и микро-ЭЗД

Хроматограмма	**Признаки и причины**
	Признаки: Повышенная амплитуда шума, повышенный фон, неровная структура нулевой линии Вероятные причины: Грязный газ носитель, наличие кислорода в газе носителе, либо плохо откондиционирован фильтр по газу носителю
	Признаки: Беспорядочные флуктуации, фон в норме Вероятные причины: Загрязнения в подводящих трубопроводах или фильтрах.
	Признаки: Систематические флуктуации нулевой линии Вероятные причины: Нестабильная работа РРГ или РД поддува ЭЗД.

На что следует обращать внимание при обслуживании детектора:

- Чистота узлов. Особое внимание следует уделять чистоте газа носителя, фторопластовых и керамических изоляторов, наличие пыли в камере детектора. При разборке избегать прикосновение к нему открытой кожей рук, перед установкой они д.б. тщательно промыты в спирте или ацетоне и высушены. Устанавливать пинцетом.
- Шум, фон и дрейф следует проверять на заглушенном ЭЗД с поддувом азота.

- Линии питания детектора газом должны быть чистые и герметичные. Необходимо исключить попадание кислорода воздуха, это приведет к повышению уровня фона. Т.к. он захватывает большую часть свободных электронов, уменьшая величину электрического тока.
- Перед началом работы подготовить стеклянный лайнер испарителя установив в нем в место набивки из стеклоткани пробку из силанизированной ваты, так чтобы высота пробки составляла не менее 25 мм.
- После сборки, детектор следует нагреть в рабочем режиме до температуры не менее 350 градусов на 1 – 2 часа.

При установке капиллярной колонки в ЭЗД следует тщательно контролировать расстояние от муфты до колонки.

Процедура технического обслуживания детектора ЭЗД и микро-ЭЗД приведена в разделе 3.7.9 руководства по эксплуатации ГХ, часть 2.

4.2.5 Детектор ДТП

ДТП или катарометр является универсальным недеструктивным детектором. В основу работы ДТП положен процесс передачи тепла от нагретого чувствительного элемента к более холодному корпусу детектора за счет теплопроводности газового потока. С изменением состава газового потока меняется его теплопроводность, т.е. количество тепла, отводимое от чувствительного элемента. Это, в свою очередь, приводит к изменению температуры, а следовательно, и электрического сопротивления чувствительного элемента.

Особенностью ДТП, по сравнению с другими детекторами, является необходимость продувки его двумя потоками газа-носителя – по рабочей и сравнительной линии, в каждой из которых помещается два чувствительных элемента. Обе линии равноценны и могут быть как рабочей,так и сравнительной. В сравнительную линию ДТП подается, как правило, "чистый" газ-носитель из сравнительной колонки, в рабочую линию подается поток газа-носителя из рабочей (аналитической) колонки. Таким образом, в ДТП производится сравнение теплопроводностей "чистого" газа-носителя и газа-носителя, содержащего разделенные в рабочей колонке анализируемые вещества.

При работе с детектором по теплопроводности задают и контролирует следующие параметры режима работы детектора:

- природу газа-носителя;
- расход газа-носителя;
- температуру детектора;
- смещение (величина значения нулевого сигнала).

Таблица 4.16 – Теплопроводность некоторых газов при 100 °С

Газ-носитель:	**Теплопроводность**	
	μ × 10-3, Вт/мК	%
гелий	174,2	100
водород	223,6	128
азот	31,4	18,0
аргон	21,8	12,5

Обеспечение герметичности чувствительных элементов до 2010г. осуществлялось с помощью КЛТ. С 2010г. применяется уплотнение чувствительных элементов метал по металлу.

Типы конструкции детекторов и способы уплотнений этих конструкций приведены в разделе 3.1 руководства по эксплуатации ГХ, часть 2.

Таблица 4.17 – Показатели правильной работы

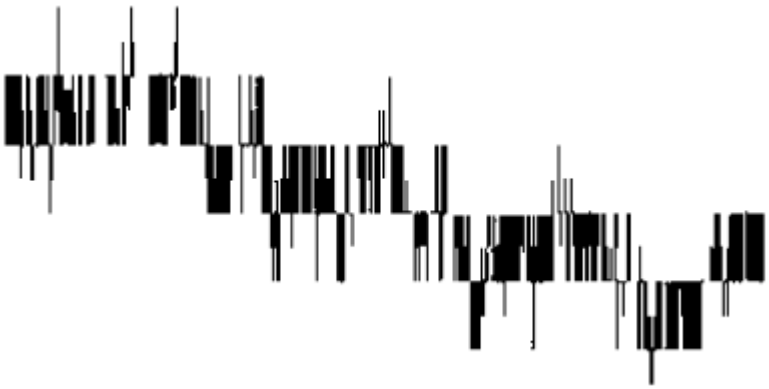
Параметр	**Значение**
Температура детектора °С	160 – 300
Газ носитель (рабочая колонка) мл/мин	15-30
Газ носитель (канал сравнения) мл/мин	15-30
Шум	0,07 – 0,09мВ
Фон	1000 мВ
Дрейф	< 0.02 мВ/ч
Предел обнаружения	
Пример хроматограммы (структура шума)	 Признаки: ровная структура шума, без всплесков, скачков и беспорядочного дрейфа

Таблица 4.18 – Перечень основных возможных неисправностей и методов их устранения

Признаки неисправности	**Возможная причина**	**Методы устранения**
Спираль детектора не включается, сигнал равен 0, шумы отсутствуют	Хроматограф в режиме "подготовка"	Перейти в режим "готовность".
	Не подключен газ-носитель.	Устранить ошибки газовой коммутации
Высокий уровень флуктуационных шумов 	Нестабильность расхода газов.	Проверить регуляторы расхода
	Утечки в газовых линиях.	Проверить герметичность газовой схемы
	Низкое давление газа-носителя.	Проверить давление в подводящих газовых линиях
	Перегрев спирали.	Установить оптимальный ток моста (увеличить "смещение")
	Загрязнение детектора.	Произвести термическую очистку детектора.
Беспорядочный дрейф 	Нестабильность расхода газов.	Проверить регуляторы расхода.
	Утечки в газовых линиях.	Проверить герметичность газовой схемы.
	Неправильные условия эксплуатации колонок.	Оптимизировать режимы работы колонок.
	Неправильные условия эксплуатации УВП.	Оптимизировать режимы работы УВП.
	Плохая терморегуляция.	Проверить термоизоляцию детектора. Проверить цепи датчиков температуры и нагревателя.
Восходящий дрейф 	Большоепневмосопротивление колонки.	Оптимизировать режимы работы колонки.
	Давление подводящих газовых линий выше нормы.	Проверить давление в подводящих газовых линиях.
	Понижение температуры детектора.	Проверить термоизоляцию детектора, цепи нагревателя и датчиков температуры.
	Увеличение расхода газа-носителя.	Проверить регуляторы расхода.

Признаки неисправности	Возможная причина	Методы устранения
Нисходящий дрейф 	Негерметичность газовой схемы.	Проверить герметичность.
	Выгорание грязи.	Заменить адсорбент фильтров, провести кондиционирование колонки, промыть ацетоном (после чего просушить) или продуть трубопроводы газом с давлением 100 кПа – 300 кПа.
	Повышение температуры детектора.	Проверить термоизоляцию детектора, цепи нагревателя и датчиков температуры.
	Уменьшение расхода газа-носителя.	Проверить регуляторы расхода.
Низкая чувствительность	Режимы работы детектора не оптимальны.	Оптимизировать режимы работы.
	Изменение степени чистоты газов в магистрали.	Использовать газы постоянной степени чистоты.
	Загрязнение спиралей.	Произвести термическую очистку детектора.
	Загрязнение по газу-носителю или по газовым линиям.	Заменить адсорбент фильтров, провести кондиционирование колонки, промыть ацетоном (после чего просушить) или продуть трубопроводы газом с давлением 100 кПа – 300 кПа.
Пики компонентов на хроматограмме поверочной смеси слишком низкие или отсутствуют; требование к пределу детектирования не выполняется.	Негерметичность газовых линий аналитического канала.	Найти и устранить негерметичность газовых линий пробы (испаритель, кран, уплотнения колонки, детектор).
Требование к относительному СКО площадей пиков, высот пиков и времен удерживания не выполняется.	Неисправность линий подвода пробы, дозирующего устройства, испарителя или крана. Негерметичность газовых линий аналитического канала.	Найти и устранить неисправность.

Признаки неисправности	Возможная причина	Методы устранения
Смещение времен удерживания в сторону уменьшения времени.	Загрязнилась или вышла из строя аналитическая колонка	Откондиционировать или заменить аналитическую колонку.
Смещение времен удерживания в сторону увеличения времени.	Негерметичность газовых линий аналитического канала.	Найти и устранить неисправность.

Процедура технического обслуживания детектора ДТП приведена в разделе 3.1.9 руководства по эксплуатации ГХ, часть 2.

4.2.6 Детектор ФИД

Сведения по установке:

- Перед началом ввода детектора в эксплуатацию, или после замены лампы необходимо проверить правильность распайки контактов лампы. Она контролируется по месту свечения плазмы на включенной лампе. При подаче на лампу напряжения, фиолетовая плазма лампы должна светиться внутри керамической трубки (проходящей внутри лампы по её оси). Если плазма снаружи керамической трубки, то полярность подключения лампы не соблюдена.
- При установке капилляра в детектор следует учесть, что чем выше находится конец капилляра в ионизационной камере, тем выше, уже и симметричнее будут пики (т.к. путь газа через камеру проходит от конца капилляра вниз, и чем он длиннее, тем лучше). При этом нельзя допускать, чтобы верхний конец капилляра упирался в поверхность камеры.
- При установке капиллярной колонки в тройник на детекторе, верхний конец колонки должен находиться выше уровня поддува тройника (иногда конка даже заходит в капилляр детектора, но это не обязательно).
- Напряжение, которое обеспечивает стабилизатор 3мА (питание УФ-лампы) при неподключенной лампе составляет ≈600 В, при горящей лампе – 120-150 В.

Особенности применения:

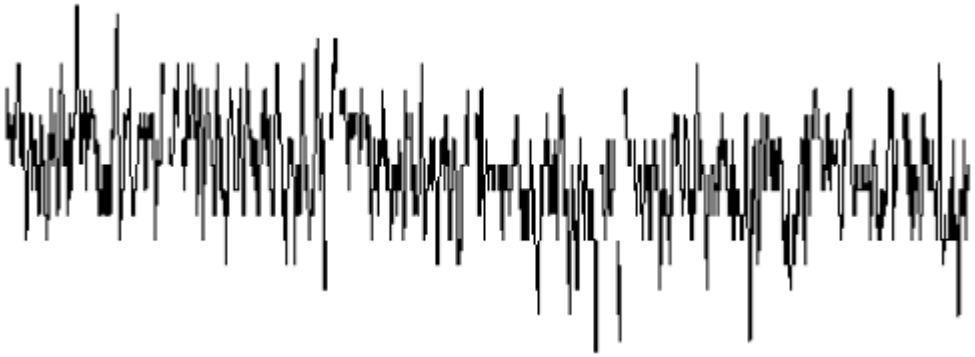
- Детектор ФИД при работе чувствителен к природе газа-носителя. В качестве газа-носителя с ФИД предпочтительно использовать аргон т.к. скорость электронов в его среде выше, а поглощение им УФ-излучения ниже, чем у других газов. Соответственно, отклик на бензол снижается примерно в 1.5 раза при замене аргона на азот или гелий и в 5 раз при замене на CO_2.
- Расход через детектор (колонку или колонку+поддув) не должен опускаться ниже 15 мл/мин, иначе это приведёт к размыванию пиков. Оптимальный расход через детектор 20…30 мл/мин.

При включении, без подачи газов и нагрева фон должен быть 0. Если при включении фон более 5 мВ – фторопластовая ионизационная камера достаточно сильно загрязнена. Для очистки от загрязнений требуется промывка камеры (например, в этаноле).

Параметры работы ФИД проверяются только с колонками. Поэтому колонки должны быть предварительно кондиционированы (без установки в детектор).

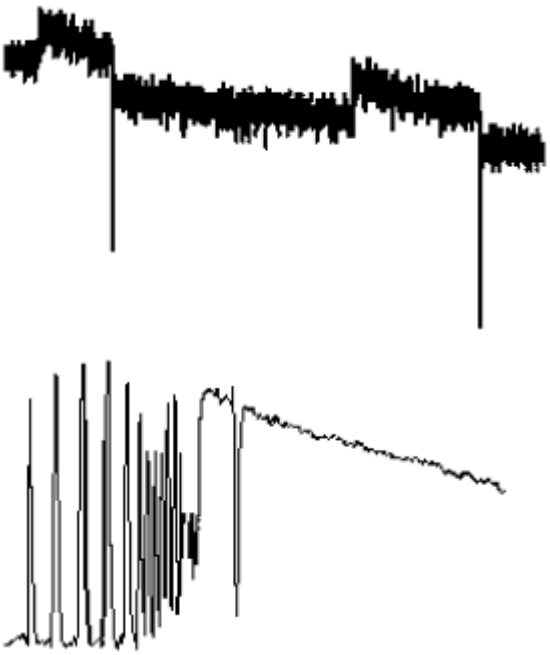
Следует учесть, что характеристики детектора в первую очередь определяются характеристиками установленной в нём УФ-ламы. Лампы обладают разной интенсивностью излучения, отсюда следует разный фон и шум на детекторах.

Таблица 4.19 – Показатели нормальной работы ФИД с насадочной колонкой

Параметр	**Значение**
Температура детектора, °С	180
Температура испарителя, °С	150
Газ-Носитель (азот), мл/мин	20
Шум, мВ	0,10 – 0,15
Фон, мВ	10 – 100
Дрейф, А/ч	$2 \cdot 10^{-13}$ (как указано в ТУ)
Предел обнаружения	≤$2{,}5 \cdot 10^{-13}$ г/с по бензолу (как указано в ТУ). С капиллярной колонкой бывает до 8-$9 \cdot 10^{-14}$ г/с.
Пример хроматограммы (структура шума)	 Признаки: ровная структура шума, минимальные всплески, допустимый дрейф.

Чем выше фон ФИД, тем выше шум.

Таблица 4.20 – Примеры некорректной структуры шума и дрейфа

Признаки	**Вероятные причины**
 Скачкообразные периодические изменения фона, бывают разной амплитуды и с разным периодом колебаний.	Неисправность лампы, требуется замена лампы.
Беспорядочные всплески как в положительную, так и в отрицательную область амплитудой до 100 мВ.	Плохой контакт в цепи коллекторного электрода (от ионизационной камеры до разъёма усилителя). Обычно проявляется при нагреве детектора до Тд≥150 °С. Необходима чистка контактов.
Постепенное спадание фона детектора до нуля. Отсутствует отклик на маленькие концентрации пробы. На большие концентрации отклик незначительный.	Загрязнение окошка лампы пробой или фазой. В основном происходит при работе с насадочной колонкой и при Тк≥100°С. Необходима чистка окошка лампы. Вышел срок службы лампы и упала интенсивность её свечения. Необходима замена лампы.
Отсутствие сигнала, фон равен нулю.	В процессе транспортировки или обслуживания лепестки контактов, подходящие к ионизационной камере, могли повернуться и контакт ионизационной камеры с сигнальной цепью и/или цепью 200 В мог быть потерян. Необходимо расположить лепестки как положено.
Низкий уровень сигнала	Скобка крепления кожуха лампы может замкнуть контакт 200 В на корпус. Необходимо следить за тем, чтобы этого не происходило.

Фон детектора 975000 мВ	Лепестки контактов, подходящие к ионизационной камере, могли повернуться и замкнуть друг на друга или сигнальный контакт замкнул на землю. Необходимо расположить лепестки как положено.

На что следует обращать внимание при обслуживании детектора:

- Чистота узлов. Перед установкой они должны быть тщательно промыты в спирте и высушены. Устанавливать пинцетом.
- Чистота окошка лампы. Если смотреть на отсвет, на окошке не должно быть пятен. Многие прозрачные плёнки становятся видимыми, если на них подышать и посмотреть на отсвет – конденсат ложится неравномерно. Протирать окошко лампы безворсовой тканью, смоченной спиртом, "со скрипом".

Процедура технического обслуживания детектора ФИД приведена в разделе 3.6.7 руководства по эксплуатации ГХ, часть 2.

5 Характеристики устройств ввода

5.1 Общие рекомендации при работе с испарителем

Ниже рассматриваются общие закономерности, актуальные при работе насадочным и капиллярным испарителем.

Основная функция испарителя – обеспечивать **представительный** и **воспроизводимый** ввод жидкой пробы в хроматографическую колонку.

Представительный ввод – ввод, при котором состав вводимой пробы, попавшей в колонку, соответствует исходному составу (до ввода пробы).

Воспроизводимый ввод – ввод пробы, имеющий хорошую повторяемость от анализа к анализу. Количественно выражается в величине СКО.

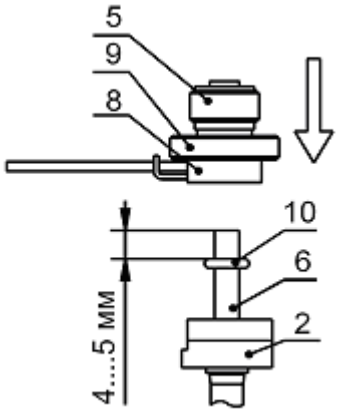
5.1.1 Рекомендации по конструкции испарителя:

Лайнер испарителя. Лайнер не должен иметь сколов, трещин на торцах. Длина лайнера должна соответствовать конструкции испарителя. Положение лайнера в испарителе, в зависимости от типа испарителя. Следует отметить? что перед установкой лайнера в испаритель 4.4 кольцо опускается чуть ниже требуемого уровня (лайнер должен иметь позицию "вверх до упора"), а в испарителе 7.2 наоборот – лайнер опускается вниз до упора после установки (позиция "вниз до упора"):

Установка лайнера в испаритель 3.2 (Ин), 4.4 (Ик, Ин), 7.2 (Ин).

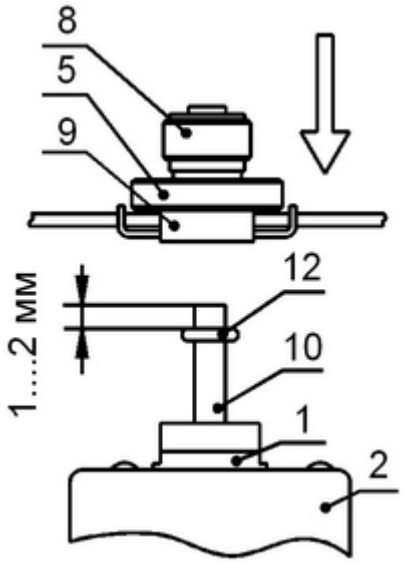
Кольцо опускается чуть ниже требуемого уровня (лайнер имеет позицию "вверх до упора").

- Перед установкой лайнера в испаритель, на лайнер надевают резиновое кольцо на расстояние (4–5) мм от верхнего торца.
- Затем лайнер устанавливается в корпус испарителя и прижимается сверху адаптером. Адаптер удерживается навинчиваемой на испаритель гайкой.



5.1.2 Установка лайнера в испаритель 7.2 (Ик):

- Перед установкой в испаритель на лайнер 10 надеть резиновое кольцо 12 (8.683.032) на 1–2 мм ниже верхнего торца лайнера.
- Лайнер вставить в корпус 1 испарителя. Лайнер должен свободно опираться на упор.
- На испаритель установить адаптер 9 и гайку 5, прижимающую адаптер к корпусу. При навинчивании гайки адаптер проталкивает резиновое кольцо вниз; при этом лайнер остается прижатым к упору.



Кольцо, уплотняющее лайнер. Кольцо должно быть эластичным, не содержать зазубрин, трещин, других видимых повреждений.

Таблица 5.1 – Рекомендации по выбору кольца

Кольцо, обозначение	**Максимальная температура испарителя**	**Конфигурация испарителя (совместимость)**
Кольцо 8.683.032-01	До 200 °С	3.2 (нас.), 4.4, 7.2
Кольцо 8.683.032	До 300 °С	3.2 (нас.), 4.4, 7.2
Графитовые кольца для лайнера, 5 шт./уп. #20243, Restek	Свыше 300 °С	7.2

При температуре близкой к максимальной кольцо может служить источником ложных пиков, срок службы кольца снижается.

5.1.3 Набивка в испарителе

Вата (или обожженное стекловолокно) в испарителе служит для равномерного ввода испарения пробы, предохраняет колонку от загрязнений, одновременно может являться источником ошибок при неправильном ее использовании.

5.1.4 Свойства ваты

Обожженное волокно по свойствам примерно соответствует необработанной вате (рекомендованной для хроматографии по зарубежным каталогам), но позволяет сделать более равномерную набивку, поэтому чаще используется для анализа нетребовательных к высокой инертности анализируемых веществ. Силанизированная вата используется при анализе тяжелолетучих веществ (пестициды, лекарственные и наркотические вещества и т.д.). Кварцевая вата используется редко из-за своей экзотичности, но обладает наибольшей инертностью.

При неправильном выборе материала ваты наблюдается размывание и сорбция веществ на колонке, возможны реакционные процессы.

5.1.5 Особенности набивки

Волокно (вата) в испарителе должно быть наполнено равномерно, без пустот. Это обеспечит ламинарный поток газа через вату; следовательно, наименьшее размывание пробы при испарении.

Нижний уровень тампона набивки должен быть на 4 – 5 мм ниже уровня точки ввода шприца. Размещение еще ниже нежелательно, т.к. будет наблюдаться значительное размывание пробы и сорбция компонентов.

Силанизированная или кварцевая вата также должна размещаться в лайнере равномерным тампоном, как правило ее плотность меньше, чем для волокна.

Если проба содержит нелетучие вещества, которые будут оставаться на ватке испарителя, ее необходимо своевременно менять.

Таблица 5.2 – Лайнеры

Лайнер	Обозначение	Описание
	6.236.078	Лайнер с набивкой на заводе-изготовителе. Рекомендуется для анализа ССЖ и других жидких проб, образующих большой объём газа при испарении
	6.236.034	Лайнер для набивки сверху Для самостоятельной набивки волокном или ватой
	6.236.034	Наполненный силанизированной ватой
	6.236.034	Наполненный силанизированной ватой, загрязненный при работе

Мембрана испарителя. Уплотнительная мембрана испарителя (септа) – наиболее быстро изнашиваемый элемент в испарителе, поэтому при работе постоянно необходимо контролировать состояние септы и герметичность испарителя. Иногда достаточно подтянуть гайку испарителя для восстановления герметичности.

Для повышения срока службы мембраны в испарителе рекомендуется мембрана диаметром 11мм, имеющая увеличенный ресурс работы и не имеющая утечек в холодном состоянии испарителя. Тем не менее мембрана 10мм иногда более предпочтительна – если в силу специфики анализа или графика работы замена мембраны должна производиться быстро, без изменения режима прибора.

Рекомендации по использованию мембраны описаны в разделе 5.4.10 руководства по эксплуатации ГХ, часть 1.

При работе мембраны при повышенных температурах могут появляться ложные пики и сокращается срок ее службы. В зависимости от требований методики анализа, а также температуры, рекомендуется три типа мембран:

Таблица 5.3 – Типы мембран

Мембрана, обозначение	**Максимальная температура испарителя**	**Характеристики**
Мембрана 7.010.019 (4мм, диаметр 10мм)	До 300 °С	Пониженный фон, средний ресурс работы
Мембрана 7.010.019-01 (3мм, диам. 11мм)	До 300 °С	Пониженный фон, увеличенный ресурс работы
Септа LB-2 (10мм, 50 шт./уп., # 20653-U, Supelco)	До 350 °С	Наилучшее качество по фону, средний ресурс работы
Септа LB-2 (11мм, 50 шт./уп., #20654, Supelco)	Свыше 350 °С	Пониженный фон, увеличенный ресурс работы
Мембрана 7.010.019-05 (высокотемпературная)	До 400 °С	Не для ввода пробы шприцем в испаритель. Высокотемпературная мембрана, используется при установке термодесорбера и пиролитического испарителя на испаритель хроматографа.

Ресурс работы мембраны испарителя зависит от нескольких факторов: температура испарителя, правильность установки и эксплуатации мембраны, характеристики и состояние иглы шприца.

5.1.6 Рекомендации по вводимой пробе

При вводе жидкой пробы в испаритель необходимо обеспечить представительный и точный ввод пробы. Для этого в первую очередь должен быть выбран правильный способ ввода и техника ввода (при ручном вводе микрошприцем в испаритель), таким образом, чтобы свети возможное фракционирование компонентов к минимуму, улучшить сходимость результатов между анализами, исключить размывание компонентов пробы в испарителе.

Таблица 5.4 – Способы ввода (в капиллярную колонку)

Способ	**Описание**
Ввод в испаритель с делением потока (split)	Деление потока уменьшает объём пробы, вводимой в капиллярную колонку, для исключения ее перегрузки. Лучше всего подходит для качественного анализа образцов, содержащих термостабильные компоненты с концентрацией больше 50 ppm.
Ввод в испаритель без деления потока (splitless)	Большая часть пробы вводится в колонку при закрытом сбросе, после этого сброс открывается и лайнер продувается. Этот режим используется при концентрации компонентов пробы меньше 50 ppm.
Прямой ввод пробы в колонку (oncolumn) (испаритель 7.3)	Проба вводится непосредственно в колонку. Для этого используется специальный лайнер или устройство прямого ввода. Анализ производят в режиме следования за колонкой. Используется для анализа высокомолекулярных и многокомпонентных проб с широким диапазоном температур кипения компонентов, а также высококипящих "грязных" проб, уменьшающих срок службы колонки. Уменьшение фракционирования и разложения пробы.

5.2 Объём вводимой пробы

Объём паров, образованных при вводе жидкой пробы в испаритель, не должен превышать объём паров камеры испарения (лайнера). При превышении может возникать заброс пробы в холодную зону за пределы камеры испарения – как следствие – образование хвостов пиков.

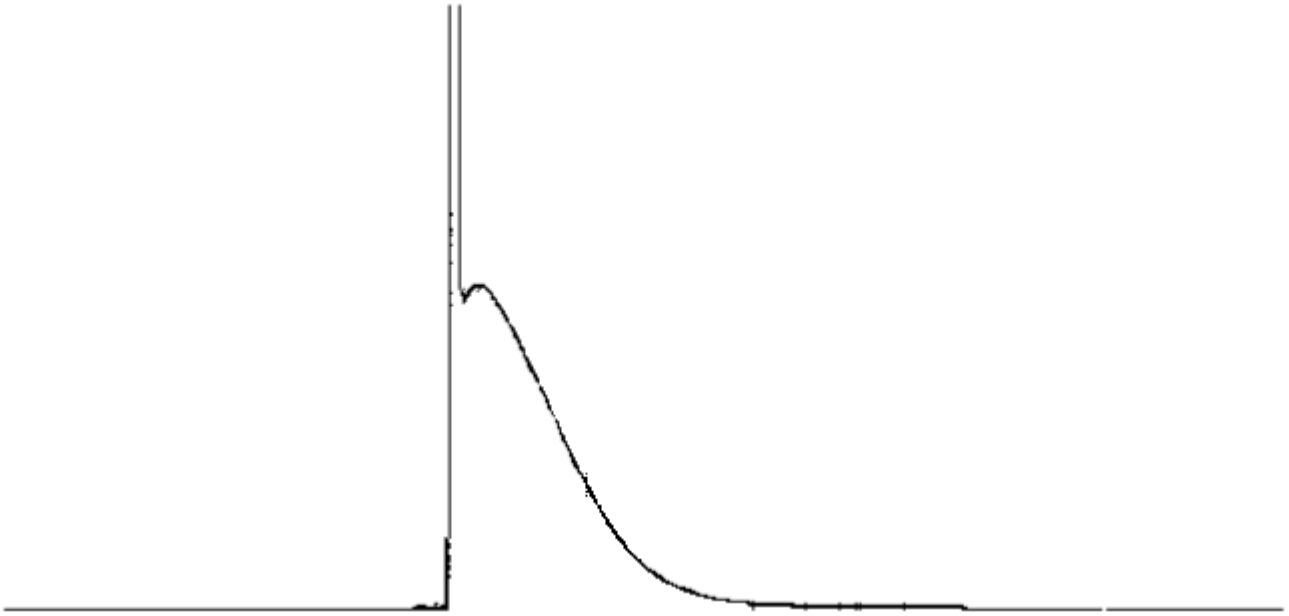


Рисунок 5.1 – Перегрузка испарителя. Проба: 1мкл (40% этанол + 60% вода). Ввод в испаритель с пустым лайнером.

Для исключения забросов, максимальный объём паров не должен превышать 0.4 мл при вводе в пустой лайнер. При вводе пробы в лайнер с набивкой испарение идет медленнее и пары пробы успевают уноситься потоком газа-носителя, поэтому перегрузки возникают реже.

Таблица 5.5 – Объём жидкой пробы, при котором объём паров в испарителе составит 0,4 мл

Растворитель	**Объём, мкл (при давлении в испарителе 100 кПа, температура 200 °C)**
Диэтиловый эфир	2,1
Гексан	2,8
Этанол	1,2
Вода	0,4

Искажение состава вводимой пробы обычно имеет скрытые от оператора причины. Типичные ошибки:

5.2.1 Потеря легких компонентов при подготовке пробы

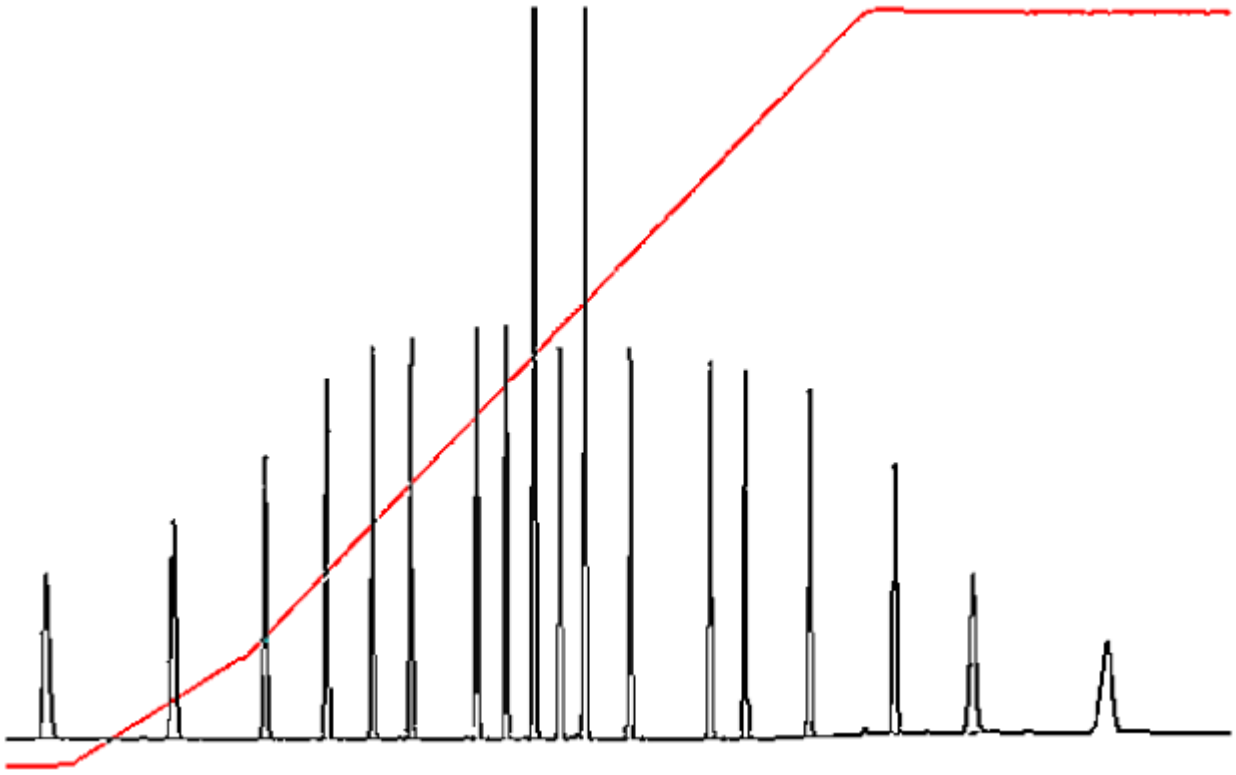
При хранении пробы и ее подготовке перед анализом легкие вещества, растворенные в жидкой пробе, могут испаряться в окружающую среду. При этом наблюдается заниженное содержание легких компонентов в пробе.

5.2.2 Испарение из иглы легких компонентов.

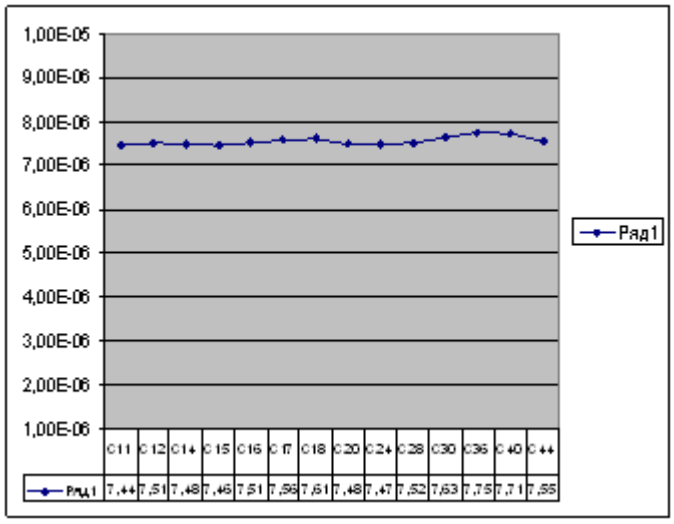
После ввода пробы в испаритель путем опускания шток до того, как игла вынута из камеры испарения, из внутреннего объёма нагретой иглы, испаряются преимущественно легкие компоненты.

5.2.3 Фракционирование тяжелых компонентов

При вводе пробы в испаритель проб, содержащих тяжелые компоненты предпочтительным, является прямой ввод пробы в хроматографическую колонку (on-column), в режиме с делением потока (split) наблюдается фракционирование компонентов. Для прямого ввода пробы в колонку рекомендуется испаритель 7.3.



Для тестирования удобно использовать стандартные смеси анализируемых веществ с известным массовым содержанием компонентов



Коэффициенты чувствительности К1 на ПИД при росте числа углеводородных атомов не должны падать.

5.2.4 Загрязнения в испарителе

Основные источники загрязнений испарителя при работе являются:

- Труднолетучие и нелетучие компоненты анализируемой пробы.
- Кусочки резины, попадающие в лайнер испарителя в результате прокола мембраны испарителя иглой шприца.

Загрязнения в испарителе могут вызывать появление ложных пиков, сорбцию и размывание компонентов.

Чтобы снизить интенсивность появления крошки резины при вводе пробы, необходимо использовать втулку с соответствующим отверстием, таким образом, чтобы диаметр отверстия незначительно отличался от диаметра иглы. В испарителе 7.2 для иглы шприца с диаметром 0,47мм рекомендуется втулка 8.220.184 (установлена по умолчанию), для толстой иглы рекомендуется втулка 8.220.184-01 (диаметр 1,1 мм).

5.2.5 Негерметичность

Основным источником негерметичности является изношенная мембрана испарителя. Тем не менее необходимо регулярно проверять герметичность всех соединений в газовой схеме испарителя (РРГ, фильтры после РРГ и на сбросе пробы, обдув септы, уплотнительное кольцо лайнера);

Негерметичность в насадочном испарителе может вызывать увеличение времен удерживания, ухудшение сходимости результатов, размывание пиков.

Негерметичность в капиллярном испарителе может вызывать ухудшение сходимости результатов, размывание пиков;

Негерметичность в капиллярном испарителе несложно проверить. При этом как правило возрастает значение разности газов входящего (РРГ11) и выходящего потока (сброс, РРГ10).

5.2.6 Размывание пробы в испарителе

Помимо вышеперечисленных причин, источниками размывания пробы могут быть:

- неправильно установленная колонка (капиллярная или насадочная), как результат появление мертвых объёмов;
- вата в испарителе: неравномерно набитая вата, либо загрязненная вата, либо неправильно выбранный материал ваты;
- в Ик: закрытый обдув септы или неправильная работа пневмосопротивления на обдуве септы.

в Ин: слишком узкий лайнер в испарителе приводит к появлению мертвых объёмов с внешней стороны лайнера;

5.2.7 Ложные пики

Причины появления ложных пиков обычно связаны с чистотой потока газа-носителя или загрязнениями в испарителе.

Источники появления ложных пиков в испарителе: мембрана и уплотнительное кольцо лайнера (летучие соединения), загрязненный лайнер, крошки мембраны в лайнере.

5.2.8 Плохая сходимость результатов

Неудовлетворительная сходимость результатов при проведении измерений – одна из проблем, которые не позволяют получить результат, требуемый методикой анализа. Устранение этой проблемы рекомендуется проводить, когда все другие вопросы в работе устройства ввода решены.

Основными источниками неудовлетворительной сходимости результатов в испарителе являются:

- Неправильная техника ввода или работа устройства ввода (дозатор ДАЖ-2М, ДРП, и др.);
- Некорректная набивка лайнера;
- Неправильно выбранные условия анализа: температура испарителя, объём вводимой пробы
- Негерметичность или некорректно выбранная газовая схема;
- Неправильно установленный лайнер. Важно обращать на это внимание особенно при работе с капиллярной колонкой и пустым лайнером. Конец иглы при вводе пробы должен располагаться на расстоянии 4-5 мм от "шейки" лайнера;
- Неправильная установка колонки в испарителе. Особенно важно при работе с кап.колонкой: колонка должна быть расположена на заданном уровне (расстояние от муфты зависит от модификации испарителя), конец колонки должен находиться в лайнере строго по центру, а не около внутренней стенки лайнера. При слишком высоком или несоосном положении конца колонки в лайнере, деление потока осуществляется не в ламинарной зоне – это приводит к ухудшению СКО.

Нестабильность времен удерживания:

При работе с насадочной колонкой причина нестабильности времен удерживания в испарителе – негерметичность.

При работе с капиллярной колонкой, возможно несколько причин.

- Изменение сопротивления в линиях после РРГ11 до входа в колонку. Данная проблема актуальная прежде всего для схем с РРГ11, т.к. контроль давления осуществляется непосредственно после клапана. В настоящее время серийно применяются более устойчивые схемы с РРГ11.А2.
- Изменение сопротивления лайнера в испарителе. Может возникать при изменении положения ватки в камере испарения (например, ватка попадает в шейку лайнера, уплотняясь в ней) из-за резкой разгерметизации испарителя (часто при смене мембраны) или при вводе пробы (если игла шприца "втолкнула" ватку в шейку лайнера.
- Изменение времен удерживания при изменении величины сброса пробы. Характерно для схем с РРГ11, особенно в критических режимах работы (при низком давлении на входе в колонку и большом сбросе, при использовании колонок 0,53 мм). Предпочтительно использовать схему с РРГ11.А2.

5.3 Испаритель насадочный. Особенности

Сходимость результатов при вводе пробы в испаритель с насадочной колонкой обычно составляет 0,5 – 2%. При работе с ДАЖ-2М эта величина обычно ниже.

При работе с насадочным испарителем обычно не используется набивка, тем не менее если объём паров вводимой пробы при испарении велик – можно использовать набивку для равномерности испарения – это улучшит сходимость результатов.

5.4 Испаритель капиллярный. Особенности

Сходимость результатов при вводе пробы в испаритель с насадочной колонкой обычно составляет 2 – 5 %. При работе с ДАЖ-2М эта величина обычно ниже.

Выбор лайнера и правильная работа один из существенных моментов при работе с капиллярным испарителем. Модификации лайнеров и рекомендации по их выбору приведены в приложении.

Новый лайнер (с вновь наполненной набивкой) обычно прогревают при повышенной температуре в потоке инертного газа. Условия прогрева: температура до 350 °С, колонка снимается, либо устанавливается большой сброс пробы (чтобы уменьшить количество загрязнений, попадающих в колонку). Если в качестве набивки используется стекловолокно, необходимо несколько раз ввести пробу растворителя для подавления активности материала волокна.

Одна из типичных ошибок при работе в режиме split – неиспользуемый канал обдува с мембраны. Это приводит к появлению ложных пиков.

6 Метанатор

Метанатор предназначен для восстановления окиси и двуокиси углерода в метан с последующим его детектированием пламенно–ионизационным детектором газового хроматографа. Восстановление (или конверсия) оксидов углерода до метана осуществляется на содержащем никель катализаторе в присутствии водорода при высокой температуре.

Конструкция метанатора описана в разделе 3.3.4 руководства по эксплуатации ГХ, часть 1.

6.1 Особенности работы метанатора

Метанатор размещается на аналитической платформе. В пневматической схеме метанатор устанавливается после колонки на входе в детектор ПИД.

Нагреватель и датчик температуры метанатора подключаются к силовому модулю – обычно, к разъемам 11 нагревателя и датчика температуры соответственно.

Условием работы метанатора является пропускание через него расхода водорода и нагрева метанатора до высокой температуры (300 – 400 °С). Расход водорода должен соответствовать (20-40) мл/мин (оптимальный для ПИД).

Поток водорода подается через соответствующий трубопровод метанатора, линия водорода детектора ПИД при этом обычно заглушена или в нее подается поток азота (аргона).

На величину фона детектора ПИД при работе с метанатором оказывают влияние (кроме традиционных факторов для детектора ПИД, рассматриваемых в разделе 4.2.1):

- Чистота газов, в том числе содержание CO, CO2 в водороде и газе-носителе (это влияние отсутствует при отключении метанатора)
- Содержание влаги в водороде.
- Чистота реактива в метанаторе.

Линейность при определении оксидов углерода со стандартным метанатором Хроматэк составляет примерно от 4.5 порядка (от 0.1 ppmдо 0.5 % об.).

6.2 Признаки нормальной работы метанатора

При нормальной работе метанатора с детектором ПИД фон детектора несколько выше, чем при работе без метанатора – в диапазоне 30 – 100 мВ.

Для концентраций в диапазоне линейности метанатор обеспечивает практически полное превращение оксидов углерода (CO и CO2) в метан. Таким образом, если одинаковая концентрация метана и оксида углерода дает примерно одинаковые площади пика, реактив метанатора работает нормально.

Повышенное содержание тяжелых (Выше C2) углеводородов, серосодержащих соединений и других нежелательных примесей в потоке пробы, повышенный фон колонки приводит к снижению каталитической способности реактива метанатора и повышению фона ПИД.

6.3 Регенерация катализатора

При значительном росте фонового сигнала ПИД (свыше 300–400 мВ), снижении чувствительности ПИД по оксиду и диоксиду углерода, следует регенерировать катализатор. Регенерация состоитв предварительном окислении в потоке воздуха и последующем восстановлении реактива в потоке водорода.

Для окисления реактива метанатора следует:

- уменьшить расход газа-носителя через колонку до 10 мл/мин;
- к боковому трубопроводу вместо водорода подключить воздух от газового регулятора, задать 50 – 80 мл/мин;
- повысить температуру метанатора до (395–400) ˚С, выдержать 2-3 часа;

Окисление проводят в "тестовом режиме" хроматографа, пламя детектора ПИД не горит.

Для восстановления реактива следует:

- обратно подключить водород вместо воздуха, задать рабочий расход водорода;
- выдержать при температуре (395–400) ˚Св течение 4-6 часов до стабилизации фона ПИД;

Если регенерация метанатора не приводит к восстановлению его характеристик, реактив следует заменить. После замены реактива следует провести его регенерацию перед началом работы согласно вышеописанной процедуры.

7 Колонки

7.1 Насадочные колонки

Качество насадочной колонки зависит от применяемых материалов (стекло и ли нерж. сталь), твердого носителя, неподвижной фазы, технологии приготовления колонки.

При заказе колонки важно указывать методику, для которой она предназначена – это позволит правильно приготовить колонку и протестировать ее.

Основные рабочие характеристики насадочных колонок: Фон колонки, Эффективность разделения рассматриваются ниже.

7.1.1 Фон колонки

Фон колонки зависит от природы сорбента и рабочей температуры термостата. Для разных сорбентов (неподвижных фаз) фон колонки может существенно отличаться. Фон колонки обычно оценивают на детекторе ПИД – чувствительном к органическим соединениям. Существует закономерность: чем легче фаза, тем легче она летит.

Таблица 7.1 – Примеры неподвижных фаз и среднего фона колонки для них (температура указана справочно)

НЖФ	**Фон ПИД, мВ**
SE-30, OV-101, Dexsil	30 – 100
ПЭГ-20М, FFAP, ПЭГА (Реоплекс-400), Твин 60, OV-17	80 – 150
ТБЦЭП, ПЭГ-400	100 – 200
НТПН, Гептадекан, ДНФ, OV-275, ГЦЭГ	200 – 400
2,4 диметилсульфолан	1500 – 2500

Адсорбенты (Porapak, Hayesep, активированный уголь, окись алюминия и др.) обычно не дают сильного фона (не выше 100 – 150 мВ), если температура не близка к максимальной.

7.1.2 Эффективность разделения

Эффективность разделения колонки существенно зависит от материала колонки, качества фазы и в особенности твердого носителя. В последние годы наблюдается тенденция к ухудшению качества твердых носителей, что негативно сказывается на качестве насадочных колонок.

Эффективность колонки измеряют в изотермическом режиме. Величина эффективности колонки зависит от скорости потока, температуры, компонента по которому производится оценка.

Таблица 7.2 – Примеры неподвижных фаз/сорбентов и соответствующей им эффективности (тт/м)

НЖФ/сорбент	Эффективность, тт/м	НЖФ/сорбент	Эффективность, тт/м
SE-30	1200 – 1500	Hayesep (Porapak)	600 – 800
OV-101	1200 – 1600	CaA (отечеств.)	400 – 600
OV-17	400 – 500	CaA (импортн.)	1600 – 1800
ПЭГ-20М	900 – 1100	NaX	400 – 600
ПЭГА (Реоплекс-400)	600 – 800	Carbosieve S II	600 – 800
Твин 60	500 – 700	Хромосорб 102	600 – 700
FFAP	900 – 1100	ДБФ + ВМ	500 – 600
ДНФ	700 – 900	Гептадекан	600 – 800
2,4 диметилсульфолан	400 – 600	OV-275	300 – 350
ТБЦЭП	800 – 1000	ГЦЭГ	400 – 600
НТПН	800 – 1000	ДБФ	500 – 600

7.1.3 Проблемы при работе с насадочными колонками

Проблемы при работе с насадочными колонками: недостаточная эффективность разделения, размывание пиков, изменение времен удерживания. Эти причины могут проявляться по отдельности или в сочетании друг с другом. Ниже перечислены возможные причины, связанные непосредственно с колонкой (могут существовать другие причины, связанные с некорректной работой других устройств).

Таблица 7.3 – Проблемы при работе с насадочными колонками

Высокий фон	Возможные причины (связанные с колонкой)
Низкая эффективность	Недостаточное качество применяемых материалов и изготовления колонок. Загрязнение колонки.
Ухудшение эффективности (при работе)	Загрязнение колонки.Грязный газ-носитель.
Размывание компонентов	Недостаточное качество применяемых материалов и изготовления колонок. Неправильная установка колонки Загрязнение колонки
Изменение времен удерживания (в сторону увеличения)	Негерметичность газовой схемы перед колонкой
Изменение времен удерживания (в сторону уменьшения)	Загрязнение колонки. Для адсорбентов часто обводнение колонки. Старение колонки.

Для надежной герметичности металлических насадочных колонок рекомендуется всегда использовать графитовые уплотнения (не резиновые)

При работе со стеклянными колонками обычно используют резиновые уплотнения (8.220.380). При эксплуатации резиновых уплотнений на высоких температурах необходимо регулярно проверять их состояние. При ухудшении эластичности, появлении трещин и повреждения уплотнения необходимо заменить.

7.2 Капиллярные колонки

Капиллярные колонки изготавливаются сторонними производителями. Поэтому вопрос качества изготовления колонки обычно сводится к вопросу выбора марки колонки.

При работе с капиллярными колонками как правило не возникает больших проблем с инертностью, поскольку в колонке не используется твердый носитель – наиболее активный компонент, влияющий на качество насадочных колонок.

Капиллярные колонки дорогостоящие, поэтому при работе с ними необходимо с особой тщательностью соблюдать рекомендации производителя при работе с колонками.

7.2.1 Фон колонки

Фон колонки при низкой температуре обычно равен фону детектора. При повышенной температуре фон колонки зависит от типа фазы, толщины фазы.

Уход базовой линии при программировании температуры (Фон при программировании).

Некоторые производители регламентируют этот параметр в технических характеристиках колонок. Фон колонки важный показатель качества неподвижной фазы и срока службы колонки.

Фон колонки при программировании следует оценивать после оценки дрейфа детектора сигнала детектора при программировании термостата колонок. При оценке дрейфа сигнала важно использовать те же самые уплотнительные ферулы, которые затем будут использоваться для уплотнения колонки, т.к. новые ферулы обычно дают сильный уход базовой линии при программировании температуры.

Для оценки программируют температуру колонки от 50-70 до максимальной рабочей температуры колонки с рабочим потоком газа-носителя.

Таблица 7.4 – Примеры фона при программировании для разных колонок

Неподвижная фаза	**Диапазон температур**	**Изменение фона**
DB-1, BP-1, CP-Sil 5CB	50 – 300	1 – 2 мВ
HP-FFAP, BP-21	70 – 220	7 – 10

Стабильность базовой линии на нижней и верхней изотерме.

7.2.2 Кондиционирование и регенерация капиллярных колонок

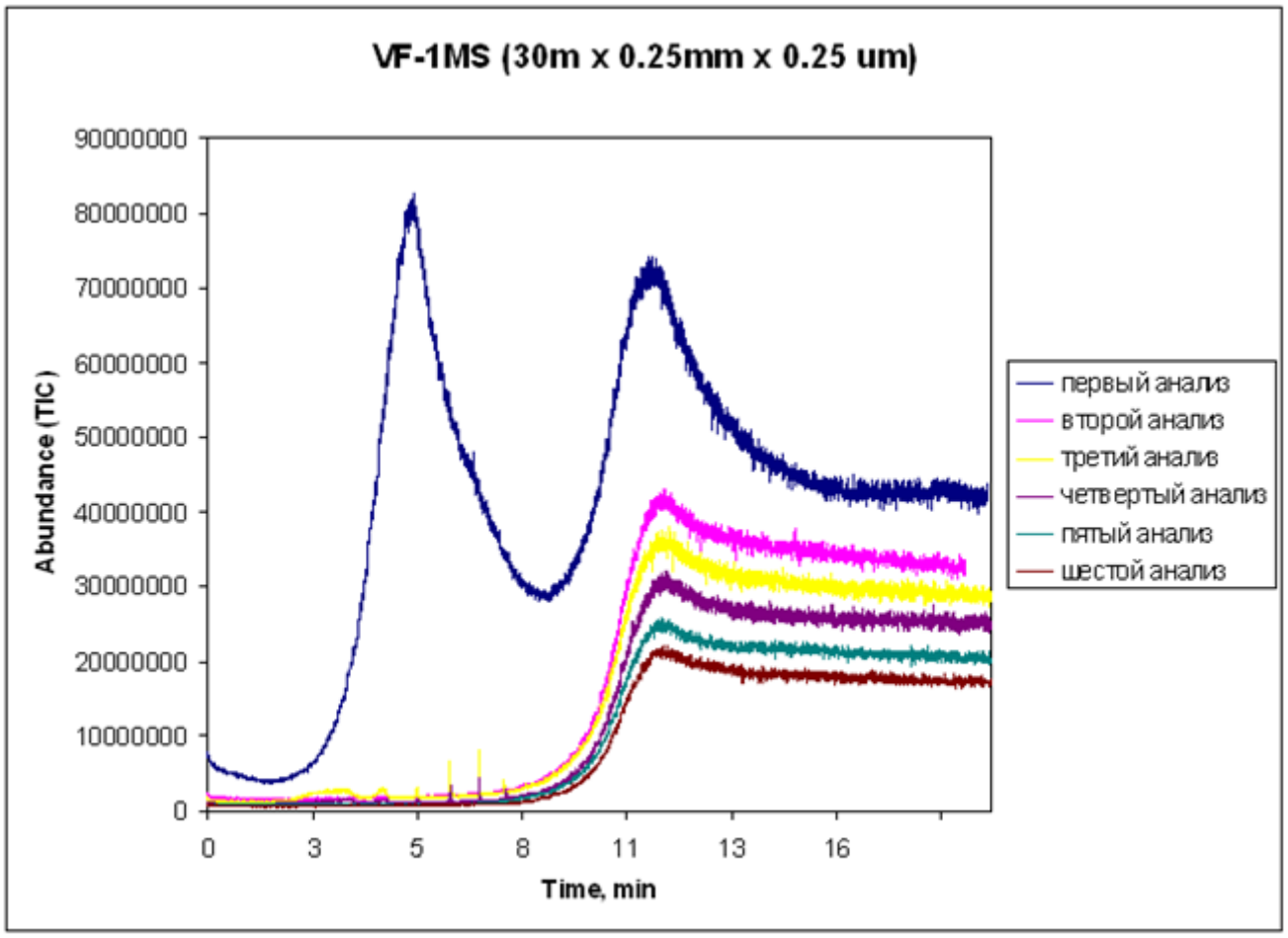
В данном случае, **Кондиционирование** – термин применимый в данном случае к новым колонкам. **Регенерация** – термин применимый к работающим загрязненным колонкам.

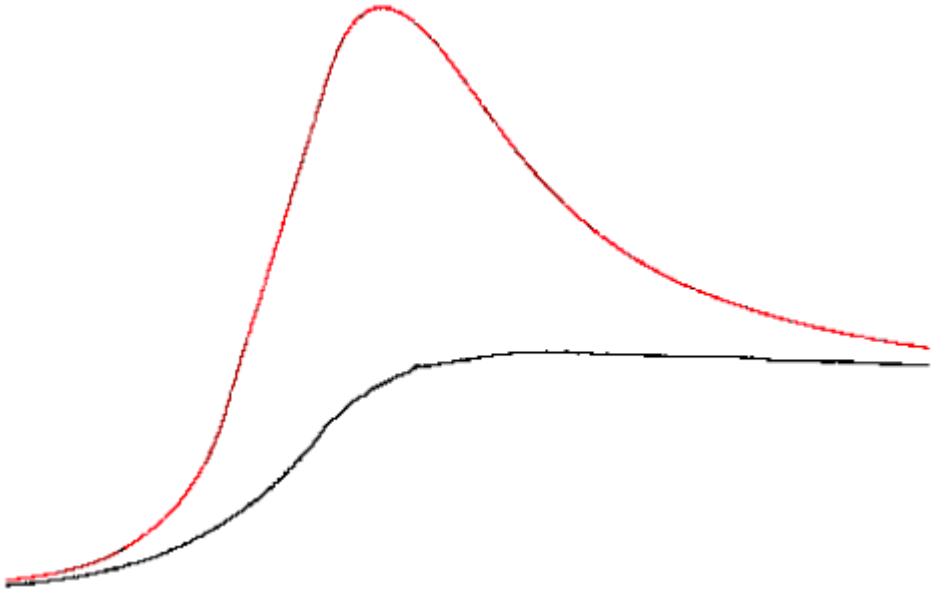
Кондиционирование

Нагрейте термостат приблизительно на 20ºC выше максимальной рабочей температуры методики, но ниже максимальной изотермической температуры, приведенной в тестовом отчете по контролю качества колонки.

Кондиционируйте от 1 до 3 часов до получения стабильной базовой линии. Время кондиционирования зависит от толщины и полярности фазы. Более толстые и полярные фазы требуют большего времени кондиционирования.

Если колонка откондиционирована, ее фон не падает после достижения максимальной температуры:





Красный сигнал – колонка неоткондиционирована; Черный сигнал – колонка откондиционирована.

Рисунок 7.1 – Вид хроматограммы с некондиционированной колонкой

Общая регенерация при повышенной температуре может быть достигнута кондиционированием колонки в течение 1-2 часов.

Регенерация колонок может быть необходима, если колонка показывает высокий фон, адсорбцию активных компонентов, образование хвостов пиков, изменение относительных времен удерживания компонентов – изменения, которые не может быть устранены путем кондиционирования. Отрезание двух витков колонки (приблизительно 1м) со стороны испарителя – часто достаточная процедура для восстановления загрязненной колонки. Тем не менее остатки высокомолекулярных веществ, занесенные глубоко в колонку, могут быть удалены только путем промывки растворителем. Для удаления компонентов-загрязнений в результате термического разложения, которые обычно не растворяются растворителями, необходимо отрезать два витка колонки со стороны испарителя и один виток со стороны детектора. Внимательно изучите входной конец колонки чтобы убедиться, что загрязненный участок колонки был отрезан. Иногда необходимо отрезать более чем два витка колонки для восстановления ее характеристик.

Промывка колонок

Промывка растворителем удаляет только растворимые загрязнители и не всегда может восстановить связанную фазу колонки до ее исходных характеристик. Для промывки выберите серию полярных и неполярных летучих растворителей, которые будут растворять предполагаемые загрязнения.

Возможные растворители: вода, метанол, хлористый метилен, хлороформ, ацетон, толуол, пентан. Можно использовать смесь 20% воды + 60% метанола + 20% хлористого метилена. Либо можно использовать другие смеси.

Не используйте воду и метанол, а также содержащие их смеси для промывки колонок на основе ПЭГ (Wax, FFAP).

Никогда не промывайте растворителем частично связанный или несвязанные фазы (TCEP, RTX-2330

Всегда промывайте колонку от конца (со стороны детектора) к началу (сторона испарителя) чтобы не допустить проникновения загрязненных веществ со стороны испарителя вглубь колонки. Колонка может быть промыта путем прокачивания растворителя через колонку либо под избыточным давлением растворителя на входе, либо созданием вакуума на выходе. Количество растворителя для промывки должно быть приблизительно эквивалентно трем-пяти внутренним объёмам колонки.

При наличии ложных пиков, сама колонка редко является источником ложных пиков, поэтому нет смысла кондиционировать колонку, пока не устранен источник загрязнения.

7.2.3 Рекомендации при работе с капиллярными колонками

Капиллярная колонка достаточно дорогой и ответственный элемент газового хроматографа. Для правильной и длительной работы необходимо тщательно выполнять рекомендации по работе с колонками.

Использовать в качестве газа-носителя только газы с гарантированной чистотой. Фазы на основе ПЭГ (Wax, FFAP) очень чувствительны к содержанию кислорода. Недопустимо нагревать колонки с ПЭГ выше комнатной температуры пока есть вероятность что в потоке газа-носителя присутствует кислород.

При работе с загрязненными пробами (экстракты и т.д.) предпочтительно использовать ватку в испарителе, которая будет задерживать основную часть труднолетучих компонентов, таким образом продлит срок службы колонки.

Если попадание труднолетучих компонентов в колонку не избежать в силу специфики анализов, можно использовать схемы с предколонкой, когда целевые компоненты разделяются в предколонке, тяжелые компоненты выдуваются из нее в обратном потоке, не загрязняя основную колонку.

При загрязнении колонки кондиционирование рекомендуется проводить в обратном потоке (подсоединив рабочий конец колонки к испарителю). Выход колонки к детектору не подключать.

Не следует давать на вход капиллярной колонки чрезмерно избыточное давление. Известны случаи, когда колонка ломалась при подаче слишком большого давления (в особенности важно для широких колонок 0,53мм).

7.3 Plot колонки

PLOT-колонки специально разработаны для исследований очень летучих компонентов и поэтому имеют очень высокое удерживание для всех компонентов. Все колонки покрыты твердым пористым слоем различных материалов с размером частиц менее 1 мкм. Этот слой чувствителен к тряске и броскам давления, и их нужно избегать.

Подача давления должна происходить очень аккуратно, не более 10 кПа/с. То же самое – и при отключении и сбросе давления.

Регенерация должна выполняться многоцикловой температурной программой, начиная с 50-100 °C со скоростью 5-10ºC/мин до температурного максимума колонки. Кондиционируйте колонки регулярно.

Губительные компоненты для колонок:

- Al2O3: избегайте ввода полярных компонентов, воды и CO2.
- Molsieve: избегайте компонентов, отличных от постоянных газов (C02 недопустим).
- CarboPLOT: никаких компонентов выше C3, никаких полярных компонентов.
- CarboBOND: никаких компонентов выше C5, никаких полярных компонентов (колонку можно "отжигать" при 300 °C, но Tmax – 200 °C).

7.3.1 Хранение колонок

Всегда закрывайте концы колонки септой, когда колонка хранится.

Храните колонку, заполненную азотом. Водород и Гелий проникают сквозь стенки колонки и во время хранения образуется вакуум. После открытия вода и кислород (из окружающей атмосферы) попадут в колонку.

7.3.2 Типичные ошибки при работе с капиллярными колонками

Несоблюдение размеров при установке колонки в испарителе и детекторе. Возникают проблемы с работой детекторов или сходимостью результатов. При работе с тонкими колонками есть риск установить колонку выше уровня горелки.

Несоосность при установке кап.колонки в испарителе. В результате конец колонки установлен около стенки лайнера и находится не в оптимальной зоне деления потока.

8 Проверка герметичности

8.1 Герметичность подводящих газовых линий

Последовательность проверки:

- Источники газов (генератор водорода, компрессор, баллон с редуктором) предварительно должны быть проверены на герметичность и отсутствие натекания
- Задать давление на входе в ГХ с баллона (генератор водорода, компрессора),
- Если есть механические РД в хроматографе – заглушить их или закрыть (против часовой стрелки)
- Если осуществлен обдув кранов в хроматографе, то необходимо заглушить ПС при помощи которых осуществляется обдув кранов.
- Отключить подачу газа (выключить генератор водорода или компрессор), закрыть вентиль баллона.
- Через 30 минут проверить падение давления.
- Падение должно составлять: для генератора водорода и компрессора не более одной шкалы деления на манометре ГВ или компрессора, для баллона с редуктором стрелка манометра высокого давления редуктора должна остаться на месте.

Герметичность подводящих газовых линий можно также проверять манометрическим методом контроля по ГОСТ 25136–82. Допустимая утечка газа 0,02 мл·МПа/с.

При пуско-наладке комплекса в составе ГХ + генератор водорода + компрессор + баллон с газом-носителем удобно ценить герметичность подводящих газовых линий оставив линии под давлением на ночь. Источники газов (Газ-носитель из баллона, генератор водорода, компрессор) должны быть выключены (закрыты) и не должны натекать (касается исправности баллона и редуктора), механические регуляторы давления и линии продувки крана (если они есть) должны быть заглушены. Накануне вечером следует отметить показания манометров и сравнить их с показаниями на следующее утро. Если утром стрелка манометра показывает 0, велика вероятность утечки. Незначительное падение давления (особенно в линии водорода и гелия) допускается.

8.2 Герметичность газовой схемы и ее отдельных элементов

8.2.1 Общие рекомендации по проверке линий после РРГ

Проверка герметичности узлов либо измерительного тракта (насадочный испаритель, кран, ДТП, и др.) при работе с РРГ-10 проводится следующим образом.

- Выставить давление на входе в хроматограф 4-4,5 МПа.
- Зафиксировать показание на РРГ-10 через 10 минут после включения хроматографа.
- Задать расход на РРГ-10 = 50 мл/мин, не нагревая термостаты хроматографа.
- Заглушить выход с узла. При этом следует помнить, что, если у этого узла есть еще один вход (метанатор, ДТХ) его необходимо заглушить тоже.
- Через 10-15 минут зафиксировать показание на РРГ-10.

- Допустимая утечка не более 0,3 мл/мин. Показание на РРГ-10 не должны отличатся от показания на РРГ-10, через 10 минут после включения хроматографа, более чем на 0,3 мл/мин.
- Если утечка более 0,3 мл/мин определить место этой утечки. На места соединений нанести каплю спирта, в месте, где наблюдаются пузырьки газа, подтянуть соединение.

8.2.2 Проверка герметичности капиллярного испарителя проводится следующим способом

- Задать давление на входе в хроматограф – 4-4,5 МПа.
- Заглушить выход испарителя чистой латунной проволокой Ø0.5 мм, либо простой английской булавкой. Заглушить сброс с мембраны. На сбросном РРГ-10 заглушаем выход.
- Зафиксировать показание на РРГ-11(А, А2) через 10 минут после включения хроматографа.
- Задать давление на РРГ-11(А, А2) = 350кПа, расход на сбросном РРГ-10 задаем 0, не нагревая термостаты хроматографа.
- Через 10-15 минут зафиксировать показание на РРГ-11(А, А2).
- Допустимая утечка не более 0,3 мл/мин. Показание на РРГ-11 не должны отличатся от показания на РРГ-11, через 10 минут после включения хроматографа, более чем на 0,3 мл/мин.
- Если утечка более 0,3 мл/мин определить место этой утечки. На места соединений нанести каплю спирта, в месте, где наблюдаются пузырьки газа, подтянуть соединение.

8.2.3 Проверка внутренних линий по падению давления

Некоторые хроматографы имеют специальные требования по герметичности газовых линий, в силу своего назначения: ГХ-МС, ГХ для определения следов кислорода (с использованием ДТХ, ГИД, ДТП с повышенной чувствительностью). Для таких приборов рекомендуется специальный алгоритм проверки герметичности по падению давления.

Для реализации этого метода необходимо иметь резервный регулятор РРГ11 (А2).

Проверку герметичности проводить на гелии, при давлении 4,5кг/см^2.

- Заглушить участок схемы соответствующими заглушками.
- Включить прибор. Задать температуру всем нагреваемым зонам 0°С.
- Задать на РРГ11 давление гелия 400 кПа. При работе с испарителем капиллярным установить сброс – 0 мл/мин.
- Через 10 мин перекрыть подачу гелия, задав на РРГ-11 давление 0 кПа.
- Подождать 30 мин и проверить падение давления на регуляторе (по датчику давления РРГ-11). В силу особенностей тепловых процессов работы РРГ11 при описываемой последовательности, показания датчика давления должны незначительно снизиться. Падение давления в пределах 20 кПа считается допустимым (до 380 кПа).

- Зафиксировать падение давления за 10 минут. Записать диагностическую хроматограмму (показания датчика давления). Допустимое падение давления 3.2 кПа за 10 мин.