


# Автоматические устройства ввода пробы



 Автоматические устройства ввода пробы – основа получения правильного и воспроизводимого результата.



Ввод пробы в хроматографическую колонку полностью и в неизменном качественном и количественном содержании является одним из основных условий для получения правильной и воспроизводимой информации об истинном составе анализируемого образца.

Современный хроматограф на настоящий момент времени достаточно хорошо проработанная машина, назначение которой дать четкий воспроизводимый сигнал в том или ином виде. По этому сигналу возможно абсолютно точно, с высокой степенью вероятности судить не только о качественном, но и количественном составе анализируемой пробы

Причем, нижний предел концентраций веществ, анализируемых без специальной пробоподготовки, может достигать до миллионных (ppm) или миллиардных (биллонных) долей (ppb).

Более впечатляюще эти цифры выглядят, если их привести в привычный вид: если это бы были весы, то на фоне одной тонны веса можно различить частицу от одного грамма и менее.

Такие характеристики по проведению анализов позволяет реализовывать точное, в пределах 0,01 °С, поддержание температур в достаточно широком диапазоне (до 400 °С), расходов газов с точностью 0,1 мл за минуту.

Также впечатляющей по отношению к хроматографической аппаратуре хотя бы десятилетней давности является и диапазоны измерений электрических сигналов. Сейчас есть возможность измерять с высокой линейностью электрические сигналы от 10 микровольт до 1 киловольта без переключений предела измерений.

Процессы в газовой хроматографии также достаточно хорошо изучены. Разработано множество всевозможных фаз и адсорбентов. Предлагаются к применению различные хроматографические высокоэффективные колонки (гравда следует заметить и то? и другое все больше зарубежные).

Но, тем не менее трактовка проблем ввода проб в хроматографическую колонку и поныне не утратила в ряде случаев своей актуальности. Ввод пробы при условии неизменного качественного и количественного содержания является одним из основных условий для получения в первую очередь достоверных и воспроизводимых результатов о истинном составе анализируемой пробы.



В практике рутинного анализа оператор редко имеет возможность оценивать близость полученных результатов измерений и истинных значений, обычно контролируются сходимост и воспроизводимост результатов анализа. Соблюдение схожести процедуры ввода пробы от анализа к анализу до определенной степени дает удовлетворительную сходимост и воспроизводимост результатов измерений, но не избавляет от систематических погрешностей, вносящих ошибку в результат анализа.

Эти погрешности чаще всего обеспечиваются "скрытыми" для оператора причинами:

- при дозировании газовых проб – конденсация труднолетучих компонентов вследствие сжатия до давления газа-носителя;
- взаимодействие компонентов анализируемого образца с контактирующими элементами конструкции устройства ввода;
- термическая деструкция, или окисление компонентов пробы, происходящие при испарении образца в условиях повышенной температуры;
- фракционирование, связанное с испарением образца в испарителе;
- нестабильное агрегатное состояние пробы и наличие фазовых переходов, предшествующих этапу ввода.

В каждом случае, при реализации того или иного способа дозирования следует принимать во внимание характер дозируемой пробы.

В повседневных анализах оператор в силу своей загруженности работой редко имеет возможность верно оценивать близость полученных результатов измерений и истинных значений. Принятые повсеместно нормативы оценки – это сходимост и воспроизводимост. Соблюдение схожести процедуры ввода пробы от анализа к анализу до определенной степени позволяет получать удовлетворительный результат измерений. Но на систематические ошибки, вносящих долю погрешности в результат анализа оператор может и не обратить должного внимания.

Эти погрешности, скорее всего вызванные конструктивными особенностями хроматографа, и чаще всего обеспечиваются "скрытыми" для оператора причинами.

В каждом конкретном случае, при реализации того или иного способа дозирования следует принимать во внимание характер дозируемой пробы.

В общем случае можно говорить о способе ввода газообразных или жидких проб.

Ввод газовых проб обычно не вызывает затруднений при реализации. Для ввода газообразных проб предпочтение следует отдать крану-дозатору. Но также возможно вводить пробы при определенных условиях и шприцом с газонепроницаемым штоком.

Объемы газовых проб достаточно большие и составляют от 100 микролитров до 2 миллилитров.

В связи с этим погрешности измерения, связанные с нежелательными объемами в переходных штуцерах газовых кранов, по крайней мере можно свести к минимуму, с помощью конструктивных решений.

Попытаемся рассмотреть проблему ввода газообразных проб еще и с другой стороны: при вводе газообразной пробы в линию хроматографической колонки коммутируются довольно большие объемы дозирующей петли.

Что при этом происходит или может произойти:

- резкое изменение давления на входе в хроматографическую колонку может вызвать колебательный процесс устройства поддерживающего расход газа-носителя,
- изменение давления в дозирующей петле может вызвать процесс конденсации компонентов пробы, который может усугубиться тем, что поверхность дозирующей петли имеет не идеальную структуру.

Можно привести ряд других процессов, но хватит и этих двух, чтобы испортить результаты анализа: снизить эффективность разделения и предел обнаружения компонентов пробы.

Устройство, поддерживающее расход газа-носителя через хроматографическую колонку обязательно имеет в своем составе регулирующий клапан.

Клапан, как и все регулирующие устройства, имеет передаточную характеристику: зависимость расхода газа, протекающего через сопло от приложенного к его катушке электрического напряжения. (если говорить об электромагнитном клапане).

Но кроме этого еще есть одна динамическая характеристика клапана: реакция клапана на скачок давления. Эта характеристика связана с конструктивными особенностями подачи газа в сопло клапана. Внешнее проявление выражается в том, как клапан реагирует на изменение давления (а вернее на перепад давления) либо он мгновенно закрывается, либо открывается.

Задача конструктора создать клапан, имеющей передаточную характеристику

"напряжение – расход" стабильную при изменении давления. Хотелось бы также, чтобы об этих моментах конструирования имел представление и аналитик, применяющий регулятор расхода.

Материал петли и внутренние поверхностей газовых линий кранов должен быть по возможности инертен к компонентам пробы. В некоторых случаях применения просто применения нержавеющей стали может оказаться не до статочным.

Применимы следующие процессы:

- полировка,
- подавление активных центров на металле,
- создание инертного покрытия.

Газовые краны в основном в своей конструкции имеют подвижные элементы, которые перекоммутируют линии газа-носителя и анализируемой пробы. В этом случае может происходить временное перекрытие потока газа– носителя и соответственно вероятность возрастания возмущений по линии газа-носителя возрастает.

Мембранные краны не имеют подвижных элементов, но их применение ограничивается тем, что необходимо некоторое давление в линии анализируемой пробы.

Оператор при переключении крана может внести определенные погрешности в результат измерения. Причем эти погрешности при неидеальности работы устройства поддержания расхода газа-носителя и работы самого крана могут многократно усилиться.

Рассмотрим пример, когда оператор вручную вводит газовую пробу. При этом он выполняет рекомендации по выравниванию давления после продувки дозирующей петли.

Допустим, что в кране-дозаторе есть "перетечка" из линии газа-носителя в линию анализируемой пробы 1 мл за минуту. То есть анализируемая газовая проба может разбавляться газом-носителем.

Если рассмотреть периодичность градуировки хроматографа, периодичность технического обслуживания хроматографа и учесть, что одна секунда в промедлении при переводе оператором ручки крана может вызвать отклонение результата на 1,6% можно даже посчитать в определенных случаях и экономический эффект от уменьшения таких ошибок при проведении анализа. Данный пример является конечно экстремальным, но всегда следует иметь ввиду, что такая ситуация возможна. В этом случае смягчить ситуацию может применение фильтров тонкой очистки газа, которые не оказывают влияния на состав анализируемой пробы.

То есть автоматизация работы крана-дозатора может рассматриваться и с экономической точки зрения.

Помимо всего сказанного ранее хотелось бы отметить, что важным является и автоматизация процессов продувки петли крана-дозатора:

- поддержание давления анализируемого газа, что позволяющем вводить
- одинаковое количество вещества,
- поддержание стабильной температуры дозирующей петли и крана-дозатора.
- автоматическая поправка на давление и температуру окружающей среды.

Реально достижимые цифра погрешности при вводе автоматическим краном дозатором порядка 0,1%.

Ввод проб жидкости наиболее популярен с помощью шприца. Не смотря на присущие ему недостатки, он по-прежнему активно используется и будет использоваться в хроматографии. Действия при вводе проб шприцом могут быть автоматизированы. Такое устройство может копировать действия оператора при вводе пробы вручную и воспроизводить временные интервалы с точностью до десятых долей секунды.

Способы ввода пробы шприцом которые позволяют снизить ошибки при вводе конкретных проб достаточно хорошо изучены и на рассмотрении их сейчас не будем останавливаться.

Некоторый интерес вызывает ввод жидкости краном дозатором. Рассмотрим пример ввода пробы сжиженного газа. С точки зрения ввода шприцом данная матрица является сложной для ввода. Но при вводе краном-дозатором без раз- газирования, сжиженный газ на самом деле является наиболее подходящим для такого способа ввода.

Такой способ ввода может быть перенесен и автоматизирован и для ввода жидкости. Необходимо только лишь жидкость довести до "критического" состояния. Принцип: при попадании в линию газа носителя жидкость немедленно начинает переходить в парообразное состояние.

Погрешности при вводе жидкостей:

Шприц 10 мкл вручную, объем пробы 1-2 мкл	5%
Шприц 10 мкл вручную, объем пробы 0,2-0,5 мкл до	10%
Дозатор автоматический	1...2%
Ввод краном 1 мкл	1...0,5%

Достоверность ввода пробы, с точки зрения неизменности качественного и количественного компонентного состава, обеспечивается правильностью технических решений и принципов, заложенных в конструкцию устройства ввода пробы.

