**1.** Что такое стандартные образцы, используемые в фотометрии.

**Ответ:**

Правильность инструментальных методов анализа зависит от того, насколько свойство адекватно отражает состав и связано с ним строго определёнными закономерностями. Закономерности, связывающие свойство и состав, устанавливают экспериментально. Поэтому при проведении инструментального анализа предварительно проводят калибровку аналитических приборов, определяют зависимость физического свойства от количественного содержания определяемого вещества. Эти задачи решаются с помощью стандартных образцов. Стандартными образцами называют вещества или материалы, имеющие известный постоянный состав и свойства.  
**2.** Рассчитайте концентрацию вещества в растворе в %, если оптическая плотность раствора 0,250; оптическая плотность стандартного раствора – 0,350; концентрация стандартного раствора 0,00007 моль/л. М.м. вещества 150,0.

**Решение:**

Рассчитаем концентрацию вещества в стандартном растворе объемом 1 л в %:

m(в-ва) = С∙М = 0,00007∙150 = 0,0105 г

Приняв, что ρ(р-ра) = 1 г/см3

С(в-ва) = 0,0105∙100/1000 = 0,00105 %

Рассчитаем концентрацию вещества в исследуемом растворе в %:

Сх(в-ва) = С(в-ва)∙Ах/Аст. = 0,00105∙0,25/0,35 = 0,00075 %

Ответ: Сх(в-ва) = 0,00075 %

**3.** Определите содержание глюкозы в лекарственной форме: «Раствор глюкозы 5% - 100 мл». Показатель преломления исследуемого раствора, измеренный при 22оС равен 1,3405. Решите задачу тремя способами. Сделайте вывод.

**Решение:**

1) 

n0 воды – 1,3330

F глюкозы безводной – 0,00142

Для раствора глюкозы:

n22=n20+(20-22)·0,0002

1,3405=n20+(20-22)·0,0002

n20 = 1,3405 - (20-22)·0,0002 = 1,3409

С(глюкозы) = 1,3409 – 1,3330/0,00142 = 5,56 %

2) 

n0 воды – 1,3330

F глюкозы безводной – 0,00142

Для воды:

n22=1,3326

С(глюкозы) = 1,3405 – 1,3326/0,00142 = 5,56 %

3) Для раствора глюкозы:

n22=n20+(20-22)·0,0002

1,3405=n20+(20-22)·0,0002

n20 = 1,3405 - (20-22)·0,0002 = 1,3409

Ближайшие табличные значения 1,3401 и 1,3415, соответствующие концентрациям 5% и 6%. Разность табличных показателей преломления соответствует одному проценту концентрации. 1,34152 – 1,3401= 0,00142. Разность найденного показателя преломления и одного из табличных значений (например, для 6%-го раствора) 1,34152-1,3409=0,00062 соответствует x%. Отсюда

0,00142 – 1%

0,00062 – x



Концентрация исследуемого раствора составит: 6-0,44=5,56%.

Вывод: исследуемая лекарственная форма не качественная, так как 5,56 % > 5 %.

**4.** Детекторы и их назначение. Основные характеристики хроматографических детекторов: чувствительность, предел их детектирования, линейность, быстродействие, селективность. Виды детекторов. Дифференциальные детекторы. Схема катарометра. Термохимические детекторы. Пламенный детектор. Ионизационный и пламенно-ионизационный детекторы. Регистрация сигналов детектора. Запись сигнала, поступающего с детектора.

**Ответ:**

Детектор - это устройство, предназначенное для обнаружения в потоке газа-носителя анализируемых веществ по какому-либо физико-химическому свойству. Отклик осуществляется за счет преобразования свойств в электрический сигнал. Детекторы подразделяются на интегральные и дифференциальные. Интегральный детектор регистрирует изменение во времени суммарного количества выходящих из колонки компонентов. Хроматограмма представляет собой ряд ступеней. Из-за низкой чувствительности, большой инертности и недостаточной универсальности эти детекторы имеют ограниченное применение. Все серийно выпускаемые газохроматографические детекторы являются дифференциальными. Сигнал таких детекторов пропорционален мгновенному изменению значения какого-либо свойства газового потока, а его аналоговая запись имеет вид пика. Хроматограмма, полученная с таким детектором, представляет ряд пиков, причем количество каждого компонента пропорционально площади соответствующего пика.

В процессе детектирования химическая природа молекулы анализируемого вещества может изменяться или нет. Если природа молекулы изменяется (процесс разрушения молекулы), то она может быть зарегистрирована лишь однократно. Если же природа молекулы не изменяется, то такая молекула может быть зарегистрирована детектором многократно. Детекторы, в которых возможна многократная регистрация молекул, называются концентрационными, т.к. их сигнал пропорционален концентрации вещества в газе-носителе. Примером концентрационного детектора является детектор по теплопроводности (ДТП), в котором процесс отвода теплоты от чувствительных элементов не разрушает молекул анализируемых веществ. Детекторы, в которых возможна лишь однократная регистрация молекул, называются потоковыми, т.к. их сигнал пропорционален потоку вещества. В качестве типичного примера потокового детектора можно привести ионизационно-пламенный детектор (ДИП), в котором происходит сгорание органических веществ.

Исходя из цели анализа и условий его проведения, следует выбирать такой детектор, характеристики которого соответствуют им в наибольшей степени. Критерии оценки детекторов общеприняты для всех систем детектирования; к ним относятся:  
- чувствительность;  
- минимально детектируемая концентрация (предел обнаружения);  
- фоновый сигнал;  
- уровень шума;  
- скорость дрейфа нулевой линии;  
- диапазон линейности детектора;  
- эффективный объем и время отклика (быстродействие);  
- селективность.

Чувствительность отражает степень взаимодействия анализируемого вещества с детектором и определяет величину сигнала, соответствующего содержанию (концентрации и потоку) вещества в газе-носителе. На практике чувствительность чаще всего определяют по площади сигнала детектора в зависимости от типа детектора.

Применение микронасадочных и капиллярных колонок требует высокочувствительные детекторы (например, ДИП), а при работе с насадочными колонками - средней чувствительности (ДТП, детектор по плотности). Сигнал, который дает детектор хроматографа, работающего в каком-либо режиме, в отсутствие анализируемых веществ, называется фоновым. Графическим отражением фонового сигнала является нулевая линия, регистрируемая самописцем. Фоновый сигнал - это реакция детектора на состав газового потока, поступающего в детектор. Фоновый сигнал есть у каждого детектора, однако, нельзя измерить фоновый сигнал ДТП, т.к. его измерительная схема построена на разностном (компенсационном) принципе и на выходе детектора регистрируется результат сравнения сигналов двух линий. Из-за естественной нестабильности параметров хроматографического режима и воздействия на сигнал детектора различных помех, фоновый сигнал детектора проявляет различной степени нестабильность, что отражается на качестве нулевой линии.

Быстродействие (инерционность) - способность детектора быстро реагировать на резкое изменение концентрации вещества в потоке газа-носителя, проходящего через детектор. Искажение сигнала из-за инерционности проявляется сильнее при записи узких и высоких пиков, и практически отсутствуют при регистрации широких пиков. Инерционность является следствием ограниченной скорости физических или физико-химических процессов, определяющих механизм детектирования (например, для ДТП). По возможности обнаружения веществ детекторы подразделяются на универсальные и селективные.

Селективность - характеристика, определяющая сигнал детектора по отношению к различным соединениям. Селективные детекторы имеют повышенную чувствительность (как правило, не меньше, чем на порядок) к некоторым классам или группам соединений. Например детектор электронного захвата (ДЭЗ) избирательно регистрирует галоген- и азотсодержащие соединения, пламенно-фотометрический детектор ПФД - фосфор- и серосодержащие вещества).

**Детектор электронного захвата (ДЭЗ)**

Детектор электронного захвата является наиболее часто используемым селективным газохроматографическим детектором. ДЭЗ применяется для определения соединений, обладающих большим сродством к электронам. Эти вещества захватывают свободные тепловые электроны в камере с радиоактивным источником с образованием стабильных ионов. Он успешно применяется для определения малых концентраций галоген-, азот- и кислородсодержащих веществ.

Система детектирования по захвату электронов включает: ионизационную камеру (ячейку детектора) и источник поляризующего напряжения (блок питания). В ячейке детектора газ-носитель под воздействием β-излучения источника 63Ni ионизируется с образованием положительных ионов и свободных электронов. Условия электронного питания детектора таковы, что процесс ионизации частично обратим за счет протекания ион-электоронной рекомбинации.

При появлении в детекторе молекул анализируемого вещества, обладающего сродством к электрону, происходит захват электронов веществом с образованием отрицательных ионов. Подвижность массивных отрицательных ионов на 4?5 порядков меньше подвижности электронов, что приводит в ДЭЗ к замене электорон-ионной рекомбинации на ион-ионную. Скорость образования заряженных частиц определяется величиной равной сумме скоростей процессов рекомбинации и сбора зарядов на электродах детектора. Последняя величина определяет ток, регистрируемый во внешней цепи детектора электрометром. При постоянном напряжении питания детектора ток, протекающий через него, в результате захвата электронов электроноакцепторными веществами снижается, так как скорость рекомбинации возрастает. Чувствительность ДЭЗ определяется эффективностью захвата электрона и зависит от большого числа различных факторов: природы анализируемого вещества и газа-носителя, условия электрического и газового питания, чистоты газа, температуры детектора. При захвате электрона нейтральной молекулой с образованием отрицательного иона потенциальная энергия частицы уменьшается. Разность энергий нейтральной молекулы и соответствующего ей отрицательного иона называется сродством к электрону, а вещества, молекулы которых способны захватывать электроны - электроноакцепторами. Вероятность захвата электрона молекулой зависит от энергии электрона и природы молекулы, причем захват может осуществляться в процессах следующих типов:  
- диссоциативный захват - захват электрона молекулой с образованием возбужденного иона и последующей его диссоциацией;  
- захват электрона с образованием возбужденного иона и последующей потерей возбуждения при столкновении с третьей частицей;  
- захват электрона при тройном столкновении;  
- радиационный захват электрона нейтральным атомом.

Радиационный захват маловероятен и, как правило, не происходит. Вероятность захвата резко возрастает, если в процессе захвата принимает участие третья частица. Способность атомов или молекул выполнять роль третьей частицы зависит от того, могут ли они поглощать освобождающуюся при захвате электронов энергию. Благодаря большому числу внутренних степеней свободы молекулы эффективнее, чем атомы, и выполняют роль третьей частицы. Когда освобождающаяся при захвате энергия полностью идет на увеличение потенциальной энергии третьей частицы, наблюдается резонанс - резкое увеличение захвата электрона. Когда электрон захватывается молекулой, избыток энергии может идти на возбуждение электронных уровней молекулярного иона. Если эта энергия превосходит энергию диссоциации иона, то образующийся возбужденный ион диссоциирует на нейтральную частицу и отрицательный ион. Вероятность диссоциациативного захвата обычно сильно зависит от энергии электрона. Если освобождаются при захвате энергия (сумма кинетической энергии электрона и сродства молекулы к электрону) равна или больше энергии диссоциации, то захват происходит. Однако при больших энергиях электрона диссоциативный захват не происходит, поэтому зависимость вероятности диссоциативного захвата от энергии электрона имеет характер, близкий к резонансному. Энергия электрона, при которой наблюдается резонансное увеличение захвата, для разных веществ различна. Например, у соединений, легко диссоциирующих и имеющих большое сродство к электрону, вероятность захвата максимальна при практически нулевой энергии электрона. Если же энергия диссоциации велика, а сродство к электрону мало, вероятность диссоциативного захвата может быть большой лишь при значительных энергиях электронов. Таким образом, для детектирования большого числа веществ, обладающих различным сродством к электрону, необходимо обеспечить условия для наличия в детекторе электронов широкого спектра энергий. Особенно сильное влияние на энергию электронов оказывает природа газа-носителя.

Установлено, что использование в качестве газа-носителя азота и аргона более предпочтительно, однако можно применять и гелий, хотя чувствительность при этом, как правило, ниже. Именно в этих газах энергия электронов изменяется в широких пределах, что обеспечивает благоприятные условия для их захвата различными электроноакцепторными веществами. Природа газа-носителя влияет на чувствительность детектирования: во-первых, в разных газах при неизменных условиях хроматографирования различна энергия и подвижность электронов, а, следовательно, и вероятность захвата неодинакова. Во-вторых, в разных газах различна подвижность ионов, а, следовательно, и скорость процессов рекомбинации. В-третьих, радиоактивное излучение проникает в разных газах на различное расстояние, т.е. поглощение излучения и ионизация будут различны.

Нужная величина тока достигается конструкцией детектора: форма электродов и расстояние между ними, мощность радиоактивного источника, способ его размещения и т.д. Первоначально предложенные конструкции ДЭЗ работали в режиме постоянного напряжения питания. Зависимость чувствительности ДЭЗ от напряжения питания носит четко выраженный экстремальный характер. Максимум чувствительности соответствует напряжению питания, при котором фоновый ток составляет примерно 85% от тока насыщения детектора, т.е. в области перехода от тока проводимости к току насыщения. Чувствительность возрастает с увеличением активности источника, при этом максимум чувствительности может наблюдаться при близких степенях приближения к току насыщения. Следовательно, захват возрастает с увеличением энергии электронов и в детекторах с малой активностью источника детектирование таких веществ может не происходить. Ловелоком был предложен и получил широкое применение режим импульсного электрического питания. На чувствительность при этом сложным образом влияют амплитуда, длительность и период импульсов. При детектировании в режиме импульсного питания дополнительные требования предъявляют к газу-носителю. Необходимо, чтобы скорость дрейфа электронов была как можно более высокой и за короткий импульс можно было более полно осуществить их сбор. Для этого метода рекомендуется использовать аргон с добавлением 5?10% метана. Особое место среди методов электронно-захватного детектирования занимает детектирование при постоянной скорости рекомбинации.

Повышение температуры детектора приводит к уменьшению плотности газа, увеличению длины свободного пробега электронов и ионов, что облегчает сбор зарядов и увеличивает крутизну вольтамперной характеристики в области тока проводимости. В результате максимальная чувствительность, обеспечиваемая током детектора, равным 85% тока насыщения, при повышении температуры достигается при меньших напряжениях. Таким образом, при постоянном напряжении питания увеличение температуры ДЭЗ может приводить как к увеличению, так и к уменьшению чувствительности. Зависимость чувствительности ДЭЗ от температуры может иметь и экстремальный характер с максимум при температуре, для которой установленное напряжение питания является оптимальным. Аналогичные зависимости наблюдаются и при изменении расхода газа-носителя, хотя достаточно убедительные объяснения в литературе отсутствуют. Таким образом, при изменении любого из факторов, от которых зависит крутизна вольтамперной характеристики ДЭЗ на участке тока проводимости (температура, расход газа-носителя, его давление, состав), оптимальный режим работы ДЭЗ не сохраняется и его показания изменяются.

Как указывалось выше, в ионизационных детекторах в любой момент времени сумма скоростей образования, рекомбинации и сбора заряженных частиц равна нулю. Если ток через детектор искусственно поддерживать постоянным, то при постоянной скорости образования заряженных частиц скорость их рекомбинации неизбежно будет постоянной. Захват электронов электроноакцепторным веществом с образованием малоподвижных отрицательных ионов приводит к уменьшению электропроводности детектора (увеличению сопротивления) и поддержание тока детектора постоянным возможно лишь при соответствующем росте напряжения электрического поля, препятствующем увеличению скорости рекомбинации. В соответствии с принципом работы этот детектор получил название **детектора постоянной скорости рекомбинации (ДПР)**.

Оба варианта детектора (ДЭЗ и ДПР) имеют общий механизм образования сигнала, при этом в классическом ДЭЗ фиксируется уменьшение тока при постоянном напряжении питания, а в ДПР - при постоянной величине тока через детектор измеряется увеличение напряжения на нем. Несмотря на общий механизм образования сигнала ДПР имеет перед ДЭЗ ряд существенных преимуществ:  
1) Когда детектор работает в режиме постоянной скорости рекомбинации, отсутствует одна из важнейших причин ограничения линейности: зависимость чувствительности ДЭЗ от тока. При детектировании в режиме постоянного напряжения питания (ДЭЗ) с увеличением концентрации анализируемого вещества уменьшается ток и уменьшается чувствительность.  
2) Гораздо меньшая восприимчивость показаний ДПР к изменению параметров его режима: температуры, давлению, скорости и состава газа-носителя. Это связано с тем, что независимо от условий опыта ДПР работает в режиме, близком к оптимальному, когда ток детектора составляет около 85% тока насыщения.

Фоновый сигнал ДПР является характеристикой, позволяющей оценивать состояние как детектора, так и всего хроматографа в целом. Величина фона ДПР определяется чистотой исходного газа-носителя, газовых линий хроматографа и свойствами НЖФ. Кислород повышает фон ДПР, при этом чувствительность детектора к различным веществам изменяется по-разному. Повышение содер- жания кислорода увеличивает чувствительность ДЭЗ к монохлоралканам, полициклическим ароматическим и другим углеводородам, дихлорметану и двуокиси углерода. В ДПР увеличение фона означает увеличение напряженности электрического поля, т.е. увеличение энергии электронов, что может привести к снижению чувствительности к полихлорированным углеводородам и к увеличению чувствительности к насыщенным углеводородам. В любом случае повышенное содержание кислорода приводит к увеличению уровня шума и снижению верхнего предела линейности детектора. Повышенное содержание воды практически не сказывается на величине фона ДПР, однако резко увеличивает уровень шума детектора и дрейф нулевой линии. Органические примеси, и в первую очередь масла, ухудшают стабильность нуля и величину фона и чувствительности детектора. Существенным недостатком ДЭЗ, а значит и ДПР является малый диапазон зависимости сигнала от концентрации вообще и очень узкий диапазон линейности в частности. Ограничение диапазона сверху связано прежде всего с самим механизмом детектирования. Очевидно, что сигнал вообще перестает изменяться, когда в детектор вводится столько вещества, что оно способно связывать больше электронов, чем образуется в ионизационной камере под воздействием радиоактивного источника. Причем, чем большую чувствительность имеет детектор к веществу, тем меньше диапазон линейности. Это объясняется относительно большим числом электронов, связываемых единицей массы вещества, обладающего большим сродством к электрону.

**Пламенно-ионизационный детектор (ДИП, ПИД)**

В основе ДИПа лежит зависимость электрической проводимости ионизированного газа от его состава. Сигналом детектора является изменение ионного тока, вызванное введением в детектор анализируемого вещества. Газ-носитель в смеси с анализируемой смесью и водородом подается в форсунку горелки, где происходит ионизация. Одновременно горелка выполняет функцию одного из электродов, а нержавеющая пластинка, свернутая в цилиндр, укрепленная на небольшом расстоянии над пламенем, образует второй — собирающий электрод. Детектор представляет собой камеру, в которой поддерживается водородное пламя, являющееся источником ионизации. В камеру вводятся необходимые для поддержания пламени водород и воздух: водород подается в детектор в смеси с газом-носителем через канал горелки, а воздух - через другой канал и распределяется равномерно диффузором. Горелка является одним из электродов, она изолирована от корпуса детектора и соединена с источником стабилизированного напряжения. Второй электрод, называемый коллектором, расположен над горелкой. Во внешнюю цепь электрода детектора включен электрометр, измеряющий ток между электродами детектора. Поскольку в пламени чистого водорода число ионов мало, сопротивление межэлектродного газового пространства очень велико и ток очень мал. Этот ток, возникающий за счет ионизации примесей, содержащихся в газе-носителе, водороде и воздухе, является постоянным фоновым током детектора. При внесении с газом-носителем из колонки анализируемых органических веществ число ионов в пламени резко увеличивается, сопротивление пламени падает и во внешней цепи детектора регистрируется соответствующее возрастание ионного тока. В нижней части зоны пламени (у среза горелки) происходит термическая деструкция органических молекул. Окисление продуктов деструкции сопровождается хемиионизацией, при которой энергия химической реакции окисления не распределяется в окружающей среде, нагревая ее, а направлена только на ионизацию. Основными носителями положительных зарядов в пламени являются ионы гидроксония, которые образуются при взаимодействии ионов СНО+ с водой. Именно ионы гидроксония обусловливают электрическую проводимость пламени. Однако примесь паров воды в газах, питающих детектор, снижает чувствительность ДИПа к органическим веществам. Такой эффект связан с уменьшением температуры пламени вследствие увеличения теплоемкости газа. Кроме того, в присутствии паров воды в пламени образуются малоподвижные гидратированные ионы гидроксония Н3О+·Н2О и Н3О+·2Н2О, из которых не все достигают коллекторного электрода.

**Термоионный детектор (ДТИ, ТИД)**

До настоящего времени ДТИ — это один из наиболее высокочувствительных и селективных детекторов к фосфорорганическим веществам. Кроме того, получили все большее распространение варианты термоионного детектора, проявляющие высокую чувствительность и селективность к азот- и галогенсодержащим веществам. Конструкции детекторов различаются главным образом способом размещения и нагревания соли щелочного металла, а также геометрией детектора, причем все эти различия оказывают весьма существенное влияние на его характеристики — стабильность, чувствительность, селективность. Щелочная соль в виде таблетки или нанесенная на какой-либо держатель, выполненный из пористого металла или керамики в виде спирали, сетки или петли, может нагреваться либо водородным пламенем, либо электрическим током. В качестве источника ионов щелочного металла пригодны почти все его соли и гидроксиды. Механизм образования сигнала в ДТИ изучен недостаточно не только для проведения каких-либо количественных сопоставлений, но и для качественного единообразного толкования отклика детектора на вещества различной природы. Вероятнее всего, что в рамках общего, весьма сложного механизма ионизации в пламени водорода в присутствии соединений щелочных и щелочноземельных металлов, регистрация веществ различной природы происходит по различным механизмам. Начальными стадиями процесса детектирования являются стадии испарения соли щелочного металла и ее термическая диссоциация с последующей ионизацией. Потенциалы ионизации щелочных и щелочноземельных металлов относительно невелики и находятся в пределах 3?6 эВ. Потенциалы ионизации органических веществ всегда выше (9?13 эВ), чем и объясняется низкая степень их ионизации в ДТИ с образованием положительных ионов. Поступающие в детектор органические вещества разрушаются и продукты их разрушения также могут ионизироваться. Степень ионизации продуктов разрушения большинства анализируемых веществ по этой реакции также невысока, как и по предыдущей.

Молекулы анализируемых веществ, содержащие гетероатомы, в водородном пламени участвуют в специфических реакциях. Продукты этих реакций обладают весьма широким спектром потенциалов ионизации (0,5?13 эВ). Исключительно высокая чувствительность и селективность ДТИ к фосфорорганическим веществам объясняется образованием с высоким выходом радикала Р·, потенциал ионизации которого очень мал и равен 0,42 эВ. Продукты сгорания серосодержащих соединений обладают весьма высокими потенциалами ионизации (>10 эВ), чем и объясняется малая степень ионизации этих соединений. Механизм селективного обнаружения серы с помощью ДТИ основан на образовании термостойких соединений, вследствие чего концентрация щелочного металла в пламени и ток ионизации снижаются. Заметную чувствительность ДТИ к галогенсодержащим соединения объясняют увеличением эмиссии положительных ионов щелочных металлов под действием галогенидов.

Чувствительность и селективность ДТИ к веществам различной природы зависит от большого числа факторов:  
- режима газового питания детектора;  
- способа размещения и нагрева солевого источника;  
- природы соли или иного источника ионов металла;  
- условий электрического питания;  
- конструкции электродов;  
- расстояния между ними и т.д.

Поэтому для ДТИ различных конструкций показания могут весьма сильно различаться. Более того, характеристики каждого конкретного детектора так сильно зависят от параметров хроматографического режима, что добиться высокой воспроизводимости сигнала практически невозможно. В процессе работы с ДТИ задают и контролируют следующие параметры его режима: температуру основания детектора (перехода) и расходы газа-носителя, водорода и воздуха. Чувствительность и предел обнаружения ДТИ зависят от количества паров соли в пламени детектора, а, следовательно, от температуры солевого источника. Испарение соли происходит под воздействием подогрева основания детектора и тепла водородного пламени. Зависимость чувствительности ДТИ от расхода воздуха носит монотонно возрастающий характер, причем увеличение расхода свыше 150 мл/мин практически не изменяет чувствительность, однако не следует задавать чрезмерно большой расход воздуха, а поддерживать его на уровне 160?180 мл/мин. Расход водорода чрезвычайно сильно влияет на показатели ДТИ: увеличение расхода водорода на 1 мл/мин увеличивает чувствительность до 10 раз. Поэтому для получения стабильных и воспроизводимых показаний необходимо тщательно стабилизировать расход водорода. Погрешность задания или нестабильность поддержания расхода водорода в 0,1?0,2 мл /мин изменяет чувствительность на 30?40%, в результате чего детектор требует довольно частой градуировки. Увеличение расхода газа-носителя при постоянном расходе водорода уменьшает температуру пламени, степень испарения соли и, как следствие: чувствительность ДТИ. Выбрав оптимальной с точки зрения хроматографического разделения и длительности анализа расход газа-носителя, необходимо изменением расхода водорода обеспечить достаточную чувствительность детектора. Оптимальный расход водорода находится в диапазоне 14?16 мл/мин в зависимости от температуры основания ДТИ. Увеличение температуры ДТИ увеличивает количество паров соли в пламени и поэтому чувствительность детектора с повышением температуры расход водорода несколько уменьшают. В противном случае интенсивное испарение соли приведет к неоправданному сокращению службы солевого источника. Изменение режима газового питания и температурного режима ДТИ изменяет не только абсолютное значение чувствительности, но и относительную чувствительность, а также селективность к различным соединениям. Как правило, увеличение температуры и расхода водорода приводит к увеличению чувствительности к азотсодержащим веществам в большей степени, чем к фосфорорганическим, поэтому при анализе фосфорорганических соединений рекомендуют задавать температуру ДТИ 320°С и расход 15?16 мл/мин, а при анализе азотсодержащих соединений температуру ДТИ 390°С и расход водорода 14?15 мл/мин. Уровень шума ДТИ возрастает с увеличением расхода водорода непропорционально увеличению чувствительности, поэтому можно определить некий оптимальный расход водорода, обеспечивающий наименьший предел обнаружения. Особенно сильная зависимость шума от расхода водорода наблюдается для свежего солевого источника, однако в процессе эксплуатации эта зависимость уменьшается, что позволяет добиваться меньших пределов обнаружения. Для увеличения службы солевого источника рекомендуется работать при возможно меньших расходах водорода, обеспечивающих минимально достаточную для конкретной аналитической задачи чувствительность. При работе с ДТИ не следует использовать летучие НЖФ, а также НЖФ, содержащие азот, фосфор и галогены, т.к. они дают большое значение фона в сочетании с низкой чувствительностью, большим уровнем шума и малым верхним пределом линейности детектора.

**Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)**

ПФД является селективным по отношению к фосфор- и серосодержащим веществам. Принцип действия основан на измерении свечения водородного пламени при сгорании в нем фосфор- и серосодержащих соединений. Различие условий сжигания в ПФД и ДИП состоит в том, что в ПФД пламя обогащено водородом, в то время как в ДИП оно обогащено кислородом. Конструктивно ПФД представляет собой сочетание ячейки ДИП с оптической схемой измерения светового потока. Световой поток сначала проходит интерференционный фильтр, который поглощает фоновое излучение пламени, после чего поступает на чувствительный элемент фотоумножителя. Полученный таким образом фототок направляется в электрометрический усилитель и далее поступает на самопишущий потенциометр. Выбор измеряемой длины волны определяется характером эмиссионного спектра пламени фосфор- и серосодержащих соединений, имеющих максимум соответственно при 526 и 394 нм. Спектральное выделение этих полос производится интерференционными светофильтрами. Защита оптических фильтров от высокой температуры обеспечивается специальной кварцевой или пирексовой насадкой, размещенной над горелкой в зоне водородного пламени или увеличением с помощью световодов расстояния между зоной пламени и фотоумножителем.

В каждом конкретном случае механизм образования сигнала в ПФД является весьма сложным и не всегда отдельные стадии этого механизма имеют экспериментальное подтверждение. Наиболее общие стадии процессов, определяющих сигнал ПФД, заключается в следующем. В пламени в результате воздействия излучения (h?), или возбужденных атомов (А\*), или группы возбужденных атомов (АГ\*) на молекулы анализируемых веществ, содержащих гетероатомы (ABY), образуются возбужденные атомы или группы. При высокой энергии возбуждения существенно увеличивается вероятность ионизации с образованием положительных ионов. Этот процесс в ПФД нежелателен. При низкой энергии возбуждения увеличивается вероятность преобразования избыточной энергии возбуждения частицы в характерное излучение. Однако в присутствии органических компонентов возможна передача энергии возбуждения, не сопровождающаяся излучением, в результате чего выход излучения и, соответственно, чувствительности может существенно понизится, т.е. может наблюдаться так называемый эффект гашения (затухания) сигнала. Различные гетероатомы в пламени образуют группы, характеризующиеся излучением специальной длины волны. Суммарное излучение пламени проходит через светофильтр, который поглощает фоновое излучение и пропускает излучение характеристической длиной волны, после чего поступает на фотоэлектроумножитель, на выходе которого регистрируется электрический ток. Особенностью газового питания ПФД является использование так называемого "восстановительного" пламени, обогащенного водородом.

**Детектор по теплопроводности (ДТП)**

ДТП или катарометр является универсальным недеструктирующим 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. В измерительной схеме ДТП возникает сигнал в виде разности потенциалов (напряжения), величина которого пропорциональна концентрации анализируемого вещества в газе-носителе. 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. В качестве датчиков применяются платиновые, вольфрамовые или позолоченные вольфрамовые волокна в виде спиралей, помещенных в каналы металлического блока, через которые проходит газ-носитель. Другой тип катарометра снабжен тирмисторным датчиком, выполненным в виде шарика. Волокна, служащие в качестве датчиков, обычно являются составной частью моста Уитстона, и через них либо пропускают постоянный электрический ток с последующим измерением изменения их сопротивления по мере изменения температуры, либо поддерживают постоянной их температуру и измеряют соответствующее изменение электрического тока. Применяется также катарометр с попеременной импульсной обдувкой датчика чистым газом-носителем и газом-носителем в смеси с анализируемым веществом. Когда температура и, следовательно, сопротивление чувствительных элементов R1 и R2 одинаковы, мост сбалансирован и на регистрирующий прибор подается нулевой сигнал. При прохождении через измерительную ячейку определяемого компонента сопротивление чувствительного элемента R2 изменяется, а значение сопротивления R1 остается первичным. Схема моста при этом выходит из равновесия, и между точками А и В возникает разность потенциалов, которая преобразуется в сигнал, непрерывно регистрируемый потенциометром.

В отсутствии тока температура нити чувствительного элемента равна температуре корпуса детектора Тн = Тд. При прохождении через чувствительный элемент электрического тока выделяется некоторое количество тепла. Часть этого тепла за счет различных процессов отводится от нити, а оставшаяся часть идет на ее разогрев. При постоянстве состава газового потока количество тепла, отводимое от нити, постоянно, и в детекторе устанавливается равновесие, при котором нить принимает какую-то постоянную температуру, причем Тн > Тд. В идеальном ДТП тепло от нити отводится только за счет теплопроводности газового потока. К моменту попадания в камеру детектора газовый поток имеет температуру Тд. Молекулы газа получают от более горячей нити избыточное тепло, которое они передают за счет столкновений другими молекулами, те в свою очередь третьим, и так до тех пор, когда все тепло, полученное о нити, перейдет к корпусу детектора. При этом все молекулы газового потока, участвующие в процессе теплопередачи, возвращаются в исходное состояние, т.е. газ выходит из камеры детектора с той же температурой Тд, что и входит в нее, и скорость газового потока не влияет на температуру нити. При поступлении в детектор анализируемого вещества, теплопроводность которого отличается от теплопроводности газа-носителя, количество тепла, отводимое от нити, изменяется, что приводит к изменению температуры нити. Если теплопроводность анализируемого вещества больше теплопроводности газа-носителя, увеличивается отвод тепла и температура нити уменьшается, и наоборот, если теплопроводность анализируемого вещества меньше, то температура нити повышается.

При работе с детектором по теплопроводности хроматографист задает и контролирует следующие параметры режима работы детектора:  
1 природу газа-носителя;  
2 расход газа-носителя;  
3 температуру детектора;  
4 ток моста детектора.

Чувствительность детектора пропорциональна относительной разности теплопроводностей газа-носителя и анализируемых веществ. Большинство газов и паров анализируемых веществ имеют низкую теплопроводность. Лишь водород и гелий имеют относительно высокую теплопроводность, поэтому использование этих газов качестве газа-носителя обеспечивает наилучшие характеристики ДТП: наибольшую чувствительность и линейность детектора, меньшую зависимость чувствительности от природы анализируемого вещества. На практике водород из-за взрывоопасности применяется значительно реже инертного гелия. Однако гелий довольно дефицитен, поэтому в качестве газа-носителя могут применяться и такие газы, как азот, аргон, двуокись углерода. При этом следует учитывать, что при использовании этих газов достигается гораздо меньшая чувствительность ДТП, возможно появление отрицательных пиков и искажение формы пика, делающее проведение количественного анализа вообще невозможным. Величина расхода газа-носителя для хорошо сконструированных детекторов практически не оказывает влияния на чувствительность детектора. При постоянстве всех прочих условий анализа изменение температуры детектора мало сказывается на величине чувствительности ДТП. Чувствительность ДТП в значительной мере определяется величиной тока детектора, причем зависимость чувствительности от тока близка к кубической. На практике двукратное увеличение тока детектора увеличивает его чувствительность в 8-10 раз. Однако чрезмерное увеличение тока детектора для получения высокой чувствительности недопустимо, т.к. с превышением некоторой температуры нить быстро перегорит. Предельная величина тока детектора, которую нельзя превышать, определяется природой газа-носителя и температурой детектора.

Чем больше теплопроводность газа-носителя, тем больше он охлаждает нить, и тем больше ток детектора можно задавать, не рискуя пережечь нить. Чем меньше температура детектора, тем больший ток можно задавать. Так как с повышением температуры детектора предельное значение тока снижается, это приводит к уменьшению чувствительности ДТП. Наибольшая чувствительность ДТП достигается при отсутствии подогрева его корпуса и задании предельного тока. Таким образом, использование газа-носителя высокой теплопроводности (гелия) позволяет реализовать наибольшую чувствительность ДТП за счет большей разности теплопроводностей, а также за счет возможности задания большого тока детектора. Уровень шума ДТП определяется в основном током детектора. С увеличением тока шум возрастает. Причем при токе, близком к предельному, уровень шума возрастает непропорционально сильно, что приводит к нежелательному увеличению предела детектирования. Уровень шума ДТП резко возрастает при загрязнении детектора. Для предохранения детектора от загрязнений его температура должна быть равна или выше температуры колонки.

**Инфракрасные детекторы (ИКД)**

Инфракрасная спектроскопия широко применяется в химическом анализе и в сочетании с газовой хроматографией. Методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКПФ) проводят анализ элюируемых соединений с высокой скоростью и чувствительностью. Полученный при этом ИК-спектр поглощения можно рассматривать как индивидуальную характеристику соединения и использовать для его идентификации.

**Масс-селективный детектор (МСД)**

Уже давно масс-спектрометр рассматривается как отличный детектор для газовой хроматографии. Полученные с его помощью спектры, подобно ИКД, дают такую информацию о качественном составе пробы, какую не могут дать иные газохроматографические детекторы. Различие между МСД и ИКД состоит в том, что первый обладает большей чувствительностью по сравнению с ИКД, кроме того, он разрушает пробу, дает информацию о массе, а не о функциональных группах и различает скорее гомологи, чем изомеры. При бомбардировке электронами молекул в газообразном состоянии связи в молекулах разрываются и образуют ионы. Вид и количество образующихся фрагментов характерны для данной молекулы. При наложении магнитного поля положительно заряженные частицы ускоряются и движутся по изогнутым кривым, радиус кривизны которых пропорционален корню квадратному из массы иона. При некотором постоянном магнитном поле поток ионов, содержащий ионы с идентичным масса/заряд, попадает на коллектор. Здесь при разряде ионов возникает ток, пропорциональный относительному количеству ионов с соответствующей массой. Изменением магнитного поля постепенно переводят на коллектор потоки ионов с другим соотношением масса/заряд. Ток коллектора записывается и дает масс-спектрограмму. В квадрупольном масс-спектрометре разделение по массе достигается иным образом. Между четырьмя постоянными магнитами образуется высокочастотное электрическое поле. Когда пучок ионов попадает в это поле, только ионы с определенным отношением масса/заряд имеют стабильную траекторию и попадают на детектор (коллектор). Детектирование пучков с различным отношением масса/заряд проводят варьированием электрического поля.

**Атомно-эмиссионный детектор (АЭД)**

В течение многих лет исследователи пытались использовать атомно-эмиссионную спектроскопию в газовой хроматографии. Ее применение дает возможность определять элементы непосредственно в элюате, поступающем из колонки. Возбуждающие атомы излучают свет с характерной длиной волны. В атомно-эмиссионном детекторе проба переводится в атомарное состояние, а образовавшиеся атомы переходят в возбужденное состояние. Для этого необходима значительная энергия, которая имеется в плазме, индуцированной микроволновым излучением. Переход возбужденных атомов в состояние с более низкой энергией сопровождается излучением света. Длина волны возникающего излучения измеряется спектрофотометром.

**Гелий-ионизационный детектор (ГИД)**

Гелий-ионизационный детектор был разработан в 1950-е годы. Принцип действия ГИД основан на том, что ионизация инертного газа увеличивается, если при постоянном уровне облучения в него добавляют посторонний газ. Точный механизм этого явления не вполне ясен, хотя за последние годы в этом направлении достигнут некоторый прогресс. Механизм процесса основан, вероятнее всего, на переносе энергии от метастабильного гелия к другим атомам и молекулам. Сначала образуются отрицательные заряды с постоянной скоростью. Освободившиеся электроны малых энергий разгоняются сильным полем и при соударениях с атомами газа-носителя сообщают им энергию, переводящую их в возбужденное (метастабильное) состояние. Полный сбор электронов и ионов, возникающих в результате первичной ионизации газа-носителя, создает фоновый ток детектора. Вероятность перехода возбужденных атомов Ar или Не в первоначальное энергетическое состояние значительно увеличивается при введении в детектор веществ, имеющих близкие или меньшие потенциалы ионизации (энергию отрыва электрона), чем энергия возбужденного состояния. Образующиеся в результате реакции вторичной ионизации заряды создают дополнительный ток, являющийся сигналом детектора на введенное количество вещества. Так как энергия возбуждения метастабильного гелия (19,6 эВ) и аргона (11,6 эВ) больше, чем потенциал ионизации всех других частиц, за исключением неона (21 эВ), поэтому другие компоненты могут ионизироваться. ГИД используется главным образом в том случае, если необходимо обнаружить следы посторонних газов. ГИД является универсальным детектором.

**Редокс-хемилюминесцентный детектор (РХД)**

Этот вид детекторов был разработан в конце 1970-х годов для количественного анализа азота, водорода и соединений серы в воде или воздухе. Обычно для определения используется реакция азота с озоном. С помощью РХД можно анализировать следующие классы соединений: спирты, альдегиды, кетоны, фенолы, олефины, ароматические углеводороды, амины, тиолы, сульфиды и фосфонаты. РХД хорошо сочетается с ДИП, так как многие соединения, не дающие сигнала в детекторе ДИП, реагируют как восстановители и тем самым способны регистрироваться детектором РХД.

**Детектор по плотности (ДП)**

Детектор по плотности был впервые описан Мартином. Однако предложенный им детектор был настолько сложен по устройству, что, несмотря на последующие упрощения, не нашел достаточного применения. Предложена более простая система детектора. Работа детектора основана на измерении давления в вертикальной трубке, заполненной газом, выходящим из хроматографической колонки, при попадании в нее вместе с газом-носителем анализируемого вещества. Изменение давления в этом канале пропорционально изменению плотности газового потока.

Для ДП характерен высокий линейный диапазон и возможность расчета по его показаниям количества компонента если известна его молекулярная масса. Поэтому при работе с ДП не требуется проведения калибровки, кроме введения 5% поправки для газа-носителя водорода, учитывающей его высокую теплопроводность. С применением двух и более газов-носителей могут быть расчитаны молекулярные массы анализируемых соединений с целью их идентификации.

**Фотоионизационный детектор (ДФИ)**

Принцип работы ДФИ состоит в следующем: фотоны от УФ-лампы попадают в ионизационную камеру, через которую непрерывно проходит газ-носитель, выбранный таким образом, чтобы его потенциал ионизации был значительно выше энергии фотонов. В этом случае газ-носитель не ионизируется, в то время как попадание в камеру анализируемого вещества вызывает появление фотоионизационного тока, пропорционального концентрации этого вещества. Детектируются все соединения, в том числе и неорганические, для которых потенциал ионизации меньше энергии фотонов. Различные УФ-лампы могут обеспечить разную селективность ДФИ к различным соединениям. ДФИ более чувствителен, чем ДПИ. Наряду с этим использование воздуха в качестве газа-носителя и отсутствие пламени дают ДФИ неоспоримые преимущества перед ДПИ.

Хроматографический детектор предназначен для обнаружения и измерения количеств компонентов в потоке подвижной фазы на выходе из хроматографической колонки.

В основе работы хроматографических детекторов лежит то положение, что при попадании в газ-носитель компонентов анализируемой смеси образовавшаяся бинарная смесь компонент — газ-носитель отличается по физико-химическим свойствам от чистого газа-носителя. Эти изменения регистрируются во времени и представляются в форме, удобной для дальнейшей обработки.

Основные требования, предъявляемые к хроматографическим детекторам следующие:

детектор должен обладать высокой чувствительностью — регистрировать даже малые изменения физико-химических свойств подвижной фазы; величина  сигнала  детектора  должна  изменяться пропорционально изменению концентрации определяемого компонента в подвижной фазе; детектор  должен  регистрировать  определяемые  компоненты по возможности мгновенно ( иметь достаточное быстродействие);

•        рабочий объем детектора должен быть, по возможности, наименьшим, чтобы исключить дополнительное размывание пиков в детекторе;

желательно,  чтобы  показания детектора отражали изменения физико-химических свойств подвижной фазы только от ее состава.

По возможности следует исключить влияние температуры, давления, других параметров хроматографического процесса на функционирование детектора. Если этого не удается достичь, необходимо поддерживать эти параметры во время всего процесса разделения строго постоянными.

Среди многообразия хроматографических детекторов следует различать детекторы интегральные и детекторы дифференциальные.

Интегральные детекторы регистрируют суммарное количество всех разделяемых веществ, выходящих из хроматографической колонки. Хроматограмма смеси, при условии полного разделения компонентов, состоит из ряда ступеней, отделенных друг от друга участками, параллельными нулевой линии. Число ступеней на хроматограмме соответствует числу компонентов в анализируемой смеси, а высота каждой ступени характеризует количество данного компонента в смеси.

Интегральные детекторы не требуют специальной калибровки.

Типичным примером интегрального детектора является обычная бюретка, заполненная раствором щелочи и погруженная открытым концом в стакан с этим раствором. В качестве газа-носителя используется углекислый газ, который, попадая в бюретку, реагирует со щелочью с образованием гидрокарбоната. При этом изменение положения верхнего уровня жидкости в

Бюретке наблюдается лишь при попадании в нее компонентов разделяемой смеси, не реагирующих со щелочью.

Устройство детектора приведено на рис. 26, а вид хроматограммы приведен на рис. 27.



Дифференциальный детектор дает отклик на приращение концентрации каждого из разделяемых компонентов в зависимости от времени (т. е. АС/At от t). В этом случае хроматографический пик является дифференциальной кривой количества компонента, выходящего из колонки (рис. 28) по времени.

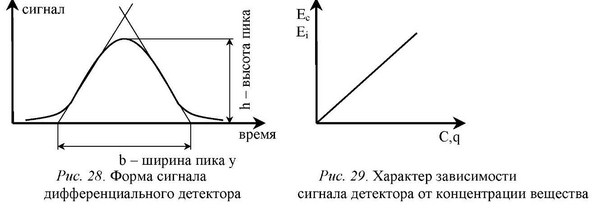
Сигнал дифференциального детектора может быть пропорционален или концентрации определяемого компонента в газе-носителе, или потоку этого компонента, т. е. количеству компонента, попадающему в камеру детектора в единицу времени (рис. 29).

Для концентрационного детектора существует прямая пропорциональность между величиной сигнала детектора Ес и концентрацией компонента в газе-носителе — С:

http://www.studychem.com/images/c/img71.jpg

Где Ас — коэффициент пропорциональности, характеризующий чувствительность концентрационного детектора.

Для концентрационного детектора площадь регистрируемого пика обратно пропорциональна скорости потока газа-носителя и прямо пропорциональна количеству (массе) компонента. Поэтому при увеличении скорости потока газа-носителя площадь пика уменьшается, а высота пика остается постоянной. Концентрация компонента рассчитывается по величине площади пика.

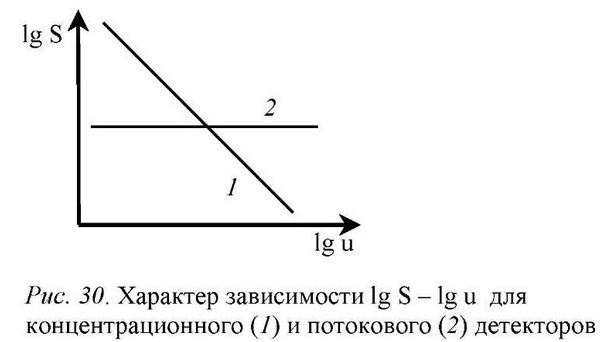


Где Ai — коэффициент пропорциональности, характеризующий чувствительность потокового детектора.

Для потокового детектора с увеличением скорости потока газа-носителя величина площади регистрируемого на хроматограмме пика не меняется, а высота пика увеличивается, поскольку при этом увеличивается поток анализируемого компонента.

Площадь пика определяемого компонента в этом случае прямо пропорциональна количеству вещества и  скорости потока газа-носителя. Количество определяемого компонента рассчитывается по величине площади пика.

Для того, чтобы определить к какому типу детектора относится данный детектор, следует установить характер зависимости показаний детектора от скорости потока газа-носителя. В билогарифмических координатах (логарифм площади пика — логарифм скорости потока газа-носителя) идеальный концентрационный детектор характеризуется линейной зависимостью с углом наклона к оси абсцисс равном 45 о, а идеальный потоковый — зависимостью, параллельной оси абсцисс (рис. 30).



Некоторые типы детекторов нельзя отнести к идеальным концентрационным или идеальным потоковым. Для таких детекторов угол наклона билогарифмической зависимости принимает промежуточные значения.

Для решения вопроса о применимости данного детектора необходимо знать его следующие основные характеристики:

предельную чувствительность (предел обнаружения);

диапазон  концентраций,  для  которого  сохраняется линейность градуировочной характеристики; специфическую  чувствительность  к  различным компонентам анализируемой смеси; размеры  камеры,  в  которой  происходят  физические процессы, определяющие сигнал детектора (чувствительный объем).

По принципу действия эти детекторы аналогичны тепловым газоанализаторам. В связи с тем, что в процессе работы хроматографа свойства газа-носителя могут изменяться, в детекторах указанного типа вводятся плечи сравнения, омываемые газом-носителем. Принципиальная схема газового детектора по теплопроводности (катарометра) приведена на рис. 1.

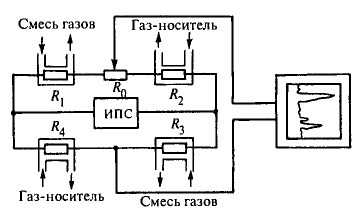


Рис. 1. **Принципиальная схема детектора по теплопроводности (катарометра)**

Измерительная схема представляет собой неуравновешенный мост, в котором плечи из платиновой проволоки R1, и R3 омываются смесью газа-носителя с определяемым компонентом, выходящей из разделительной колонки, а плечи R2 и R4, аналогичные R1 и R3 и омываются газом-носителем.

Чувствительность катарометра существенно повышается при использовании в качестве газа-носителя водорода или гелия. Катарометры характеризуются стабильностью работы и применяются для анализа газового топлива, определения содержания С02, S02в продуктах горения.

Для регистрации спектров с помощью интегральных систем регистрации приемник излучения устанавливается непосредственно за выходной щелью спектрального прибора. Ширина выходной щели определяет спектральную полосу излучения, прошедшего через монохроматор, которая рассчитывается как произведение ширины щели на величину обратной линейной дисперсии монохроматора.  
   Получение спектра с использованием интегральных систем регистрации производится по точкам путем последовательной перестройки монохроматора по длинам волн (сканирования по спектру) с заданным шагом сканирования и с одновременной регистрацией электрического сигнала приемника излучения в каждой точке спектра. Сканирование по спектру осуществляется путем разворота дифракционной решетки относительно оси ее вращения. При этом изменяется спектральный интервал длин волн в фокальной плоскости, и, соответственно, спектральная полоса излучения, прошедшего через выходную щель монохроматора. Детектор регистрирует всю энергию излучения выбранной спектральной полосы.  
   Для получения корректного графика спектра, процесс сканирования спектра с помощью монохроматора и системы регистрации должен быть синхронизирован. Возможны два варианта такой синхронизации: временная и пошаговая. При временной синхронизации скорость сканирования монохроматора во всем диапазоне сканирования должна быть постоянной (задается в единицах «нм/сек»). При использовании в качестве системы регистрации приемника излучения и самопишущего прибора (самописца), скорость сканирования должна быть соотнесена со скоростью протяжки самописца. В этом случае график спектра визуализируется с помощью самописца. Возможны и другие варианты временной синхронизации – например, с помощью синхроимпульсов, вырабатываемых монохроматором через определенные промежутки длин волн во время сканирования. Но все системы «сканирующий монохроматор – система регистрации» с временной синхронизацией неудобны в практическом использовании.

Имеются два параметра, характеризующие количество вещества, - высота пика и площадь пика.

Высота пика – это максимальное отклонение сигнала детектора от нулевой линии во время элюирования соответствующего вещества. Для этого требуется идентификация, присущая данному веществу.

Определение высоты пика возможно, если отсутствует значительный дрейф нулевой линии, который зависит от давления воздуха и газа-носителя.

Площадь пика – площадь под кривой записи сигнала, которая прямо пропорциональна концентрации вещества при условии, что оно не разлагается, не реагирует с другими веществами и не обладает необратимой адсорбцией.

Площадь пика является интегралом сигнала детектора по времени, тогда как масса вещества является суммой его концентрации по всему объему газа-носителя. Поэтому необходима стабилизация скорости потока и давления подвижной фазы в детекторе.  
**5.** Активационный анализ. Основы метода. Преимущества и недостатки нейтронно-активационного анализа.

**Ответ:**

Активационный анализ относится к основным ядерно-физическим методам обнаружения и определения содержания элементов в различных природных и техногенных материалах и объектах окружающей среды. Метод базируется на фундаментальных понятиях и данных о структуре атомных ядер, сечениях ядерных реакций, схемах и вероятностях распада радионуклидов, энергиях излучения, а также на современных способах разделения и предварительного концентрирования микроэлементов. Широкое распространение активационный анализ получил благодаря таким преимуществам перед другими методами, как низкие пределы обнаружения элементов (10–12–10–13 г), экспрессность и воспроизводимость анализа, возможность неразрушающего одновременного определения в пробе 20 и более элементов. Применение специальных химических методик и аппаратурных приемов позволяет определять фоновое содержание металлов в приземном слое атмосферы, следовые количества примесей в биологических объектах, особо чистых веществах и устанавливать химическую форму элементов в исследуемых пробах. Большое значение имеет возможность проведения анализа в диапазоне массы образцов от нескольких микрограммов (важно для труднодоступных образцов, например, метеоритов или лунного грунта) до нескольких сотен граммов. Следует отметить, что относительная погрешность определения содержания элементов в пробах активационным методом не выходит за пределы 10%, а воспроизводимость составляет 5–15% и может быть доведена до 0,1–0,5% при серийных анализах. В настоящее время имеется целый ряд разновидностей активационного анализа. Однако общим для всех этих методов является активация вещества нейтронами, гамма-квантами или заряженными частицами и последующая регистрация спектрального состава излучения возбужденных ядер или образовавшихся радиоактивных изотопов. Наиболее распространены первые два метода. Активационный анализ на заряженных частицах, в связи с их малым пробегом в веществе, используется главным образом для анализа тонких слоев и при изучении поверхностных эффектов.

Для осуществления активационного анализа исследуемый образец (проба) подвергается облучению потоком бомбардирующих частиц, например нейтронов в ядерном реакторе. При этом образуются как стабильные, так и радиоактивные нуклиды (радионуклиды), характеризующиеся различными временами жизни и энергиями распада. Радиоактивность облученного образца прямо пропорциональна количеству образовавшихся радионуклидов. Поэтому количество радионуклида удобно выражать его активностью *A*, т. е. числом распадов в единицу времени, т.к. эту величину можно измерить с помощью различных детекторов. Количество радиоактивных ядер и их радиоактивность связаны соотношением  (1.6).

В результате распада количество радиоактивных ядер в образце непрерывно уменьшается и, следовательно, изменяется и активность. Скорость распада описывается дифференциальным уравнением (1.1), решение которого имеет вид (1.2). Из (1.6) нетрудно получить уравнение для вычисления активности радионуклида:

http://phys.rsu.ru/web/nuclear/actanaliz.files/image001.gif.                                                   (1)

Зная активность радионуклида *A*, содержащегося в образце на данный момент времени, можно рассчитать количество радиоактивных ядер и их массу (см. также Таблицу 1.1):

http://phys.rsu.ru/web/nuclear/actanaliz.files/image002.gif,                                                     (2)

где *m* — масса радиоактивных ядер (г),  *M* — массовое число радиоизотопа.

Скорость накопления радионуклида во время облучения исследуемой пробы можно описать дифференциальным уравнением:

http://phys.rsu.ru/web/nuclear/actanaliz.files/image003.gif,                                                       (3)

где σФ*Nx* — скорость образования радиоактивных ядер в пробе, λ*N* — скорость их распада, Ф — плотность потока бомбардирующих частиц (см–2 с-1), σ — сечение реакции (см2),  *Nx* — количество стабильного изотопа анализируемого элемента в облучаемой пробе.

Интегрируя уравнение (3), получим выражение для вычисления активности радионуклида, накопившегося в пробе за время облучения,

http://phys.rsu.ru/web/nuclear/actanaliz.files/image004.gif,               (4)

где *N* — количество накопившихся радиоактивных ядер; *tобл* — время облучения.

Если время облучения намного больше периода полураспада *tобл*>>(8–10)*Т*1/2, то экспоненциальное слагаемое в (4) пренебрежимо мал по сравнению с единицей, и тогда

http://phys.rsu.ru/web/nuclear/actanaliz.files/image005.gif.                                                         (5)

Активность http://phys.rsu.ru/web/nuclear/actanaliz.files/image006.gif называется активностью насыщения или равновесной активностью.

Обычно после облучения какое-то время затрачивается на транспортировку пробы к установке детектирования, или проба специально выдерживается для распада мешающих анализу, более короткоживущих продуктов ядерных реакций. В результате распада активность определяемых радионуклидов тоже уменьшается в соответствии с выражением (1):

http://phys.rsu.ru/web/nuclear/actanaliz.files/image007.gif,                                 (6)

где A*выд* — активность определяемого нуклида после выдержки; *tвыд* — время между концом облучения и началом измерения активности.

Вывод уравнения (4) сделан без учета уменьшения количества («выгорания») исследуемых стабильных ядер *Nx* в пробе при облучении, поскольку «выгорание» незначительно и заметно только для изотопов с большим сечением взаимодействия и при длительном облучении. Было также предположено, что плотность потока активирующих частиц во время облучения не меняется.

Достоинства активационного анализа: высокая чувствительность, возможность в ряде случаев проводить определение без разрушения образца, высокая избирательность, возможность одновременного определения ряда примесей в одной навеске образца, отсутствие поправки контрольного опыта (т. к. все хим. операции, в т.ч. [травление](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4530.html) образцов для удаления поверхностных загрязнений, проводят после облучения). Кроме того, при работе с короткоживущими [радионуклидами](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3800.html) анализ выполнен быстро - в течение несколько минут. Недостатки метода: относительно малая доступность источников ядерных частиц или1013-5.jpg-квантов, возможность деструкции и даже разрушения образцов при облучении мощными потоками излучений, относительная сложность выполнения анализа, радиационная опасность.