



Teknisk notat TNN-04

Rengass for gasskromatografi

(side 1 av 4)

En gasskromatograf er sannsynligvis den mest allsidige gassanalysator på markedet i dag. En rekke gasser er nødvendig for å operere instrumentet, og gasskvaliteten må tas i betraktning for å sikre et godt resultat.

I en gasskromatograf blir komponentene i en gass eller væskeblanding separert i en kolonne og ledet etter hverandre til en detektor for kvantitativ bestemmelse. Mange typer av detektorer er tilgjengelig på markedet og velges ut fra hvilke komponenter som skal analyseres.

Kvaliteten på bæregasser og detektorgasser som tilføres en gasskromatograf er av viktigste betydning for å oppnå best resultater. Spesielt er kapillærkolonner utsatt for problemer forårsaket av urene bæregasser. Det samme er tilfelle med detektorer med høy sensitivitet og selektivitet. Renheten av forbrenningsgasser til visse detektortyper er også kritisk.

Komponentene blir transportert gjennom en gasskromatograf av en bæregass. Denne bæregassen kommer vanligvis fra en høytrykks gassflaske. Moderne gasskromatografer er meget sofistikerte instrumenter, men analyseresultatene vil avhenge av de rengassene man bruker. Dersom man velger gasser av den riktige renhetsgraden, vil også gasskromatografen yte maksimalt. Hvis man velger et produkt med dårligere spesifikasjoner, vil en risikere å få drift i baselinjen og dermed resultater med høy sikkerhet. Eller enda verre, kolonnen eller detektoren kan skades, noe som fører til avbrudd, tapt inntekt og ofte utskifting av utstyr.

Detektoren indikerer tilstedeværelse og måler kvantitativt komponentene som kommer fra kolonnen. Det finnes ikke én ideell detektor, men TCD kommer nærmest til å kunne kalles en universaldetektor.

Bruk alltid gasser som minimum møter kravene i instrumentmanualen. Vurderinger med hensyn til spesielt følsomme applikasjoner er nødvendig for å kunne nærme seg deteksjonsgrensen til instrumentet. Signal-/støy-forholdet kan økes ved å bruke høyrene og spesielt tilpassede gasser som fremmer de laveste deteksjonsgrensene.

Varmeledningsdetektor (Thermal Conductivity Detector, TCD)

TCD detektoren er den eldste detektor i gasskromatografi. Den responderer på alle komponenter som har en annen varmeledningsevne enn bæregassen. Helium brukes ofte til TCD fordi den har en eksepsjonell høy varmeledningsevne og er kjemisk inert. Av denne grunn gir den store forskjeller i varmeledningsevne (som gir overlegen følsomhet) med alle forbindelser unntatt hydrogen. Hvis hydrogen brukes som bæregass, vil følsomheten økes med nærmere 25% i forhold til helium (se Fig.1).

1. De mest vanlige detektorene er:

- Varmeledningsdetektor (Thermal Conductivity Detector, TCD)
- Flammeionisasjonsdetektor (Flame Ionisation Detector, FID)
- Electron Capture Detector (ECD)
- Fotoionisasjonsdetektor (Photo Ionisation Detector, PID)
- Flammefotometerdetektor (Flame Photometer Detector, FPD)

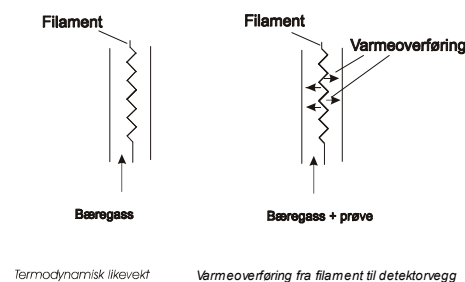


Fig.1



Teknisk notat TNN-04

Rengass for gasskromatografi

(side 2 av 4)

Kritiske urenheter i bæregassen for TCD er fuktighet og oksygen. Etersom filamentene er varme (detektoren kalles også "hot wire detector") vil effekten av at oksygen og fuktighet strømmer over de varme elementene være at de vil oksidere, noe som etterhvert reduserer følsomheten og til slutt vil filamentene ryke av. Karbonmonoksid og karbondioksid har samme effekt på filamentene.

Flammeionisasjonsdetektor (Flame Ionisation Detector, FID)

FID utnytter en flamme som er produsert med forbrenning av hydrogen i luft. Få ioner blir dannet inntil en organisk forbindelse kommer ut i flammen. Da vil en økning i ionene finne sted. Hvis en kollektor med en polariserende spenning blir påsatt nær flammen, vil ionene bli tiltrukket til kollektoren og produsere en strøm, som er proporsjonal med mengden av prøve i flammen. Gasstrømmen fra kolonnen blir blandet med hydrogen og blir ledet gjennom flammen. Den syntetiske luften blir levert separat. Nitrogen brukes som "makeup" gass for detektering av komponenter ned i de lave ppb områdene (Fig. 1).

Den moderne FID er meget følsom for hydrokarboner, og blir brukt til deteksjon av disse i de lave konsentrasjonsområdene. Kritiske forurensninger i bruksgassene (brenngass, bæregass, "make-up" gass og syntetisk luft) er vanligvis hydrokarboner, da disse gir et bakgrunnssignal i detektoren. Dette betyr at signal/støy-forholdet blir vesentlig redusert.

Bakgrunnssignalet kan sammenlignes med lengden av gresset på en golfbane, og signalet fra komponenten med golfballen. Jo lenger gress, desto vanskeligere å finne ballen. Det blir på samme måte med analysen; det er mye vanskeligere å finne det interessante komponentsignalet blant støyen fra bakgrunnssignalet. (Fig.2).

Oksiderende forbindelser som oksygen, fuktighet, karbondioksid og karbonmonoksid kan forårsake korrosjon av brenneren, noe som fører til økt bakgrunnstøy.

Electron Capture Detector (ECD)

Electron Capture Detektoren måler reduksjon av et signal i stedet for et positivt produsert elektrisk signal. Mens bæregassen strømmer gjennom detektoren, vil en Nikkel-63 kilde ionisere bæregassmolekylene og langsomme elektroner blir dannet. Dersom en prøve som inneholder elektron-absorberende molekyler blir introdusert, vil denne strømmen bli redusert. "Tapet" av strøm er et mål på mengden og elektronaffiniteten til forbindelsen (Fig.3).

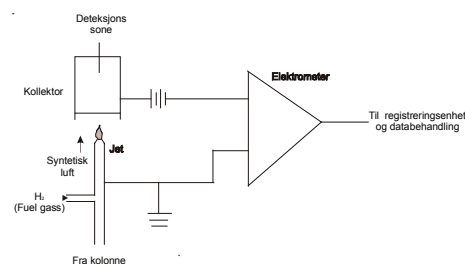


Fig.1 Flammeionisasjonsdetektor (Flame Ionisation Detector, FID)

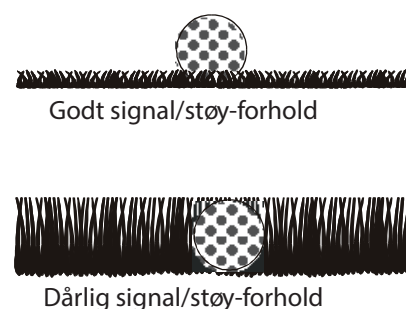


Fig. 2

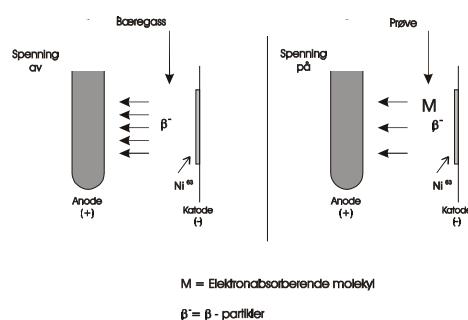


Fig.3 Electron Capture Detector (ECD)



Teknisk notat TNN-04

Rengass for gasskromatografi

(side 3 av 4)

Organiske polyhalider er meget sterke elektronfangende forbindelser. Gode eksempler er klorfluorkarboner (KFK), SF₆ etc. Oksygenforbindelser, fosfor eller aromatiske ringer er mindre følsomme i en ECD. Mange forbindelser, slik som parafiner og enkle hydrokarboner er praktisk talt transparente overfor elektronene.

Organiske løsemidler som brukes til å rense rør etc. er veldig ofte KFK'er. Dersom ikke alle spor av disse løsemidlene fjernes fra rørsystemene før de tas i bruk, kan de analytiske resultatene forstyrres.

Halogenforbindelser kan produsere støy og negative toppler. Oksygen og fuktighet kan virke inn på detektorresponsen og øke støyen. Hydrokarboner kan dempe signalet, gi negative toppler og "spøkelsestopper".

Fotoionisasjonsdetektor (Photo Ionisation Detector, PID)(fig.1)

PID detektoren består av en UV lampe og et ionisasjonskammer. Lampen er fylt med en gass (vanligvis argon eller hydrogen) og produserer en emisjonslinje som er karakteristisk for gassen når den er eksitert. Strålingen passerer gjennom et vindu av et metallfluorid og inn i ionisasjonskammeret eller cellen. Her absorberer prøven UV strålingen og ioniserer. Elektroder fanger opp ionene, og den målte strøm er proporsjonal med prøvekonsentrasjonen.

PID responderer sterkest på umettede og aromatiske hydrokarboner og svovelforbindelser i de vanligste miljø- og petroleumsapplikasjonene. Det optiske vinduet er gjenstand for kontaminering, både fra hydrokarboner og bakgrunnsstøy fra kolonne, særlig hvis makeup-gass blir tilsatt, og analysatoren bruker kapillærkolonner. Elektron-negative forbindelser (mettede hydrokarboner) reduserer signalet. Rene bæregasser og makeup-gasser vil redusere behovet for vedlikehold av detektoren.

Flammefotometerdetektor (Flame Photometer Detector, FPD)(fig.2)

FPD bruker prinsippet at hydrokarboner som inneholder svovel og fosfor produserer kjemiluminescerende stoffer dersom de brennes i en FID-type flamme. Disse stoffene emitterer lys av karakteristiske bølgelengder i prøven. Et optisk filter tillater lys av de ønskede bølgelengder å passere. Lyset treffer en sensor (fotomultiplikator) og tilhørende elektronikk produserer et signal.

Forurensninger av hydrokarboner og karbondioksid kan redusere detektorens respons. Bruk aldri komprimert luft til flammen ettersom dette normalt inneholder relative store mengder karbondioksid og mindre mengder av olje og andre hydrokarboner.

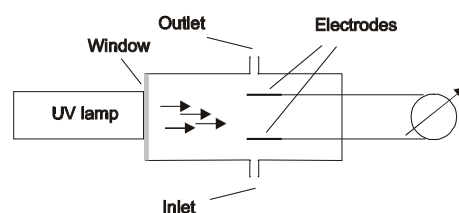


Fig.1 Photo Ionisation Detector, PID

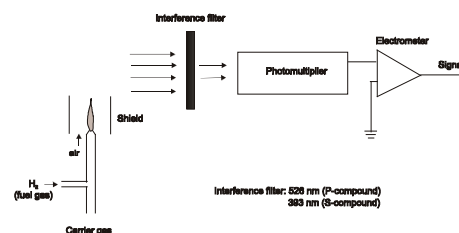


Fig.2 Flame Photometer Detector, FPD



Teknisk notat TNN-04

Rengass for gasskromatografi

(side 4 av 4)

Oksygeninnholdet i bæregassen må også sjekkes siden oksygen kan ha uheldig virkning på oksiderbare svovelkomponenter som f. eks. merkaptaner.

Feilsøking

Detektorstøy og drift i et GC-system har også andre årsaker enn de rent elektroniske. Urenheter i gassene som brukes til en gasskromatograf er også en feilkilde. "Spøkelsestopper", drift i baselinjen og støy fra detektoren som ikke lar seg rette av andre tiltak, kan komme fra forurensninger i bæregassen. Teknikker som systematisk isolerer deler av gassystemet er effektive når man skal feilsøke.

Detektoren er primærkilden til informasjon fra et analysesystem. Først må man forsikre seg om at detektoren fungerer skikkelig ved å forsyne systemet med gass fra en separat kilde av kjent kvalitet fra et forhåndsrenset distribusjonssystem. Dersom ikke det hjelper, er det sannsynlig at feilen ligger i GC'en. Hvis problemet forsvinner, har problemet sammenheng med enten gassen eller gassdistribusjonssystemet.

Hvis det siste er tilfellet, må man sjekke hele distribusjonssystemet, inklusive regulatorer, ventiler, rør etc. eller inne i selve analysatoren. Enten har man en lekkasje eller så er gassen i kontakt med utstyr som ikke er konstruert for denne applikasjonen, f. eks. utstyr som er beregnet på industrielle anvendelser. Dette utstyret er absolutt ikke egnet for høyrene applikasjoner som f. eks. gasskromatografi.

Et uegnet gasshåndteringssystem kan forurense de interne pneumatiske komponentene i analysatoren. Hvis det hender, kan det ta lang tid før forurensningene kommer ut av instrumentet, hvis det i det hele tatt gjør det. Den beste innfallsvinkel er å etablere et høykvalitets gassdistribusjonssystem først, som en del av instrumentinstallasjonen.

Kolonnebeskyttelse

I de fleste kvalitetskontrollaboratorier, hvor rutineanalyser med konsentrasjoner i de høyere områdene dominerer, kan erfarne laboranter og ingeniører etc. si analyseresultatene ved bare å kaste et blikk på kromatogrammet. Stabile baselinjer er ingen stor sak i disse tilfellene. Ustabile baselinjer kommer vanligvis fra urenheter i bære- og detektorgassene, og dersom disse urenheterene får anledning til å akkumulere i kolonnen, vil levetiden til kolonnen reduseres vesentlig.