

آنالایزرها

مقدمه

اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی می‌تواند به منظور کنترل آنها و یا رعایت قوانین زیست محیطی باشد. به عنوان مثال مقدار اکسیژن لازم جهت احتراق در کوره‌ها و بویلرها باید در یک میزان مشخصی کنترل شود. به این معنی که اگر این میزان از یک حدی کمتر باشد، احتراق در کوره ناقص خواهد بود و ضمن تولید آلاینده‌گی محیط زیست، سبب کاهش بازده کاری واحد می‌شود. اگر هم میزان اکسیژن از یک حدی بالاتر رود، خروج اکسیژن نسوخته داغ از دودکش باعث اتلاف حرارت و انرژی می‌شود. در مواردی برای حفظ محیط زیست و کنترل آلاینده‌ها، میزان ترکیبات گوگرد دار در جریانهای خروجی از واحدها نیز باید کمتر از یک میزان مشخصی باشد.

به طور کلی آنالایزرها برای اندازه‌گیری خواص شیمیایی و فیزیکی سیالات فرآیندی بکار می‌روند و از لحاظ نحوه کارکرد به دو دسته عمده Online و offline تقسیم میشوند. دستگاههای Online معمولاً در واحد و نزدیک به منبع و یا دستگاهی که ماده را تولید می‌کند قرار دارد. این دستگاهها عمدتاً به صورت پیوسته کمیت مورد نظر را اندازه‌گیری می‌کنند و اطلاعات حاصله توسط یک ترنسدمیتر به اتاق کنترل جهت رویت اپراتورها انتقال می‌یابد. دستگاههای offline آن دسته از دستگاههایی هستند که خروجی آنها به جای دیگری منتقل نمی‌شود و توسط نمایشگر دستگاه نشان داده می‌شود. بعضی از دستگاههای offline به دلایلی از جمله حساس بودن، قیمت بالا، عدم لزوم به استفاده مکرر، نیاز به مراحل کاربری خاص و بعضاً نیاز به شرایط آزمایشگاهی، می‌بایست در آزمایشگاهها مورد استفاده قرار گیرند. به همین علت در این نرم‌افزار به آن دسته از آنالایزرهای Online و offline که در داخل واحدهای فرآیندی قرار دارند، پرداخته می‌شود.

نکته مهمی که برای کلیه آنالایزرها باید در نظر گرفت، نحوه نمونه‌گیری مناسب می‌باشد. محل نمونه‌گیری و فاصله زمانی بین نمونه‌گیریها باید تعیین شوند. در برخی از واحدهایی که دارای آنالایزرهای زیادی است، امکان دارد اتفاقی به نام اتاق آنالایزر وجود داشته باشد که دستگاههای آنالایزر را به جهت ایجاد شرایط مطلوب و همچنین ایمنی بالاتر در آن قرار دهند. نمونه‌ها توسط خطوط جریان مناسبی به اتاق منتقل شده و توسط آنالایزرها اندازه‌گیری می‌شوند. یک آنالایزر خوب باید قادر باشد تا در کمترین زمان، مقدار مورد نظر را اندازه‌گیری کرده و گزارش دهد.

بطور کلی آنالایزرها از دو بخش مناسب‌سازی نمونه و اندازه‌گیری اصلی تشکیل یافته‌اند. در بخش مناسب‌سازی نمونه پارامترهایی از جمله دما، فشار و دبی نمونه تنظیم می‌گردند. نمونه مناسب‌سازی شده سپس به بخش اندازه‌گیری اصلی انتقال یافته و در آنجا اندازه‌گیری مورد نظر انجام می‌شود.

اندازه‌گیری pH

یکی از پرکاربردترین آنالیزهای مورد استفاده در صنعت، pH مترها می‌باشند. pH معیاری از اسیدی یا بازی بودن یک محلول بوده و برای کنترل کیفیت محصول و کنترل خوردگی اندازه‌گیری می‌شود. همچنین برای اطمینان از رعایت قوانین زیست محیطی pH پساب خروجی از واحدها باید اندازه‌گیری شود.

در هر محلولی حاصلضرب غلظت یونهای هیدروژن به یونهای هیدروکسیل ثابت است. این حاصلضرب ضریب تفکیک نامیده می‌شود. مقدار ضریب تفکیک وابسته به دما بوده و در دمای ۲۵ درجه سانتی-گراد برابر 10^{-14} می‌باشد. وقتی اسیدها و بازها در آب حل می‌شوند، مقدار نسبی یونهای هیدروژن و هیدروکسیل را تغییر می‌دهند. اسیدها باعث افزایش یونهای هیدروژن و بازها باعث افزایش یونهای هیدروکسیل می‌گردند. pH برابر منفی لگاریتم غلظت یون هیدروژن می‌باشد. بنابراین با افزایش غلظت یونهای هیدروژن در یک محلول pH آن کاهش خواهد یافت.

در آزمایشگاه می‌توان pH را با تغییر رنگ کاغذهای اندیکاتور مشخص کرد ولی این روش برای استفاده در حلقه‌های کنترل مناسب نمی‌باشد و معمولاً از روشهای الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری pH استفاده می‌شود. در صورتیکه دو محلول دارای یون هیدروژن متفاوت توسط یک غشا از هم جدا شوند، یک اختلاف پتانسیل بین این دو محلول ایجاد می‌شود. pH مترها با اندازه‌گیری این اختلاف پتانسیل pH محلول را تعیین می‌کنند.

یک pH متر الکتروشیمیایی ساده از دو الکترود و یک غشاء شیشه‌ای تشکیل یافته است. قلب یک pH متر غشاء آن می‌باشد که از شیشه‌ای که نسبت به هیدروژن انتخاب پذیر است تشکیل یافته است بدین معنی که فقط یونهای هیدروژن را از خود عبور می‌دهد.

یکی از الکترودها، الکترود مرجع می‌باشد که در محلولی با pH مشخص غوطه‌ور است. الکترود دوم برای اندازه‌گیری در محلولی که pH آن باید اندازه‌گیری شود غوطه‌ور است. یک غشاء این دو محلول را از هم جدا کرده است. الکترودها معمولاً از جنس کلرید نقره می‌باشند که در یک پل نمکی از جنس کلرید پتاسیم قرار دارند. پل نمکی از تماس مستقیم فلز الکترود با محلول جلوگیری می‌کند. تماس بین الکترودها و محلول توسط یک اتصال آبی (liquid junction) که در حقیقت یک غشاء سرامیکی متخلخل است برقرار می‌شود. اختلاف پتانسیل بین دو الکترود متناسب با اختلاف pH بین دو محلول می‌باشد. معمولاً برای سادگی استفاده و کوچکتر کردن حجم pH مترها، از یک الکترود ترکیب شده استفاده می‌شود. در این الکترود، الکترود اندازه‌گیری و الکترود مرجع با هم در یک محفظه قرار دارند و

بخش فعال الکترود، حباب شیشه‌ای می‌باشد که در حقیقت همان غشاء pH متر است. بدنه الکترود از شیشه با ضخامت زیاد ساخته می‌شود ولی حباب دارای ضخامت بسیار کم می‌باشد. این نوع الکترودها دارای یک اتصال حلقوی سرامیکی anti fouling (ضد گرفتگی) می‌باشند. تخلخل‌های موجود در سرامیک باعث مقاومت کمتر در نفوذ جریان یونها و در نتیجه افزایش دقت اندازه‌گیری می‌شود. در صورتی که غلظت یون هیدروژن محلولی که باید اندازه‌گیری شود از محلول مرجع که معمولاً دارای pH خنثی است، متفاوت باشد، در دو طرف غشاء اختلاف پتانسیل تولید می‌شود که این ولتاژ توسط ولت‌متر دقیق اندازه‌گیری می‌شود. اگر محلولی که باید اندازه‌گیری شود دارای pH برابر محلول مرجع یا ۷ باشد، اختلاف پتانسیل صفر خواهد بود. اگر pH بیشتر از ۷ باشد، پتانسیل مثبت و اگر کوچکتر از ۷ باشد پتانسیل منفی وجود خواهد داشت. این اختلاف پتانسیل بصورت خطی متناسب با اختلاف در pH محلول مورد اندازه‌گیری و محلول مرجع می‌باشد. الکترود شیشه‌ای می‌تواند از pH برابر ۰ تا ۱۴ را اندازه‌گیری کند.

pH یک محلول به دمای آن بستگی دارد. یعنی با افزایش دما هیدروژن بیشتری یونیزه می‌شود و در نتیجه ولتاژ خروجی بیشتر موجب کاهش pH خواهد شد. بنابراین بیشتر pH مترها به یک سنسور دما مجهز هستند که دمای محلول را اندازه‌گیری می‌کنند. ترنس‌میتور pH تاثیر دما را جبران‌سازی می‌کند. بنابراین یک pH متر عملیاتی ساده شامل یک الکترود حساس به pH (Sensing electrode)، یک الکترود مرجع و یک وسیله اندازه‌گیری جهت جبران دما (Compensation) و یک وسیله اندازه‌گیری پتانسیل می‌باشد.

برای کالیبراسیون pH متر از دو محلول بافر با pH مشخص استفاده می‌شود. در بیشتر کاربردها دیواره الکترود pH متر برای استحکام بیشتر از جنس فلز و یا تفلون می‌باشد. برای نصب الکترود از یک محفظه استفاده می‌کنند که دارای یک ورودی و خروجی می‌باشد. نمونه مورد اندازه‌گیری وارد محفظه شده و بطور پیوسته از آن خارج می‌شود.

اندازه‌گیری هدایت

رسانایی الکتریکی معمولاً با استفاده از عبور یک جریان متناوب از حجم مشخصی از سیال که باید رسانایی‌اش اندازه‌گیری شود، تعیین می‌شود. در ساده‌ترین شکل آن، این فرایند شامل اندازه‌گیری مقاومت یک سل که از دو الکترود با شکل ثابت و فاصله ثابت تشکیل یافته، می‌باشد. رسانایی مخصوص رابطه عکس با مقاومت سل دارد و ضریب تناسب این رابطه، ثابت سل نامیده می‌شود. برای اندازه‌گیری دقیق رسانایی، لازم است تا ثابت سل به دقت مشخص شود. به دو روش ثابت سل تعیین می‌شود.

الف) اندازه‌گیری رسانایی یک محلول با رسانایی مشخص
ب) مقایسه رسانایی بدست آمده با رسانایی بدست آمده در همان دما و با همان گاز توسط سلی که ثابت آن مشخص است.

اغلب جنس Cell ها را از PP یا PPD الکترودها را از جنس گرافیت یا تیتانیوم درست میکنند. این الکترودها معمولاً دو صفحه فلزی هم‌محوره‌ستند. که درون مخزن مورد نظر به صورت کاملاً غوطه ورنصب شده اند .

تنها محلولی که رسانایی آن با دقت کافی مشخص است و می‌تواند به عنوان مرجع استفاده شود، محلول آبی کلرید پتاسیم (KCl) می‌باشد. این نمک باید دارای بیشترین خلوص ممکن باشد و قبل از آماده کردن محلول، باید در یک اجاق OVEN با دمای ۱۲۰ درجه خشک شود. آبی که نمک در آن حل می‌شود، باید آب دیونیزه شده با رسانایی کمتر از ۲ میکروزیمنس بر سانتی‌متر در دمای اتاق باشد. موادی که برای ساختن سل استفاده می‌شود نباید تحت تاثیر الکترولیت قرار گیرند.

اندازه‌گیری اکسیژن

سنسور اکسیژن الکتروشیمیایی دمای محیط

این سنسور معمولاً سنسور گالوانیک نامیده می‌شود و عملکرد آن همانند یک پل الکتروشیمیایی می‌باشد. سنسور از دو الکتروود غیر مشابه که در یک الکترولیت آبی مثل هیدروکسید سدیم غوطه‌ور است، تشکیل یافته است. جنس الکترودها معمولاً نقره و سرب می‌باشند. سنسور توسط یک غشاء نیمه تراوا که در یک سمت آن نصب شده ، با گاز نمونه ارتباط دارد. وقتی مولکولهای اکسیژن از غشاء نفوذ می‌کنند، در تماس با کاتد به یونهای هیدروکسید احیا می‌شود. یون هیدروکسید تشکیل یافته به سمت الکتروود آند می‌رود و در آنجا واکنش اکسیداسیون انجام می‌گیرد. واکنش اکسیداسیون- احیاء حاصله یک جریان الکتریکی متناسب با غلظت اکسیژن در گاز تولید می‌کند. جریان تولید شده، توسط مدارهای خارجی اندازه‌گیری و conditioned می‌شود. در اثر واکنش اکسیداسیون در آند، به تدریج مقدار آند کمتر و کمتر می‌شود.

برای اینکه واکنش اکسیداسیون احیا بتواند انجام شود، مولکولهای اکسیژن باید از غشاء عبور کنند. نرخ رسیدن اکسیژن به سطح کاتد مقدار جریان الکتریکی خروجی را تعیین می‌کند و چون نرخ عبور مولکولهای اکسیژن از غشاء متناسب با غلظت اکسیژن در گاز می‌باشد، رابطه خطی بین مقدار جریان خروجی و غلظت اکسیژن وجود دارد. همچنین در غیاب اکسیژن واکنش اکسیداسیون- احیا انجام نمی‌شود و بنابراین جریان عبوری صفر خواهد بود. خطی بودن خروجی سنسور و صفر بودن جریان در عدم حضور اکسیژن باعث می‌شود تا بتوان کالیبراسیون را فقط با تست یک نقطه انجام داد. غلظت

اکسیژن در هوا یک مرجع معمول برای کالیبره کردن سنسور می‌باشد. اما بهتر است برای کالیبراسیون از گازی استفاده کرد که غلظت اکسیژن آن در بازه غلظت اکسیژن گاز مورد آنالیز باشد.

در این نوع سنسور و سایر سنسورهای بر پایه باتری، با گذشت زمان حساسیت سنسور به تدریج کاهش یافته و سنسور مقادیر کمتری را نشان می‌دهد. این مساله ممکن است عواقب بدی به دنبال داشته باشد. بنابراین لازم است تا سنسور در بازه‌های زمانی مشخص دوباره کالیبره شود. حتی ممکن است، برای کاربردهایی که اندازه‌گیری غلظت اکسیژن بسیار حیاتی است، نیاز به کالیبره کردن روزانه سنسور باشد. البته با پیشرفتهای موجود در طراحی‌های مکانیکی و بهبود در مواد الکتروود و فرمولاسیون الکترولیتها، سنسورهای اکسیژن گالوانیکی دارای عمر بیشتری شده‌اند و در صورتی که بخوبی کالیبره شوند، در اندازه‌گیری مقادیر جزئی و زیاد اکسیژن دارای دقت بالایی خواهند بود.

این سنسورها برای اندازه‌گیری مقدار اکسیژن در گازهایی که دارای ترکیباتی که با الکترولیت یا الکترودها واکنش می‌دهند، نامناسب می‌باشند. چنین ترکیباتی شامل سولفید هیدروژن، کلرید هیدروژن، دی‌اکسید گوگرد، استیلن، بوتیلن، دی‌اکسید کربن، پلی‌پروپیلن و غیره می‌باشد. جزء آسیب رساننده قبل از آنالیز باید scrubbed شود. حضور آنها عمر سنسور را به مقدار زیادی کاهش می‌دهند. Scrubber استفاده شده معمولاً همان cell الکتروشیمیایی بدون الکترودها می‌باشد. یعنی فقط دارای ورودی و خروجی گاز می‌باشد. به این ترتیب همه واکنشهایی که در cell می‌تواند انجام گیرند در scrubber انجام می‌شود. البته این روش فقط برای حذف مقادیر جزئی ترکیبات سمی مناسب می‌باشد و در صورت بالا بودن مقادیر نیاز به تعویض مکرر الکترولیت می‌باشد.

این سنسورها همچنین به فشارهای بالا حساس هستند و در فشارهای بالاتر از 5 psig باید از رگولاتور فشار استفاده شود.

عمر این سنسورها حدود ۱ تا ۲ سال است که به مقدار ماده در آند، مقدار الکترولیت و میزان اکسیژن بستگی دارد. برای افزایش عمر آن می‌توان مدار را در مواقعی که اندازه‌گیری انجام نمی‌شود باز کرد ولی بعد از دوباره وصل کردن حدود ۲۰ دقیقه طول می‌کشد تا سنسور دوباره settle down شود. روش معمول کوتاه کردن ترمینالهای سنسور در صورت عدم استفاده می‌باشد.

آنالایزر اکسیژن پارامغناطیسی

آنالایزر اکسیژن پارامغناطیسی بر پایه این اصل عمل می‌کند که اکسیژن یک ماده پارامغناطیس می‌باشد. پارامغناطیس بودن به این معنی است که آن ماده می‌تواند جذب میدان مغناطیسی شود و یا به عبارت دیگر حساس به میدان مغناطیسی می‌باشد. حساسیت مغناطیسی معیاری از شدت مغناطیسی شدن (magnetization) یک ماده هنگام قرار گرفتن در میدان مغناطیسی می‌باشد. اکسیژن دارای

حساسیت مغناطیسی فوق‌العاده بالایی در مقایسه با سایر گازها می‌باشد. در حقیقت چند صد برابر بیشتر از سایر گازها. وقتی مواد پارامغناطیسی جذب میدان مغناطیسی می‌شوند، باعث افزایش قدرت مغناطیسی می‌گردند.

سه نوع از آنالیزهای اکسیژن پارامغناطیسی وجود دارد. مگنتودینامیکی (magneto dynamic) یا دمبلی، ترمومغناطیسی یا magnetic wind و مگنتونیوماتیکی.

آنالیزر اکسیژن مگنتودینامیکی معروفترین نوع بین ۳ تکنیک می‌باشد و شامل یک جسم به شکل دمبل است که از شیشه تشکیل یافته و با نیتروژن یا گازهای دارای حساسیت مغناطیسی کم دیگر پر شده است. دمبل در یک سل بسته توسط یک فیبر پلاتین یا کوارتز در یک میدان مغناطیسی دائمی آویزان شده است و می‌تواند آزادانه در فضای بین قطبهای مغناطیسی بچرخد. چون دمبل تا حدی دیامغناطیس است، به عبارت دیگر بخاطر محتوای نیتروژن‌اش حساسیت مغناطیسی منفی دارد، توپهای دمبل بطور طبیعی مقدار جزئی از نقطه ماکزیمم قدرت مغناطیسی انحراف دارد.

وقتی یک نمونه دارای اکسیژن وارد سلول اندازه‌گیری می‌شود، اکسیژن موجود در نمونه به سمت نقطه ماکزیمم قدرت مغناطیسی جذب شده و به خاطر خاصیت پارامغناطیسش باعث افزایش قدرت مغناطیسی می‌شود. بنابراین بخاطر افزایش قدرت مغناطیسی دمبل چرخیده و از نقطه ماکزیمم قدرت مغناطیسی دورتر می‌شود. مقدار جابجایی متناسب با مقدار اکسیژن در نمونه می‌باشد. جابجایی دمبل توسط تابش یک اشعه نور از یک منبع نور خارجی به سلول آشکار می‌شود. اشعه نور از یک آینه در سطح دمبل به یک فوتوسل خارجی منعکس می‌شود. وقتی دمبل شروع به چرخش می‌کند یک اختلاف پتانسیل در فوتوسل ایجاد می‌شود. خروجی فوتوسل تقویت شده و به واحد نمایشگر که برای خواندن مقدار اکسیژن در سلول اندازه‌گیری، کالیبره شده انتقال می‌یابد. چون اختلاف در حساسیت مغناطیسی بین دمبل و گاز نمونه برای غلظتهای کم اکسیژن خیلی subtle است، این روش فقط برای اندازه‌گیری مقادیر در حد درصد استفاده می‌شود نه مقادیر خیلی جزئی.

آنالیزهای اکسیژن ترمومغناطیسی، بر پایه این اصل می‌باشند که حساسیت مغناطیسی اکسیژن بطور معکوس با دما تغییر می‌کند. این آنالیزر از دو محفظه که هر کدام دارای یک فیلامنت گرم‌کننده هستند تشکیل یافته است. در یکی از محفظه‌ها یک میدان مغناطیسی فراهم شده است. گازی که باید مقدار اکسیژنش اندازه‌گیری شود بطور مساوی به دو محفظه وارد می‌شود. در محفظه‌ای که میدان مغناطیسی وجود دارد، اکسیژن جذب میدان مغناطیسی می‌شود و توسط فیلامنت گرم می‌شود. در نتیجه، حساسیت مغناطیسی آن به سرعت با افزایش دما کاهش می‌یابد. اکسیژن گرم شده با اکسیژن سرد جذب شده به میدان مغناطیسی جایگزین می‌شود و به این ترتیب یک جریان پیوسته از گاز ایجاد

می‌شود (جریان مغناطیسی). این جریان گاز یا باد مغناطیسی فیلامنت را در میدان مغناطیسی سرد می‌کند که منجر به متفاوت بودن مقاومت نسبت به مقاومت گرم شونده در محفظه بدون میدان مغناطیسی می‌شود. اختلاف در مقاومت در یک مدار پل اندازه‌گیری می‌شود و سیگنال متناسب با غلظت اکسیژن در نمونه مورد آزمایش به سیستم کنترلی یا نمایشگر منتقل می‌شود. این آنالایزر دارای هیچ عضو متحرکی نیست و مقاومت زیادی در برابر ارتعاش دارد. وجود دی‌اکسید کربن بخاطر هدایت حرارتی بالای آن باعث بیشتر خوانده شدن مقدار اکسیژن می‌شود. در صورتیکه غلظت دی‌اکسید کربن پایدار باشد می‌توان با استفاده از یک جبران‌سازی الکتریکی اثر آن را از بین برد.

آنالایزرهای اکسیژن polarographic

آنالایزر اکسیژن polarographic از یک سنسور الکتروشیمیایی تشکیل شده است که به تغییر در فشار جزئی اکسیژن در نمونه پاسخ می‌دهد. Cell های سنسور از یک کاتد یا الکتروود حسگر و یک آند یا الکتروود مرجع و یک الکتروولیت که معمولاً کلرید پتاسیم آبی است، تشکیل یافته است. کاتد توسط یک غشاء تراوا از گاز نمونه جدا شده است. غشاء اجازه نفوذ اکسیژن به داخل cell اندازه‌گیری را می‌دهد. وقتی سنسور در معرض گاز نمونه قرار می‌گیرد، اکسیژن نمونه از طریق غشاء به سطح کاتد نفوذ می‌کند و در آنجا بطور الکتروشیمیایی احیا می‌شود و یک جریان خطی تولید می‌کند که متناسب با تغییرات فشار جزئی اکسیژن در نمونه است. جریان خروجی تقویت شده و بصورت درصدی توسط ابزارهای نمایشگر نشان داده می‌شود.

این آنالایزر به شوک و ارتعاش حساس نیست و می‌تواند در هر موقعیتی بدون تغییر در حساسیتش نصب شود. نرخی که گاز نمونه از سنسور جریان دارد مهم نیست چون نمونه‌گیری توسط نفوذ کنترل می‌شود. سنسور می‌تواند برای مدت زمان طولانی ذخیره شود، آند تا وقتی که انرژی الکتریکی به سنسور اعمال نشود مصرف نخواهد شد. برخی معایب آن، عیب ذاتی ابزارهای polaro graphic می‌باشد. آنها عموماً در عمل کند هستند چون اکسیژن باید از طریق غشاء عبور کند. این ابزارها تمایل به حساسیت به دما و فشار دارند، مگر اینکه یک نوع جبران‌سازی انجام شود. استفاده روزمره باعث از بین رفتن تدریجی ماده آند و محلول الکتروولیت می‌شود که باعث drift و خواندن کم می‌شود. بنابراین کالیبراسیونهای مکرر لازم است. همچنین نیاز به جایگزینی آند و الکتروولیت دارد. این ابزار بیشتر برای اندازه‌گیری اکسیژن محلول در مایعات استفاده می‌شود.

چون اکسیژنی که وارد Cell می‌شود بطور شیمیایی مصرف می‌شود، فشار جزئی اکسیژن در الکتروولیت صفر می‌شود. بنابراین یک گرادیان فشار جزئی در طول غشاء موجود است و نرخ ورود اکسیژن به

probe تابعی از فشار جزئی اکسیژن در هوا یا آبی که باید اندازه‌گیری شود می‌باشد. گرادیان کمک می‌کند تا مولکولهای اکسیژن تازه بطور پیوسته وارد الکترولیت شوند.

هر دو نوع سنسورهای گالوانیکی و پلاروگرافیکی از یک سیستم الکتروود استفاده می‌کنند که اکسیژن با کاتد واکنش می‌دهد تا جریان الکتریکی تولید کند. اگر مواد الکتروود طوری انتخاب شوند که اختلاف پتانسیل بین کاتد و آند $0.5V$ یا بیشتر باشد یک پتانسیل خارجی مورد نیاز نخواهد بود و سیستم گالوانیک است. اگر لازم باشد تا ولتاژ خروجی اعمال شود، سیستم پلاروگرافیکی نامیده می‌شود.

مهمترین تفاوت بین سنسورهای گالوانیکی و پلاروگرافیکی انتخاب جنس الکتروود می‌باشد. در سنسورهای گالوانیکی الکتروودها معمولاً از سرب تشکیل یافته‌اند بنابراین سنسور خود پلاریزه می‌شود به عبارت دیگر ولتاژ در سنسور توسط خود الکتروودها تولید می‌شود مثل باتری. در سنسورهای پلاروگرافیکی، الکتروودها معمولاً از نقره تشکیل یافته‌اند که نیاز به ولتاژ برای فعال کردن فرایند نفوذ اکسیژن دارند. آنها معمولاً در بیوفرایندها استفاده می‌شوند.

غشا مورد استفاده معمولاً یک fluoro polymer مثل تفلون می‌باشد

آنالیز اکسیژن اکسید زیر کونیوم

این سنسور اکسیژن، سنسور اکسیژن الکتروشیمیایی دما بالا نیز نامیده می‌شود. در دماهای بالا زیر کونیوم بعنوان الکترولیت جامد هادی یونهای اکسیژن می‌باشد. المان اصلی این سنسور، یک سل است که از اکسید زیر کونیوم تشکیل یافته و توسط اکسیدی از eitrrium یا کلسیم مقاوم گردیده است و یک شبکه را تشکیل می‌دهد و در محیطی که دمای آن کنترل می‌شود، قرار دارد.

هر دو طرف بیرون و داخل سل با پلاتین متخلخل پوشش داده شده است و به عنوان الکتروودها در دو طرف شبکه عمل می‌کند. مولکولهای اکسیژن براحتی می‌توانند در حفره‌های شبکه نفوذ کنند. در دماهای بالای 1200 F ، مولکولهای اکسیژن در الکتروودهای پلاتینی نفوذ کرده و الکترون می‌گیرند. حفره‌های شبکه اجازه عبور یونهای اکسیژن را می‌دهند. تا وقتی که فشار جزئی اکسیژن در دو سمت شبکه برابر است حرکت یونها از شبکه رندوم است و جریان خالص از شبکه عبور نمی‌کند. وقتی یک گاز نمونه به یک سمت شبکه وارد می‌شود، یونهای اکسیژن از شبکه عبور می‌کنند. نرخ عبور اکسیژن توسط دما و اختلاف در فشار جزئی‌های اکسیژن در گاز نمونه و گاز مرجع که معمولاً هوا است تعیین می‌شود. عبور یونهای اکسیژن از شبکه یک ولتاژ بین الکتروودهای پلاتین ایجاد می‌کند. مقدار این ولتاژ تابعیت لگاریتمی با نسبت فشار جزئی در نمونه گاز مرجع دارد و چون فشار جزئی اکسیژن در گاز مرجع مشخص است، ولتاژ تولیدی بیانگر مقدار اکسیژن در گاز نمونه می‌باشد. ولتاژ سل وابسته به دما

است و بنابراین cell باید در دمای ثابت نگهداشته شود. ولتاژ با کاهش غلظت اکسیژن در نمونه افزایش می‌یابد. وقتی در دو سمت شبکه هوا وجود دارد، هیچ ولتاژی تولید نمی‌شود. این آنالایزر مشخصات پاسخ عالی در برابر تغییر در مقدار اکسیژن دارد. مهمترین مزیت آن این است که به راحتی در ابزارهای in situ قابل استفاده هستند. Probe اندازه‌گیری می‌تواند مستقیماً به یک flu یا محفظه احتراق با دمای بالا وارد شود و بنابراین تجهیزات خارج کننده نمونه لازم نیست. Probe می‌تواند در هر موقعیتی نصب شود و یک ابزار ایده‌آل برای تعیین بازده احتراق می‌باشد. مهمترین عیب این نوع از آنالایزرها این است که سل زیر کونیم دارای عمر کوتاهی است (معمولاً زیر ۱۸ ماه) و هزینه جایگزینی آن نسبتاً بالاست. خرابی معمولاً با نفوذ یک یا هر دو الکتروود پلاتینی از لایه اکسید زیر کونیم اتفاق می‌افتد. با گذشت زمان، کالیبراسیون آن سخت‌تر می‌شود. این ابزار برای اندازه‌گیری مقادیر جزئی اکسیژن توصیه نمی‌شود. هر گاز کاهنده‌ای (مثل هیدروژن، هیدروکربنها، منوکسید کربن) در دماهای بالا اکسیژن را مصرف می‌کنند و منجر به نشان دادن مقدار کمتر از مقدار واقعی می‌شوند.

یکی از مهمترین کاربردهای این آنالایزر اندازه‌گیری غلظت در گازهای خروجی کوره‌های تولید فولاد می‌باشد. در صنایع پتروشیمی و ... نیز برای آنالیز اکسیژن دودکشها استفاده می‌شود. همچنین برای مانیتور کردن غلظت اکسیژن در گازهای احتراق بویلرهای بزرگ یا کوچک، کوره‌های صنعتی و فرایندهای احتراق با اکسیژن کم استفاده می‌شود.

اندازه‌گیری NOx

برای اندازه‌گیری NOx در گازها از روش Chemiluminescence استفاده می‌شود. که در لغت به معنی واکنش شیمیایی است که نور تولید می‌کند.

در روش chemiluminescence غلظت NO₂ بطور مستقیم اندازه‌گیری نمی‌شود و باید به NO تبدیل شود. آنالایزرهای chemiluminescence, NO را با فرستادن گاز نمونه بطور مستقیم به یک محفظه واکنش که در آنجا با ازن واکنش می‌دهد اندازه می‌گیرند. در واکنش بین NO و O₃, NO₂ تشکیل می‌شود که برخی از آنها حالت ناپایدار دارند. NO₂های ناپایدار تابش الکترومغناطیسی ساطع می‌کنند که به عنوان نور توسط لوله photomultiplier اندازه‌گیری می‌شود.

فقط حدود ۲۰٪ از NO₂ به فرم ناپایدار در می‌آید. این هنگام آزاد کردن تابش الکترومغناطیسی به فرم عادی بر می‌گردد. سیگنال chemiluminescence بصورت فتوالکتریکی آشکار می‌شود. وقتی O₃ به مقدار زیاد وجود دارد سیگنال متناسب با غلظت NO نمونه خواهد بود.

بخش اعظمی از NO_2^* بخاطر برخورد با سایر مولکولها بدون تابش به حالت پایه (ground state) بر می‌گردد. بخاطر بهبود اندازه‌گیری فشار در محفظه واکنش کم می‌شود. احتمال اینکه مولکول NO_2^* بخاطر برخورد به یک مولکول دیگر غیر فعال شود و هیچ نوری ساطع نکند متناسب با فشار محفظه واکنش می‌باشد. برخورد بین مولکول NO_2^* و مولکول دیگر بعنوان quenching (سرد شدن ناگهانی) نامیده می‌شود که پدیده ای ناخواسته است.

برای اینکه NO_2 اندازه‌گیری شود ابتدا به NO تبدیل می‌شود. این تبدیل به روشهای مختلفی انجام می‌شود. در دماهای بالا واکنش بین NO و NO_2 بسیار سریع انجام می‌شود و اگر دما به اندازه کافی بالا باشد کل NO_2 در نمونه به NO تبدیل می‌شود. اگر نمونه سرد شود NO_2 بصورت NO خواهد بود. چون زمان زیادی برای تبدیل به NO_2 لازم است. این اساس تبدیل دما بالاست.

برای انجام این کاهش گاز نمونه از یک مبدل حرارتی که تا دمای مشخصی گرم شده است عبور می‌کند. دما معمولاً بین ۳۵۰ و ۶۵۰ درجه سلسیوس است.

در برخی مبدلهای دیگر از کاتالیست استفاده می‌کنند تا تبدیل در دمای پایین‌تر انجام شود. یا از یک عامل احیا کننده که با حذف یک اتم اکسیژن از NO_2 اکسید می‌شود و NO_2 به NO تبدیل می‌شود استفاده می‌شود.

این روش می‌تواند مقادیر NO_x از ۰/۱ppm تا ۱۰۰۰۰ را اندازه‌گیری کند.

روش NDIR یا روش متمرکز مادون قرمز نیز یکی دیگر از روشهای تشخیص غلظت NO_x میباشد.

اندازه‌گیری SO_x

اندازه‌گیری H_2S برای حفاظت از خوردگی لوله‌ها و جلوگیری از خراب شدن کاتالیست‌ها و همچنین مسائل محیط زیستی انجام می‌گیرد. همچنین دی‌اکسید گوگرد که منبع اصلی آلودگی هوا می‌باشد و از احتراق سوخته‌های هیدروکربنی حاصل می‌شود نیز باید اندازه‌گیری و کنترل شود. اندازه‌گیری ترکیبات گوگرد دار یکی از اندازه‌گیریهای کمی مهم در صنعت می‌باشد که به روشهای مختلفی انجام می‌گیرد. پرکاربردترین روش اندازه‌گیری ترکیبات گوگرد دار تبدیل آنها به H_2S و سپس اندازه‌گیری H_2S می‌باشد. تبدیل این ترکیبات به H_2S توسط واکنش هیدروژناسیون انجام می‌گیرد. هیدروژناسیون ترکیبات گوگرد دار می‌تواند بصورت کاتالیستی، غیر کاتالیستی و اکسی‌هیدروژناسیون انجام گیرد. پرکاربردترین روش هیدروژناسیون اکسی‌هیدروژناسیون می‌باشد.

در روش اکسی‌هیدروژناسیون واکنش تبدیل به H_2S در دو مرحله انجام می‌گیرد. ابتدا نمونه به SO_3 و SO_2 تبدیل شده و سپس این دو ترکیب به H_2S تبدیل می‌گردد. برای اندازه‌گیری H_2S از

آنالیزهای بر پایه استات سرب استفاده می‌شود. استات سرب ماده‌ای است که با H_2S واکنش داده و تشکیل سولفید سرب می‌دهد.

بنابراین یک آنالیز ترکیبات گوگردی از یک راکتور پیرولیز تشکیل یافته که گاز نمونه، جریان هوا و جریان هیدروژن به آن وارد می‌گردند. جریان هوا قبل از ورود به راکتور باید از یک خشک‌کن عبور کند تا رطوبت آن حذف شود. سه کنترلر دبی نیز وجود دارد تا دبی هر کدام از جریانها را در مقدار تعیین شده تنظیم کند. واکنش اکسی‌هیدروژناسیون در دمای حدود ۱۱۰۰ درجه سلسیوس انجام می‌گیرد. سپس جریان خروجی از راکتور توسط یک مبدل حرارتی توسط جریان هموا سرد شده و وارد محفظه اندازه‌گیری H_2S می‌گردد. این محفظه دارای یک پنجره کوچک می‌باشد. آنالیز دارای رولی از نوارهای استات سرب می‌باشد که از طریق این پنجره در تماس مستقیم با جریان خروجی از راکتور که دارای H_2S می‌باشد قرار می‌گیرد. این نوار در اثر واکنش با H_2S تغییر رنگ داده و قهوه‌ای می‌شود. میزان تغییر رنگ نوار متناسب با غلظت H_2S در جریان می‌باشد. در این اندازه‌گیری باید زمان تماس نوار با جریان باید کنترل شود که می‌تواند توسط یک تایمر یا با حرکت دادن نوار با سرعت ثابت انجام می‌گیرد. برای تعیین تغییر رنگ نوار امواج مادون قرمز به سمت نوار ارسال می‌شود و نور عبوری از مدار توسط یک فتوسل اندازه‌گیری می‌شود که متناسب با رنگ نوار می‌باشد.

از دیگر روشهای تشخیص SO_2 روش کروماتوگرافی می‌باشد. یک پمپ خلاء، نمونه را از دستگاه اندازه‌گیر جریان و سپس از داخل یک دیسک گردان ساینده عبور می‌دهد. یک عامل جذب، سطح دیسکها را مرطوب میکند تا ناحیه وسیعی را برای تماس گاز و جذب و پاسخ سریع آن فراهم سازد سپس محلول محتوی آلوده کننده با عامل شیمیایی (پاراروزانیلین سفید شده) مخلوط می‌گردد و از میان یک لوله مارپیچ تاخیر زمانی که در آن واکنش ظهور رنگ صورت می‌گیرد، به طور قائم عبور میکند. یک منبع نور فیلتر شده از یک قطع کننده نور برای تهیه منبع متناوبی که برای تقویت الکترونیکی مناسب است عبور داده میشود. دوسلول نوری از سولفید کادمیوم برای حس کردن انتقال نوار از سلول حسی شامل نمونه ای که واکنش کروماتوگرافی را پشت سر گذاشته و نیز از سلول مرجع که فقط شامل یک معرف است بکار گرفته می‌شوند. مدار آشکارساز الکترونیکی، خروجی دوسلول را مقایسه می‌کند و یک ولتاژ خروجی به ثبات می‌فرستد. روش دیگر تجزیه رسانایی الکتریکی برای SO_2 است.

اندازه‌گیری هیدروژن

اندازه‌گیری هیدروژن بر پایه این اصل می‌باشد که هدایت حرارتی هیدروژن بسیار بیشتر از سایر گازها می‌باشد.

در دستگاه اندازه‌گیری هیدروژن از خاصیت هدایت حرارتی استفاده می‌شود. گاز دستگاه دارای دوسل می‌باشد. هر کدام از سلها دارای یک فیلامان می‌باشد. یک منبع تغذیه ولتاژ ثابتی را روی فیلامانها اعمال کرده و دمای آنها را به اندازه دمای طراحی شده بالا می‌برد در این دما فیلامانها دارای مقاومت مشخصی می‌باشند. نمونه به یکی از سلها و گاز مرجع به سل دیگر وارد می‌شود. به دلیل اینکه هیدروژن دارای ضریب هدایت بالایی می‌باشد، در اثر عبور گاز نمونه از فیلامان دمای آن کاهش می‌یابد. با مقایسه مقاومت فیلامانهای متاثر شده از گاز نمونه با مقاومت فیلامانهای در معرض گاز مرجع مقدار هیدروژن گاز تزریقی را می‌توان اندازه‌گیری نمود. اختلاف بین این دو مقاومت متناسب با گاز هیدروژن موجود در نمونه می‌باشد. معمولاً برای اندازه‌گیری مقاومت فیلامانها از مدار پل وتستون استفاده می‌شود.

برای کالیبره کردن دستگاه از دو گاز استاندارد که یکی فاقد هیدروژن و دیگری با مقدار مشخصی هیدروژن، استفاده می‌گردد.

کروماتوگراف گازی GC

اساس کروماتوگرافی گازی بر خاصیت پخش نمونه بین دو فاز استوار است. یکی از این فازها بستری است ثابت با سطح تماس زیاد و دیگری گازی است که درون بستر ثابت نفوذ می‌کند. اگر فاز ثابت جامد باشد آنرا Gas – Solid Chromatography (GSC) می‌نامند. اگر فاز ثابت مایع باشد آنرا Gas Liquid Chromatography (GLC) می‌نامند

تفکیک نمونه‌ها و عموماً گازها در برج تفکیک بستگی به خواص جذب مواد متوسط عناصر پر شده در برج دارد. مواد پر شده در این نوع کالمها، Silica Gel, Molecular Sieve, Charcoal هستند. در این روش مایع بصورت قشر بسیار نازکی روی سطح ماده‌ای جامد و بی اثر پخش می‌کنند که تفکیک نمونه بر اساس تقسیم به بخش‌های جزء کردن (Partitioning) درون و بیرون این قشر نازک مایع انجام می‌گیرد.

به این علت که گوناگونی فازهای مایعی که تا حدود ۴۰۰ درجه سانتیگراد حرارت تحمل می‌کنند، زیاد است، امکان استفاده از تعداد وسیعی از گازها، مایعات و حتی جامدات و در نتیجه انتخاب روش GLC به عنوان روش بهتر پذیرفته شده است. ماهم در اینجا عمده بحث خود را به روش GLC معطوف می‌کنیم. در اولین تجربیات این شیوه از انتخاب روش جذب سطحی (AD)، یا (DE) و جامدات جذب مانند Charcoal استفاده شد. بعدها دسته‌های رنگی از گیاهان رنگین را توسط یک کالم کروماتوگرافی از یکدیگر جدا نمودند و نام کروماتوگرافی که در واقع به معنای رنگ نویسی است ابداع گردید. هر چند این نام امروزه با روش جریان الکتریکی بی معنا به نظر می‌رسد.

اجزای عمده کروماتوگرافی گاز عبارتند از :

۱- سیلندر گاز حامل

۲- کنترل کننده فشار و جریان گاز

۳- قسمت تزریق نمونه

۴- برج تفکیک

۵- تشخیص دهنده یا آشکار ساز

۶- دستگاه Recorder

۷- سیستم اندازه گیری و جبران سازی دمایی

در G.L.C عناصری که بایستی تفکیک شوند بوسیله گازی بی اثر (گاز حامل Carrier) با غظت به دقت معین به داخل برج تفکیک رانده می‌شود. نمونه مخلوط بین گاز حامل و حلالی غیر فرار (Stationary Phase) که روی سطح جامدی آغشته شده‌اند به بخش‌های جزء تقسیم می‌گردند (Partitioned). حلال در حرکت عناصر نمونه (بستگی به ضریب قدرت پخش آنها) تاخیر ایجاد میکند تا زمانیکه آنها بصورت دسته مجزائی در گاز حامل قرار گیرند. این عناصر تفکیک شده بوسیله جریان گاز حامل از Column خارج و وارد Detector شده توسط Recorder به شکل منحنی‌هایی تابع زمان ثبت می‌شوند.

مزایای کروماتوگرافی گاز به روش GLC:

Column بصورت دائم توسط عبور جریان گاز حامل احیاء می‌شود.

معمولاً عناصر نمونه کاملاً از یکدیگر جدا شده و فقط با گاز حامل مخلوط شده در نتیجه امکان جمع آوری و اندازه‌گیری کمی را آسان می‌سازد.

سرعت عمل:

تمام آنالیز در مدت ۲۳ دقیقه انجام می‌شود. استفاده از گاز به عنوان فاز متحرک، برتری

سرعت

تعادل بین فاز متحرک و فاز ثابت را ایجاد می‌کند و امکان استفاده از سرعت‌های مختلف به خوبی

میسر خواهد بود.

در سیستم GLC واحد زمان دقیقه است گرچه ممکن است تفکیک بعضی از کمپلکس‌ها ساعتها

طول بکشد.

البته مشکلی که این روش دارد این است که بعضی از عناصر سنگین بکندی حرکت می کنند یا اصلاً حرکت نمی کنند که این مشکل می توان با حرارت دادن کالم و افزایش سرعت حرکت عناصر سنگین برطرف می شود .
به این روش Temperature Programming گفته می شود.

قدرت تجزیه:

عناصر با اختلاف نقطه جوش پایین که با روشهای دیگر تقریباً غیر ممکن است.

تجزیه کیفی:

زمان تاخیری (Retention Time) مدت زمان از لحظه تزریق نمونه است تا اوج منحنی مربوطه که به خصوصیت نمونه و فاز مایع در درجه حرارت داده شده بستگی دارد. با جریان گاز صحیح و درجه حرارت کنترل شده میتوان این زمان را برای عنصر مشخص تا دقت ۱٪ نگهداشت .
عناصر مختلف می توانند زمان تاخیری مشابه یا نزدیک به هم داشته باشند ولی هر عنصر فقط می توانند یک زمان تاخیری داشته باشند. این زمان تاخیری نمی تواند توسط وجود عناصر دیگر تحت تاثیر قرار گیرد.

تجزیه کمی:

مساحت ایجاد شده توسط هر منحنی متناسب است با غلظت عنصر مربوط به همان منحنی که این وسیله ایست برای اندازه گیری دقیق هر عنصر . دقت در اندازه گیری توسط کروماتوگرافی به تکنیک بکار گرفته شده بستگی دارد. در هر حال برای عناصر اصلی یک نمونه دقت ۱ الی ۲٪ کافی به نظر می رسد.

حساسیت:

دلیل اصلی برای کاربرد وسیع تجزیه به طریقه کروماتوگرافی وجود حساسیت بالای این روش است. ساده ترین طریق کروماتوگرافی استفاده از TCD است که تا مقدار ۰/۰۱٪ (۱۰۰ PPM) میتوان اندازه گیری نمود. از طریق FID تا میزان یک ppm و از طریق ECPD (Electronic Capture & Phosphorose Detector) تا حد یک PPB و یک پیکو گرم امکان اندازه گیری هست.

از مزایای دیگر این روش کافی بودن مقدار کمی از نمونه جهت آنالیز است که معمولاً حدود ۱۰ میکرولیتر برای آنالیز کافی است. درک کروماتوگرافی گاز و کار کردن با آن ساده است و تفسیر اطلاعات بدست آمده معمولاً سریع و روشن است. قیمت این روش نیز نسبت به کارائی آن و در مقایسه با سایر سیستم های آنالیز کننده بسیار ارزان است.

شرح کارکرد سیستم کروماتوگرافی :

گاز حامل (Carrier Gas) :

یک سیلند گاز با فشار زیاد منبع گاز حامل محسوب می‌شود. این گاز تحت فشار و جریان کنترل شده سیستم کروماتوگرافی را در تمام مدت آنالیز تغذیه می‌نماید. در درجه حرارت کنترل شده این جریان یکنواخت ، عناصر مختلف نمونه تزریق شده به کالم را در زمان معینی خارج می‌نماید (Retention Time). از آنجا که این جریان ثابت است هر عنصر از لحظه تزریق تا لحظه خروج از کالم نیاز به حجم معینی از گاز حامل دارد (Retention Volume).

عمده گازهایی که در کروماتوگرافی بعنوان گاز حامل مصرف می‌شوند عبارتند از : هیدروژن ، هلیوم و ازت .

به طور کلی در انتخاب گاز حامل بایستی به نکات زیر توجه کرد :

۱- بی‌اثر بودن نسبت به نمونه و حلال.

۲- قادر باشد میزان نفوذ گازهای نمونه را بدرون Packing بحداقل برساند.

۳- سهولت در تهیه و خالص بودن .

۴- ارزان بودن

۵- مناسب با Detector مورد استفاده باشد.

تزریق نمونه (Sample Introduction) :

برای تزریق نمونه معمولاً از وسایلی استفاده می‌شود که در سر راه ورودی گاز حامل به کالم تعبیه شده‌اند. این وسایل ممکن است Injection Port باشد که در آن نمونه توسط سرنگ به داخل قسمت لاستیکی آن تزریق می‌شود یا Gas Sampling Valve باشد که متداول تر و ساده تر است .

میزان تزریق نمونه به حجم کالم بستگی دارد. طبیعی است که هر چه حجم کالم کمتر باشد مقدار نمونه تزریقی نیز بایستی کمتر باشد. در مورد سیستم مورد استفاده ما این مقدار برای گازها بین ۰/۱ تا ۲ CC برای مایعات از ۵ تا ۲۰ میکرو لیتر است.

برج تفکیک (Column) :

کالم قلب کروماتوگرافی است. عمل تفکیک عناصر یک نمونه در کالم انجام می‌گیرد. نتیجتاً موفقیت یا شکست در تفکیک عناصر به مقدار زیاد در انتخاب صحیح کالم بستگی دارد. در G.L.C هم از کالم‌های پر شده استفاده می‌شود و هم از کالم‌های موئین. کالم‌های موئین لوله‌های خالی هستند با قطر بسیار کم که دیواره داخلی آنها با مایع مخصوصی پوشیده شده است.

کالمهای پر شده شامل ذرات جامدی است که سطح خارجی آنها با مایع مخصوص و غیر فراری آغشته‌اند. لوله‌های مخصوص ساختن کالم ممکن است از جنس شیشه، استینلس استیل یا پلاستیک باشند که معمولاً بشکل ماریپیچ در قسمت Oven کروماتوگرافی نصب می‌شوند.

عوامل موثر برای بهتر تفکیک کردن عناصر یک نمونه در کالم عبارتند از :
تکیه گاه جامد (Solid Support)، نوع و مقدار فاز مایع ، روش پر کردن کالم ، طول و قطر کالم و درجه حرارت آن در Oven .

قطر کالمها معمولاً بین ۱/۵ تا ۶ میلیمتر و طول آنها بین ۱ تا ۱۰ متر است. (Packed column) طبیعی است که هرچه طول کالم زیادتر باشد قدرت تفکیک عناصر آن نیز زیادتر خواهد شد. در G.L.C مواد پر شده درون کالم شامل فاز مایع و تکیه گاه جامد است. فاز مایع همان مایعی است که بایستی بصورت قشر نازکی روی تکیه گاه جامد قرار گیرد. فاز مایع باید حلال خوبی برای عناصر نمونه باشد چون اگر حلالیت کم باشد عناصر نمونه بسرعت از کالم خارج می‌شوند. در ضمن حلالیت آن برای عناصر مختلف متفاوت باشد. غیر فرار و در برابر حرارت Oven پایدار باشد. از نظر شیمیائی با هیچ نوع از عناصر نمونه میل ترکیبی نداشته باشد.
تکیه گاه جامد :

منظور از تکیه گاه جامد فاز جامدی است که بایستی فاز مایع روی آن آغشته شود. این تکیه گاه باید سطح جانبی زیاد حدود از ۱ تا ۲۰ مترمربع بر گرم داشته باشد. همچنین ساختمان متخلخلی با قطر منفذ یکنواخت و کمتر از ۱۰ میکرون . به علاوه نداشتن میل ترکیبی با عناصر تحت تماس ، شکل و اندازه یکنواخت ، مقاومت مکانیکی مناسب ، یعنی مقاومت در برابر تصادمات در موقع پر کردن کالم از نظر شکستن و خرد شدن ، داشته باشد.
دما :

محل تزریق نمونه، column و Detector از قسمتهای مهم و حساس کروماتوگرافی هستند که کنترل دمای این قسمت‌ها بسیار با اهمیت است .

دمای محل تزریق بایستی به حدی باشد که کلیه عناصر نمونه تزریقی بصورت بخار در آیند. دمای کالم بایستی بنحوی تنظیم شود تا آنالیز در مدت زمان مناسبی انجام گیرد و از طرف دیگر بحدی پائین باشد تا عناصر با یکدیگر تداخل ننمایند. دمای Detector نیز بایستی چنان باشد تا گازهای خروجی از کالم در تشخیص دهنده مایع نشوند.
Detector :

انواع متنوعی دارد که در اینجا به دو نوع متداول آن اشاره می‌کنیم :

دکتور هدایت حرارتی یا TCD :

بر این اساس که اجسام حرارت خود را بستگی به ضریب هدایت حرارتی عنصری که آنها را احاطه کرده از دست می‌دهند که این میزان حرارت از دست رفته می‌تواند معیاری برای اندازه‌گیری غلظت عناصرگازی مورد نظر باشد TCD معمولاً شامل چهار فیلامان ماریپیچی است که درون چهار حفره داخل یک مکعب فلزی قرار داده اند و سر فیلامانها را بصورت پل و تستون به یکدیگر متصل نموده‌اند.

از پل و تستون یک جریان الکتریکی ثابت عبور می کند که باعث گرم شدن فیلامانها می‌گردد. گاز حامل بطور یکنواخت از روی فیلامانها عبور می کند که باعث سرد شدن آنها می‌شود. ولی از آنجا که این سرد شدن روی Reference و Sample مساوی است در نتیجه هیچ نوع تغییری نیز در خروجی پل و تستون مشاهده نمی‌گردد . بعبارت دیگر تا زمانیکه از قسمت Reference و Sample هر دو فقط گاز حامل عبور میکند خروجی D etector صفر است ولی به مجرد اینکه در قسمت Sample نوع گاز عوض شود ، تعادل پل و تستون بهم خورده ، متناسب با نوع و مقدار عنصر مربوطه ولتاژی ایجاد می‌شود که این ولتاژ می تواند در Recorder بصورت منحنی ثبت می‌گردد.

Flame Ionization Detector:FID

هدایت الکتریکی یک گاز مستقیماً متناسب است با غلظت ذرات باردار شده در همان گاز می باشد . این اساس کار یک FID است.

در FID گاز خروجی از کالم با هیدروژن و هوا مخلوط شده و می‌سوزد. یونها و الکترونها تشکیل شده بوسیله شعله ، وارد شکاف الکتروود شده مقاومت شکاف را کمتر می‌نمایند که در نتیجه امکان عبور جریان الکتریسیته از مدار فراهم می‌گردد. این باعث تغییر جریان الکتریکی می شود . تغییرات جریان در تقویت کننده تقویت شده و در دستگاه ثبات بصورت منحنی‌هایی نمایانگر عناصر مختلف ثبت می‌گردند.

آنالایزر IA مادون قرمز

InfraRed Ray Absorbtion Analyzers

این نوع آنالایزر در صنعت کاربردهای زیادی دارد که با توجه به اندازه مولکول خاص تنظیم و طراحی شده است و بیشتر برای تشخیص مولکولهایی مثل : $CO_2, CH_4, C_2H_4, Co + Co_2, NO, SO_2$ به کار می رود. برای هر نوع باید دکتور مربوط به همان مولکول و گاهی فیلتر نوری مناسب بکار رود. تست جذب مادون قرمز به دو روش عمده انجام میشود:

DIR (Dispersive IR) یا لوله Photomultiplier و NDIR (Non Dispersive IR) :

روش متمرکز آنالیز مادون قرمز NDIR :

میزان جذب مادون قرمز توسط یک ترکیب بستگی به نوع و آرایش اتمهای سازنده آن مولکول دارد یعنی هرچه الکترونگاتیویته اتمهای تشکیل دهنده بیشتر باشد ، میزان جذب پرتوهای R نیز بیشتر است .

این آنالیزر متشکل از منبع مادون قرمز، بخش دوار، فیلترنوری ، یک سلول مرجع و یک سلول نمونه که موازی هم قرار گرفته اند ، Amplifire، Detector و Recorder می باشد.

بیشتر سازندگان NDIR از تکنولوژی Luft Type استفاده میکنند که آشکارساز آن بسیار حساس است و در برابر تغییرات دما و ارتعاشات خارجی نیز تاثیر پذیری باشد . در این روش از دو فیلامان مشابه از جنس نیکروم به عنوان منبع تامین کننده اشعه مادون قرمز استفاده می شود . یک قطع کننده دوار (chopper) با فرکانس فرکانس 10 Hz پرتوی ورودی را ، قطع میکند، این نوسانی بودن نور ورودی برای تقویت سیگنال خروجی مناسبتر است . برای کاهش اثر جذب و انحراف پرتوها توسط دیگر عناصر آنها را از فیلترهای نوری عبور میدهند . پرتوها از دوسل عبور داده میشوند. یکی از طریق سل مرجع که حاوی گازی است که جذب IR ندارد مانند ازت و دیگری سل نمونه مورد آنالیز . در حین عبور، بخشی از پرتوها توسط نمونه جذب میشود . که درصد پرتوی جذب شده متناسب با غلظت ترکیب مورد نظر می باشد. بخش دیگر پرتوها بدون جذب وارد Detector می شوند. Detector ضمن یکپارچه بودن به وسیله یک دیافراگم (Gas microphone diaphragm) از وسط به دو قسمت تقسیم شده است. که هر دو محفظه از گاز همجنس با گاز مورد اندازه گیری پر شده است . وقتی پرتوهای مادون قرمز از مسیر نمونه و مرجع عبور میکنند و به دو بخش Detector میرسند ، پرتوهای سمت مرجع بدون هیچ جذبی با شدت هرچه بیشتر به Detector برخورد میکنند ، اما پرتوهای بخش نمونه که تا قسمتی جذب شده اند با شدت کمتری به Detector می رسند. با توجه به متناوب بودن پرتوهای ورودی، تشعشع وارده به Detector به حالت سوسوزن در می آید . گاز موجود در Detector متناوباً با این سوسو زدن منبسط و منقبض می شود . در این روش Detector مستقیماً تفاوت میان این دو پرتو را نشان می دهد .

به بیان دقیق تر به محض اینکه گاز داخل Detector تشعشع را جذب میکند ، پرتوی IR مولکولهای دارای ابر الکترونی نامتقارن را به ارتعاش درمی آورد و فشار و دمای گاز را افزایش می دهد . به این علت مولکولهای بخش مرجع Detector جنبش بیشتر و در نتیجه فشار و دمای بالاتری نسبت به بخش

نمونه Detector دارند این افزایش فشار باعث تورم بخش مرجع میشود. این تورم دقیقاً روی دیافراگم که بخشی از یک خازن است تاثیر میگذارد و ظرفیت آنرا تغییر می‌دهد. تقویت‌کننده فقط تغییرات شدت مادون قرمزی را که در اثر گسیختن فرکانس ایجاد میشود به یک سیگنال تبدیل می‌نماید. این انبساط حجمی گاز داخل Detector باعث حرکت غشاء یک میکروفون خازنی (Gas microphone) (diaphragm) میشود که پس از تبدیل شدن به یک پالس الکتریکی و تقویت آن، یک سیگنال خروجی تولید می‌کند. غشاء میکروفون در نتیجه فشار گاز داخل آشکارساز حرکت میکند و باین کار ظرفیت میکروفون خازنی را عوض می‌کند. این تغییر در ظرفیت، تولید سیگنال الکتریکی میکند که متناسب با تفاوت بین دو پرتوی عبور یافته است. این سیگنال تقویت و یکسو شده را میتوان به عنوان خروجی جریان یا ولتاژ استفاده کرد.

روش DIR یا لوله Photomultiplier:

در روش DIR بازتابش پرتوهای مادون قرمز را توسط توری پراش یا منشور دریافت می‌کنند. برای جذب این پرتوها از یک Photomultiplier استفاده می‌شود.

لوله photomultiplier یکی از فتودتکتورهای بسیار حساس می‌باشد که برای استفاده در ابزارهای آنالیتیکی موجود هستند. این لوله از یک کاتد PHOTOEMISSITIVE و یک آند که توسط الکترودهایی که dynode نامیده می‌شوند از هم جدا شده‌اند.

کاتد در یک ولتاژ منفی بسیار بالا نگهداشته می‌شود و با یک ماده photoemissive پوشش داده شده است. Dynode های مختلفی که در ولتاژ مثبت نگهداشته می‌شوند بعد از کاتد قرار دارند. آخرین الکترو آند است که با یک مقاومت به زمین وصل شده است. وقتی یک فوتون نور با انرژی کافی به کاتد photoemissive برخورد می‌کند، چندین الکترون از سطح eject می‌شوند و اختلاف پتانسیل آنها را به dynode اول شتاب می‌دهد. هر الکترونی که به dynode اول برخورد می‌کند چند الکترون را eject می‌کند. همه این الکترونها به dynode دوم شتاب می‌گیرند و این فرایند همچنان ادامه دارد تا زمانی که الکترونها به آند برسند. الکترونها به آند می‌رسند چندین برابر شده و مقدار زیادی جریان از مقاومت خروجی تولید می‌کنند. ولتاژ تولیدی از مقاومت خروجی مستقیماً متناسب با نور برخوردی به کاتد می‌باشد.

تعداد dynode ها و ماده‌ای که dynode از آن ساخته می‌شود، gain (بهره تقویتی) لوله را مشخص می‌کند. Gain های معمول بین 105 تا 107 می‌باشد. پاسخ spectral (طیفی) فتو تیوب با دو عامل تعیین می‌شود. پاسخ spectral پوشش photoemissive کاتد و شفافیت (transparency)

پنجره‌ای که نور از آن باید عبور کند. با استفاده از مواد مختلف ساختن انواع مختلفی از photomultiplier ها که دارای طول موجهای از 0.12 میکرومتر تا 0.95 میکرومتر می‌باشد ممکن می‌شود.

هر چه قدر ضخامت کاتد بیشتر باشد، فوتونهای بیشتری به آن برخورد می‌کند ولی الکترونهای کمتری eject می‌شود.

اندازه گیری گازهای اشتعال پذیر

گاز اشتعال پذیر گازی است که وقتی با اکسیژن هوا مخلوط شده باشد، بر اثر وجود جرقه ای به آتش کشیده می‌شود.

میزان اشتعال پذیری یک گاز در یک مخلوط گازی حد پایین اشتعال یا Lower Explosive Limit یا (Lower Flammable Limit) LEL/LFL است که به شکل درصد حجمی یا PPM بیان میشود. این یعنی کمترین میزان غلظت یک گاز در واحد حجم که برای اشتعال یا انفجار گاز با یک جرقه کافی است.

برای کنترل میزان اشتعال پذیری یک محیط از دستگاهی با عنوان Explosimeter که به اختصار CGI استفاده می‌شود. دو روش عمده برای تشخیص غلظت گاز وجود دارد: روش IA و روش کاتالیک. روش کاتالیک :

در این روش از سنسور که دوتا Bead فعال دارد، استفاده می‌شود. یکی از پیچیدن یک کویل سیمی و آب بندی آن با ماده ای سرامیکی و پوشش آن با یک کاتالیست تشکیل شده است. سیم پیچ دوم مانند اولی است ولی به جای کاتالیست یک ماده کنش پذیر یا Passive روی آن را پوشانیده است.

Bead مرجع کار جبران تغییرات دما، رطوبت یا فشار هوا را انجام می‌دهد. بید کاتالیک بالای ولتاژ آستانه مطابق با دمایی که در حضور کاتالیست و اکسیژن، گاز را منفجر میکند، فعال میشود.

هنگامی که مخلوط گازی بخار قابل اشتعال از طریق (بند آور شعله Flame Arrestor منتشر می‌شود، توسط سنسور آغشته به کاتالیست اکسید میشود. از آنجایی که این واکنش گرما زاست، باعث افزایش دمای بید میشود. این افزایش دما در مقایسه با دمای بید مرجع، باعث افزایش مقاومت الکتریکی سیم پیچ پلاتینی داخل بید خواهد شد. تغییر در مقاومت الکتریکی سیم پیچ پلاتینی به طور خطی متناسب با میزان انرژی شیمیایی آزاد شده در اکسیداسیون است. بیدهای مرجع و اندازه گیر المانهای یک و تستون هستند که با روشهایی که پیشتر گفته شد، یک مدار اندازه گیر را برای ما انجام میدهند. مزایای روش کاتالیک نسبت به IA :

تشخیص بهتر در محیطهای غبار آلود و کدر به دلیل اینکه حساسیت بالای وسایل اپتیکی مثل IAها را ندارد.

در دمای بالا بهتر عمل میکند.

اختلاف محسوسی در تغییرات فشار از خود نشان نمیدهد چون سلول مرجع کار جبرانسازی این قضیه را به عهده دارد .

سنسورهای بید کاتالیک با دمای ثابت ، عمدتاً به تغییر رطوبت حساس نیستند .

تغریباً برای Detect کردن اغلب هیدروکربنهای اشتعال پذیر به کار می روند.

هیدروژن را که برای IA نامرئی است Detect می کنند.

ردپای کوچکتری نسبت به روش IA از خود به جا میگذارند.

مزایای روش IA نسبت به کاتالیک:

مصون بودن از محیطهای سمی .

استهلاک پایین و نداشتن مواد مصرفی در مقایسه با روش کاتالیک.

خود مونیتورینگ دایم به معنی نیاز کمتر به کالیبره کردن و در نتیجه نتایج ایمن تر به دلیل نظارت دائمی خود.

این سیستم می تواند در رنجهای بسیار وسیع و مواد کار کند.

تداخل گازی کمتر.

حتی اگر کاملاً در گاز و بخار غوطه ور شود ، باز هم گازمورد آنالیز را Detect میکند.

میزان تمرکز گاز در یک محیط میتواند بین ۰,۵ تا ۱۵٪ حجمی و در مقایسه با مقدار غلظت LEL به

عنوان ۱۰۰٪ ، به دست آید. دستگاههای از این دست عملاً می تواند در سه سطح مختلف از سه گروه

آلارم صوتی مختلف استفاده کند. مثلاً ۲۰٪ LEL به عنوان آلارم اول یا پایین ، ۴۰٪ برای آلارم بالا و ۶۰٪

، به عنوان آلارم خیلی بالا ، عمل کنند.