

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Обзорная статья

УДК 006.067:533.27::546.293:543.544.7.082/.083

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2026-22-1-105-119>



Возможности аргонового разрядного детектора для анализа примесей в аргоне высокой чистоты с целью внедрения в метрологическую практику путем оснащения ими хроматографов

Л. А. Конопелько¹ ✉, М. В. Окрепилов¹ , С. В. Завьялов² ✉, В. А. Чуев²

¹ ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
✉ l.a.konopelko@vniim.ru

² ООО «МОНИТОРИНГ», г. Санкт-Петербург, Россия
✉ zsv@ooo-monitoring.ru

Аннотация: Массовое применение аргона в промышленности, микроэлектронике, медицине, метрологическом оборудовании и других производственных сферах предопределяет повышенные требования к идентификации в аргоне высокой чистоты примесей посторонних газов. Для определения содержания примесей в газообразном аргоне используют разные приборы и методы измерений – в зависимости от ожидаемого содержания примесей.

Однако перечень оборудования для определения примесей в чистом аргоне объемн, а сама процедура – длительная и трудоемкая.

Цель представленного в статье исследования – изучить возможности аргонового разрядного детектора для анализа примесей в аргоне высокой чистоты с перспективой его интеграции в метрологическую практику посредством оснащения хроматографов.

Авторы составили обзор физико-химических характеристик производимого в Российской Федерации аргона в соответствии с ТУ 2114-010-05015259-2015 «Аргон газообразный особой чистоты (сжатый)», ТУ 20.11.11-006-45905715-2017 «Аргон газообразный чистый и высокой чистоты», ГОСТ 10157–2016 «Аргон газообразный и жидкий. Технические условия», ТУ 6-21-12-94 «Аргон высокой чистоты. Технические условия». На основании перечисленных документов рассмотрели основные методы анализа примесей в чистом аргоне: колориметрические, кулонометрические, электрохимические, хроматографические. Привели описание конструктивных особенностей разрядного ионизационного детектора (DID) и его модификации, аргонового ионизационного детектора (АИД). Оценили принцип действия аргонового детектора, реализующего метод зависимости электрических параметров высоковольтного высокочастотного резонансного колебательного контура от параметров емкостно-связанной с ним плазмы чистого аргона.

В итоге установлены преимущества оснащения хроматографов аргоновым разрядным детектором, принцип действия которого основан на зависимости электрических параметров высоковольтного высокочастотного резонансного колебательного контура от параметров емкостно-связанной с ним плазмы чистого аргона. К преимуществам такого детектора отнесены повышение достоверности показаний, простота конструкции, снижение трудозатрат на проведение анализа.

Выводы исследования показали, что оснащенный подобным детектором хроматограф может быть внедрен в метрологическую практику для измерения примесей в сверхчистом аргоне. Представляется перспективным его интеграция в комплекс установок для воспроизведения единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в исходных чистых газах и веществах в составе Государственного первичного эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019.

Ключевые слова: аргон, аргоновый детектор, хроматограф, газовая хроматография, детекторы хроматографа, анализ примесей, метрологический анализ, чистый газ

Принятые сокращения: АИД – аргоновый ионизационный детектор; АД – аргоновый разрядный детектор; ГИД – гелиево-ионизационный детектор; ДТП – детектор по теплопроводности; ПИД – пламенно-ионизационный детектор; ТУ – технические условия; DID – Discharge Ionization Detector; HFADD – High Frequency Argon Discharge Detector; LDR – Light Dependent Resistor.


Для цитирования: Возможности аргонового разрядного детектора для анализа примесей в аргоне высокой чистоты с целью внедрения в метрологическую практику путем оснащения ими хроматографов / Л. А Конопелько [и др.] // Эталон. Стандартные образцы. 2026. Т. 22, № 1. С. 105–119. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2026-22-1-105-119>

Статья поступила в редакцию 22.01.2026; одобрена после рецензирования 26.02.2026; принята к публикации 25.03.2026.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Review Article

Capabilities of an Argon Discharge Detector for the Analysis of Impurities in High-Purity Argon for the Purpose of Implementation into Metrological Practice by Equipping Chromatographs

Leonid A. Konopelko¹ ✉, Mikhail V. Okrepilov¹ , Sergey V. Zavyalov² ✉, Vladimir A. Chuev²

¹D. I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia
✉ l.a.konopelko@vniim.ru

²MONITORING LLC, St. Petersburg, Russia
✉ zsv@ooo-monitoring.ru

Abstract: The widespread use of argon in industry, microelectronics, medicine, metrological equipment, and other industrial sectors predetermines increased requirements for the identification of foreign gas impurities in high-purity argon. Various measuring instruments and methods are used to determine the impurity content in gaseous argon, depending on the expected impurity content.

However, the range of equipment for determining impurities in pure argon is extensive, and the procedure is lengthy and labor-intensive.

The aim of the research is to study the capabilities of an argon discharge detector for the analysis of impurities in high-purity argon, with a view to its integration into metrological practice by equipping chromatographs with them.

The authors compiled a review of the physicochemical characteristics of argon produced in the Russian Federation in accordance with TU2114-010-05015259-2015 “High-Purity Gaseous Argon (Compressed)”, TU20.11.11-006-45905715-2017 “Pure and High-Purity Gaseous Argon”, GOST 10157–2016 “Gaseous and Liquid Argon. Specifications”, and TU6-21-12-94 “High-Purity Argon. Specifications”. Based on these documents, the main methods for analyzing impurities in pure argon were considered: colorimetric, coulometric, electrochemical, and chromatographic methods. A description of the design features of the discharge ionization detector (DID) and its modification, the argon ionization detector (AID), was provided. The operating principle of the argon detector was evaluated; this detector implements a method based on the dependence of the electrical parameters of a high-voltage high-frequency resonant oscillatory circuit on the parameters of the capacitively coupled pure argon plasma.

As a result, the advantages of equipping chromatographs with an argon discharge detector have been established. Its operating principle is based on the dependence of the electrical parameters of a high-voltage, high-frequency resonant oscillatory circuit on the parameters of the capacitively coupled pure argon plasma. The advantages of such a detector include increased reliability of readings, simplicity of design, and reduced labor costs for analysis.

The conclusions of the study showed that a chromatograph equipped with such a detector can be integrated into metrological practice for measuring impurities in ultra-pure argon. Its integration into the complex of installations for reproducing the measurement units of mole fraction, mass fraction, and mass concentration of components in initial pure gases and substances, which is part of the State Primary Standard of units of molar part, mass part and mass concentration of components in gas and gas condensate environs GET 154–2019, appears promising.

Keywords: argon, argon detector, chromatograph, gas chromatography, chromatograph detectors, impurity analysis, metrological analysis, pure gas

Abbreviations used: AID – Argon Ionization Detector; ADD – Argon Discharge Detector; HID – Helium Ionization Detector; TCD – Thermal Conductivity Detector; FID – Flame Ionization Detector; TU – Technical Specifications; DID – Discharge Ionization Detector; HFADD – High Frequency Argon Discharge Detector; LDR – Light Dependent Resistor.

For citation: Konopelko LA, Okrepilov MV, Zavyalov SV, Chuev VA. Capabilities of an argon discharge detector for the analysis of impurities in high-purity argon for the purpose of implementation into metrological practice by equipping chromatographs. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2026;22(1):105–119. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2026-22-1-105-119>

The article was submitted 22.01.2026; approved after reviewing 26.02.2026; accepted for publication 25.03.2026.

Введение

Развитие рынка аргона в Российской Федерации обусловлено увеличением спроса на данный газ со стороны различных отраслей экономики [1, 2]. В 2024 г. отечественная промышленность произвела 169,2 млн куб. метров аргона¹. Рост производства аргона предо-

пределен внедрением новых технологий и повышением энергетической эффективности производственных процессов.

Наилучшие результаты приносит использование аргона с минимальным содержанием примесей, способных негативно повлиять

¹ Анализ рынка аргона в России: текущая ситуация и прогнозы на 2026–2030 годы / Alto Consulting Group (ACG). URL: <https://alto-group.ru/>

[otchet/rossija/602-rynok-argona-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2016-2020-gg.html](https://alto-group.ru/otchet/rossija/602-rynok-argona-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2016-2020-gg.html): <https://alto-group.ru/otchet/rossija/602-rynok-argona-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2016-2020-gg.html> (дата обращения: 22.01.2026).

на эффективность его использования в технологических процессах, привести к браку продукции. Например, в металлургических процессах наличие в аргоне кислорода может снизить характеристики пластичности и прочности металлов, примесь азота увеличивает загрязненность металлов нитридными включениями, повышает склонность некоторых сталей к старению [3]. В микроэлектронной промышленности аргон участвует в создании инертной среды для выращивания кремниевых прутков-подложек: примеси кислорода и азота приводят к снижению качества продукта из-за побочных реакций с кремнием [4].

Контроль качества аргона заключается в идентификации и измерении содержания отдельных примесей. В Российской Федерации выпускается аргон разных марок, ключевые физико-химические характеристики (общая чистота, содержание примесей) которых установлены следующими документами: ГОСТ 10157–2016, ТУ 2114-010-05015259-2015, ТУ 20.11.11-006-45905715-2017, ТУ 6-21-12-94². Назначение перечисленных документов – установление требований к качеству аргона высокой чистоты в соответствии с областью его применения, в том числе за счет нормирования методов анализа [5]. Таким образом, специфика использования аргона определяет строгие требования к его чистоте. Основные примеси в аргоне – азот (N_2) и кислород (O_2). В меньшем количестве – водород (H_2), двуокись углерода (CO_2), окись углерода (CO), метан (CH_4), вода (H_2O).

В зависимости от ожидаемого содержания примесей в газообразном аргоне используют колориметрические, кулонометрические, электрохимические, хроматографические методы измерений.

Для реализации указанных методов применяют широкий перечень оборудования. Обязательное метрологическое обеспечение данного оборудования производится, в том числе, с применением стандартных образцов состава газовых смесей, изготовленных на основе

² ТУ 2114-010-05015259-2015 «Аргон газообразный особой чистоты (сжатый)». ТУ 20.11.11-006-45905715-2017 «Аргон газообразный чистый и высокой чистоты». ГОСТ 10157–2016 «Аргон газообразный и жидкий. Технические условия». ТУ 6-21-12-94 «Аргон высокой чистоты. Технические условия».

аргона: ГСО 12329–2023, ГСО 12330–2023, ГСО 12331–2023³. Одним из наиболее распространенных способов определения содержания примесей в газообразном аргоне является анализ аргона методами газовой хроматографии [6] с применением хроматографов, оснащенных различными типами детекторов и колонок с сорбентами, на которых происходит разделение примесей. Высокая чувствительность такого метода позволяет обнаруживать даже низкие содержания примесей в аргоне. Широко востребованы детекторы [7–9]:

- детектор по теплопроводности (ДТП);
- гелиево-ионизационный детектор (ГИД);
- пламенно-ионизационный детектор (ПИД)

+ метанатор.

Актуальной исследовательской задачей становится поиск подходов к повышению точности методик и средств идентификации в газообразном аргоне примесей газов. Можно предположить, что повышение точностных параметров аргонового разрядного детектора, предназначенного для анализа примесей в аргоне высокой чистоты, будет способствовать повышению метрологических характеристик посредством оснащения хроматографов усовершенствованными детекторами данного типа.

Цель описанного в статье исследования – изучить возможности аргонового разрядного детектора для анализа примесей в аргоне высокой чистоты с целью внедрения в метрологическую практику путем оснащения ими хроматографов.

С указанной целью планируется:

- провести анализ физико-химических параметров примесей в аргоне на основании нормативной технической документации;
- обобщить и описать методы измерений содержания примесей в аргоне;
- обобщить и описать некоторые зарубежные и отечественные аргоновые разрядные ионизационные детекторы;

³ ГСО 12329–2023 Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе постоянных и инертных газов (ПИ-М-0). ГСО 12330–2023 Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе постоянных и инертных газов (ПИ-М-1). ГСО 12331–2023 Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе постоянных и инертных газов (ПИ-М-2).

– охарактеризовать принцип действия и преимущества аргонового разрядного ионизационного детектора для определения примесей в аргоне по ГОСТ 10157–2016;

– сделать выводы о возможности оснащения газовых хроматографов аргоновым разрядным детектором.

Материалы и методы

Исследование проведено в несколько этапов.

1. Анализ физико-химических характеристик присутствующих в аргоне примесей на основании нормативной технической документации: ТУ 2114-010-05015259-2015, ТУ 20.11.11-006-45905715-2017, ГОСТ 10157–2016 и ТУ 6-21-12-94.

2. Анализ методик измерения содержания примесей в аргоне, регламентированных ГОСТ 10157–2016, ТУ 6-21-12-94 и международным стандартом SEMI C3.46–93.

3. Обзор конструктивных особенностей и принципа действия аргоновых разрядных ионизационных детекторов, выпускаемых зарубежными фирмами, и двух их российских аналогов.

4. Моделирование условий анализа примесей в газообразном аргоне высокой чистоты проведено с помощью специализированного

испытательного стенда, спроектированного и созданного для обеспечения точности и воспроизводимости результатов измерений. Серия измерений проведена с применением стандартных образцов состава газовых смесей ГСО 10532–2014⁴, представляющих собой искусственные газовые смеси из следующих компонентов:

– водорода, кислорода, азота, метана в аргоне с содержанием 1, 2, 3, 4, 6 ppm об.;

– оксида углерода и диоксида углерода в аргоне с содержанием 1 ppm об.

Метрологические характеристики аргонового разрядного детектора оценивались по следующим критериям чувствительность, стабильность, точность сигнала.

Результаты и обсуждение

Физико-химические характеристики аргона

В Российской Федерации производится аргон высокой чистоты разных марок с содержанием объемной доли аргона от 99,987 до 99,9999%. Обобщим в табл. 1–4 характеристики некоторых марок аргона.

⁴ ГСО 10532–2014 Стандартный образец состава искусственной газовой смеси на основе инертных и постоянных газов (ИП-М-2).

Таблица 1. Физико-химические характеристики аргона по ТУ 2114-010-05015259-2015

Table 1. Physical and chemical characteristics of argon according to TU 2114-010-05015259-2015

Показатель	Норма для марок		
	6,0	5,5	5,0
Марка	6,0	5,5	5,0
Объемная доля аргона, %, не менее	99,9999	99,9995	99,999
Объемная доля кислорода, %, не более	0,00003	0,0001	0,0002
Объемная доля азота, %, не более	0,000045	0,0001	0,0005
Объемная доля диоксида углерода, %, не более	0,00001	0,0001	0,0001
Объемная доля метана, %, не более	0,000005	0,00005	0,00005
Объемная доля оксида углерода, %, не более	0,000005	0,0001	0,0001
Объемная доля водорода, %, не более	0,000005	0,00005	0,00005
Объемная доля водяных паров, %, не более, что соответствует температуре насыщения аргона водяными парами при давлении 101,3 кПа, °С	0,00005 –80	0,0001 –76	0,0003 –69

Таблица составлена авторами по собственным данным / The table is prepared by the authors using their own data

Таблица 2. Физико-химические характеристики аргона по ТУ 20.11.11-006-45905715-2017
 Table 2. Physical and chemical characteristics of argon according to TU 20.11.11-006-45905715-2017

Показатель	Норма по ТУ	
	Объемная доля аргона, %, не менее	99,999 5
Объемная доля кислорода, %, не более	0,000 15	0,000 03
Объемная доля азота, %, не более	0,000 2	0,000 03
Объемная доля двуокиси углерода, %, не более	0,000 02	0,000 01
Объемная доля метана, %, не более	0,000 02	0,000 01
Объемная доля водорода, %, не более	0,000 08	0,000 02
Объемная доля водяного пара, %, не более, что соответствует температуре насыщения аргона водяными парами при давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.), °С, не выше	0,000 3	0,000 2
	-69	-71

Таблица составлена авторами по собственным данным / The table is prepared by the authors using their own data

Таблица 3. Физико-химические характеристики аргона по ГОСТ 10157–2016
 Table 3. Physical and chemical characteristics of argon according to GOST 10157–2016

Показатель	Норма	
	Высший сорт	Первый сорт
Объемная доля аргона, %, не менее	99,993	99,987
Объемная доля кислорода, %, не более	0,000 7	0,002
Объемная доля азота, %, не более	0,005	0,01
Объемная доля водяных паров, %, не более, что соответствует температуре насыщения аргона водяными парами при давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.), °С, не выше	0,000 9–61	0,001–58
Объемная доля суммы углеродсодержащих соединений в пересчете на CO ₂ , %, не более	0,000 5	0,001

Таблица составлена авторами по собственным данным / The table is prepared by the authors using their own data

Выводы к разделу. Анализ данных из табл. 1–4 показывает, что основными примесями в аргоне являются азот (N₂), кислород (O₂). В меньшем количестве – водород (H₂), двуокись углерода (CO₂), окись углерода (CO), метан (CH₄), вода (H₂O). Главной задачей при анализе аргона высокой чистоты является определение содержания этих примесей.

Методология измерений содержания примесей в аргоне

Содержание примесей в газообразном аргоне определяют разными методами измерений в зависимости от ожидаемого содержания

примесей. Рассмотрим основные регламентированные документами подходы.

ГОСТ 10157–2016. Объемную долю аргона X% вычисляют по формуле

$$X = 100 - (X_1 + X_2 + X_3 + X_4), \quad (1)$$

где X₁ – объемная доля кислорода, %; X₂ – объемная доля азота, %; X₃ – объемная доля водяных паров, %; X₄ – объемная доля суммы углеродсодержащих соединений в пересчете на CO₂, %.

Объемную долю кислорода измеряют колориметрическим способом либо многошкальными приборами с гальванической ячейкой с твердым электролитом.

Таблица 4. Физико-химические характеристики аргона ТУ 6-21-12-94

Table 4. Physical and chemical characteristics of argon according to TU6-21-12-94

Показатель	Норма
	Жидкий и газообразный
Объемная доля аргона, %, не менее	99,998
Объемная доля кислорода, %, не более	0,000 2
Объемная доля азота, %, не более	0,001
Объемная доля водяных паров, %, не более	0,000 3
Объемная доля двуокиси углерода, %, не более	0,000 02
Объемная доля метана, %, не более	0,000 1
Объемная доля водорода, %, не более	0,000 2

Таблица составлена авторами по собственным данным / The table is prepared by the authors using their own data

Объемную долю азота определяют с помощью спектральных газоанализаторов различных типов («Свет» и др.) с относительной погрешностью не выше 15 %.

Объемную долю водяных паров измеряют с помощью кулонометрических влагомеров.

Объемную долю суммы углеродсодержащих соединений в пересчете на CO_2 измеряют методом с начальным сжиганием в печи в присутствии катализатора углеродсодержащих примесей, с дальнейшей десорбцией полученного при этом CO_2 и его титрованием.

Объемные доли кислорода и суммы углеродсодержащих соединений в пересчете на CO_2 допустимо определять газоадсорбционным хроматографическим методом с применением хроматографа с высокочувствительным аргоновым разрядным детектором с пороговой чувствительностью не выше 0,5 ppm по каждой определяемой примеси.

ТУ 6-21-12-94. На аргон высокой чистоты марки 99,998 % нормируется шесть примесей (табл. 4). Объемную долю аргона $X\%$ вычисляют по формуле

$$X = 100 - (X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6), \quad (2)$$

где X_1 – объемная доля кислорода, %; X_2 – объемная доля азота, %; X_3 – объемная доля водяных паров, %; X_4 – объемная доля двуокиси углерода, %; X_5 – объемная доля метана, %; X_6 – объемная доля водорода, %.

Примеси кислорода, азота и паров воды регламентируется определять теми же методами, что в ГОСТ 10157–2016. Допустимо использование: хроматографических методов – для определения двуокиси углерода и метана; многоскальных приборов с гальванической ячейкой с твердым электролитом – для определения содержания водорода.

Измерение объемной доли водорода основано на реакции взаимодействия его с кислородом в реакторе при высокой температуре в присутствии катализатора и последующем измерении кулонометрическим чувствительным элементом количества образовавшейся в результате реакции влаги и определении остаточного количества водорода с помощью твердоэлектролитного чувствительного элемента.

Один из наиболее распространенных методов – анализ аргона методом газовой хроматографии с применением хроматографов, оснащенных различными типами детекторов и колонок с сорбентами, на которых происходит разделение примесей.

Определение содержания в аргоне примесей водорода, кислорода, азота проводят с применением ДТП с аргоном в качестве газа-носителя (предел детектирования от 0,000 1 до 0,001 % в зависимости от чувствительности к компоненту). ГИД с гелием в качестве газа-носителя позволяет определять примеси в диапазоне от 0,000 05 %, но на нем не определить примесь

кислорода. Для определения оксида углерода, диоксида углерода, метана, суммы углеводородов применяют ПИД с метанатором: чувствительность такого детектора позволяет определять примеси на уровне от 0,000 005 до 0,000 01 %.

Стандарт SEMI C3.46–93⁵. Регламентирует параметры чистого аргона для применения в микроэлектронном производстве. Для аргона чистотой 99,999 2 % предлагается использование следующих приборов и методов определения примесей:

- оксида, диоксида углерода: газовый хроматограф с детектором ПИД + метанатор (предел детектирования 0,000 01 %);

- водорода, азота: газовый хроматограф с гелиево-ионизационным детектором (предел детектирования 0,000 05 %);

- кислорода: потоковый электрохимический газоанализатор (предел детектирования 0,000 01 %);

- суммы углеводородов в пересчете на метан: пламенно-ионизационный детектор непрерывного действия, оснащенный общим анализатором углеводородов (предел детектирования 0,000 01 %);

- паров воды: пьезоэлектрический гигрометр (предел детектирования 0,000 01 % или температура насыщения водяными парами –90 °С).

Выводы к разделу. Определение примесей в чистом аргоне является длительным и трудоемким процессом. Не все перечисленные выше методы позволяют определить содержание примесей в аргоне высокой чистоты на необходимом уровне. Например:

- применение ДТП для анализа примеси водорода, кислорода, азота не позволяет анализировать аргон марок выше 5,0 из-за недостаточной чувствительности к компонентам;

- анализ примесей в аргоне марок 5,5 и 6,0 требует применения специально подобранного комплекта высокоточного оборудования.

Поэтому исследования содержания примесей в каждом баллоне с чистым аргоном по отдельности требует существенного времени, чем

и обоснован запрос на исследование возможностей устранения избыточных затрат.

Новым подходом, снижающим количество используемых приборов, трудовые и временные затраты на проведения анализа аргона, может стать применение детектора с иным принципом детектирования, обеспечивающим требуемую чувствительность, высокое быстродействие и универсальность.

Обзор аргоновых детекторов

Discharge Ionization Detector (DID)⁶.

Принцип работы основан на приложении высокого напряжения к двум разрядным электродам, расположенным в газонаполненной разрядной камере. Обычно газом может быть гелий или аргон, из которого фотоны газа испускаются с характерным уровнем энергии. Этот газ «тлеющего разряда» направляется в ионизационную камеру, в которую также направляется газ пробы (содержащий компонент(–ы) неизвестного вещества) из газового хроматографа. Внутри ионизационной камеры находятся два электрода – отрицательно заряженный эмиттерный и положительно заряженный коллекторный. Газ тлеющего разряда, проходящий из разрядной камеры в ионизационную камеру, смешивается с пробным газом и взаимодействует с ним, вызывая генерацию электронов в ионизационной камере. Эти электроны отталкиваются электродом-эмиттером и притягиваются электродом-коллектором, вызывая протекание тока между этими электродами. Величина этого тока может быть использована для определения состава неизвестного вещества. Первоначальная конфигурация детектора имела ряд недостатков: например, металлические разрядные электроды находились в непосредственном контакте с продуваемым аргоном и при высоковольтном разряде частицы металла расплывались в поток. В доработанном детекторе плазма поддерживалась в кварцевом объеме с внешними электродами. Затем был создан высокочастотный детектор аргонового разряда (HFADD), в котором проходящий через детектор газ подвергается воздействию

⁶ Discharge ionization detector US4975648, Publication 04.12.1990. Патент на изделие получили в 1989 году американские разработчики, основатели фирмы Gow Mac Александр Э. Лоусон и Роберт Дж. Матъе.

⁵ SEMI C3.46–93 Standard for argon (Ar), bulk liquid, 99.9992 % quality.

сильного электромагнитного поля, которое заставляет газ резонировать. Результирующая яркость контролируется светозависимым резистором (LDR). По мере того, как компонент образца вымывается из колонки, интенсивность света изменяется неаргоновыми компонентами. Выходной сигнал LDR преобразуется в сигнал мВ и измеряется выходным устройством.

Ряд фирм создали и внедрили в производство модификации DID, таким образом был осуществлен переход от непосредственных измерений тока к измерениям тока фотоприемника (фотодиода, фоторезистора), а также к спектральному методу с оптическим фильтром.

Свои варианты аргоновых разрядных детекторов выпускают фирмы Orthodyne (Бельгия)⁷, AGC Instruments (Ирландия)⁸, Servomex Group Ltd. (Великобритания)⁹, VICI Valco (Канада)¹⁰. В России аргоновые разрядные ионизационные детекторы серийно не выпускаются. Известна информация о двух отечественных оригинальных разработках.

Аргоновый ионизационный детектор (АИД) предложен Конструкторско-технологическим институтом научного приборостроения Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск) в 2000 году. Состоит из ионизационной и реакционной камер. В ионизационной камере находится источник ионизации (β -источник или газоразрядный ионизатор). Посредством потока поддувочного газа и/или постоянного электрического поля, создаваемого с помощью дополнительного электрода, активный агент (метастабильные возбужденные частицы и/или электроны) транспортируются в камеру реакций. Там, в области ввода анализируемого газа, расположен

высоковольтный электрод (анод). В камере реакций в присутствии электрического поля высокой напряженности происходит взаимодействие анализируемой газовой смеси и активных частиц из ионизационной камеры, которое приводит к ионизации микропримеси. Ионный ток измеряется с помощью измерительного электрода (катода) и является откликом детектора [10].

Детектор применялся в полевом портативном хроматографе «Эхо-EW-мод. 2». Такой детектор имеет много общего с детектором DID. Конструкции этих детекторов достаточно сложны, а наличие двух камер (разрядной и ионизационной) избыточно.

Газоаналитический емкостно-плазменный аргоновый резонансный детектор «ГЕПАРД» разработан ООО «СЕНСОР» совместно с ООО «МОНИТОРИНГ». Принцип действия основан на зависимости электрических параметров высоковольтного высокочастотного резонансного колебательного контура от параметров емкостно-связанной с ним плазмы чистого аргона (рис. 1). Наличие в аргоне примесей приводит к расстройке, т. е. отклонению частоты от основного резонанса колебательного контура и, соответственно, к изменению его параметров, в частности – к изменению тока в колебательном контуре [11].

Исследование газоаналитического емкостно-плазменного аргонового резонансного детектора

В свете поставленной для данного исследования задачи – выработать подход, позволяющий снизить количество приборов, трудовые и временные затраты на проведения анализа аргона, сформулирована гипотеза: возможно ли применение детектора с иным принципом детектирования, обеспечивающим требуемую чувствительность, высокое быстродействие и универсальность.

В качестве испытуемого выбран детектор, принцип действия которого основан на зависимости электрических параметров высоковольтного высокочастотного резонансного колебательного контура от параметров емкостно-связанной с ним плазмы чистого аргона

Для проведения исследований метрологических характеристик газоаналитического

⁷ Orthodyne Gas Chromatography. URL: <https://www.orthodyne.be/wp-content/uploads/2017/02/did-argon-gas-chromatograph-brochure.pdf> (дата обращения: 22.01.2026).

⁸ AGC Instruments Ltd. URL: <https://agc-instruments.com/wp-content/uploads/2015/09/AGC-NovaCHROM-2000-GC-Brochure-1.pdf> (дата обращения: 22.01.2026).

⁹ SERVOMEX. URL: <https://www.servomex.com/resources/checkout/?resource=servopro-plasma-analyzer-brochure> (дата обращения: 22.01.2026).

¹⁰ Valco Instruments Co. Inc. URL: <https://www.vici.com/support/manuals/d4.pdf> (дата обращения: 22.01.2026).

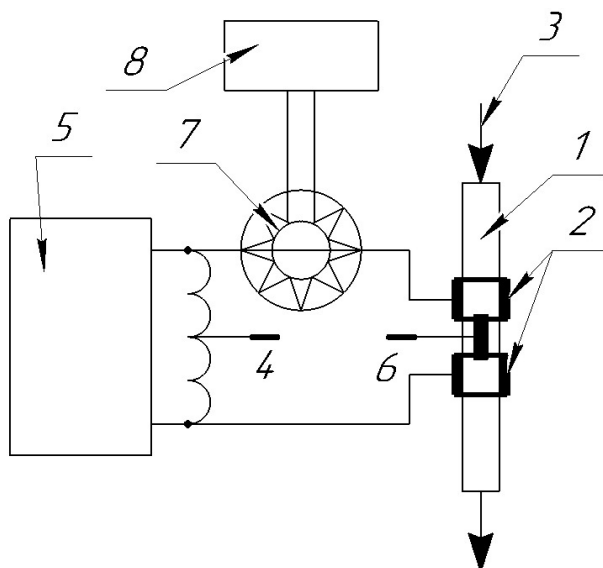


Рисунок подготовлен авторами / The figure is prepared by the authors

Рис. 1. Схема аргонового детектора: 1 – кварцевая трубка; 2 – внешние цилиндрические электроды; 3 – ввод исследуемого газа; 4 – высокодобротная индуктивность; 5 – высокочастотный автогенератор; 6 – плазма в разрядном промежутке; 7 – тороидальный трансформатор для измерения тока; 8 – выходной преобразователь

Fig. 1; Schematic diagram of the argon detector: 1 – quartz tube; 2 – external cylindrical electrodes; 3 – inlet of the gas under study; 4 – high-frequency inductance; 5 – high-frequency autogenerator; 6 – plasma in the discharge gap; 7 – toroidal transformer for current measurement; 8 – output transducer

емкостно-плазменного аргонового резонансного детектора был создан испытательный стенд (рис. 2), предназначенный для моделирования условий анализа примесей в газообразном аргоне высокой чистоты.

Конструкция стенда:

- 1) баллон с аргоном в качестве газа-носителя;
- 2) геттерный очиститель для удаления следов примесей водорода, кислорода, азота из газа-носителя;
- 3) два крана-дозатора и один переключающий кран;
- 4) набивные колонки с сорбентами СаА и НауеСер D для разделения примесей в анализируемой пробе;
- 5) аргоновый разрядный детектор.

Критерии оценки метрологических характеристик аргонового разрядного детектора:

- чувствительность;
- стабильность;
- точность.

Серия измерений проведена с применением стандартных образцов состава газовых смесей ГСО 10532–2014, представляющих собой искусственные газовые смеси из следующих компонентов:

- водорода, кислорода, азота, метана в аргоне с содержанием 1, 2, 3, 4, 6 ppm об.;
- оксида углерода и диоксида углерода в аргоне с содержанием 1 ppm об.

Данные газовые смеси подавались на испытательный стенд через кран-дозатор. На колонках с сорбентом происходило разделение компонентов смеси. Специализированная программа производила регистрацию изменений выходного сигнала аргонового разрядного детектора в момент прохождения через него разделенных компонентов смеси. На основании результатов измерений построены графики зависимости высоты пика компонента от содержания примесей газов (рис. 3).

Графики (рис. 3) иллюстрируют, что детектор обладает линейной зависимостью высоты пика компонента от его содержания в данном диапазоне. Для каждого компонента был

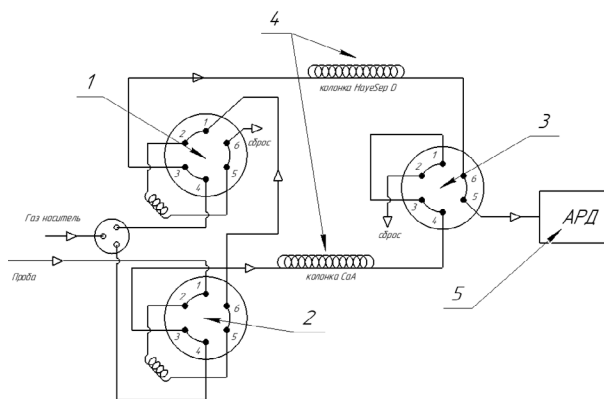


Рисунок подготовлен авторами / The figure is prepared by the authors

Рис. 2. Схема испытательного стенда для исследования характеристик аргонового разрядного детектора: 1, 2 – краны-дозаторы; 3 – кран-переключатель; 4 – набивные колонки; 5 – аргоновый разрядный детектор

Fig. 2. Schematic diagram of the test bench for investigation of argon discharge detector characteristics: 1, 2 – sampling valve; 3 – switching valve; 4 – packed columns; 5 – ADD

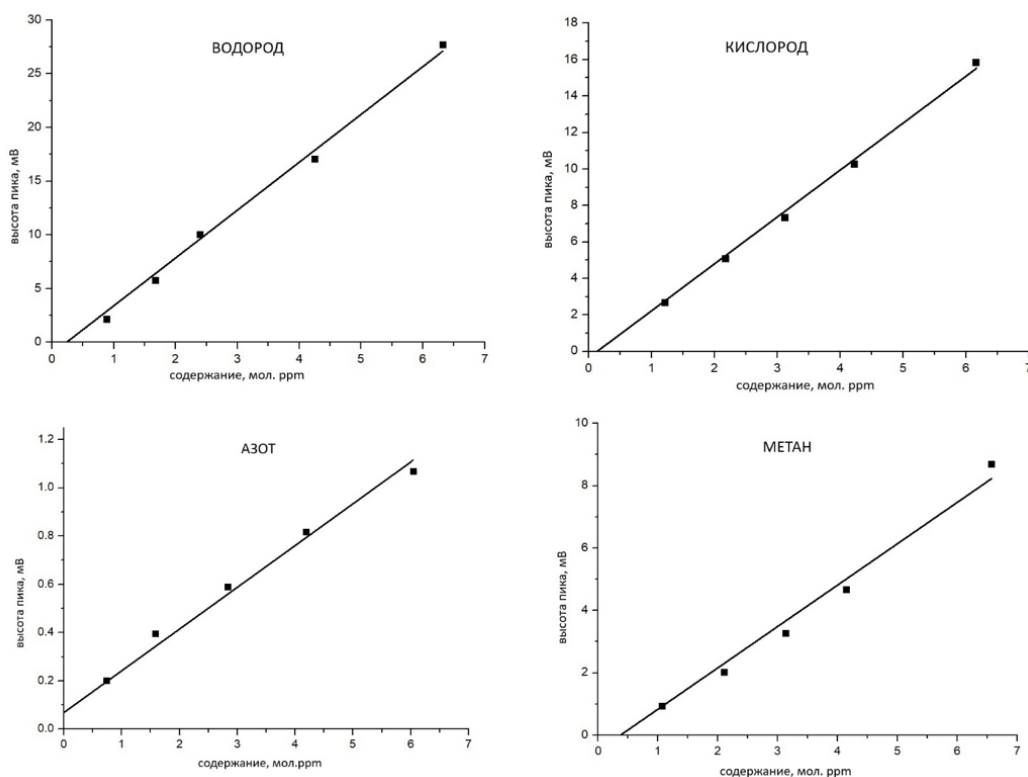


Рисунок подготовлен авторами / The figure is prepared by the authors

Рис. 3. Зависимость высоты пика от содержания для водорода, кислорода, азота, метана в диапазоне содержаний 1–6 ppm

Fig. 3. The dependence of peak height on content for hydrogen, oxygen, nitrogen and methane within the content range of 1–6 ppm.

определен предел детектирования – минимальное содержание анализируемого вещества в потоке газа-носителя, которая может быть зарегистрирована. За минимальный поддающийся

измерению сигнал было принято считать сигнал, амплитуда которого вдвое превышает уровень шумов. Данные испытаний опубликованы в [12] и обобщены в табл. 5.

Таблица 5. Пределы детектирования для водорода, кислорода, азота, метана, оксида углерода и диоксида углерода на детекторе «ГЕПАРД»

Table 5. Detection limits for hydrogen, oxygen, nitrogen, methane, carbon monoxide and carbon dioxide on the GEPARD detector

Компонент	Содержание, ppm мол.
H ₂	0,02
O ₂	0,02
N ₂	0,3
CH ₄	0,05
CO	0,02
CO ₂	0,05

Таблица составлена авторами / The table is prepared by the authors

Анализ данных (табл. 5) показывает, что испытываемому детектору достаточно чувствительности для анализа примесей в аргоне высокой чистоты по требованиям ГОСТ 10157–2016, ТУ 20.11.11-006-45905715-2017 или ТУ 2114-010-05015259-2015.

Также была произведена оценка относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) для каждого компонента в диапазоне 1–6 ppm:

$$ОСКО = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%, \quad (3)$$

где S – среднее квадратическое отклонение (СКО); \bar{x} – среднее арифметическое значение выборки (табл. 6).

За 8 часов непрерывной работы на точность измерений практически не влияют:

- дрейф нулевой линии не превышает 4 мВ;
- уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала не превышает 40 мкВ.

Выводы к разделу. Представленные результаты демонстрируют, что использование аргонового разрядного детектора в системе газового хроматографа обеспечивает возможность проведения комплексного анализа всех примесей в сверхчистом аргоне в соответствии с требованиями ГОСТ 10157–2016, ТУ 20.11.11-006-45905715-2017 и ТУ 2114-010-05015259-2015. Данный подход достигается благодаря использованию одного

детектора, что приводит к снижению общего числа используемых высокоточных приборов, сокращению времени проведения анализа, оптимизации трудозатрат. Установлено, что характеристики данного детектора не уступают характеристикам детекторов зарубежных производителей.

Заключение

В экспериментальной части исследован газоаналитический емкостно-плазменный аргоновый резонансный детектор «ГЕПАРД» отечественного производства. Эксперимент подтвердил гипотезу: оснащение хроматографов аргоновым разрядным детектором, принцип действия которого основан на зависимости электрических параметров высоковольтного высокочастотного резонансного колебательного контура от параметров емкостно-связанной с ним плазмы чистого аргона, позволяет устранить ряд недостатков других рассмотренных в статье детекторов. А именно – удалось нивелировать:

1) недостаточную достоверность показаний из-за большой погрешности фоточувствительных преобразователей, надежность которых зависит от их старения, а также их зависимость от температуры и характеристик источников питания;

2) сложность конструкции этих детекторов из-за наличия интерференционных фильтров,

Таблица 6. Относительное среднее квадратичное отклонение (ОСКО) для водорода, кислорода, азота, метана, оксида углерода, диоксида углерода

Table 6. Relative standard deviation (RSD) for hydrogen, oxygen, nitrogen, methane, carbon monoxide, and carbon dioxide

Содержание примеси в аргоне, ppm мол.	ОСКО, % отн.					
	Водород (H ₂)	Кислород (O ₂)	Азот (N ₂)	Метан (CH ₄)	Монооксид углерода (CO)	Диоксид углерода (CO ₂)
1	1,6	1,4	3,9	1,9	1,6	1,6
2	0,6	1,2	1,9	1,4	–	–
3	0,4	0,8	1,4	1,2	–	–
4	0,4	0,8	1,3	1	–	–
6	0,2	0,4	0,7	0,1	–	–

Таблица составлена авторами по собственным данным / The table is prepared by the authors using their own data

фоточувствительного элемента, электронной схемы преобразования и усиления сигнала, что также увеличивает их стоимость;

3) высокие энергозатраты и длительность процесса анализа.

Экспериментально установлены:

– линейная зависимость выходного сигнала от содержания для анализируемых примесей в сверхчистом аргоне;

– высокая чувствительность к ним (низкий предел детектирования) рассмотренного в статье детектора.

Перечисленные выше основания позволяют внедрить изученный авторами статьи прибор в метрологическую практику для измерения примесей в сверхчистом аргоне. Представляется эффективным интегрировать его в состав комплекса установок для воспроизведения единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в исходных чистых газах и веществах в составе Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019, хранителем которого является ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Благодарности: Авторы выражают благодарность учредителю ООО «Сенсор» Сергею Николаевичу Гершковичу за предоставленный образец газоаналитического емкостно-плазменного аргонного резонансного детектора «ГЕПАРД», за помощь в составлении обзора аргонных детекторов и обработку данных; ООО «МОНИТОРИГ» за предоставление технической базы для проведения экспериментов.

Acknowledgments: The authors express their gratitude to Sergey N. Gershovich, the founder of Sensor LLC, for the provided sample of the gas-analytical capacitive-plasma argon resonance detector “GEPARD”, for assistance in compiling the review of argon detectors, and for help with data processing; and to MONITORIG LLC for providing the technical base for conducting the experiments.

Вклад авторов: Конопелько Л. А. – разработка концепции исследования, руководство исследованием, анализ результатов, проверка текста статьи; Окрепилов М. В. – методическая

поддержка, участие в общем редактировании статьи; Завьялов С. В. – проведение исследований, обработка результатов измерений, создание рукописи и редактирование; Чуев В. А. – создание черновика рукописи и ее редактирование, подготовка визуальных материалов.

Contribution of the authors: Konopelko L. A. – development of the research concept, supervision of the research, analysis of the results, revision of the text; Okrepilov M. V. – methodological support, participation in the general editing of the article; Zavyalov S. V. – conducting research, processing of measurement results, drafting the manuscript and its editing; Chuev V. A. – drafting the manuscript and its editing, preparation of visual materials.

Конфликт интересов: Конопелько Л. А., Окрепилов М. В. являются членами редакционной коллегии журнала «Эталон. Стандартные образцы», но не имеют никакого отношения к решению опубликовать эту статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. Работа выполнена в рамках двух диссертационных исследований: 1) аспиранта ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» С. В. Завьялова «Разработка методов и средств измерения содержания примесей в сверхчистом аргоне»; 2) аспиранта ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» В. А. Чуева «Метрологическое обеспечение производства стандартных образцов состава высокочистого гелия». Научный руководитель перечисленных диссертационных исследований – Конопелько Л. А., д-р техн. наук, профессор кафедры «Теоретическая и прикладная метрология» ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Conflict of interest: L. A. Konopelko and M. V. Okrepilov are members of the Editorial Board of the journal “Measurement Standards. Reference Materials”, but have no relation to the decision to publish this article. The article underwent the standard peer-review procedure accepted by the journal. The authors declare no other conflicts of interest. The other authors declare an absence of any conflict of interest requiring disclosure in this article. The work was carried out

within the framework of two dissertation studies: 1) by S. V. Zavyalov, a postgraduate student at the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, titled “Development of Methods and Measuring Instruments for Determining Impurity Content in Ultra-High Purity Argon”; 2) by V. A. Chuev, a postgraduate student at the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, titled “Metrological Assurance for the Production of Reference Materials for the Composition of High-Purity Helium”. The scientific supervisor of these dissertation studies is L. A. Konopelko, Dr. Sci. (Eng.),

Professor of the Department of Theoretical and Applied Metrology, D. I. Mendeleev Institute for Metrology.

Финансирование: Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора.

Funding: This research did not receive financial support in the form of a grant from any governmental, for-profit, or non-profit organizations.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Фастовский В. Г., Ровинский А. Е., Петровский Ю. В.* Инертные газы. М. : Атомиздат, 1972. 352 с.
2. *Раихле Л.* Аргон в металлургии. М. : Металлургия, 1971. 120 с.
3. Рафинирование стали инертным газом / Под ред. А. Ф. Каблуковского. М. : Металлургия, 1975. 231 с.
4. *Червоний И. Ф.* Кремний поликристаллический полупроводниковый. Одесса : Куприенко С. В., 2018. 169 с.
5. *Головко Г. А.* Криогенное производство инертных газов. Л. : Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1983. 379 с.
6. *Яшин Я. И., Яшин А. Я.* Аналитическая хроматография. Методы, аппаратура, применение // *Успехи химии*. 2006. Т. 75, № 40. С. 366–379.
7. *McNair H. M., Miller J. M., Snow N. H.* Basic gas chromatography. Hoboken : John Wiley & Sons, 2019. 288 p.
8. *Grob R. L., Barry E. F.* Modern practice of gas chromatography. Hoboken : John Wiley & Sons, 2004. 1064 p.
9. *Яшин Я. И., Яшин Е. Я., Яшин А. Я.* Газовая хроматография. М. : ТрансЛит, 2009. 528 с.
10. *Крылов Е. В.* Газоразрядный ионизатор в аргоновом ионизационном детекторе // *Журнал технической физики*. 2000. Т. 70, № 11. С. 126–132.
11. Ионизационный разрядный высокочастотный детектор : пат. № 2821842 РФ ; заявл. 12.02.2024 : опубл. 26.06.2024, Бюл. № 18. 10 с.
12. Проблемы при анализе примесей в аргоне высокой чистоты / *С. В. Завьялов* [и др.] // *За нами будущее : Тезисы докладов III Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов и тексты работ участников пилотного Международного конкурса «Лучший молодой метролог МГС СНГ» 2024 года, 11–14 июня 2024 г. / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) [и др.]. Санкт-Петербург : ООО «Типография Литас+», 2024. С. 304.*

REFERENCES

1. Fastovsky VG, Rovinsky AE, Petrovskiy Yu V. Inert gases. Moscow: Atomizdat; 1972. 352 p. (In Russ.).
2. Reichle L. Argon in metallurgy. Moscow: Metallurgy; 1971. 120 p. (In Russ.).
3. Refining steel with inert gas. Kablukovskij AF (eds.). Moscow: Metallurgy; 1975. 231 p. (In Russ.).
4. Chervony IF. Polycrystalline semiconductor silicon. Odessa: Kuprienko SV; 2018. 169 p. (In Russ.).
5. Golovko GA. Cryogenic production of inert gases. Leningrad: Mashinostroenie, Leningrad Branch; 1983. 379 p. (In Russ.).
6. Yashin YaI, Yashin AYa. Analytical chromatography. Methods, instrumentation and applications. *Uspekhi Khimii*. 2006;75(4):366–379. (In Russ.).
7. McNair HM, Miller JM, Snow NH. Basic gas chromatography. Hoboken: John Wiley & Sons; 2019. 288 p.
8. Grob RL, Barry EF. Modern practice of gas chromatography. Hoboken: John Wiley & Sons; 2004. 1064 p.
9. Yashin YaI, Yashin EYa, Yashin AYa. Gas chromatography. Moscow: TransLit; 2009. 528 p. (In Russ.).
10. Krylov EV. Gas discharge ionizer in an argon ionization detector. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2000;70(11):126–132. (In Russ.).
11. Konopelko LA, Gershkovich SN, Shtenger MB, Zavyalov SV. Ionization-Discharge High-Frequency Detector. Patent RF, no. 2821842, 2024. (In Russ.).
12. Zavyalov SV, Chuev VA, Gershkovich SN, Konopelko LA. Problems in the analysis of impurities in high-purity argon. In: *Za nami budushhee: Abstracts of the III international scientific and practical conference of young scientists and specialists and texts of the works of the participants of the pilot international competition “Luchshij molodoj metrolog MGS SNG” 2024, 11–14 June 2024, Saint Petersburg, Russia.* Saint Petersburg: ООО “Tipografiya Litass+”; 2024. P. 304. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Конопелько Леонид Алексеевич – д-р техн. наук, профессор кафедры «Теоретическая и прикладная метрология», ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
E-mail: lkonop2@gmail.com

Окрепилов Михаил Владимирович – д-р техн. наук, доцент, заместитель генерального директора по качеству и образовательной деятельности ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: m.v.okrepilov@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9815-1795>

Завьялов Сергей Валерьевич – инженер-хроматографист 2-й категории ООО «МОНИТОРИНГ»

190013, г. Санкт-Петербург, а/я 113
e-mail: zsv@ooo-monitoring.ru

Чуев Владимир Александрович – главный технолог производства стандартных образцов ООО «МОНИТОРИНГ»

190013, г. Санкт-Петербург, а/я 113
e-mail: chuev@ooo-monitoring.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Leonid A. Konopelko – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Theoretical and Applied Metrology, D. I. Mendeleev Institute for Metrology

19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: lkonop2@gmail.com

Mikhail V. Okrepilov – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Deputy Director of Quality and Educational Activity, D. I. Mendeleev Institute for Metrology

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: m.v.okrepilov@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9815-1795>

Sergey V. Zavyalov – 2nd category Chromatography Engineer, MONITORING LLC

P.O. Box 113, St. Petersburg, 190013, Russia
e-mail: zsv@ooo-monitoring.ru

Vladimir A. Chuev – Chief Technologist of Reference Material Production, MONITORING LLC

P.O. Box 113, St. Petersburg, 190013, Russia
e-mail: chuev@ooo-monitoring.ru