



Современные
инструментальные методы
химического анализа
Часть 2. Хроматография,
масс-спектрометрия,
термоанализ

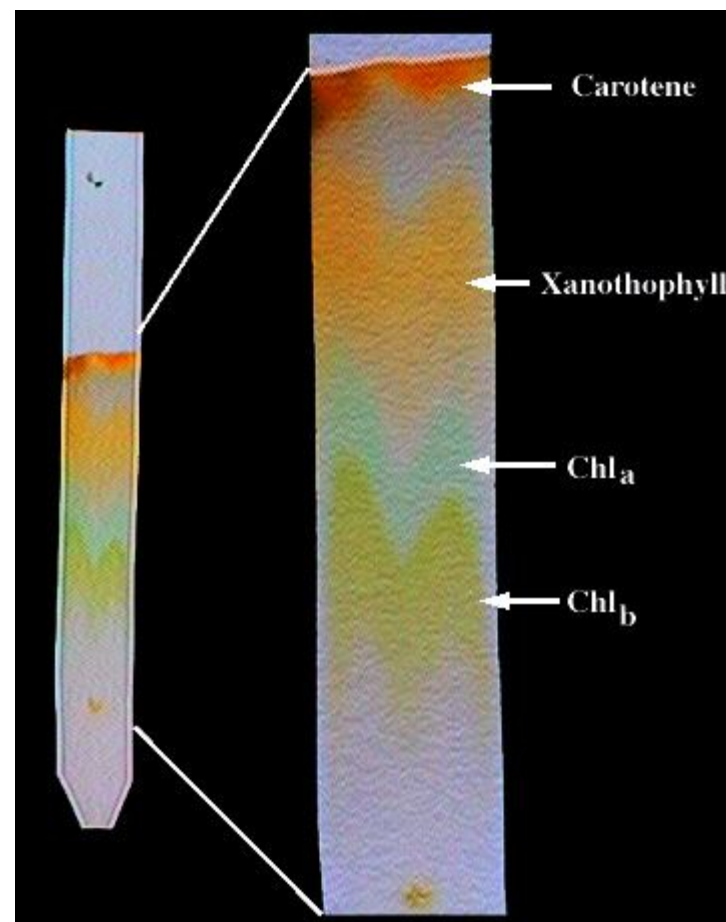
Соковиков Я.В., SchelTec AG
Yaroslav.Sokovikov@scheltec.ru



Хроматография

Хроматографические методы анализа

- Одни из самых распространенных методов инструментального анализа
- Открыты русским ботаником М. Цветом в 1906 году при анализе экстрактов растительных пигментов
- Методы основаны на разделении смесей веществ в растворе (в жидкости, газе и т.д.) на сорбентах
- Разделение происходит при прохождении раствора (подвижной фазы) над сорбентом (неподвижная фаза) и избирательной адсорбции анализируемых компонентов на сорбенте
- По типу подвижной фазы разделяют:
 - Газовая хроматография (ГХ, GC)
 - В отечественной литературе иногда называют газо-жидкостная хроматография, потому что сорбент – часто тонкий слой нелетучей жидкости на твердом носителе
 - Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ, HPLC)

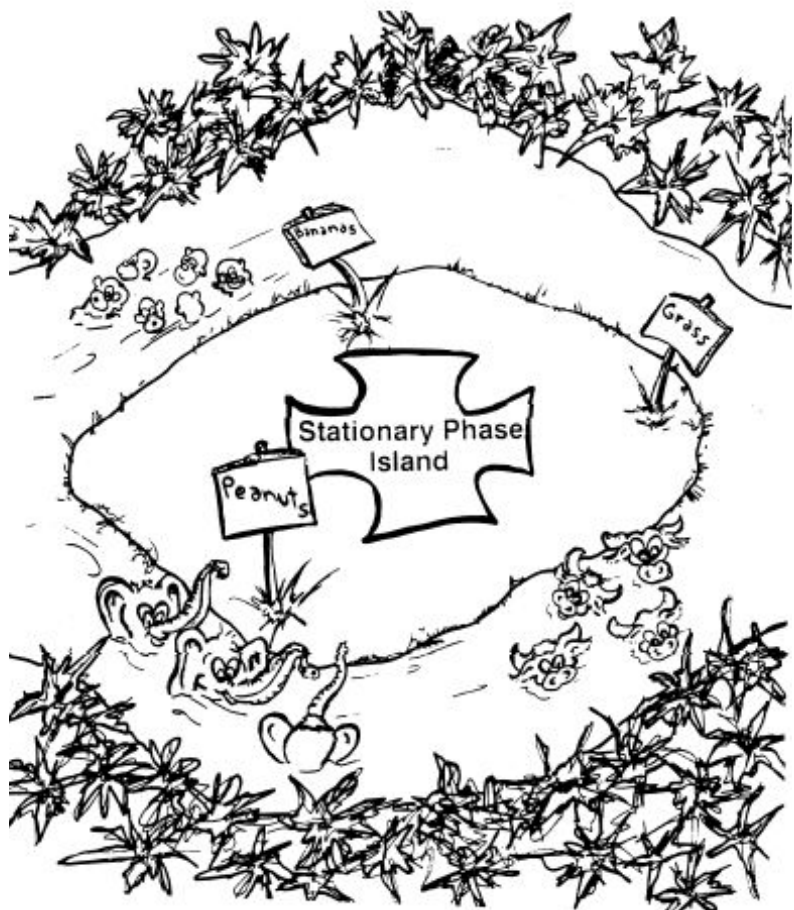


Принцип хроматографического разделения



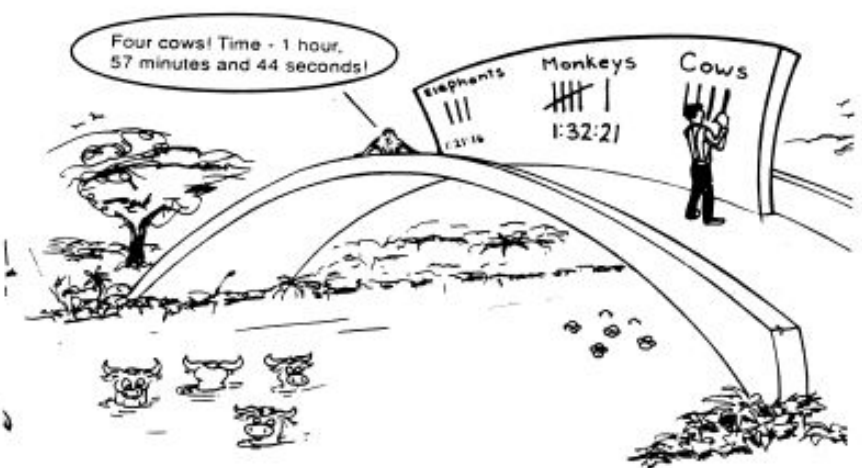
- Смесь веществ в паровой фазе (ГХ) (переведены в пар в инжекторе) попадает в поток газа-носителя
- В случае ВЭЖХ смесь веществ вводится в поток жидкости, подаваемой насосом
- Потокom газа (жидкости) переносится по колонке
- На рисунке:
 - Слоны, коровы и обезьяны уносятся потоком воды по руслу реки

Принцип хроматографического разделения



- Компоненты смеси разделяются в соответствии с «родством» (полярностью) к неподвижной фазе
- На рисунке:
 - Слоны собираются у побережья острова где лежат орехи, коровы – где трава, обезьяны – где бананы

Принцип хроматографического разделения



The analysis is now complete.

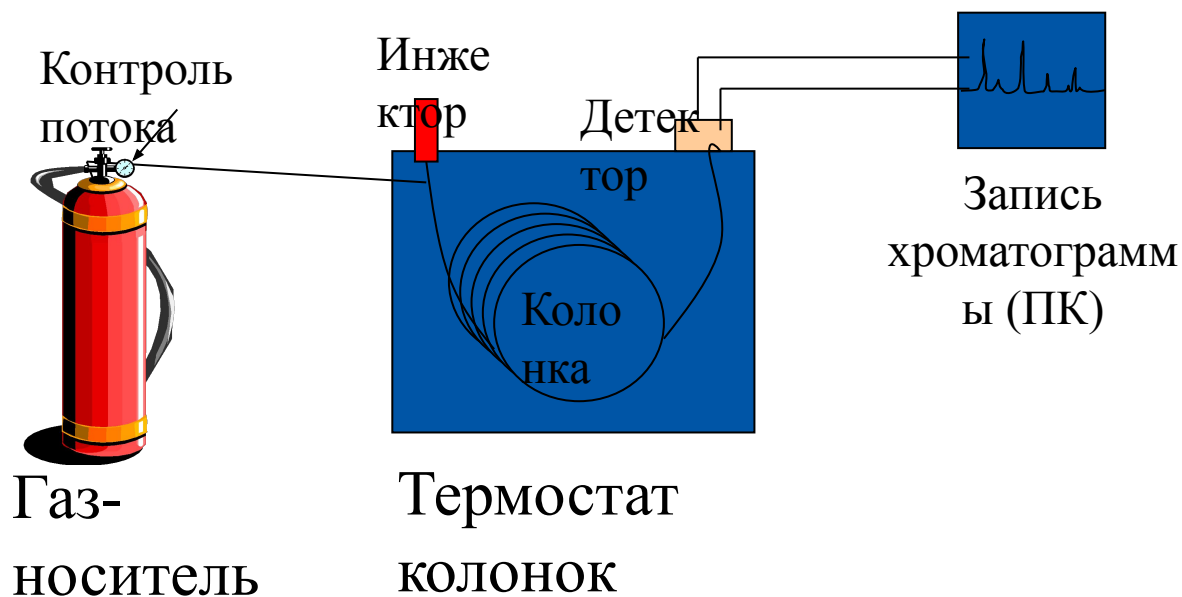
7

609511-0006

- После разделения газ-носитель (или жидкость) выносит каждый компонент отдельно и последовательно
- Компоненты после разделения регистрируются детектором спустя определенное время выхода из колонки – время удерживания – специфичное для каждого компонента
- На рисунке:
 - Слоны, коровы и обезьяны после разделения несутся потоком воды каждый в своей группе
 - Учетчик стоя на мосту считает сколько каких животных проходит за какое время

Газовая хроматография

- Разделение летучих органических соединений
- Разделение происходит при переносе смеси соединений в паровой фазе над сорбентом инертным газом-носителем
- Прибор называется газовый хроматограф
 - Основные части газового хроматографа:



- Типы колонок

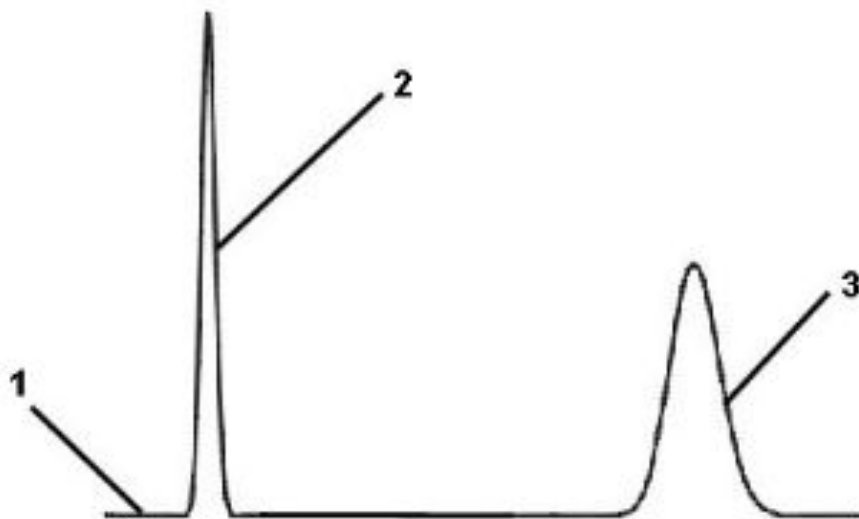


- Набивные
- Капиллярные
- Инжекторы
 - Для набивных колонок
 - Для капиллярных колонок – с делением потока
 - Специализированные приставки для ввода пробы
 - Парофазное дозирование
 - Термодесорбционная приставка
 - Твердофазная экстракция
- Термостат колонок
 - С программированием температуры

Газовая хроматография

- Детектора
 - Универсальные
 - Масс-спектрометрические - MS
 - Термокондуктометрические (катарометр) – TCD
 - Селективные
 - Пламенно-ионизационные (ПИД) – FID
 - большинство органических веществ, сгорание в водородно-воздушном пламени
 - Электронно-захватный (ЭЗД) – ECD
 - Галогенсодержащие вещества, ионизация под действием радиоактивного излучения
 - Азотно-фосфорный – NPD
 - Специфичный для азот и фосфор-содержащих веществ
 - Пламенно-фотометрический – FPD
 - Специфичный для серо и фосфор-содержащих веществ
 - Хемилюминесцентный – SCL
 - Специфичный для серо-содержащих веществ
 - Фотоионный – PID
 - Специфичный для ароматических веществ
 - И т.д.

- Хроматограмма – зависимость сигнала детектора от времени. На хроматограмме различают различные части: 1 – нулевая линия, полученная при регистрации сигнала детектора во время выхода чистого газа-носителя; 2 – пик несорбирующегося компонента; 3 – пик, полученный при регистрации сигнала во время выхода определяемого компонента. Пик ограничивается фронтом, соответствующим возрастанию концентрации компонента до максимальной, и тылом, отвечающим убыванию концентрации компонента в носителе



Качественный анализ в хроматографии

- ▶ Каждое вещество выходит в одно и то же время при одинаковых условиях анализа
 - Тип колонки
 - Скорость потока носителя
- ▶ Параметр, характеризующий время выхода компонента называется время удерживания t_R
 - При одинаковых условиях анализа оно индивидуально для каждого вещества
 - Для приведения к стандартным условиям используют термин приведенное время удерживания $t_R' = t_R - t_m$

где t_m - время удерживания несорбирующегося компонента
- ▶ Для сравнения величин удерживания, полученных на различных приборах, очень часто используют логарифмический индекс удерживания Ковача:

$$I = 100 \left(\frac{\lg t'_{Rx} - \lg t'_{Rz}}{\lg t'_{R(z+1)} - \lg t'_{Rz}} + z \right)$$

где t'_{Rx} – приведенное время удерживания определяемого компонента;
 t'_{Rz} и $t'_{R(z+1)}$ – приведенные времена удерживания n-алканов с числом атомов углерода z и $(z+1)$, элюирующихся до и после определяемого вещества.

Количественный анализа в хроматографии

- Основывается на интегрировании площади пика компонента
- Выделяют два типа обсчета хроматографии
 - Методом нормализации
 - Методом внутреннего стандарта
- Метод нормализации - обсчет площади всех хроматографических пиков хроматограммы и приведении площади пика аналита к общей площади всех пиков хроматограммы:

$$\omega_i = S_i \cdot k_i / \sum S_i \cdot k_i \cdot 100\% ,$$

где ω_i – массовая доля i -го компонента в смеси, %; S_i – площадь пика i -го компонента; k_i – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора к i -у компоненту.

- Используется для смесей содержащих похोजие компоненты и небольшое их количество
- Метод внутреннего стандарта – введение в смесь компонента с известной концентрацией, обсчет пика аналита в приведении к площади пика стандарта:

$$\omega_i = (S_i \cdot k_i) / (S_{ст} \cdot k_{ст}) \cdot R \cdot 100\% ,$$

где $S_{ст}$ – площадь пика вещества, введенного в качестве внутреннего стандарта; $k_{ст}$ – его поправочный коэффициент; R – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы.

- Используют для смесей, где необходимо определить небольшое количество (не все) компонентов или где нет возможности обсчитать все компоненты или нет информации о выходе или свойствах компонентов

Clarus 580 «гибкая конфигурация»
для большинства применений
2 Канальный ГХ

Конфигурация:

Ввод пробы: Вручную или автодозатором

Управление газом: ручное или PPC

Охлаждение термостата колонок: CO₂, LN₂ или Climachrom 1000

Инжекторы (испарители):

Для насадочных колонок,

Для капиллярных колонок:

- Стандартный S/S инжектор (CAP)
- Программируемый S/S инжектор (PSS)
- Программируемый On-Column инж. (POC)

Детекторы:

ДТП, ПИД, ЭЗД, ПФД (ППФД), ФИД, АФД, ХЛД,
ДИПР и МС

PreVent: доступно с PPC

Swafer: доступно с PPC



Clarus 680 «Лучшие характеристики»

2 Канальны ГХ

Быстрые нагрев и охлаждение!



Конфигурация:

Ввод пробы: Вручную или Авьлдозатором

Управление газами: PPC

Охлаждение термостата колонок: CO₂, LN₂
Climachrom 1000

Инжекторы (испарители):

Для насадочных колонок,

Для капиллярных колонок:

- Стандартный S/S инжектор (CAP)
- Программируемый S/S инжектор (PSS)
- Программируемый On-Column инж. (POC)

Детекторы:

ДТП, ПИД, ЭЗД, ПФД (ППФД), ФИД, АФД, ХЛД,
ДИПР и МС

PreVent: Доступно

Swafer: Доступно

Turbomatrix – приставки для газовой хроматографии

□ Термодесорберы

• Дозаторы равновесного пара

TurboMatrix TD

TurboMatrix ATD

TurboMatrix HS
110

TurboMatrix HS 40

TurboMatrix HS
16

Дооснащен
ие

Дооснащен
е

Дооснащен
е

Дозаторы равновесного пара Turbomatrix

• Уникальная система ввода балансом давления

• Химически инертная система. Pt/Ir Игла для высококоррозионных проб

• Нет памяти образца

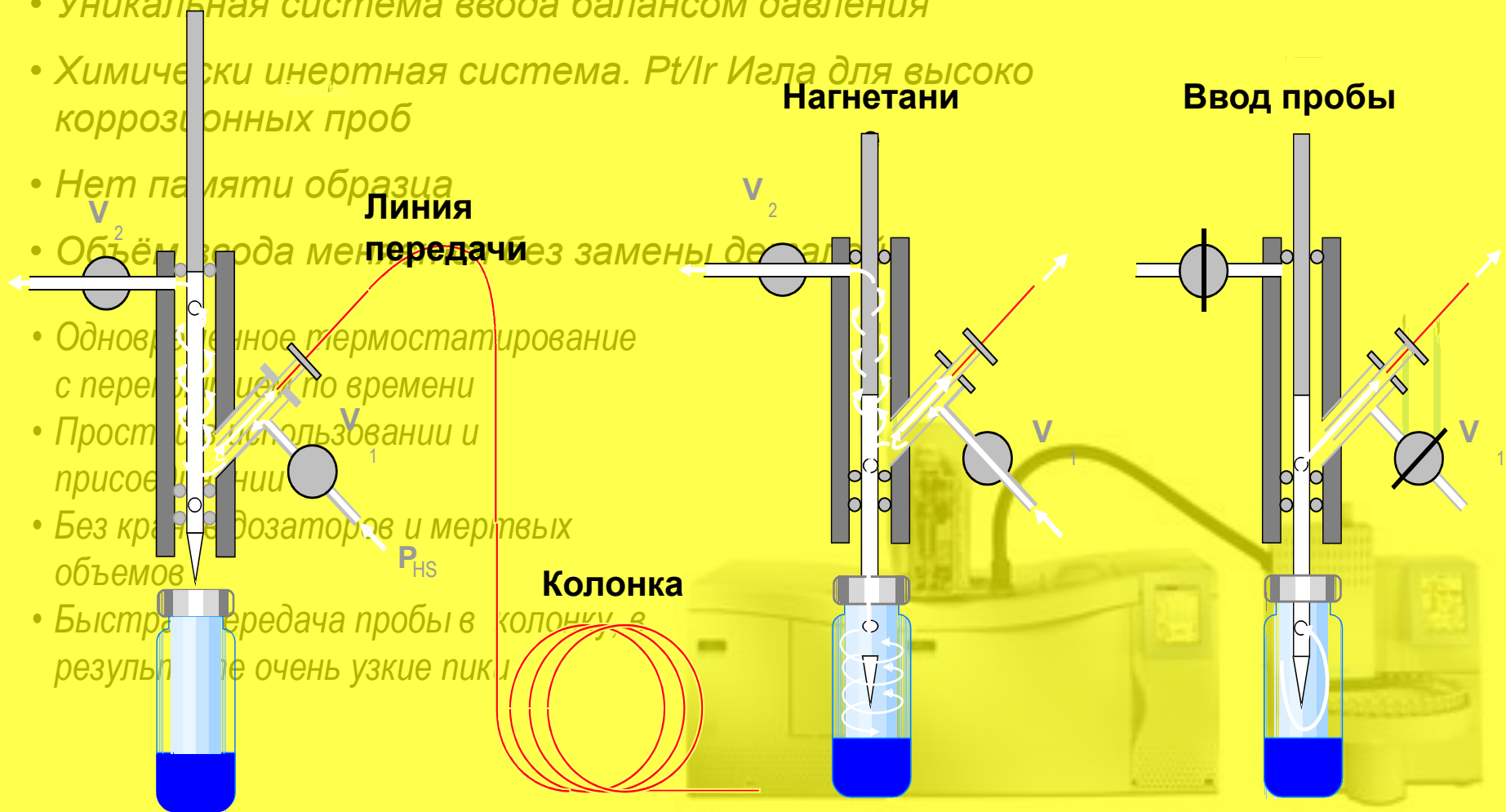
• Объем ввода мениска без замены деталей

• Одновременное термостатирование с переключением по времени

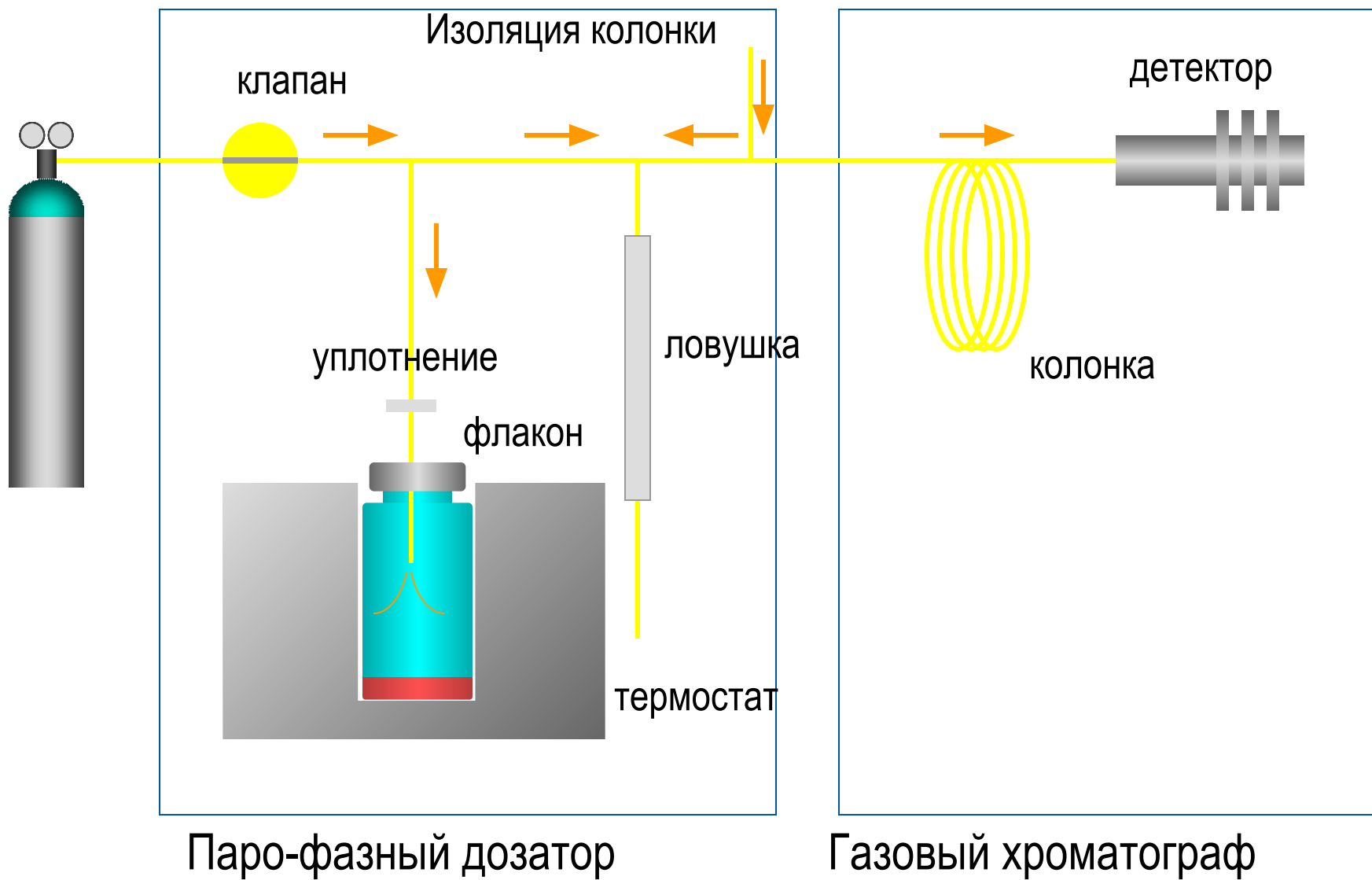
• Простота использования и присоединения

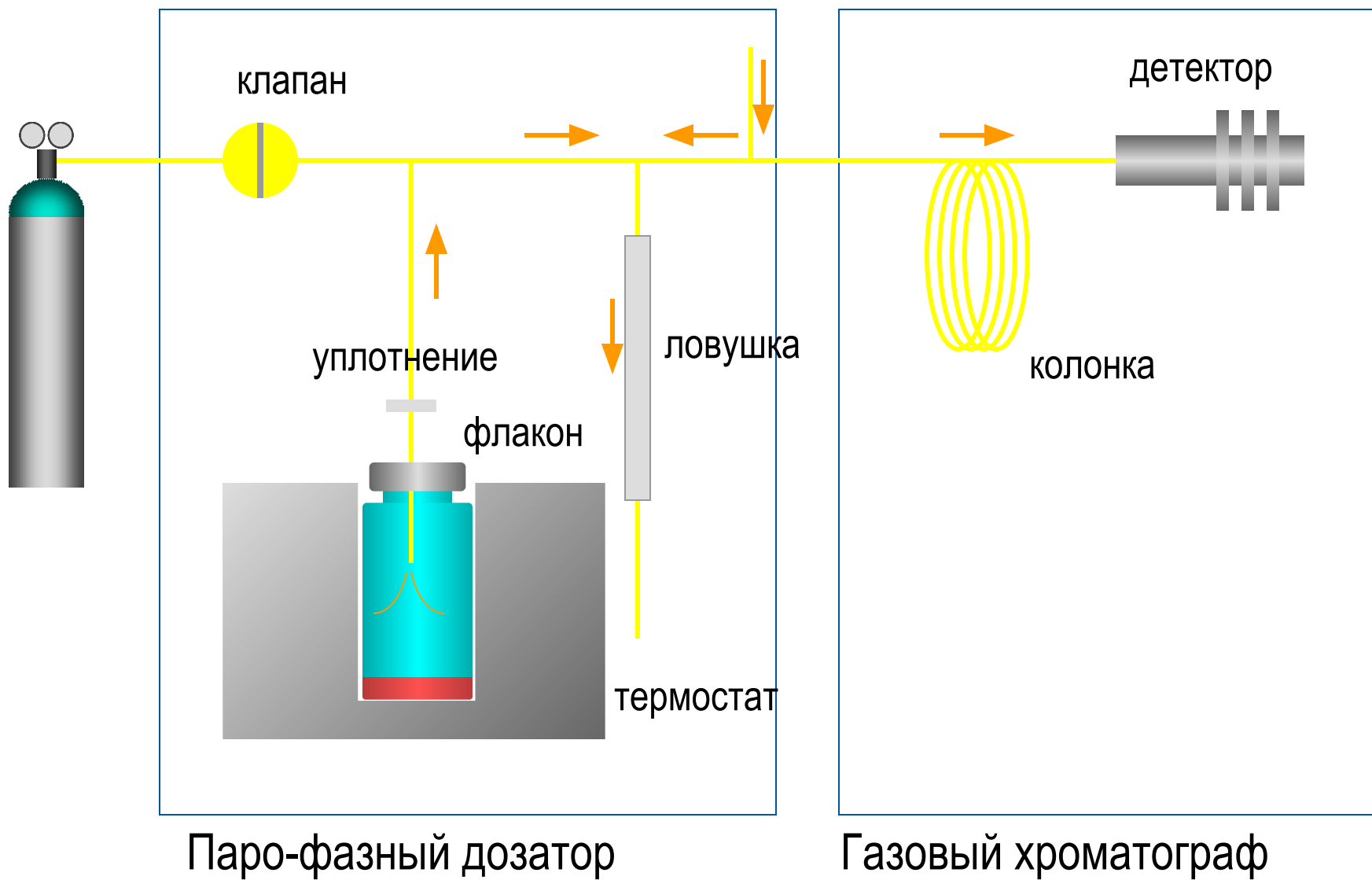
• Без краев дозаторов и мертвых объемов

• Быстрая передача пробы в колонку, в результате очень узкие пики

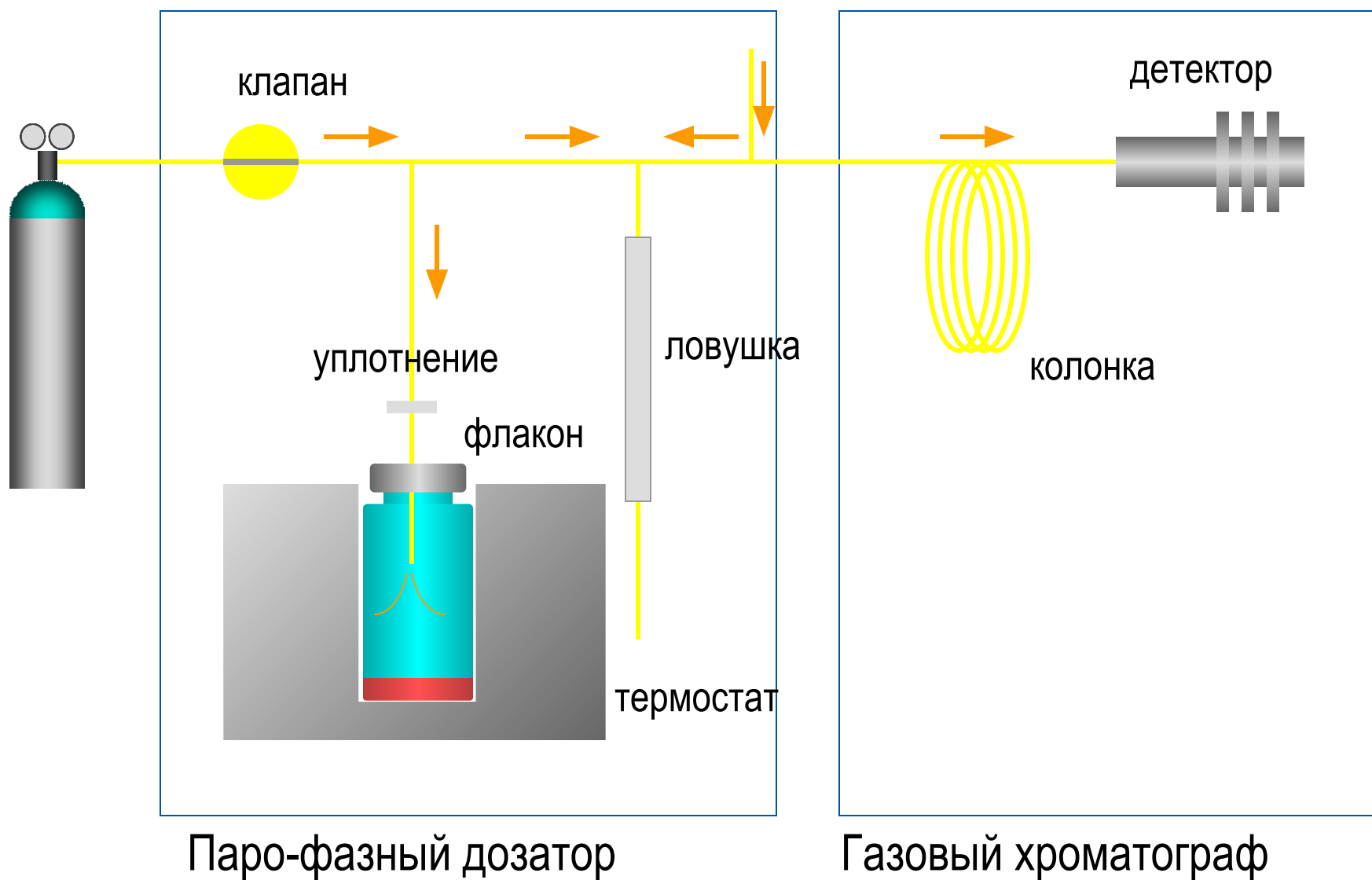


Нагнетание давления во флакон

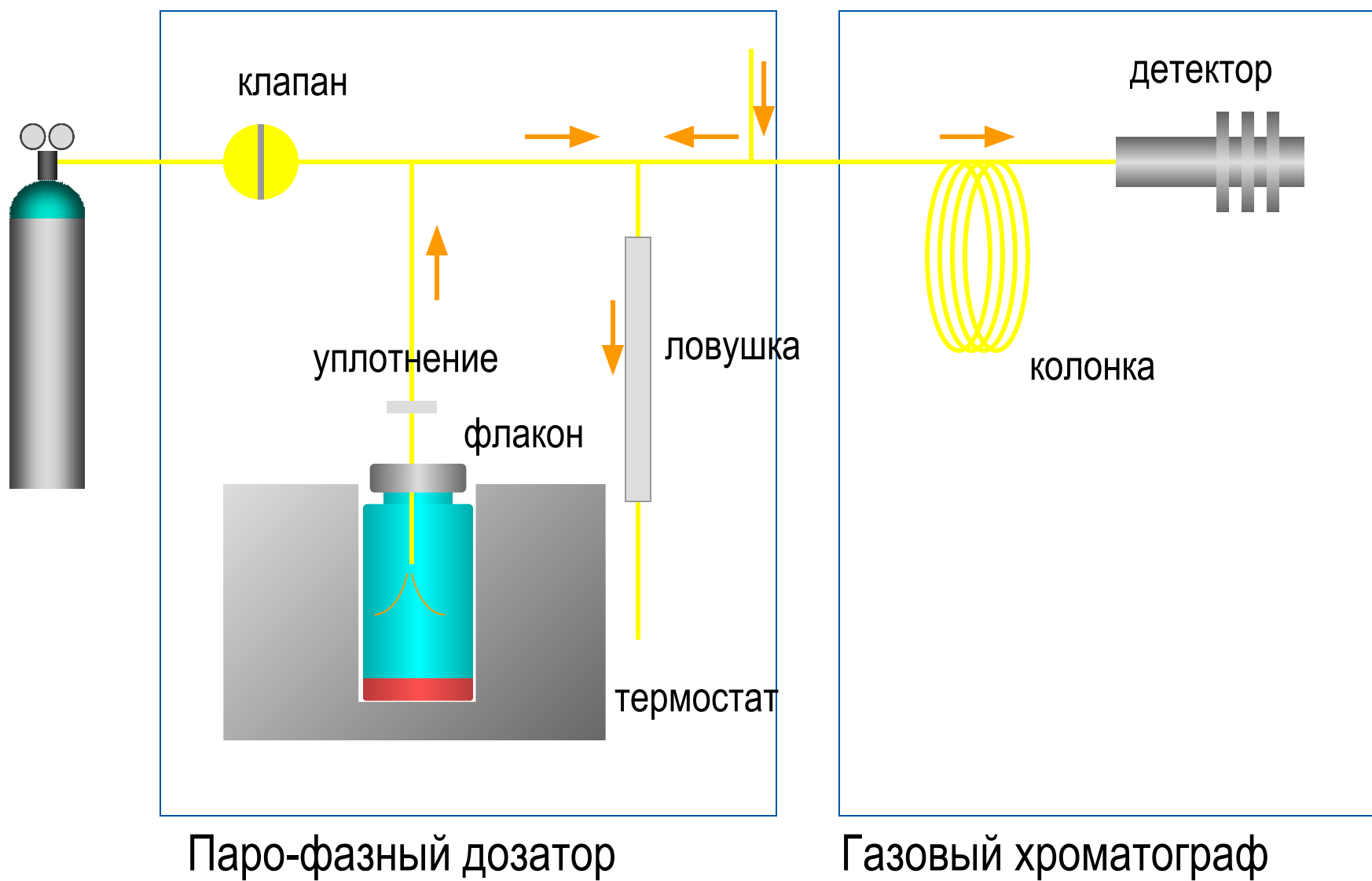


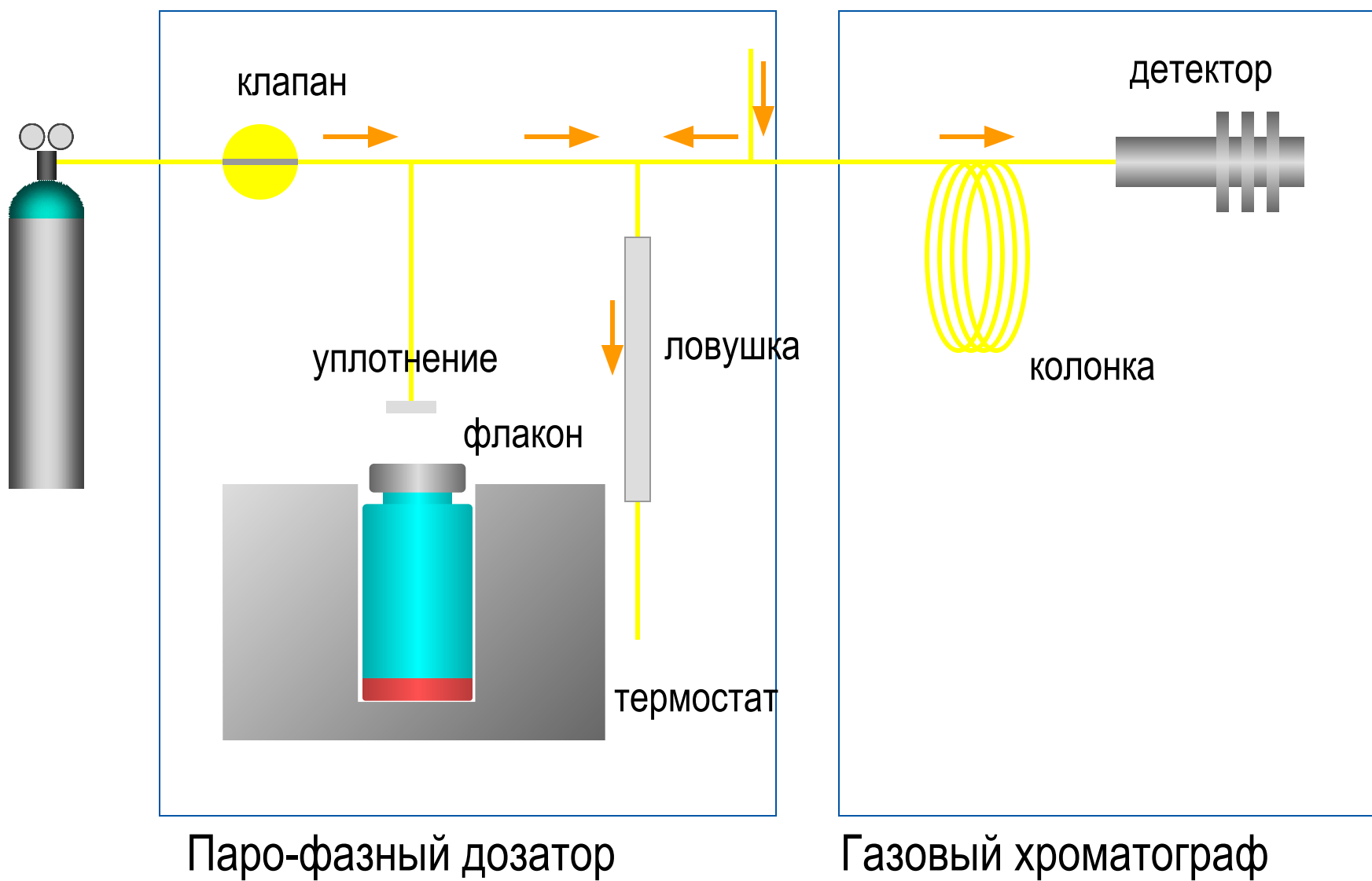


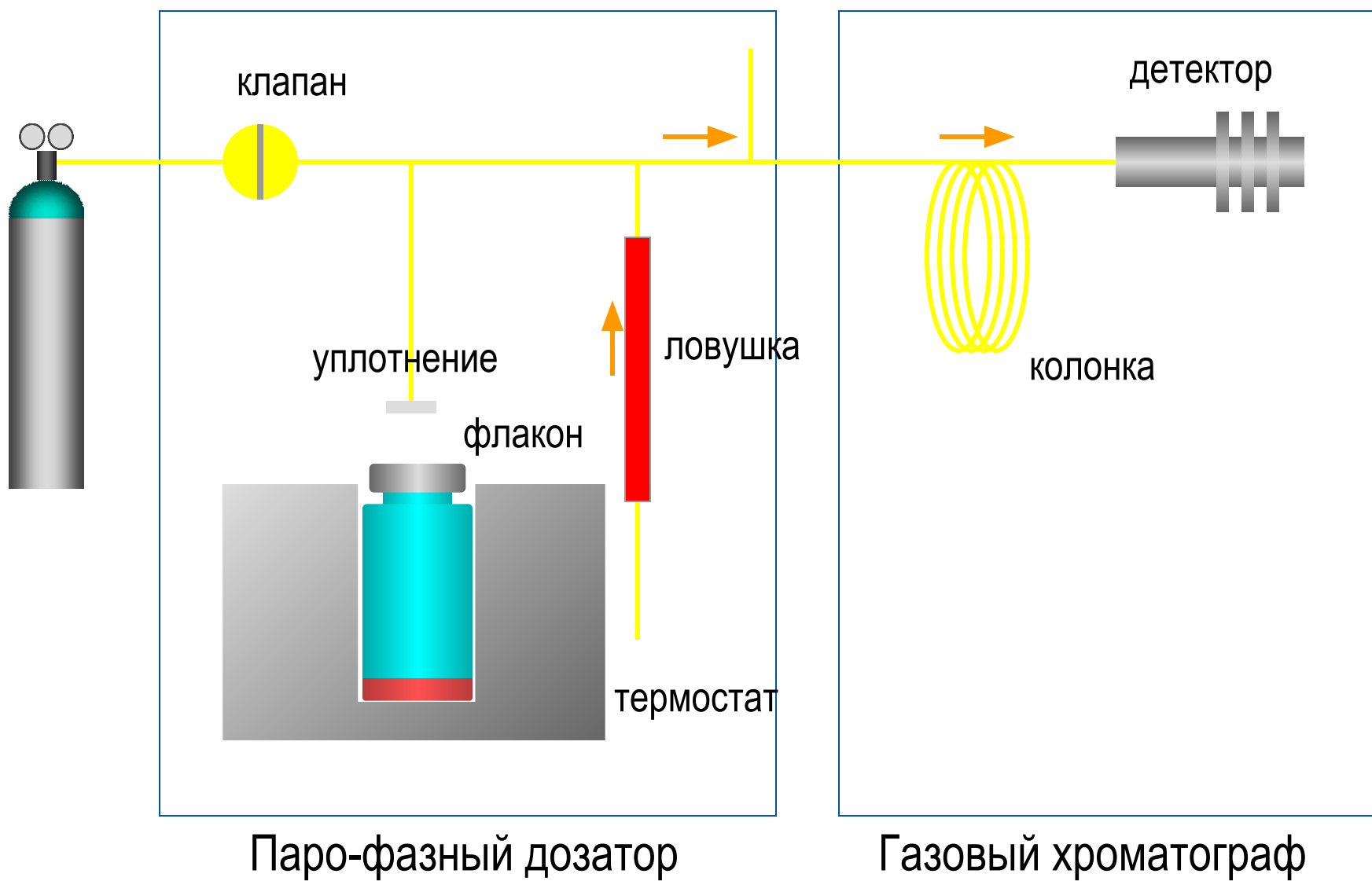
Повторное нагнетание давления



Повторная загрузка ловушки



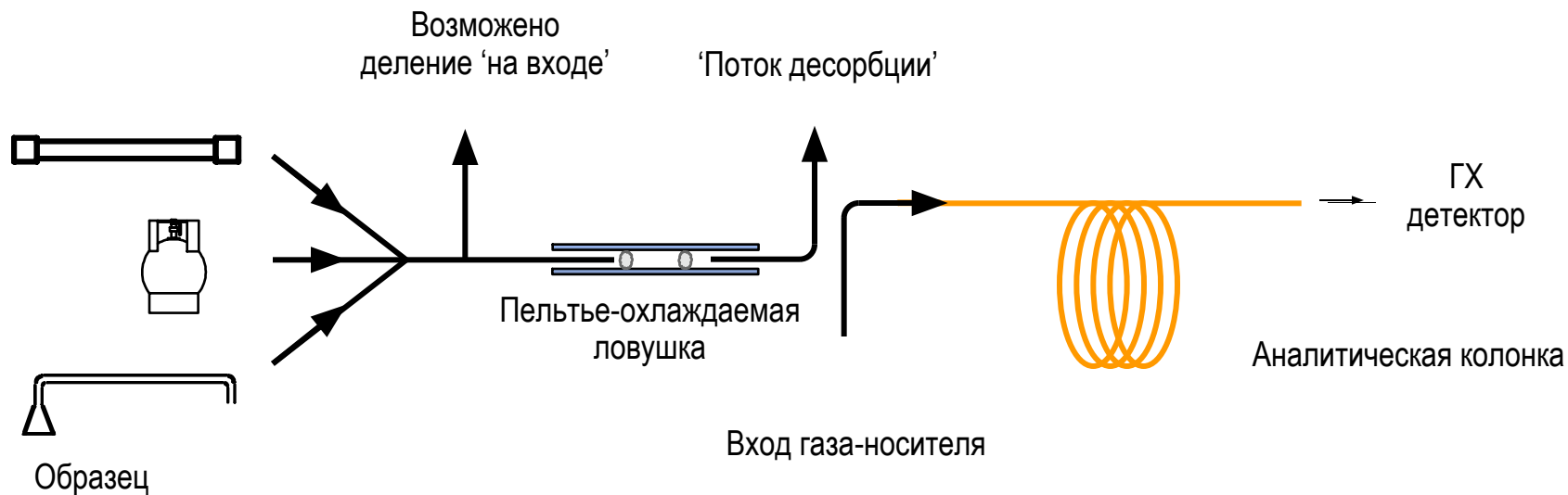




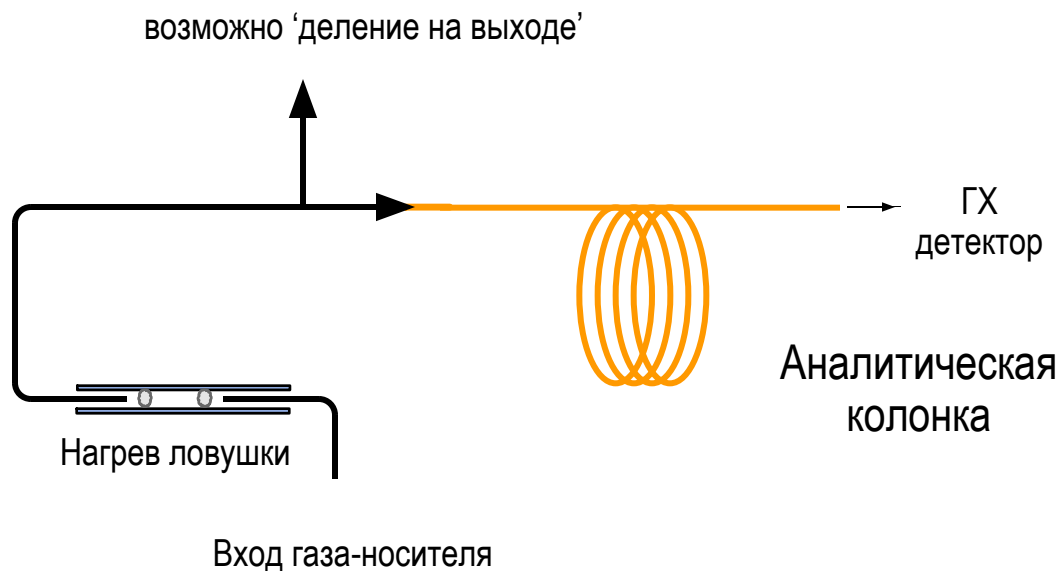
- TurboMatrix 100 TD – один образец и ручная пневматика
- TurboMatrix 150 ATD – автодозатор на 50 трубок и ручная пневматика
- TurboMatrix 300 TD – один образец и программное управление пневматикой (PPC)
- TurboMatrix 350 ATD – автодозатор на 50 трубок и программное управление пневматикой (PPC)
- TurboMatrix 650 ATD – автодозатор на 50 трубок, PPC и многообразие дополнительного оборудования для широкого диапазона применений



Стадия 1: Ввод пробы десорбцией с трубок, из канистр или прямой ввод воздуха



Стадия 2: Десорбция с ловушки



Двухстадийная термическая десорбция

- *Получение узких пиков на хроматограмме и возможность работать с насадочными и капиллярными колонками*
- *Возможность анализировать вещества с большим диапазоном температур кипения и образцов, содержащие влагу, при использовании режима обратной продувки и применении нескольких адсорбентов*
- *Доступно деление пробы перед и после ловушки (Режим MS)*

- Разделение органических соединений, растворенных в подвижной жидкой фазе
 - Вода, метанол, ацетонитрил и т.д.
 - Возможны различные смеси растворителей для улучшения растворения и разделения
- Разделение происходит при переносе растворов соединений в растворителе (подвижная фаза) через колонку с сорбентом
- Прибор называется жидкостной хроматограф
 - Обычно состоят из нескольких модулей
 - Основные модули жидкостного хроматографа:
 - Насос (со смешением компонентов и простые)
 - Вспомогательная система дегазации растворителей
 - Система ввода (автосэмплер)
 - Термостат колонок
 - Детектор



- Детектора
 - УФ/Вид – детектирование на фиксированных длинах волн
 - Диодная матрица – возможность сканирования УФ/Вид спектров
 - Флуоресцентный – сканирование флуоресцирующих веществ
 - Рефрактометрический – на основе коэффициента преломления
 - Кондуктометрический – на основе электропроводности – неорганические компоненты
 - Электрохимические
 - По светорассеиванию и т.д.
 - Масс-спектрометрические – квадрупольные, время-пролетные
 - ИСП-ОЭС, ИСП-МС
 - Радиометрические

Flexar FX-15 UHPLC насос

- Процесс разделения при **18,000 psi** для большинства применений требующих UHPLC увеличивает производительности в 10 раз – до **5 мл/мин** при 18,000 psi (124,1МПа)!
- «Зеленая» эффективность – расход элюента снижен в 10-15 раз

Оптический сенсор для синхронизации инжектора с положением плунжера
Максимальная повторяемость времен удерживания для UHPLC

Система организации монтажа трубок
Оптимизированные пути протекания жидкости для минимизации размера и максимизации пропускной способности

Межкомпонентная система дренажа
Свободное от ошибок, надежное управление утечками и межкомпонентная совместимость

Двойной плунжерный механизм насоса на 18,000 psi
Более плавный и точный поток для воспроизводимости времен удерживания

Интегрированная функция промывки плунжера
Сохраняет прецизионную чистоту насосов даже с буферами



Клапаны высокого давления Ti-tip и демпферы пульсаций
Рассчитаны на P >18,000 psi для работы в высокопроизводительной UHPLC

Дегазаторы Flexar

- Доступны три версии
 - Без дегазации
 - 3-х канальный дегазатор
 - 5-х канальный дегазатор
- Может быть скомбинирован с любым насосом Flexar

Трубки, подающие растворитель, удобно подключаются сзади.

Может держать до пяти 1-литровых бутылок с растворителями

Наращиваемый дизайн с системой прокладки трубок и встроенной системой дренажа Flexar

Съёмный поддон, вмещающий комплект бутылей



Flexar автодозатор

- УВЭЖХ автодозатор до 15,000 psi
- ВЭЖХ Автодозатор работает до 6500 psi,
- Поддерживает 3 режима ввода: полное заполнение петли, частичное заполнение петли и забор **μL-количества образца** с возвратом неиспользованной пробы
- Лучшее в классе время цикла: в режиме частичного заполнения петли, отбор и ввод пробы занимает **8 секунд**
- Низкая степень переноса загрязнения **<0.01%**
- **0.1 – 2500μL** – объём инъекции
- 3 режима термостатирования:
 - без термостатирования
 - от 4°C до комнатной температуры
 - 4 - 40 °C



Легкая
доступность



FX UV/VIS UHPLC Detector



Разработан для детектирования в УВЭЖХ

- **2.4 μ L ячейка** для высокого разрешения пиков в УВЭЖХ
- Детектирование со скоростью до **100 тчк/с** для фиксирования самых быстрых пиков в УВЭЖХ

Детектор в УФ / видимой обл

- Двухлучевой дизайн оптической схемы с возможностью выбора вольфрамового или дейтериевого источников света с диапазоном длин волн 190-700 nm
- Скорость сбора данных до 50 тчк/с
- **12 μ L проточная ячейка** стандарт – совместим с широким диапазоном набором дополнительных проточных ячеек



UV/VIS LC Detector

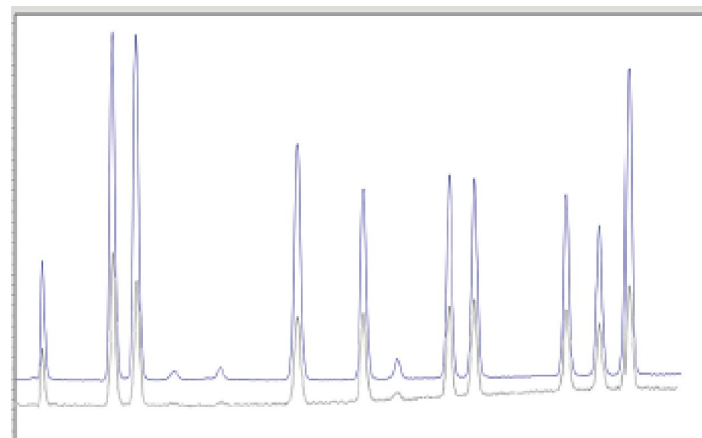
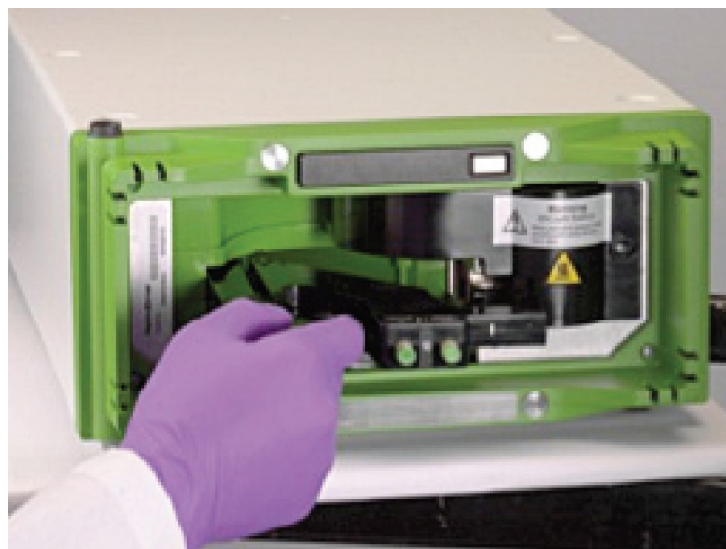
PDA Plus UHPLC/HPLC Detector



Новые микро ячейки

- **ХАРАКТЕРИСТИКИ**
- Диапазон длин волн 190 – 790 nm
- Точность установки ± 0.5 nm
- Оптическое разрешение 4 nm
- Количество фотодиодов 1024
- Цифровое разрешение 0.6 nm
- Линейность <3% при 2 AU
- Шум базовой линии <8 μ AU
- Дрейф <0.5 mAU/hr
- Скорость сбора данных 0.5 - 200 Hz
- Дизайн ячеек – пропускание света через центр кюветы «световода» с жидкостью
- Длина оптического пути 10 или 50 мм
- Объем ячейки 1 или 5 μ l
- Максимальное давление 1500 psi
- Материалы ячеек Кварц, PEEK, PTFE AF

PDA Plus детектор



Хроматограмма на УФ/Вид матрице

Refractive Index Detector



Устойчивый детектор общего назначения

- **Высоко стабильный и чувствительный** детектор основан на дифференциальном измерении показателя преломления чистого растворителя и раствора анализируемого вещества в этом растворителе. Используется при анализе слабо поглощающих в УФ и видимой областях спектра соединений, таких как полимеры, сахара, органические кислоты и триглицериды
- **Температурно-стабилизированная проточная ячейка** для стабильности базовой линии
- Автообнуление и автозаполнение сравнительной ячейки делает его простым в использовании

Объединяет чувствительность и специфичность

- **Два монохроматора**
- Легко объединяется с УФ/Вид детектором
- Ex 200-850 нм, 15 нм
- Em 250-900 нм, 15 или 30 нм



Fluorescence Detector

Flexar LC Термостаты колонок

- Три версии
 - Только нагрев
 - С элементами Пельтье (охлаждение и нагрев)
 - С элементами Пельтье с переключением / выбором колонок
- Встроенный датчик утечки
- Интегрированный нагреватель/охладитель растворителя уменьшающий температурные градиенты
 - Лучшие условия эксплуатации колонок
 - Лучшая повторяемость времен удерживания
- Температурный диапазон от 30°C до 90°C (5°C до 90°C для Peltier), контролируемый с точностью 0.2°C во всем температурном диапазоне

Большой, с простым держателем колонок размером до 30 см.

Наращиваемый дизайн с Flexar системой монтажа трубок и системой дренажа



...Прецизионный температурный контроль для улучшения стабильности времен удерживания.



Масс-спектрометрия

- При удалении электрона элемент превращается в положительно заряженный ион. Масс-спектрометр регистрирует ион. Каждый элемент имеет специфические изотопы.

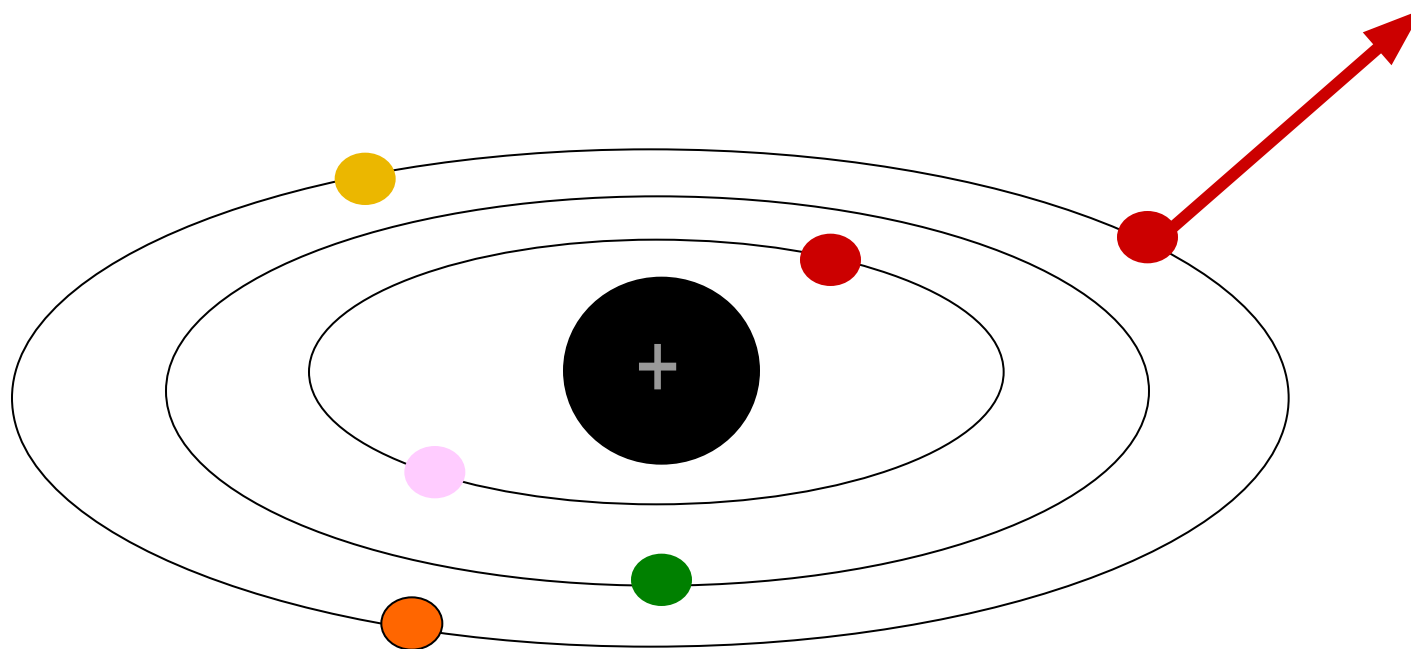
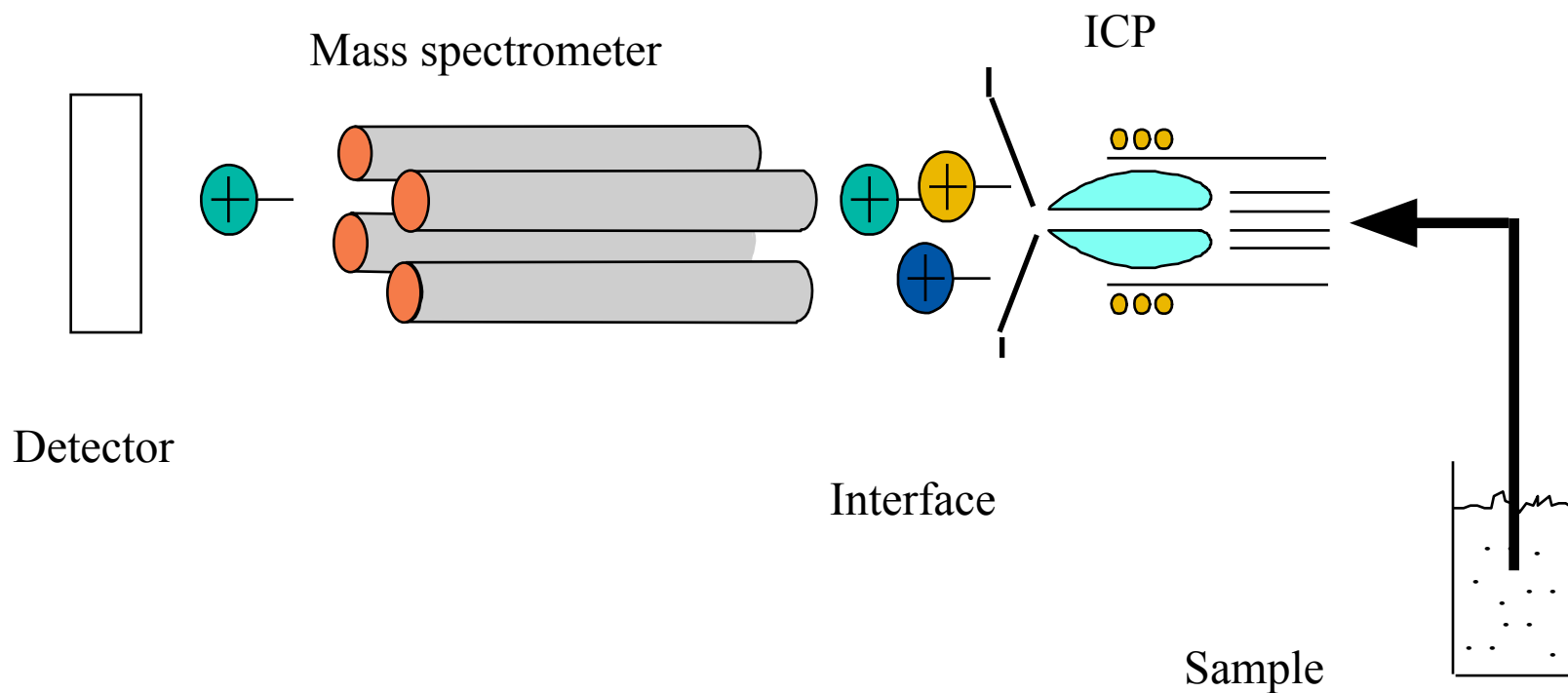


Схема ИСП-Масс- спектрометра

- Источник ионов такой же, как в ИСП эмиссионном спектрометре

Источник ионов - индуктивно-связанная аргоновая плазма (ИСП)

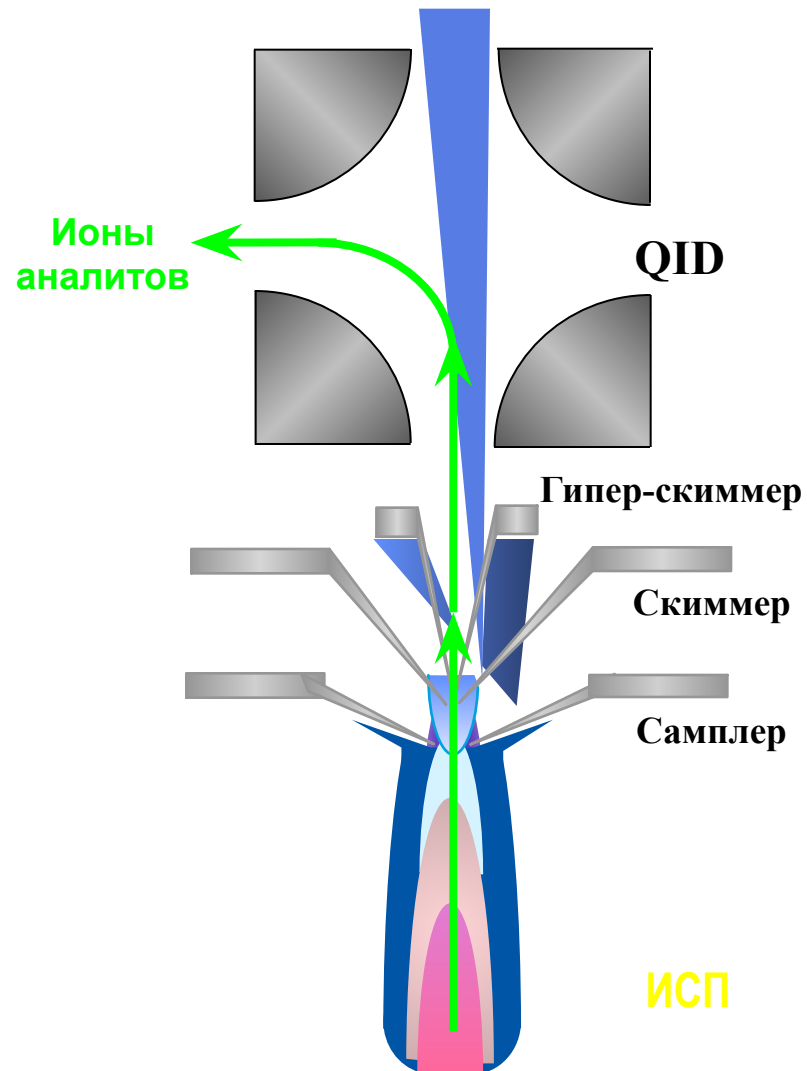
Ионы разделяются в квадруполе масс- спектрометра и регистрируются детектором



Уникальная комбинация 3-конусного интерфейса и Квадрупольного ионного дефлектора (QID™) дает:

- Чрезвычайную стабильность.
 - **Ионная оптика не требует чистки** даже при концентрированных образцах
 - **QID компенсирует загрязнение конусов.**
- Самые низкие фон и его шум
- 10x улучшение чувствительности на легких массах

Фотоны, нейтралы и неионизированные частицы



Преимущества метода ИСП-МС

- Метод многоэлементного определения
- Наиболее низкие DL элементов
 - Sub-ppt
 - Лучшие по сравнению с методом ААС-ЭТА
- Имеет простые спектры, ограниченное число изотопов
- Высокоскоростной метод
 - Определение >30 элементов в одном образце за 1-3 минуты
- Мало мешающих влияний
- Мешающие влияния предсказуемы и корректируются ПО
- Патентованная Динамическая Реакционная Система (DRC) позволяет исключить мешающие влияния



Ограничения метода ИСП-МС

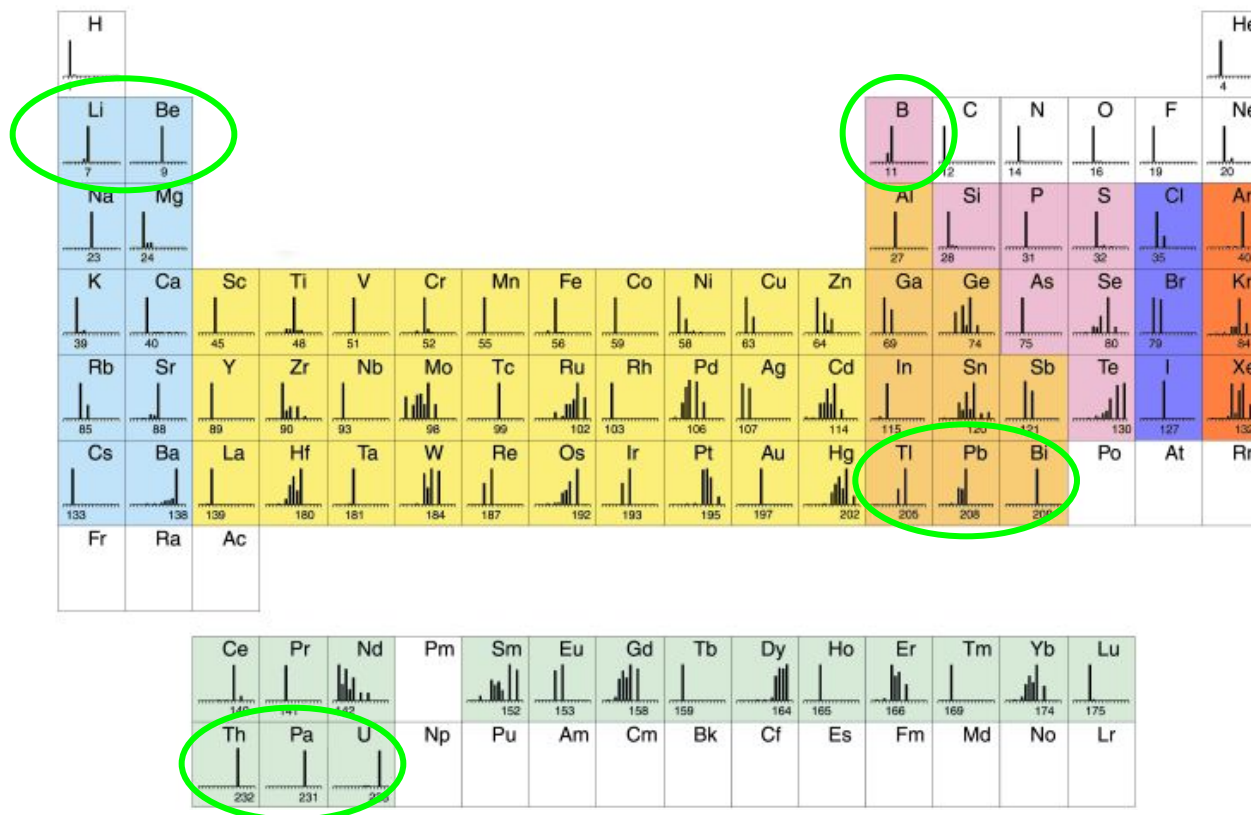
- Верхний предел концентраций ниже, чем у метода ИСП-АЭС
- Загрязнения плазменного интерфейса
 - Приводят к дрейфам
 - Система требует большего обслуживания, чем ИСП эмиссионный спектрометр
- Для определения высоких концентраций требуется предварительное разбавление образцов
- Мешающие влияния для элементов :
 - As, Se, Fe, Ca, K, Cr, V (но на уровнях недостижимых др.методами)
 - Можно исключить , используя динамические или коллизионные ячейки
- Системы дороже по сравнению с ИСП-спектрометрами

Новые методы устранения интерференции

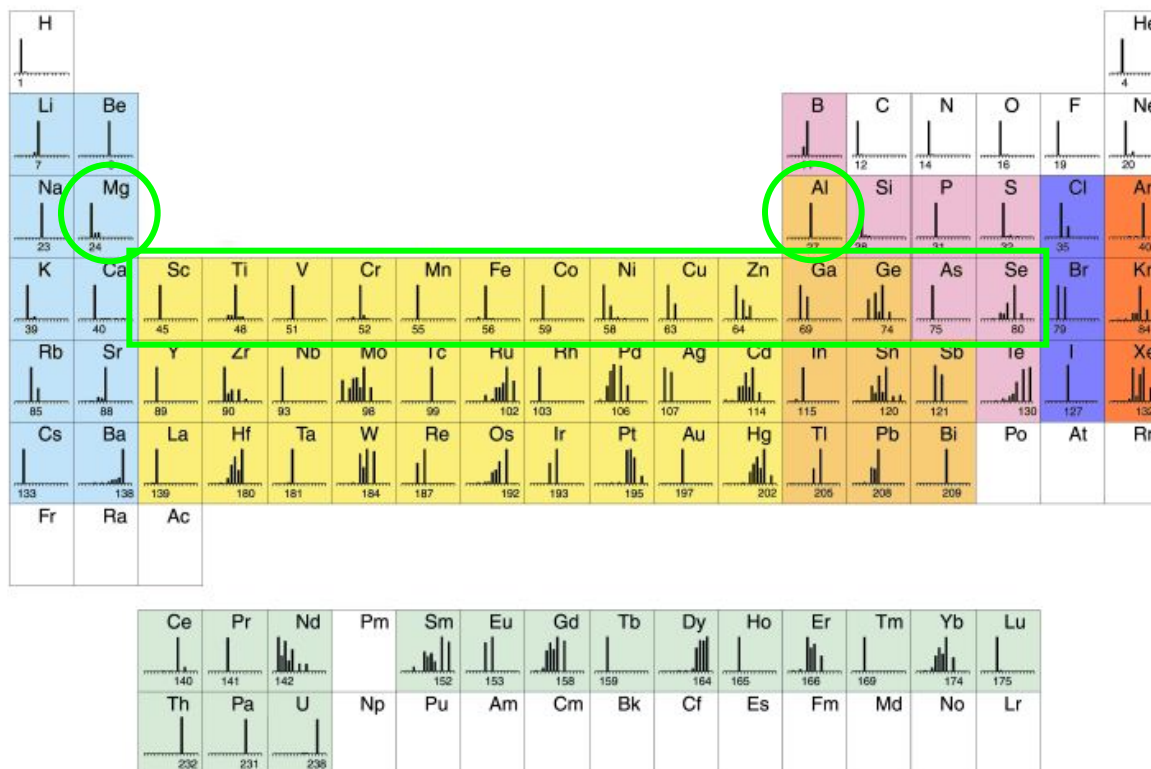
- Новая **Universal Cell Technology**
(Технология универсальной ячейки, ТУЯ) - инструмент с трех-режимной ячейкой
 - **Стандартный (STD) режим (без применения газа в ячейке)**
 - Уникальная вентилируемая ячейка дает правильные классические ICP-MS спектры
 - **Коллизионный режим (используется инертный газ в ячейке)**
 - Устраняет полиатомные интерферирующие ионы, используя Дискриминацию по Кинетической Энергии (KED)
 - **Реакционный режим (используется реакционный газ в ячейке)**
 - Отделяет ионы от интерферирующих изобарных и молекулярных ионов с использованием целевых реакций в Динамической Реакционной Системе (DRC)

Universal Cell Technology (UCT™)

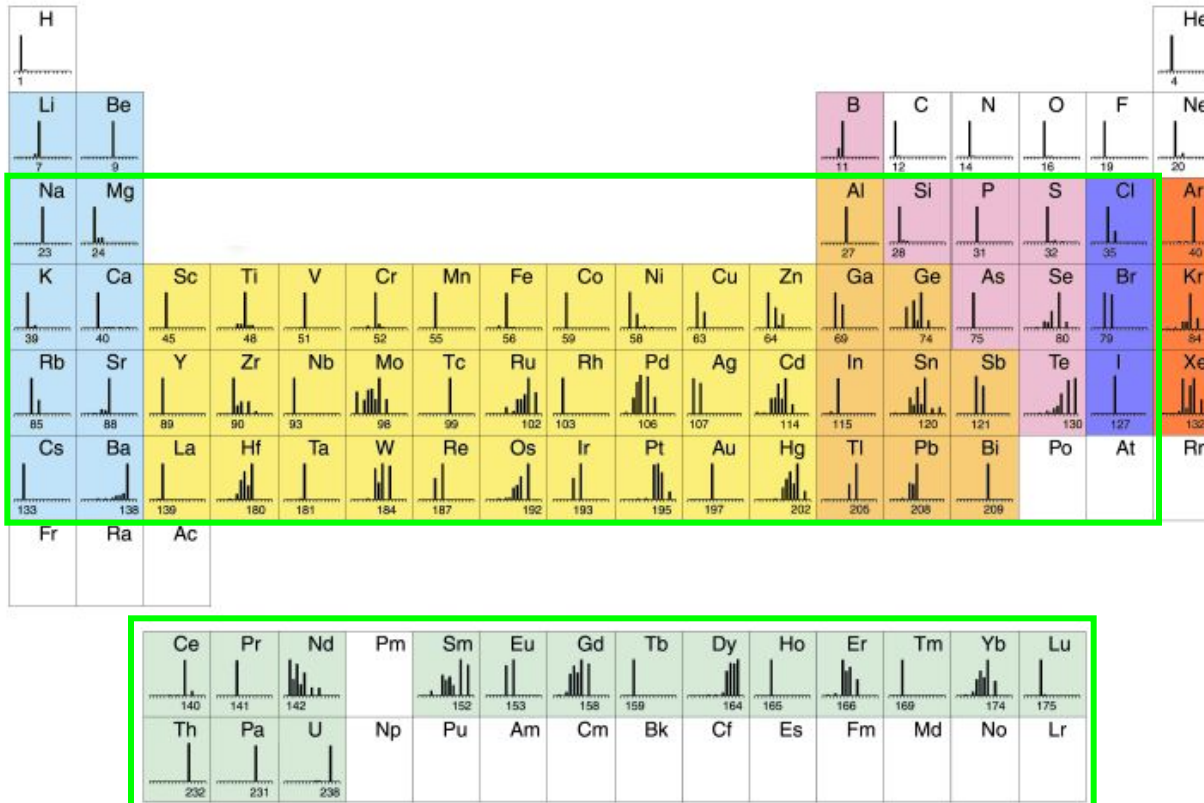
- Стандартный STD режим наиболее подходит для:
 - Применений с небольшими наложениями на аналиты
 - Для элементов с малой и большой массой



- Коллизионный (KED) режим наиболее подходит:
 - Для переходных элементов первого ряда
 - Приложений с общей интерференцией на умеренном уровне



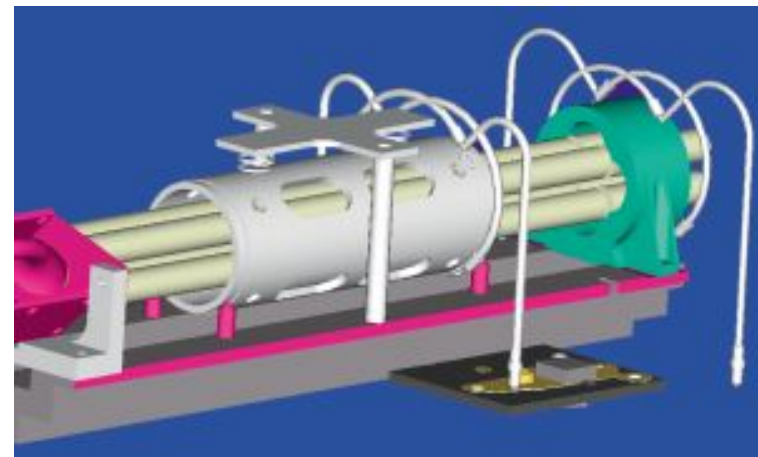
- Реакционный (DRC) режим наиболее подходит для:
 - Приложений с высоким уровнем наложений, требующих самого низкого фона (BEC)
 - Приложений, требующих разделения атомных изобаров.



... фон (BEC) для элементов с наложениями на суб-ppm уровне

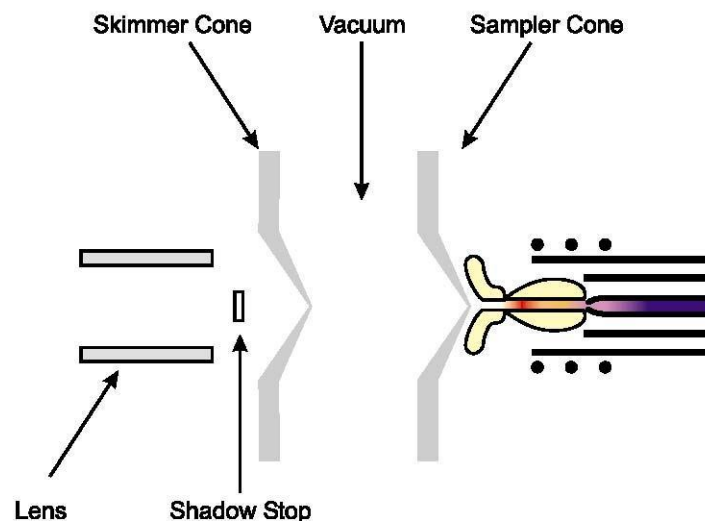
1. Квадрупольный масс-фильтр:

- Последовательное, но быстрое получение спектра (сканирование)
- Требуется вакуум для работы
- Его геометрия требует термостабильных материалов
- Он разделяет ионы по отношению массы к заряду
- Пики немного несимметричны
- Разрешение приблизительно 1 а.е.м.



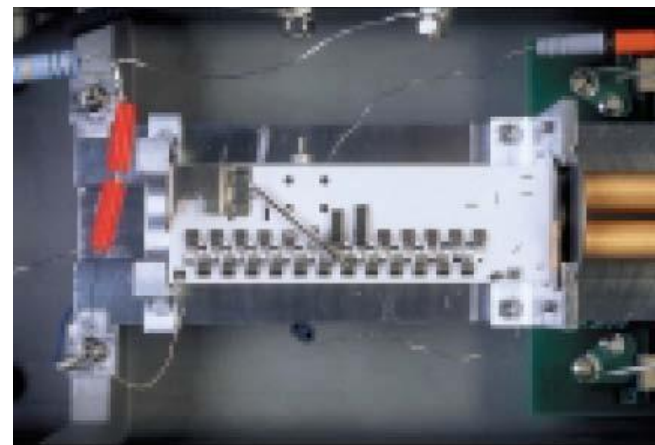
2. Правильно спроектированная ионная оптическая система выполняет три основные функции:

- Фокусирует ионы на вход ячейки устранения фона или сразу в квадрупольный масс-анализатор
- Отделяет ионы от нейтралов (атомов, молекул, кластеров) присутствующих в ионном пучке
- Не дает возможность фотонам из плазмы попадать на детектор



3. *Двухстадийные детекторы с дискретным динодом:*

- Преобразует удары ионов в электрические импульсы, которые можно сосчитать.
- Двух-стадийный детектор с дискретным динодом используется во всех продаваемых ИСП-МС системах.
- Две стадии детектора работают одновременно, давая более 9 порядков линейного динамического диапазона.

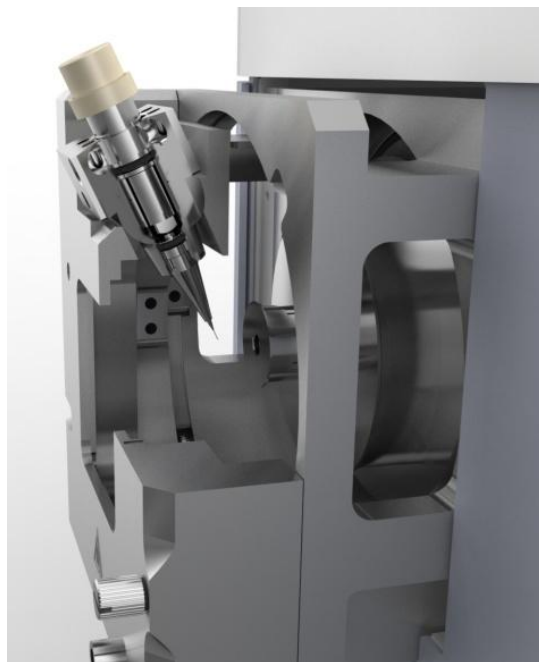


Хромато-масс спектрометрия

- Разделение и детектирование ионов на основе отношения масса/ заряд
- Метод идентификации соединений в хроматографии
- Основные части масс-спектрометра
 - Система ввода образца
 - Источник ионов
 - Масс-анализатор – вакуумная система
 - Квадрупольный (Q)
 - Время-пролетный (TOF)
 - Детектор – электронный умножитель



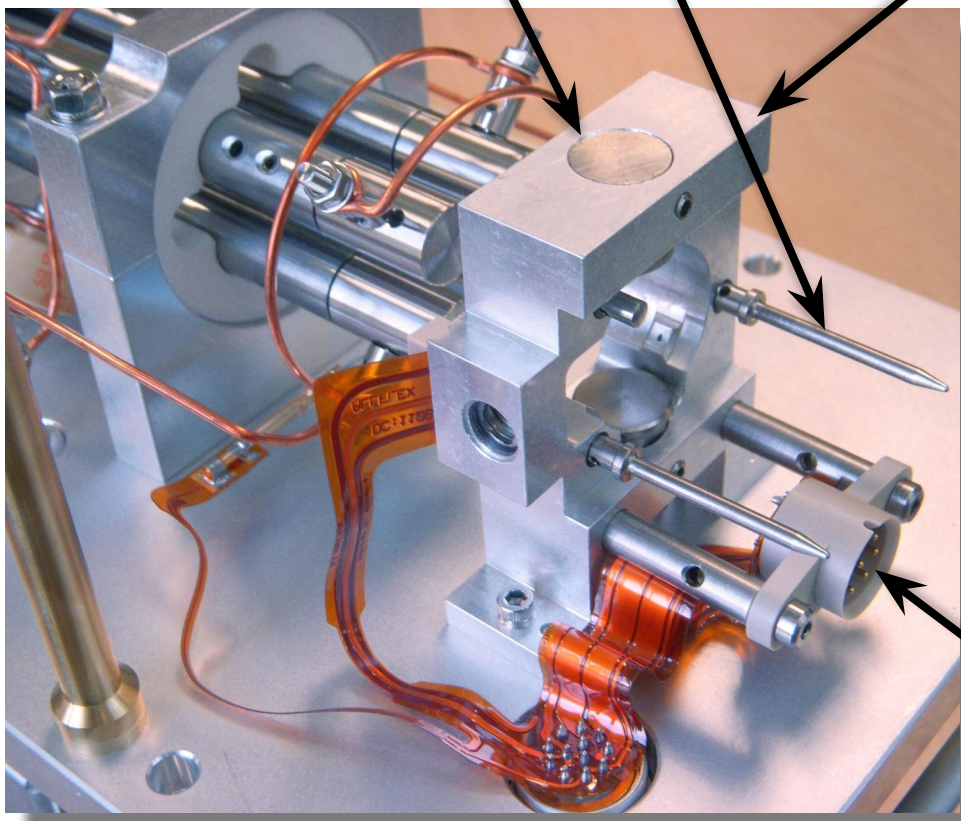
- Методы ввода и источники
 - Летучие соединения
 - Электронный удар (EI)
 - Химическая ионизация (CI)
 - Нелетучие соединения
 - Электроспрей (ESI)
 - APCI
 - MALDI



Направляющие

Напряжение
на линзы

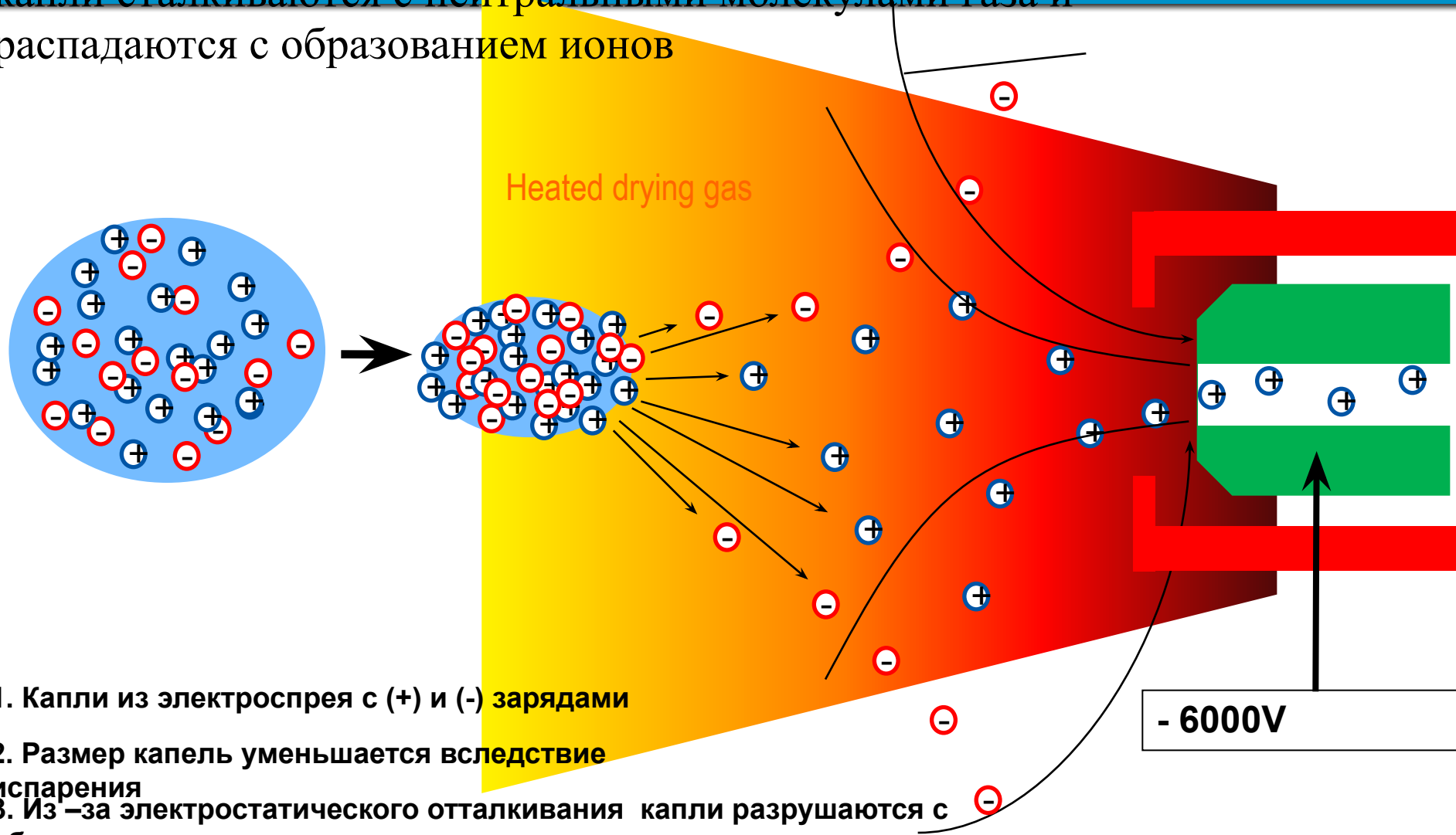
Встроенные магниты



Разъем

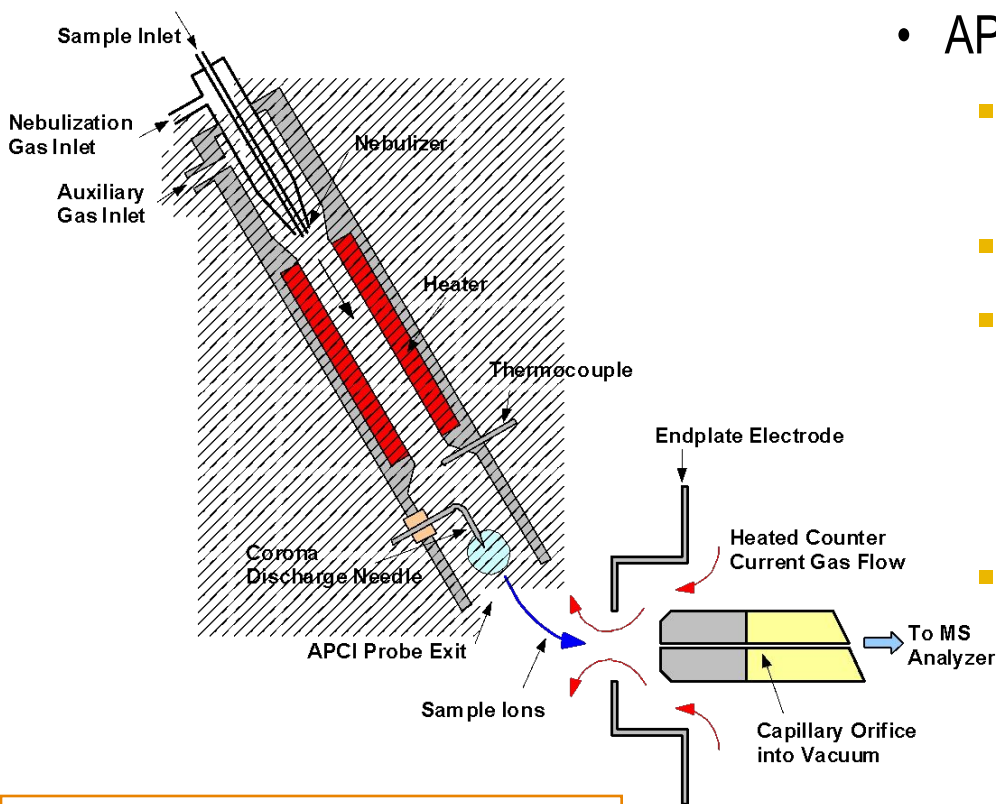


Электроспрей. После выхода из капилляра раствор превращается в заряженные микрокапли, после испарения из них растворителя капли сталкиваются с нейтральными молекулами газа и распадаются с образованием ионов



1. Капли из электроспрея с (+) и (-) зарядами
2. Размер капель уменьшается вследствие испарения
3. Из-за электростатического отталкивания капли разрушаются с образованием ионов
4. Согласно полярности ионы следуют по капилляру в масс-анализатор

Источник химической ионизации при атмосферном давлении (APCI)



Увеличение концентрации аналита вокруг иглы коронного разряда.

- APCI использует коронный разряд
- APCI: пять этапов:
 - 1) Распыление жидкости для образования маленьких капель
 - 2) Испарение жидкости в нагревателе.
 - 3) Игла под высоким напряжением ионизирует распыленный газ (воздух или азот) с образованием первичных ионов
 - 4) Первичные ионы реагируют непосредственно с молекулами растворителя с образованием ионов реагента
 - 5) Ионы реагента реагируют (перенос протона) с молекулами аналита с образованием ионов $(M+H)^+$ в режиме образования положительных ионов или $(M-H)^-$ в режиме образования отрицательных ионов

Ионы образуются в газовой фазе

Квадрупольный масс-фильтр

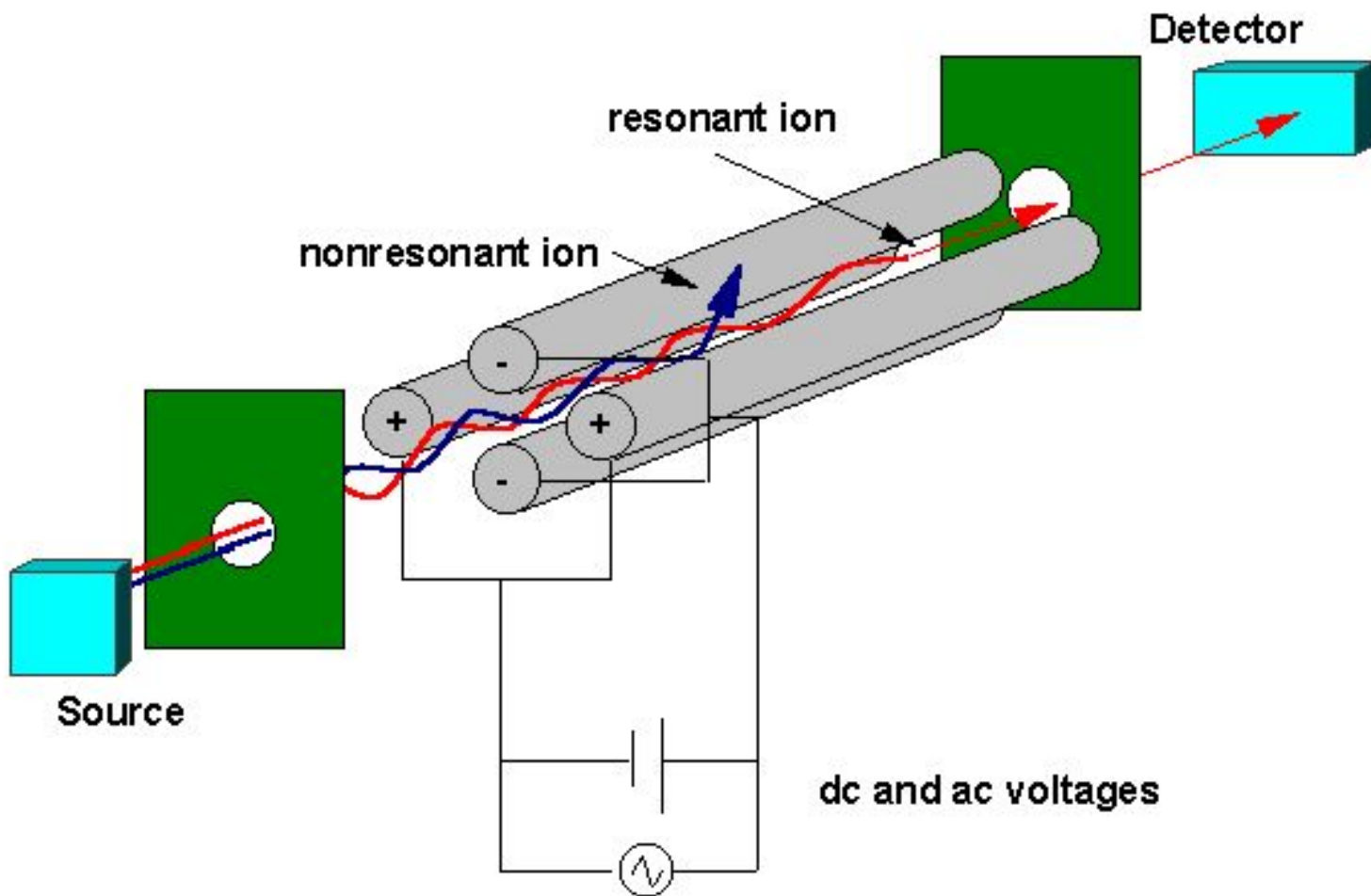
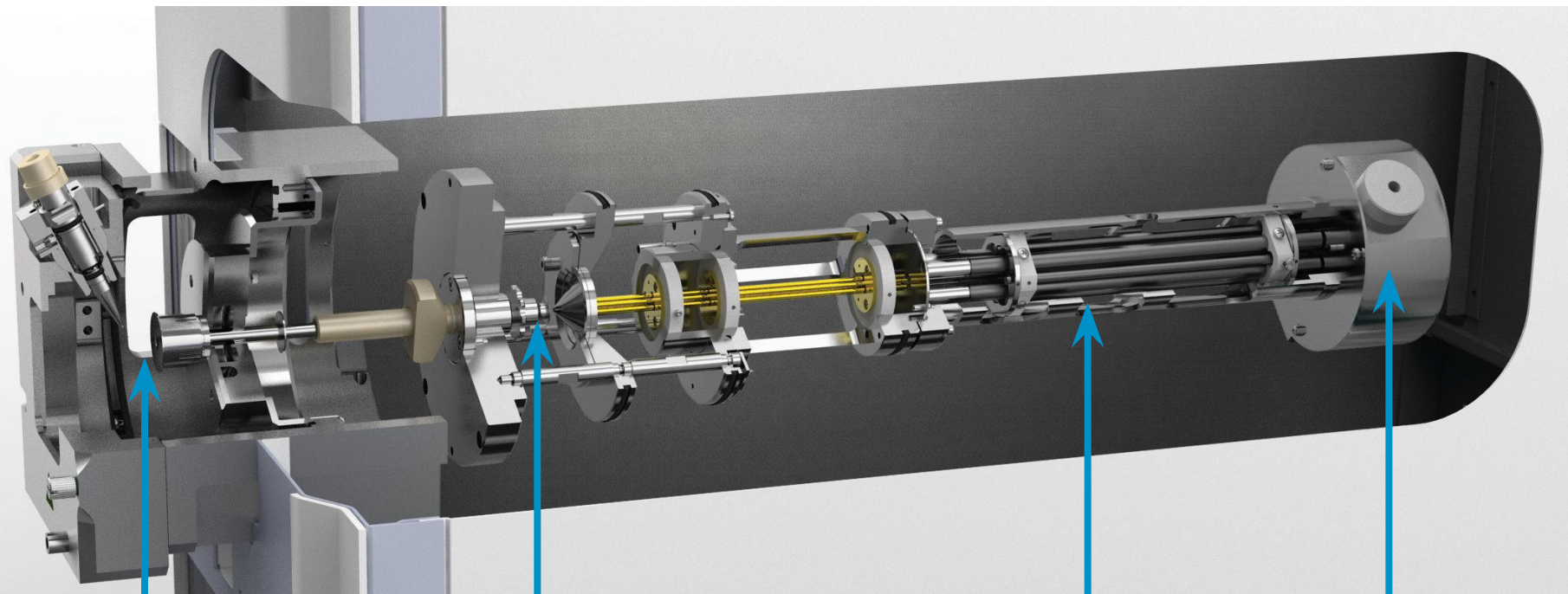


Схема квадрупольного масс-спектрометра (Flexar SQ300)



Источник ионов

Ионная оптика
и конуса

Квадрупольный
масс-фильтр

Детектор

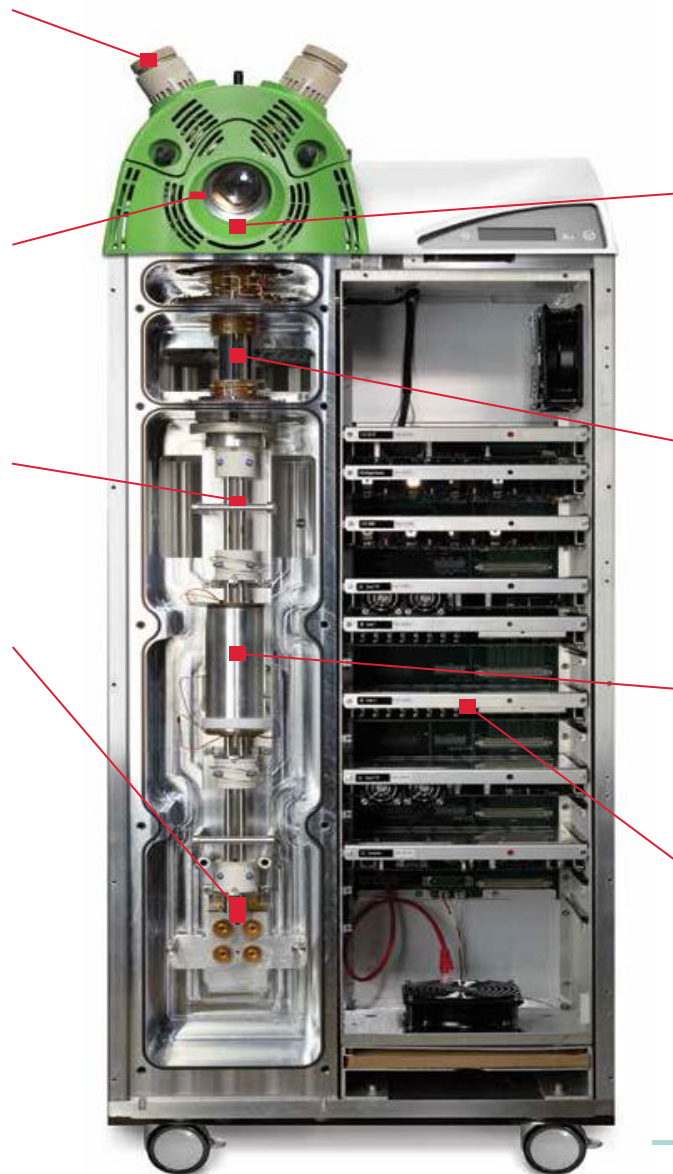
Масс-спектрометр QSight (MC/MC)

Двойной источник Два независимых ввода обеспечивают реальную гибкость мультиплексирования

Источник StayClean Функция самоочистки гарантирует максимальную чувствительность и продолжительность работы

Масс-фильтр Высококачественные прецизионные стержни обеспечивают стабильное и точное разделение ионов

Детектор UniField Детектирование положительно и отрицательно заряженных ионов основано на запатентованной технологии и происходит без переключения высокого напряжения



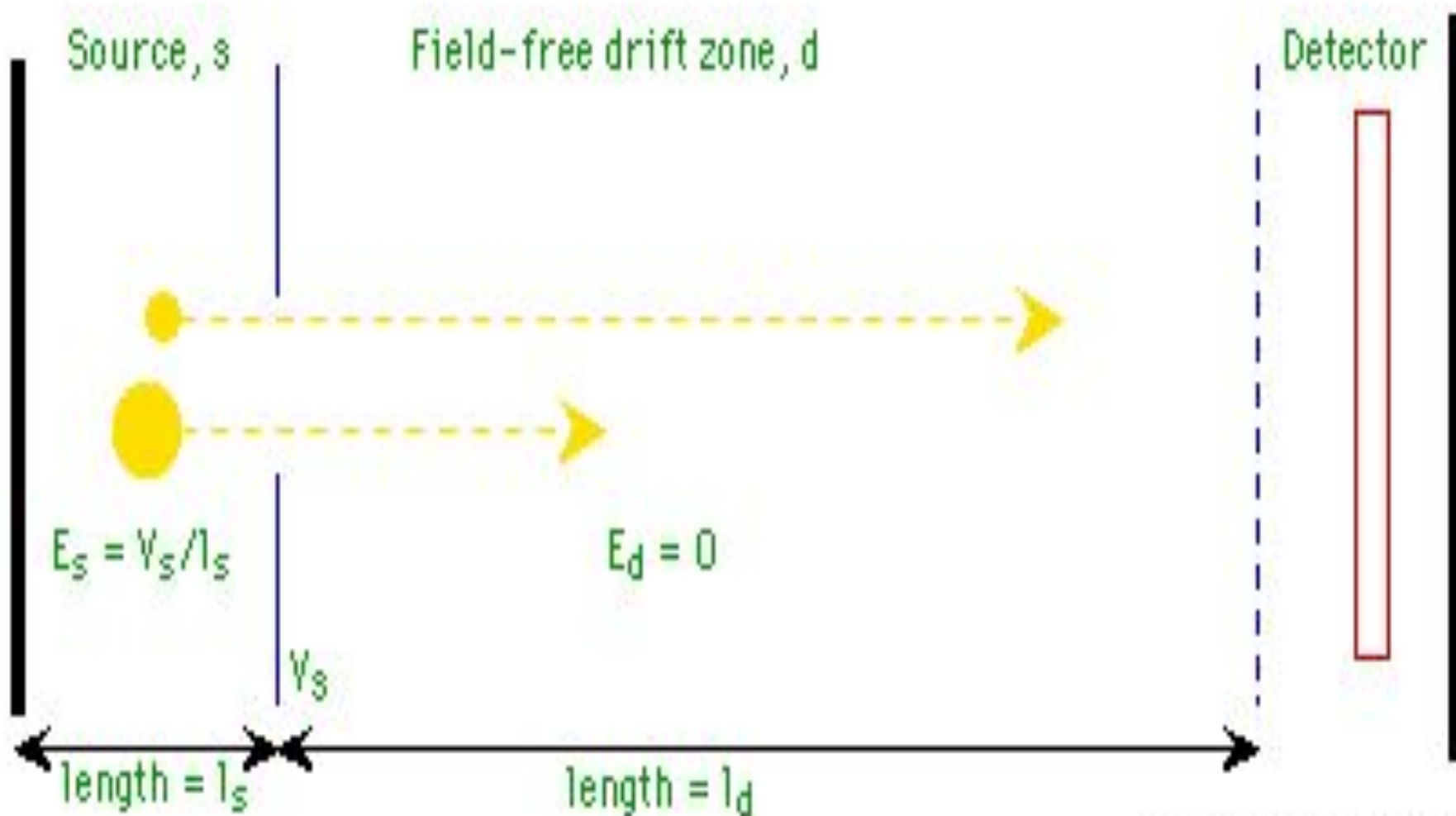
Интерфейс HSID Обеспечивает стабильный отклик в широком диапазоне скоростей потока, низкий уровень фонового сигнала и неизменно надежные результаты день за днем

Laminar Flow Ion Guide Ламинарный поток переносит ионы с высокой эффективностью без использования электрических полей

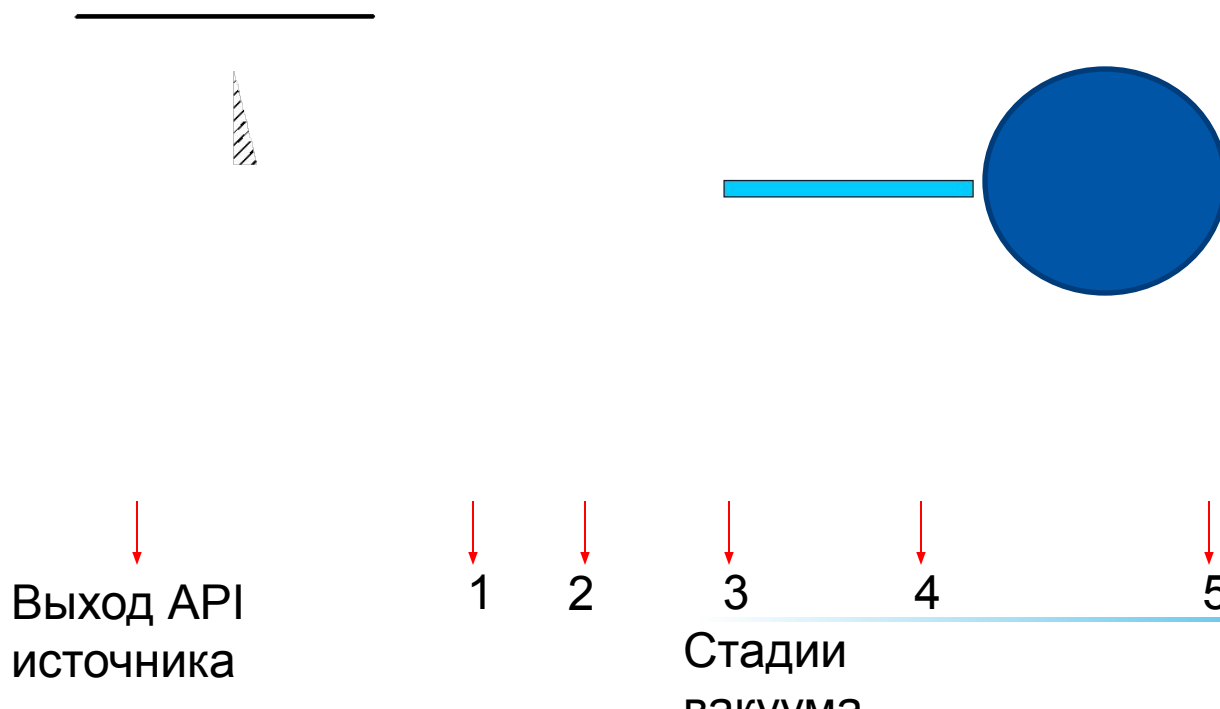
Коллизионная ячейка Быстрая и эффективная фрагментация (быстрые MRM- переходы) сокращает время цикла, исключая перекрестные помехи

Модульная конструкция Принцип Plug-and-Play облегчает обслуживание

Время-пролетный масс-фильтр (TOF)



Пять стадий вакуума, один роторный насос и один четырех секционный турбомолекулярный насос



Уникальные особенности ESI - AxION 2 TOF

- **Два инжектора** – для ввода калибровочного раствора параллельно с раствором аналита
- **Заземленные легкоъемные самофиксирующиеся инжекторы** — Для уменьшения перекрёстных загрязнений: свой инжектор для каждого применения и пользователя.
- **X, Y, Z - Настраиваемый распылитель** — оптимизация ионизации для различных скоростей и композиций элюента.

- **Патентованная технология капиллярного интерфейса**

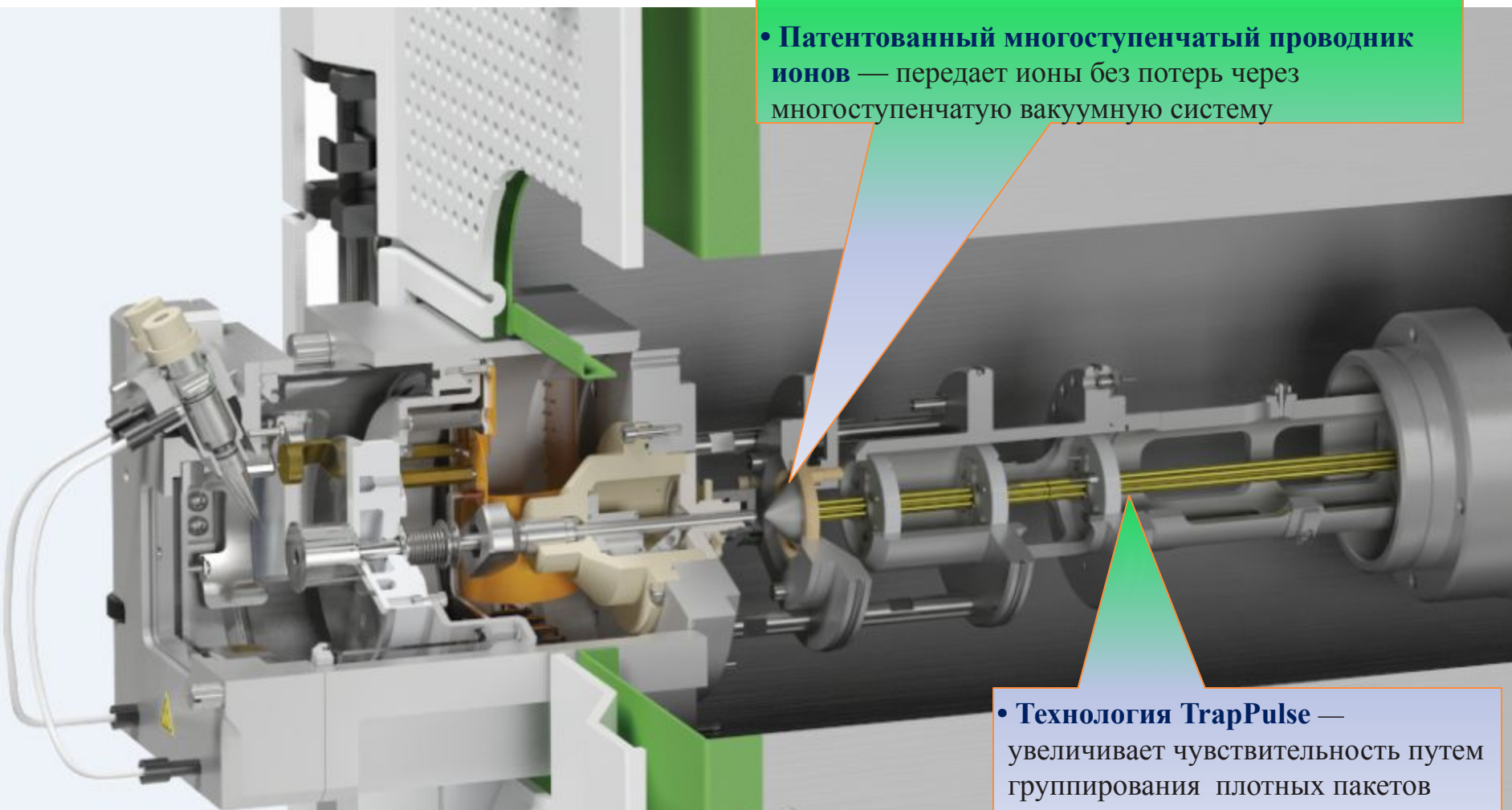
- **Капиллярный клапан** – Позволяет извлекать капилляр без сброса вакуума при обслуживании

- **Передовая ячейка CID - Collision-Induced Dissociation** — Диссоциация вызванная столкновением – для изучения структуры

- **Встроенный в источник транспондер**—Для идентификации источника ПО и автонастройки.

- **Съемный конус капилляра** – Уменьшает загрязнение и простои

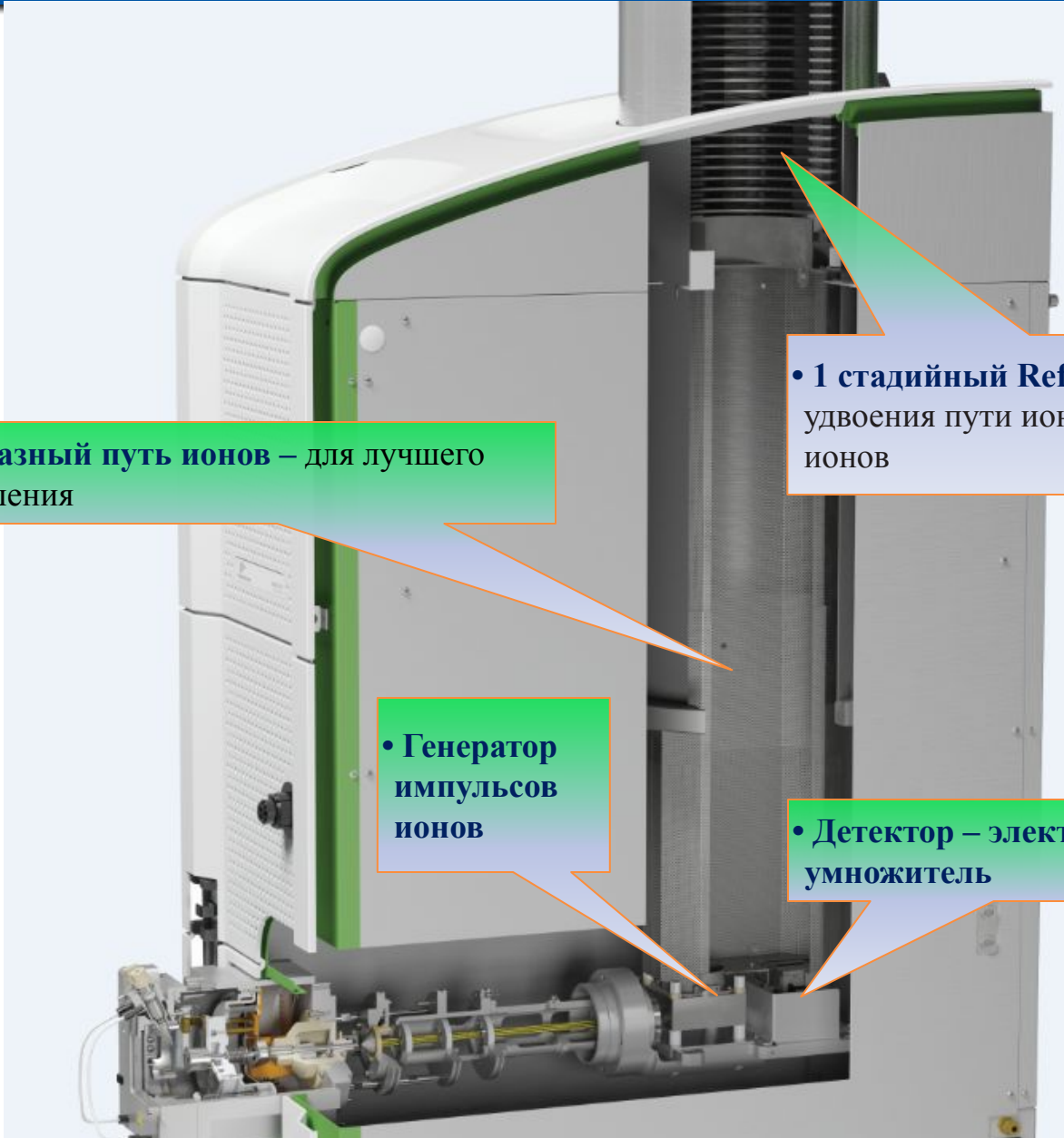
Уникальные особенности ESI - AxION 2 TOF



• **Патентованный многоступенчатый проводник ионов** — передает ионы без потерь через многоступенчатую вакуумную систему

• **Технология TrapPulse** — увеличивает чувствительность путем группирования плотных пакетов ионов перед отправкой в трубу масс-спектрометра

Уникальные особенности ESI - AxION 2 TOF

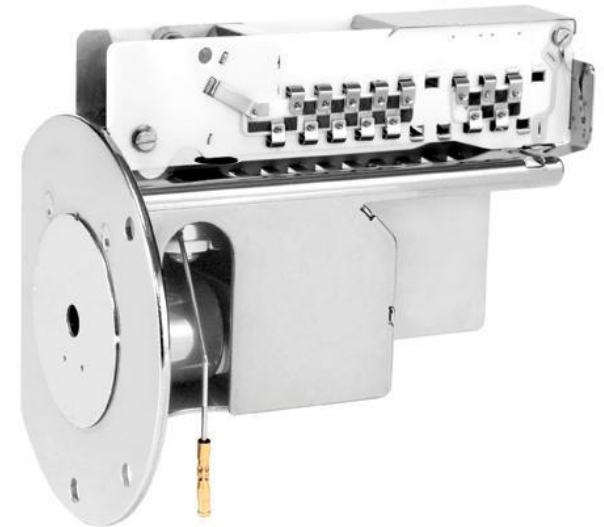


• **V образный путь ионов** – для лучшего разрешения

• **1 стадийный Reflectron-** для удвоения пути ионов и фокусировки ионов

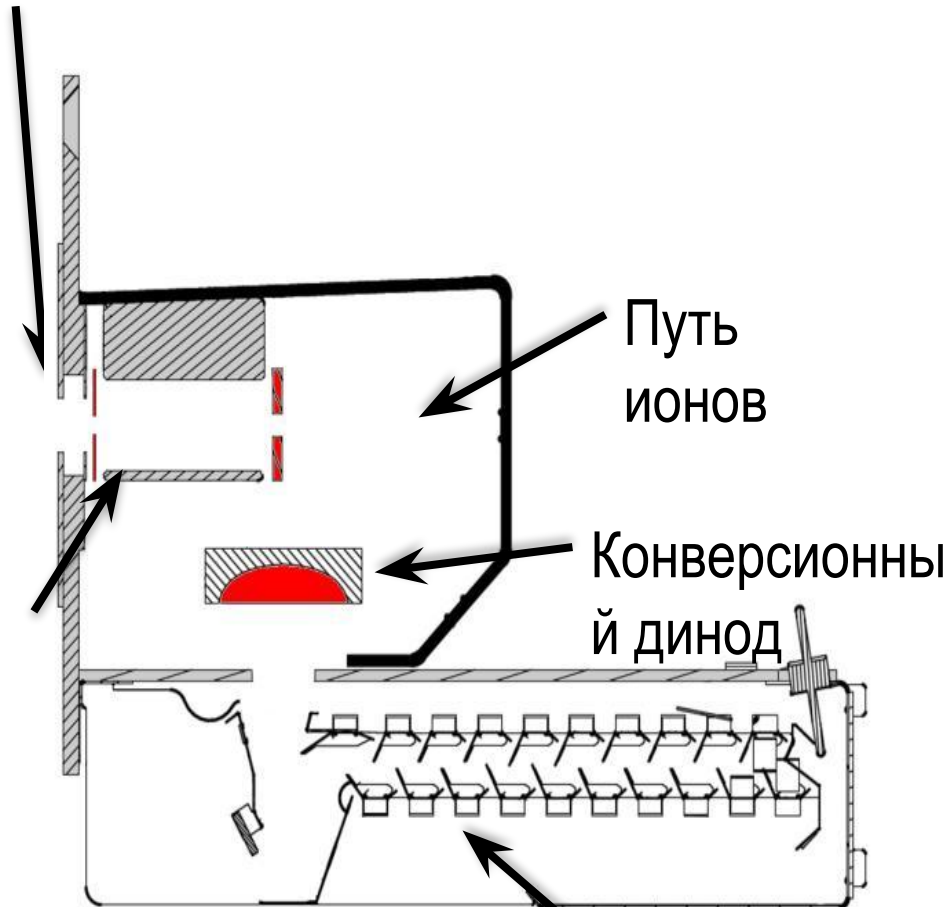
• **Генератор импульсов ионов**

• **Детектор – электронный умножитель**



Заземленная входная плата

Ионная
Оптика



Дискретный электронный
умножитель

AxION EC ID – легкая идентификация и подтверждение целевых и нецелевых компонентов

Поиск по базе данных- созданная пользователем или соединение с публичными базами данных

Элементы- выбор значимых элементов для вашего поиска

Сравнение формул – эксперимент с теоретической для выбранного кандидата

CID калькулятор фрагментов – идентификация фрагментов для выбранного пика

Детали – автоматическое соединение с выбранной базой данных

Предсказанные формулы – базируется на оценке изотопных отношений, точном измерении масс и поиске известных компонентов по базам данных

Search in: Compound (PC) CID

Candidates

Candidates	Score	ppM-error	Details
C17H21NO4	0.904	-1.33	<input type="checkbox"/>
C15H18FN5O	0.689	6.86	<input type="checkbox"/>
C14H22FNO5	0.666	2.44	<input type="checkbox"/>
C18H17N5	0.559	3.09	<input type="checkbox"/>
C15H23F2NOS	0.547	-2.04	<input type="checkbox"/>
C12H24F3NO2S	0.527	1.73	<input type="checkbox"/>
C11H22N5O3P	0.312	-4.73	<input type="checkbox"/>

Monoisotopic peak, (m/z) 304.15474

Charge carrier H+ 1.00728

ppM error cutoff 5

Iso cum-sigma, % 10

Isotope abundances A 365286.12

A+1 67258.54

A+2 9292.8928

A+3 0

A+4 0

A+5 0

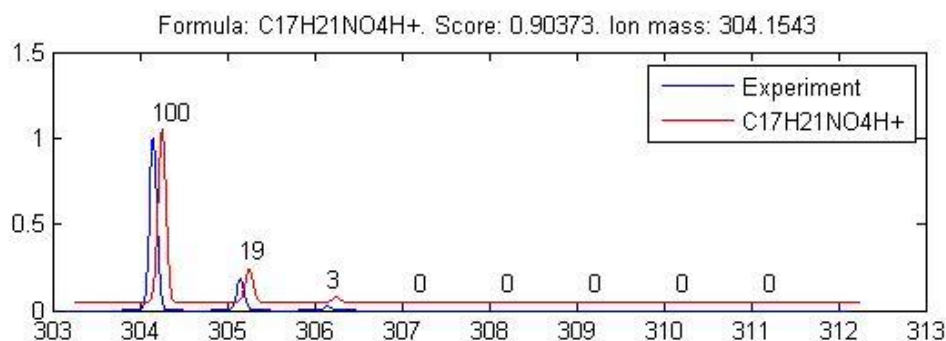
A+6 0

A+7 0

Find Formulae

Defaults

Elements...



Нахождение формулы по точной молекулярной массе и структуре

331.2257
331.2268
331.2268

SmartFormula Manually [?] [X]

Mjn:

Max:

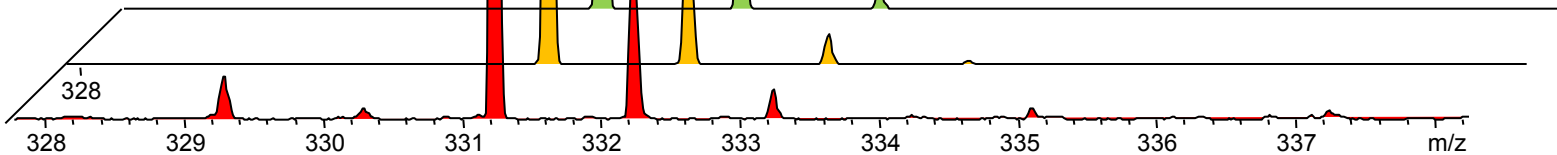
Note: for m < 2000 the elements C, H, N, and O are considered implicitly.

Measured m/z: Tolerance: ppm Charge:

Meas. m/z	#	Formula	Score	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma
331.2268	1	C 21 H 31 O 3	100.00	331.2268	-0.0	-0.1	8.1
	2	C 18 H 33 N 2 Na P	77.36	331.2274	0.5	1.6	10.0
	3	C 14 H 31 N 6 O S	58.52	331.2275	0.6	1.9	21.4
	4	C 15 H 32 N 4 O 2 P	45.19	331.2257	-1.1	-3.2	22.4

Наименьшее соответствие - C 15 H 32 N 4 O 2 P ,331.23

Наилучшее соответствие формуле C 21 H 31 O 3 ,331.23





Термический анализ

- Термический анализ
 - *Группа* аналитических методов предназначенных для измерения *физических свойств* материалов (напр. тепловые эффекты, изменение массы, сопротивление и т.д.) как функции *температуры*.

Методы термического анализа

- Термически анализ включает в себя множество различных методов анализа направленных на изучение химических и физико-химических свойств материалов при контролируемом изменении температуры (и/или атмосферы, нагрузки при постоянной температуре)
- Основной пример: Плавление
- Изменение температуры вызывает различные эффекты в материалах: изменение МАССЫ, изменение ЭНЕРГИИ, размягчение, плавление, химические превращения, фазовые переходы, изменения кристаллических форм, изменение электропроводности, магнитных свойств и т.д.

Изменение

- Массы
- Размера
- Модуля
- Теплового потока, энтальпии

Название метода

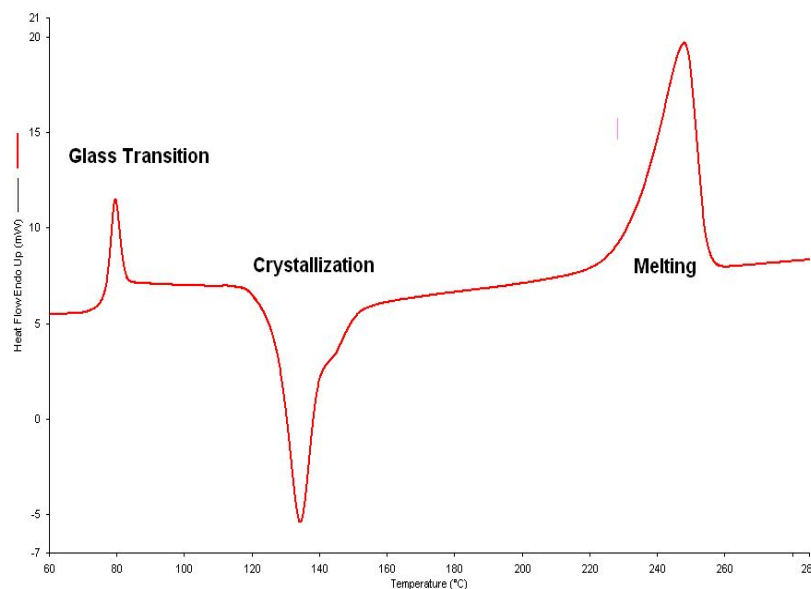
- Термогравиметрия – ТГА
- Термомеханический анализ – ТМА
- Динамический механический анализ - ДМА
- Дифференциальная сканирующая калориметрия – ДСК
- Дифференциальный термический анализ – ДТА



Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия

- Измерение энергии (теплоты) выделяемой или поглощаемой образцом при нагревании/охлаждении
- Высокоточное измерение температуры
- С помощью ДСК исследуют
 - Плавление
 - Кристаллизацию
 - Стеклование
 - Окислительную стабильность полиолефинов
 - Полиморфизм
 - Чистоту
 - Тепловые эффекты
 - Кинетику реакций
 - Отвердевание и вулканизацию
 - Денатурацию

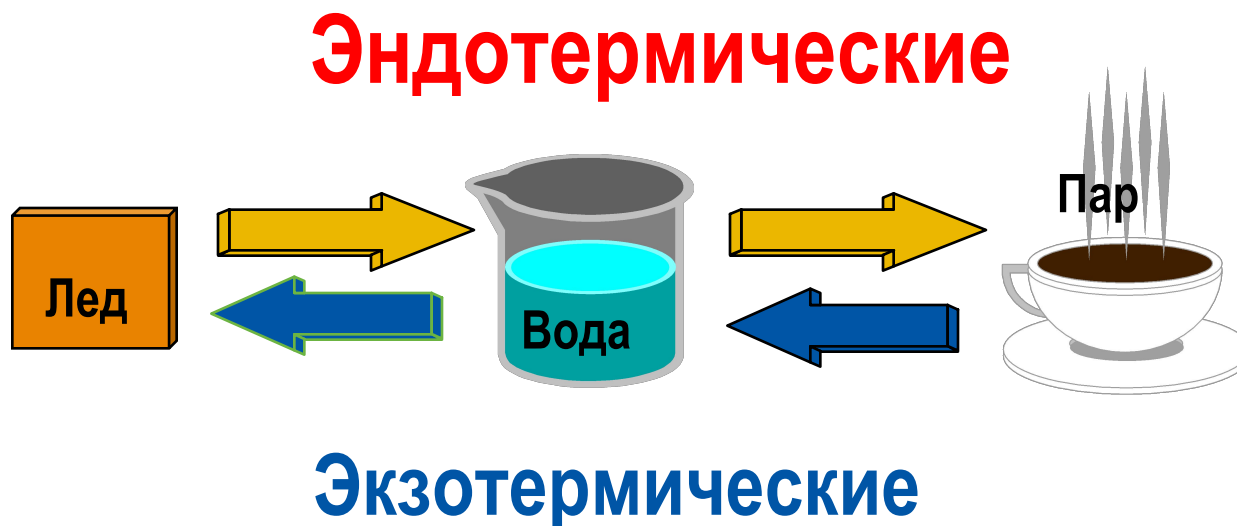


Основные эффекты, изучаемые методом ДСК

- Химические реакции
- Эндотермические переходы
- Экзотермические переходы
- Теплоту, температуру, ΔT
- Энтальпию
- Теплоемкость
- Ватты, калории, Джоули

Основная терминология в ДСК и ДТА

- Эндотермические превращения поглощают тепло
- Экзотермические превращения выделяют тепло . Теплота – это форма энергии
- Температура – это показатель теплоты измеренный по определенной шкале
- ΔT – это разница температуры образца и температуры образца сравнения в ходе ДСК эксперимента.



- Энтальпия это статическая функция и соответствует «содержащемуся теплу» в образце. Энтальпия превращения соответствует теплу, которое выделяется или поглощается при постоянном давлении.

$$Q_p = \Delta H_p$$

- Экзотермические и эндотермические реакции и превращения дают изменение энтальпии.
- Удельная теплота соответствует выделившемуся или поглощенному теплу на единицу температуры

$$C_p = \delta H / \delta T$$

- Энтальпия плавления (или испарения, кристаллизации и т.д.) соответствует теплоте которую необходимо приложить к единице массы для превращения вещества из твердого в жидкое состояние (или из жидкости в пар, из жидкого состояния в кристаллическое) при постоянном давлении: $\Delta H_f = Q/m$
 - где: ΔH_f = энтальпия перехода
 - Q = тепло поглощенное или выделенное образцом
 - m = масса образца

Калории, Ватты, Джоули

- 1 калория (кал., cal) определяется как тепло, необходимое для нагревания 1 г дистиллированной воды на 1°C при температуре между 14,5 и 15,5°C
- 1 Джоуль (Дж, J) определяется как работа потраченная на перемещение 1 Н на 1 м
- Калория и Джоуль связаны уравнением:

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$$

- 1 Ватт (Вт, W) определяется как мощность (энергия) необходима для проведения работы в 1 Дж за 1 с

Что измеряет ДСК

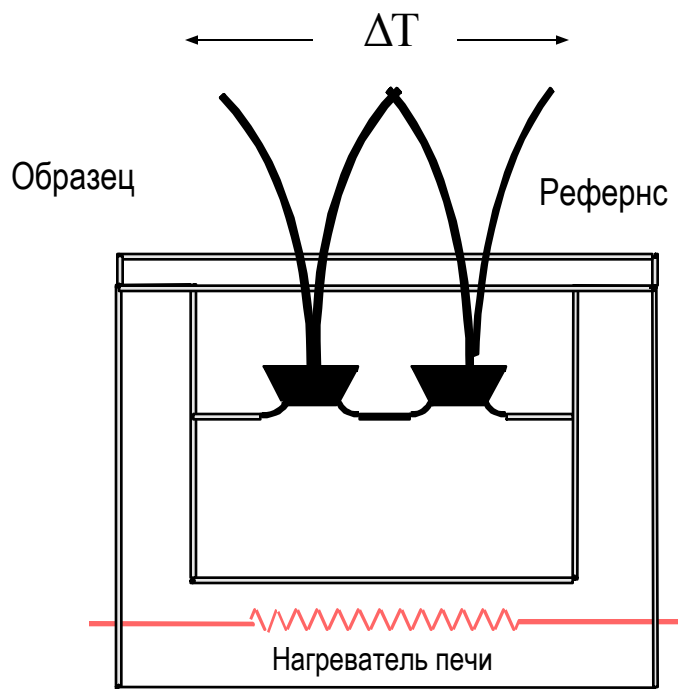
- Температуру превращения/перехода (температуру стеклования T_g , плавления T_m , перехода - Onset, фазовых переходов в твердом теле, испарения, сублимации)
- Время (время окислительной индукции – OIT, время реакции, кристаллизации, инкубации)
- Тепловой поток
- На ДСК измеряют с помощью стандартного ПО
 - Энтальпию плавления (ΔH) (или превращения, реакции) и части эффекта плавления (превращения, реакции) как функции температуры (T) или времени (t).
 - % кристалличности, % отвердевания (вулканизации)
 - Смеси полимеров, взаимодействие различных компонентов/фаз
 - Полиморфизм
- На ДСК измеряют с помощью дополнительного ПО
 - Удельную теплоту
 - Чистоту
 - Кинетику (сканирующую и изотермическую)
 - Модулированную ДСК (StepScan)

Существуют 3 основных вида приборов для ДТА и ДСК:

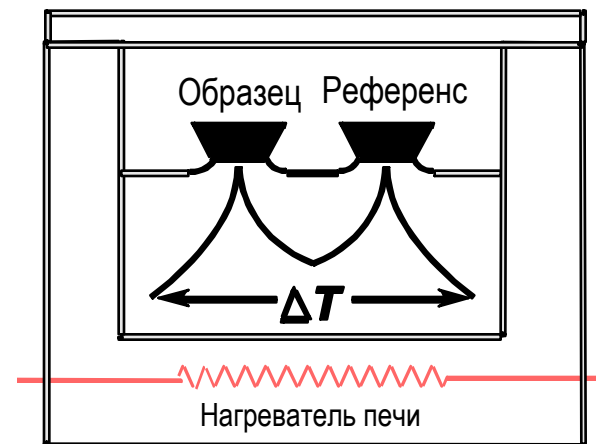
Классический ДТА

Воерста ДТА (ДСК по тепловому потоку)

«Истинный» ДСК (ДСК по компенсации мощностей)



Классический ДТА

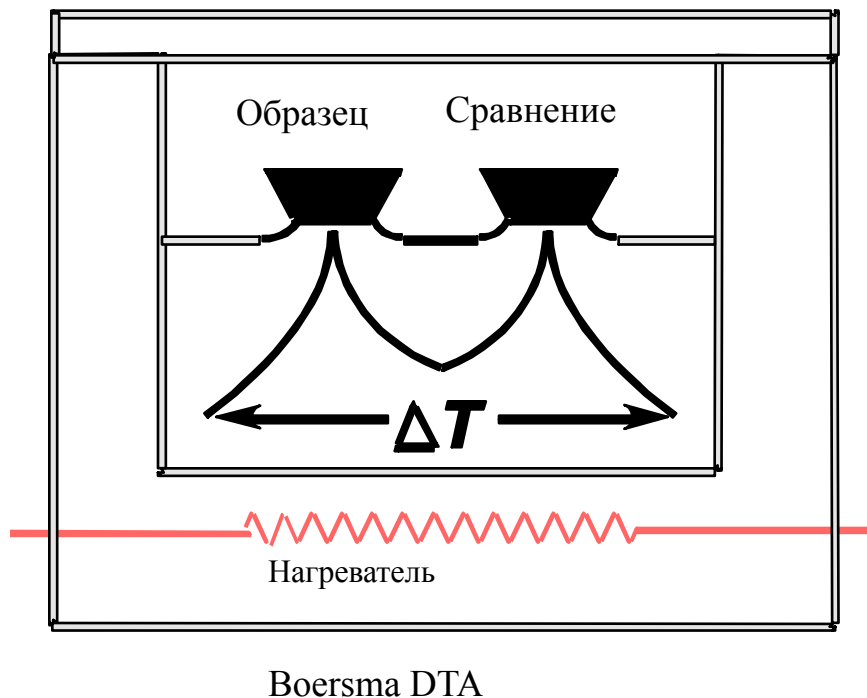


Voersma ДТА

(ДСК по тепловому потоку)

- Принцип сравнения тепловых потоков (Heat flux DSC):
Измерение **разницы температур** между образцом и образцом сравнения в **одной, с большой массой** печи.
Для получения данных по тепловому потоку необходим математический пересчет.
- Принцип компенсации мощностей:
Измерение **теплового потока** от образца и образца сравнения используя **две различные, с низкой массой** печи

Количественный ДТА

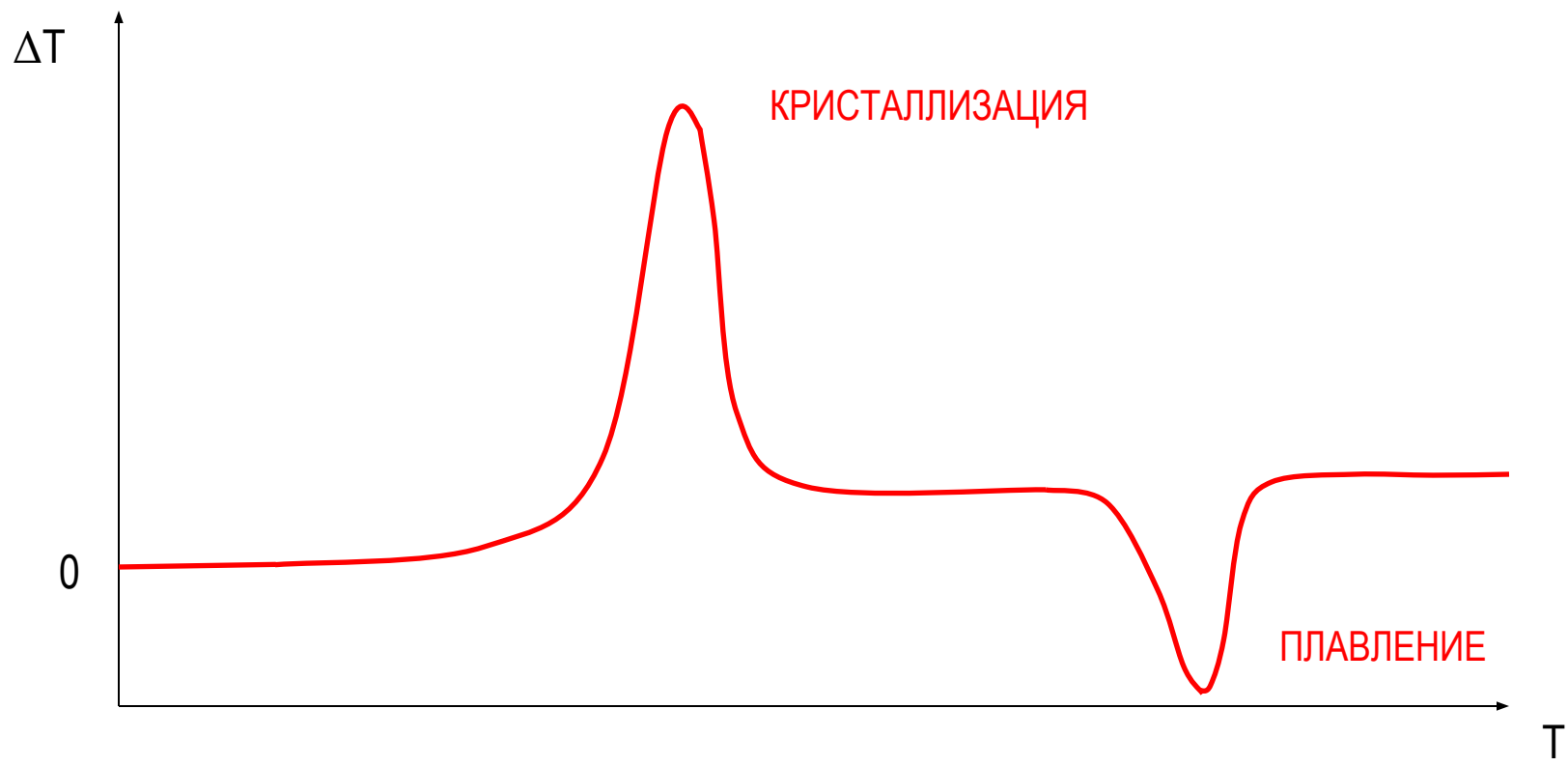


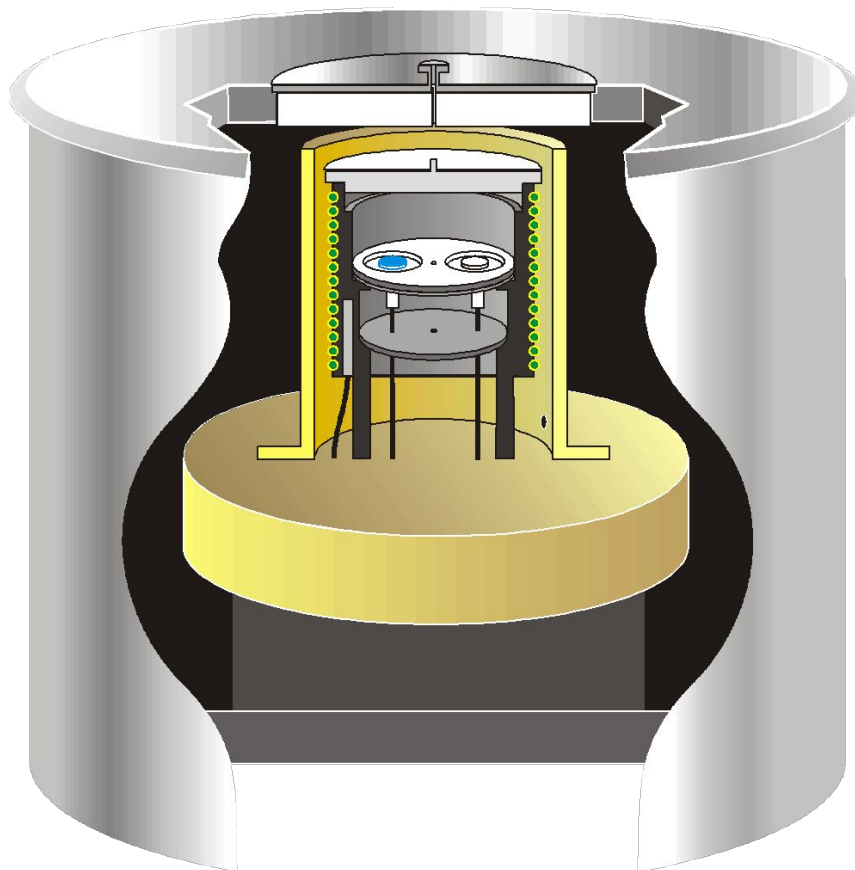
- Образец и образец сравнения нагреваются одним нагревателем в единой печи
- Разница температуры (ΔT) между образцом и образцом сравнения записывается как функция температуры или времени (сигнал с термопар не линеен по температуре)
- Энтальпия (ΔH) рассчитывается на основе анализа стандартов при определенных условиях
- Специальные калибровки связывают разницу температуры с тепловым потоком

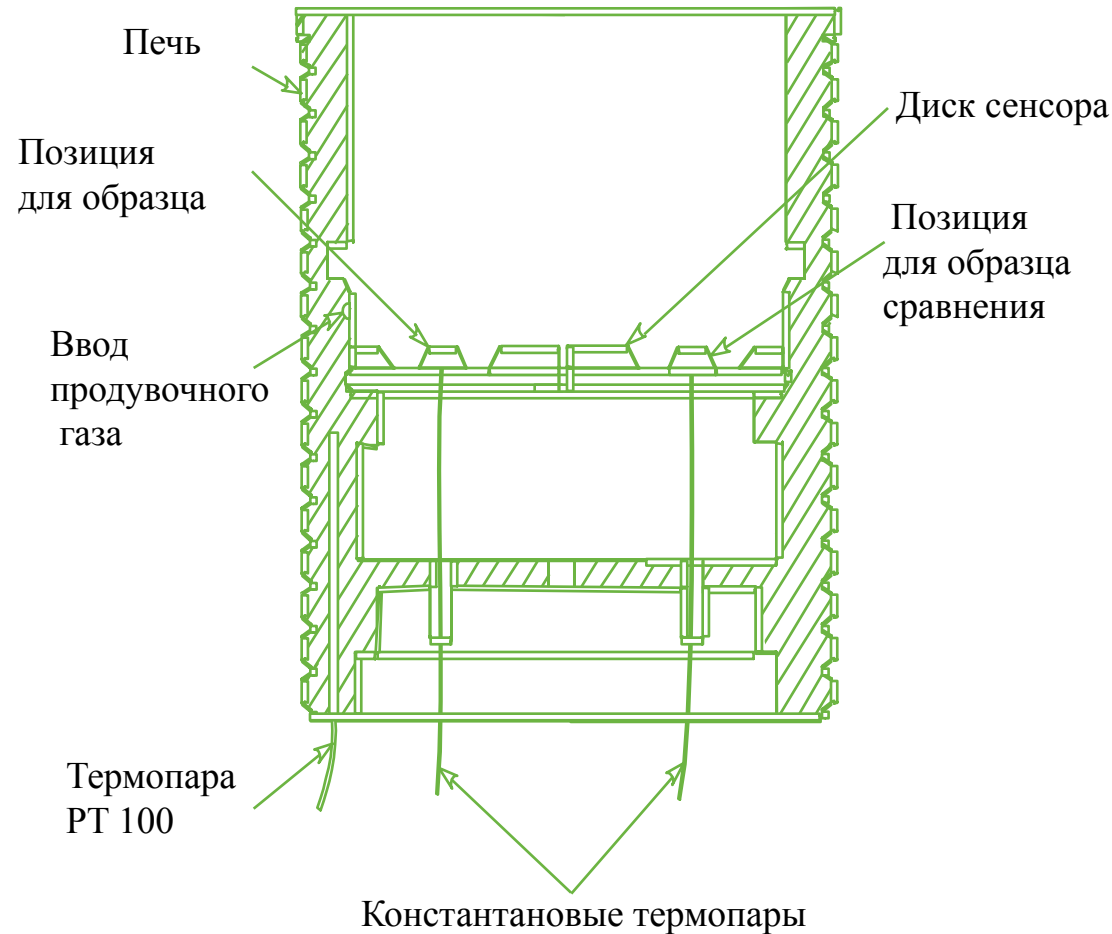
$$\frac{T_s - T_r}{R} = \Delta T \qquad \Delta H = (k)(\Delta T)$$

- T_s Температура образца
- T_r Температура образца сравнения
- R Тепловой градиент между печью и образцом
- ΔT Приращение температуры
- k Температурная постоянная
- ΔH Изменение энтальпии

Типичный вид ДТА кривой







- Малая масса (30 г) печи для быстрого нагрева и охлаждения
- Алюминиевый корпус с покрытием из окиси алюминия для коррозионной устойчивости и длительного срока службы
- Платиновый сенсор 100 для высокоточного контроля температуры в печи
- Ввод продувочного газа с предварительным подогревом
- Сенсорный диск из хромелевого сплава (90% никеля/10% хрома) с высокой окислительной устойчивостью

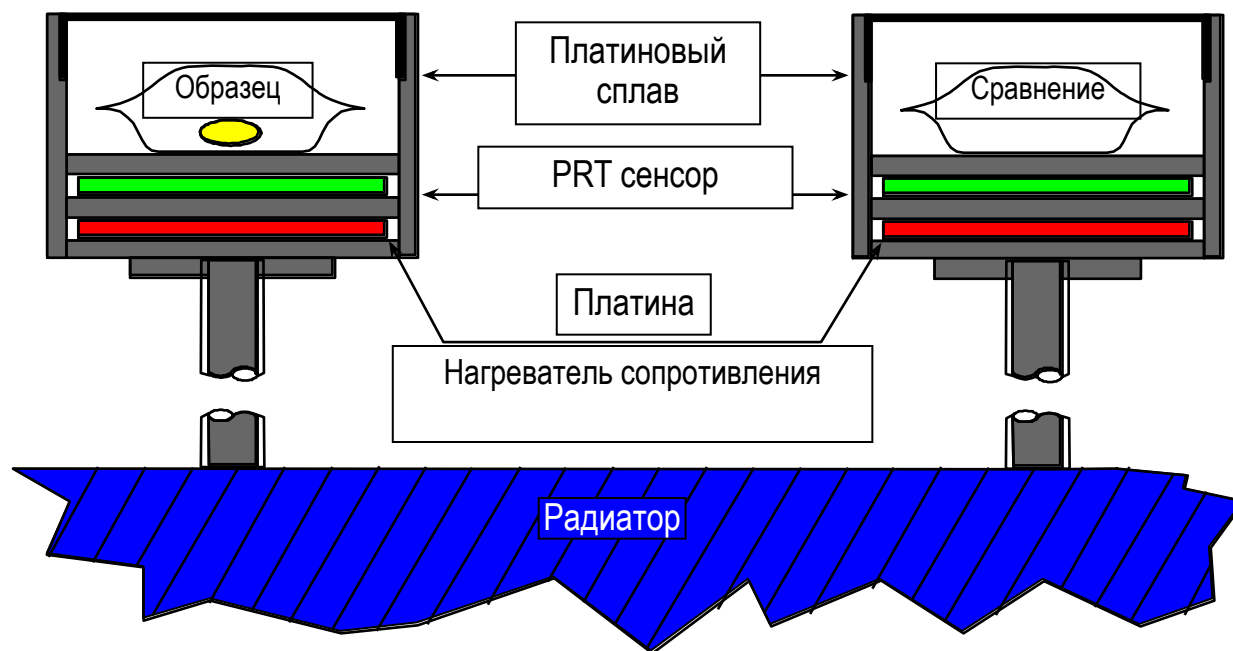
ДСК по тепловому потоку – преимущества и недостатки

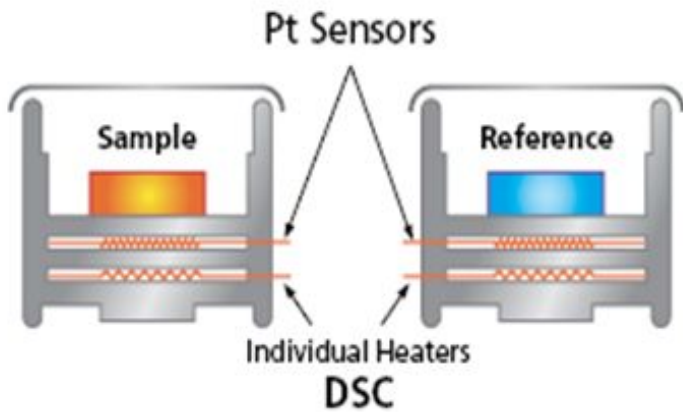
- Преимущества:
 - Простая конструкция – одна печь, один общий нагреватель
 - Низкая себестоимость производства – низкая стоимость прибора
 - Низкая чувствительность к влажности образцов и их разложению
 - Стабильная базовая линия, без изгибов и необходимости ее калибровки
 - Широкий круг применений
- Недостатки:
 - В основе лежит измерение разницы температур, а не измерение энергии
 - Большая печь обладает высокой термоинертностью и медленным откликом по времени
 - Низкие скорости анализа
 - Невысокое разрешение термических эффектов и точность определения ДСК эффектов
 - Результат зависит от равномерности укладки образца в тигле и симметричности расположения образца и референса на сенсоре

Принцип компенсации мощностей

- Изменения в образце сопровождаются выделением или поглощением тепла
- Энергия поглощенная или выделенная образцом компенсируется подводимой энергией к печи.
- Система поддерживает температурный ноль все время анализа.
- Энергия подводимая к печи пропорциональна энергии выделяемой (поглощаемой) образцом

$$\Delta H = (k) (\Delta W)$$





Всегда $T_c = T_r$,

$$\Delta H = (k)(\Delta W)$$

k – константа, не зависящая от T

ΔW - это количество энергии затрачиваемое на поддержание T_c равной T_r



Принцип измерения в ДСК по компенсации мощностей

- ДСК по компенсации мощностей работает с двумя контрольными система:

$$T_m = \frac{T_c + T_r}{2}$$

где, T_c = температура образца

T_m = средняя температура

T_r = референсная температура

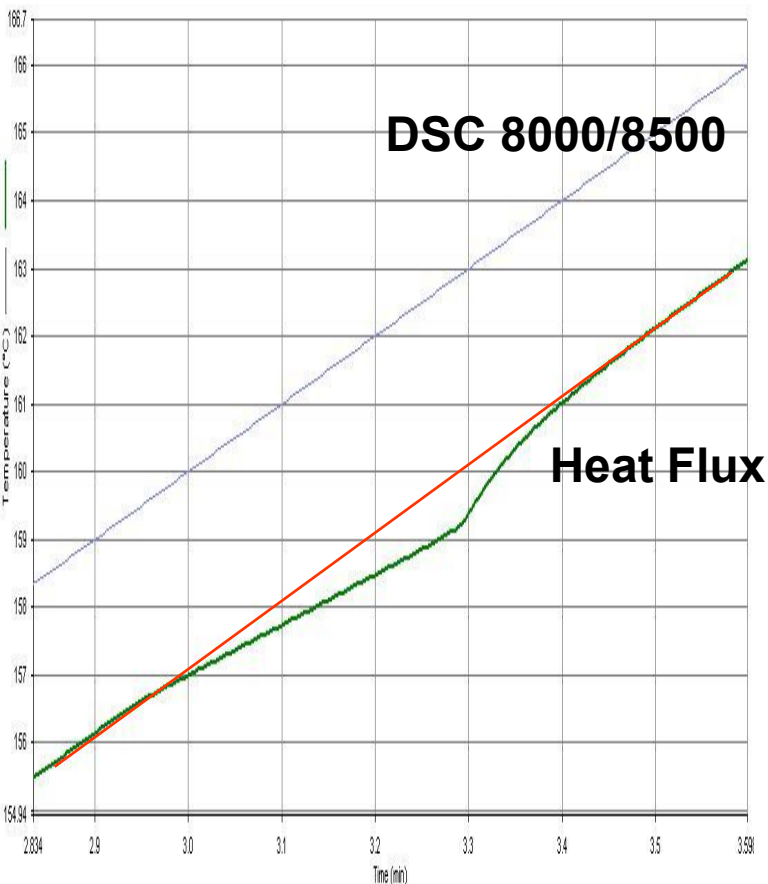
$\Delta T = T_c - T_r \longrightarrow \Delta E$ - сигнал по ординате получаемый на ДСК (мВт)

$$\Delta T = 0$$

Основные уравнения для ДСК

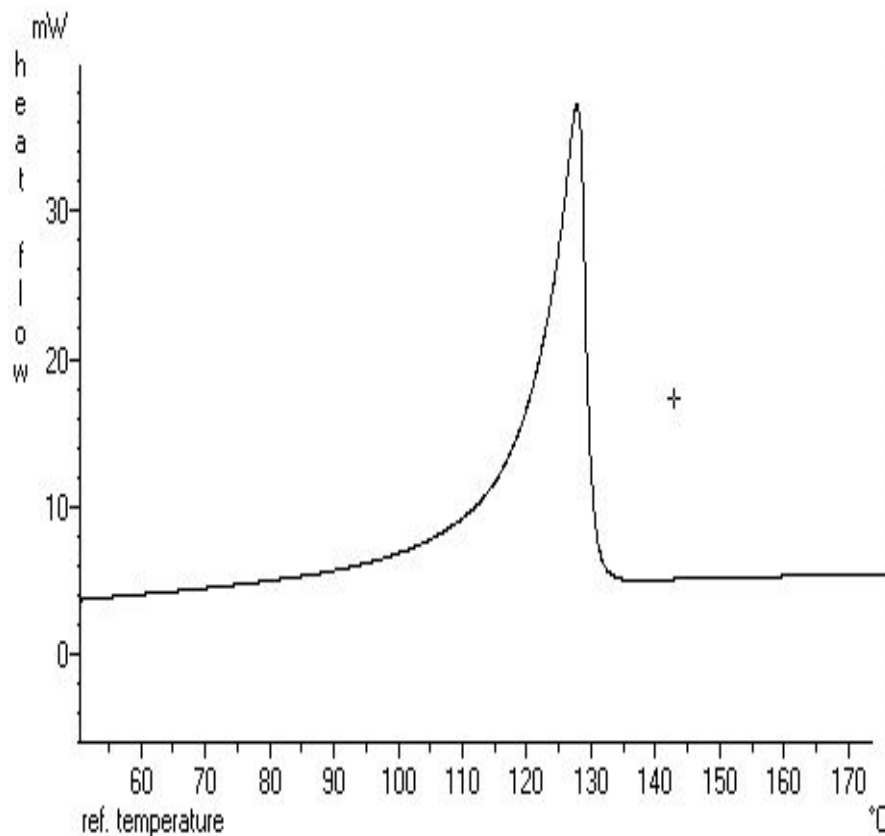
- $T_c = T_r$
- $\Delta H = (k) (\Delta W)$
- T_c = температура образца
- T_r = температура референса
- ΔH [Дж/г] = изменение энтальпии
- ΔW [Дж/с] = энергия подводимая к левой печи
- k = константа, независящая от температуры

Основные преимущества «истинной ДСК»



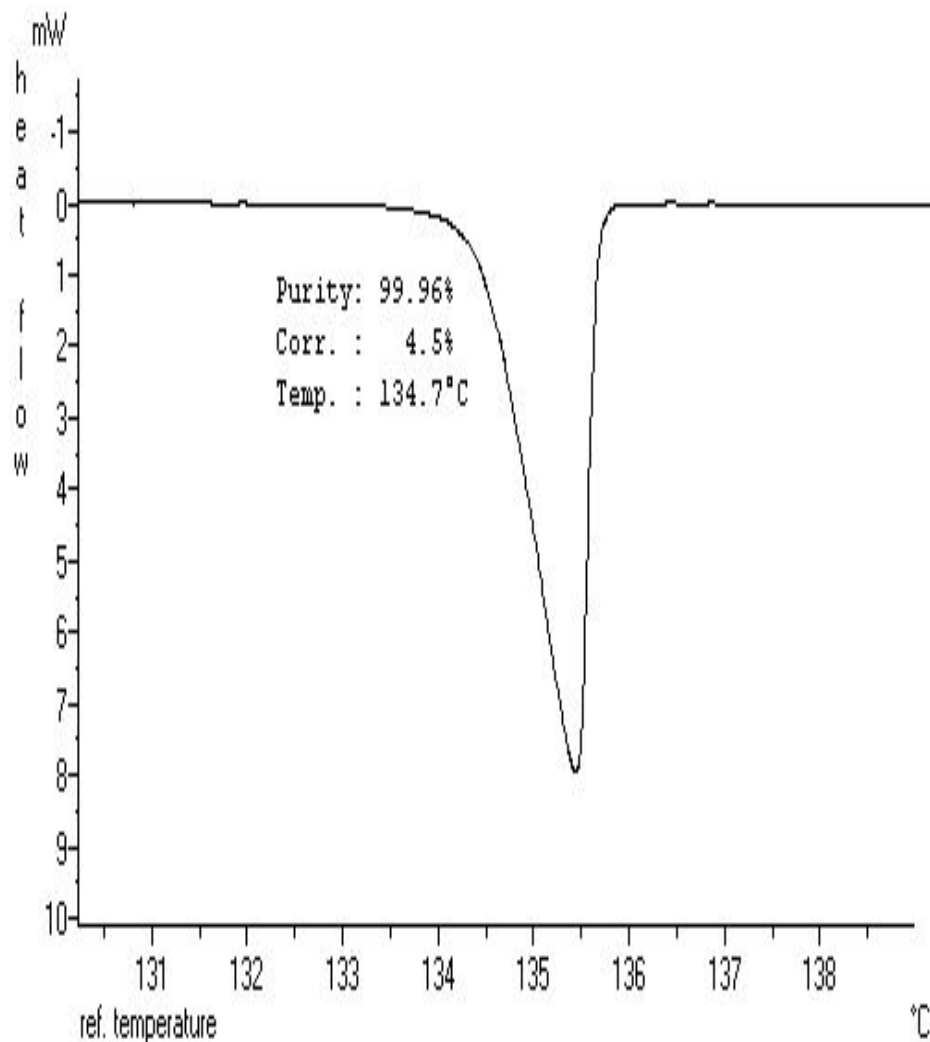
- **Малая масса печи**
 - Малая термоинертность
 - Малый градиент между температурой образца и программной температурой (порядка 0.01°)
 - Возможность проведения истинно модулированных исследований с быстрым чередованием циклов нагрева и изотермы
 - Повышение чувствительности и разрешения без применения Фурье-преобразования
 - Высокие скорости контролируемого нагрева/ охлаждения (до 750°/мин)
 - Повышение чувствительности и разрешения
 - Избегание разложения образца
 - Повышение производительности и скорости анализа
 - Моделирование реальных условий в технологическом оборудовании (баллистический нагрев)
- **Прямое измерение энергии**
 - Получение сигнала ДСК из прямых измерений, а не через пересчет по калибровке
 - Линейность во всем диапазоне температуры
 - Калибровка по одной точке
- **Изолированность образца и образца сравнения**
 - Отсутствие температурных наводок в случае бурных термоэффектов
 - Повышение точности и воспроизводимости данных ДСК

Исследование плавления вещества

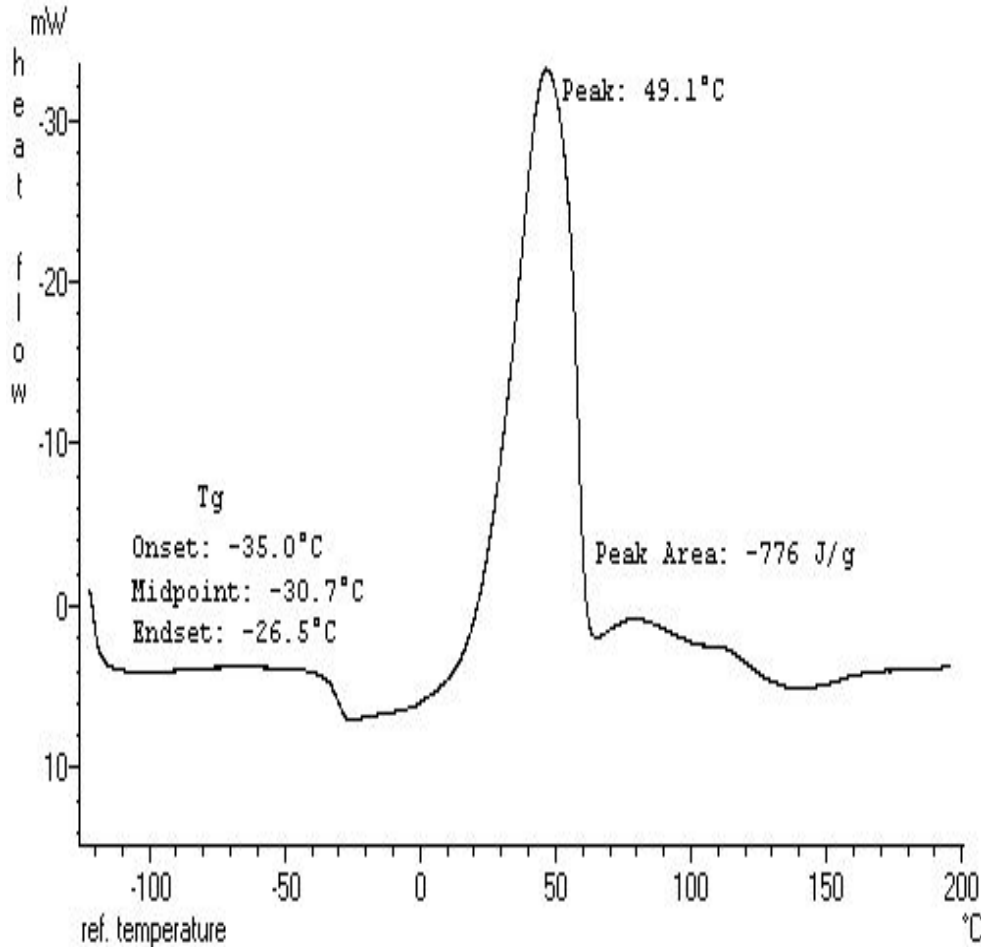


- Кривая плавления дает
 - Идентификация и чистота образца
 - Температура плавления
 - Площадь пика
 - ΔH
 - % кристалличности

Плавление полиэтилена высокого давления



- Чистота рассчитывается по форме пика плавления
- Для расчета требуются данные по молекулярному весу образца .



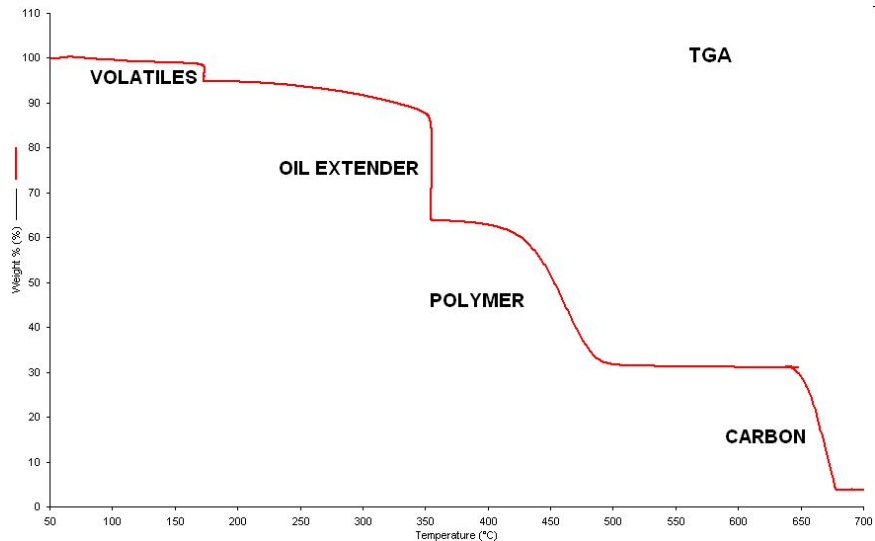
- Площадь пика вулканизации (отвердевания) терморезактивных материалов может использоваться для расчета энергии активации (E_{act}) этого процесса.
- Температура начала процесса может использоваться для контроля качества.

Отвердевание эпоксидной смолы и стеклование неотвержденной смолы Tg



Термогравиметрия

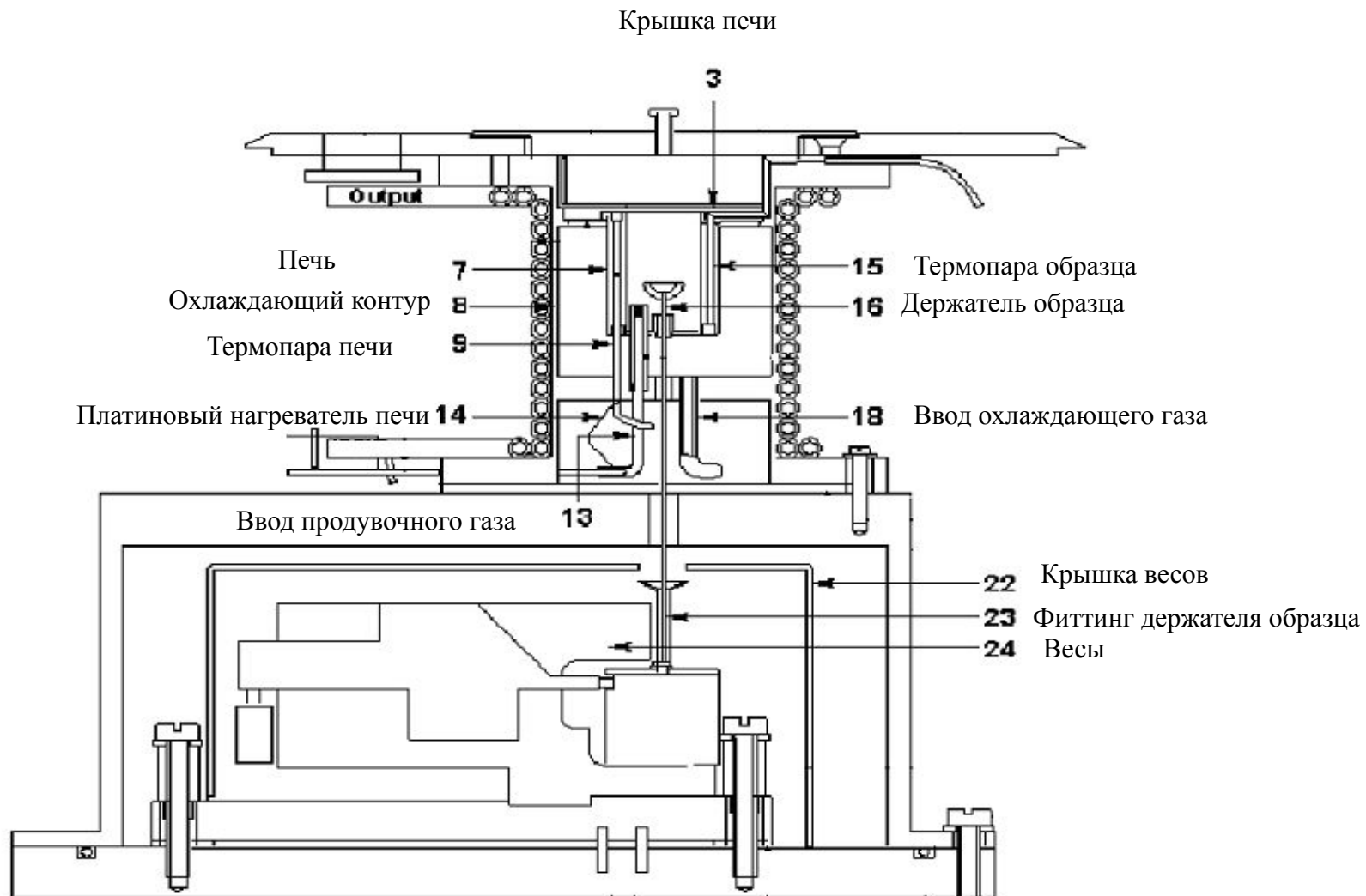
- Регистрация изменения массы образца при нагревании
- С помощью термогравиметрии исследуют:
 - Термодеструкцию материалов
 - Содержание примесей
 - Содержание растворителей и воды
 - Сложные многокомпонентные смеси
 - Термостойкость и др.

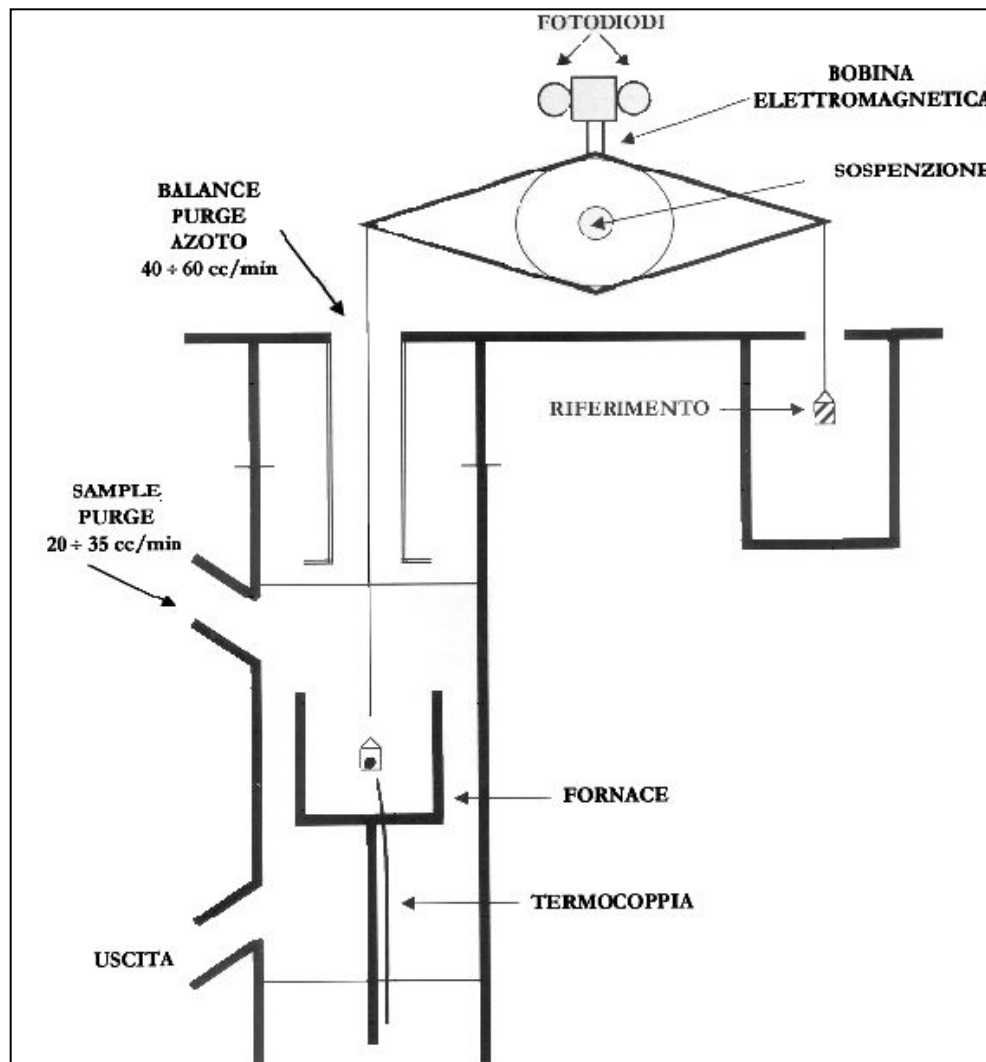


Основные узлы термовесов (термогравиметрических анализаторов)

- Весы (ультрамикровесы)
- Печь
- Термопара
- Система продувки
- Приводы печи (на некоторых приборах) – механические и пневматические (дополнительно)







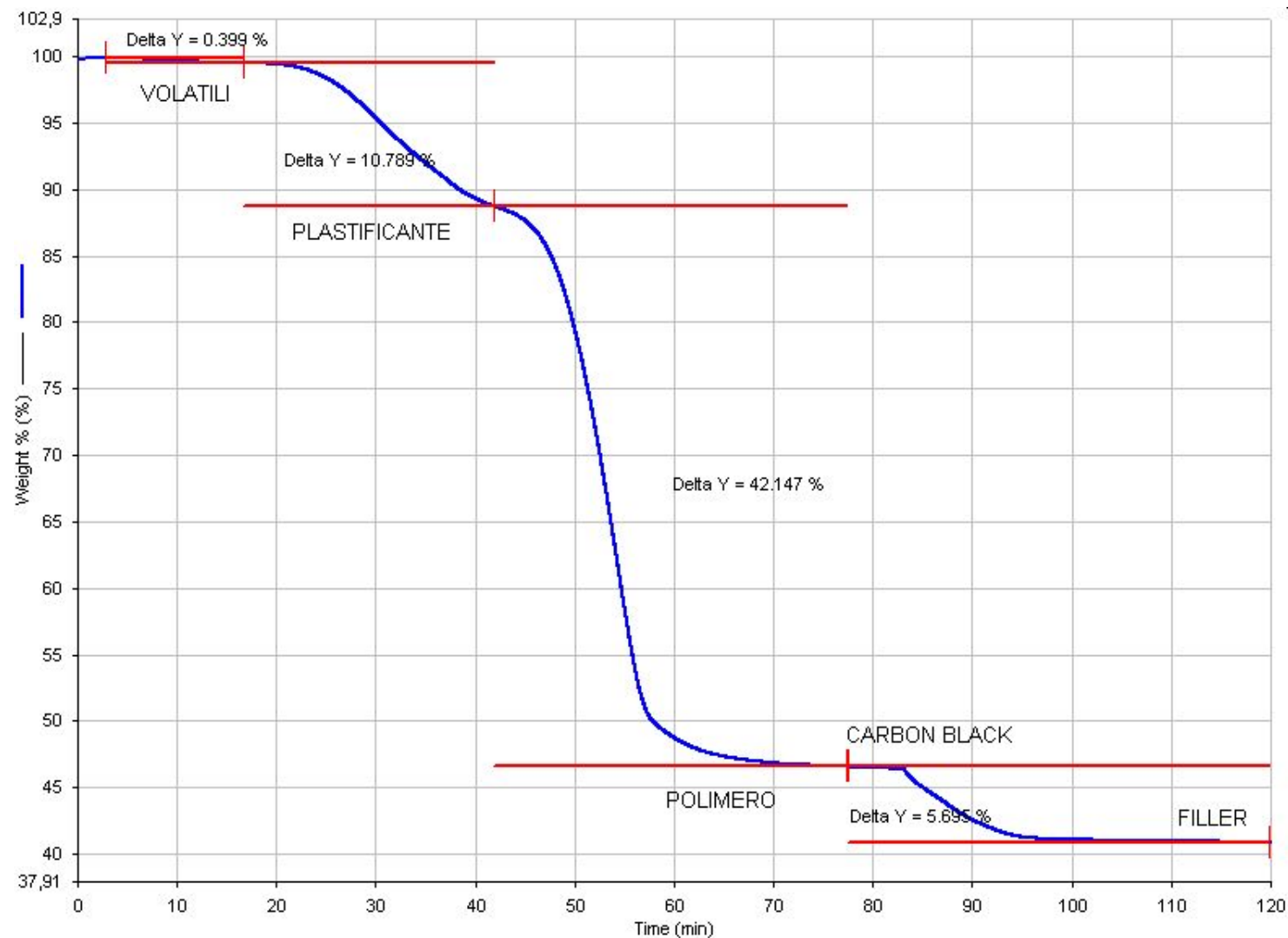
Параметры измерения

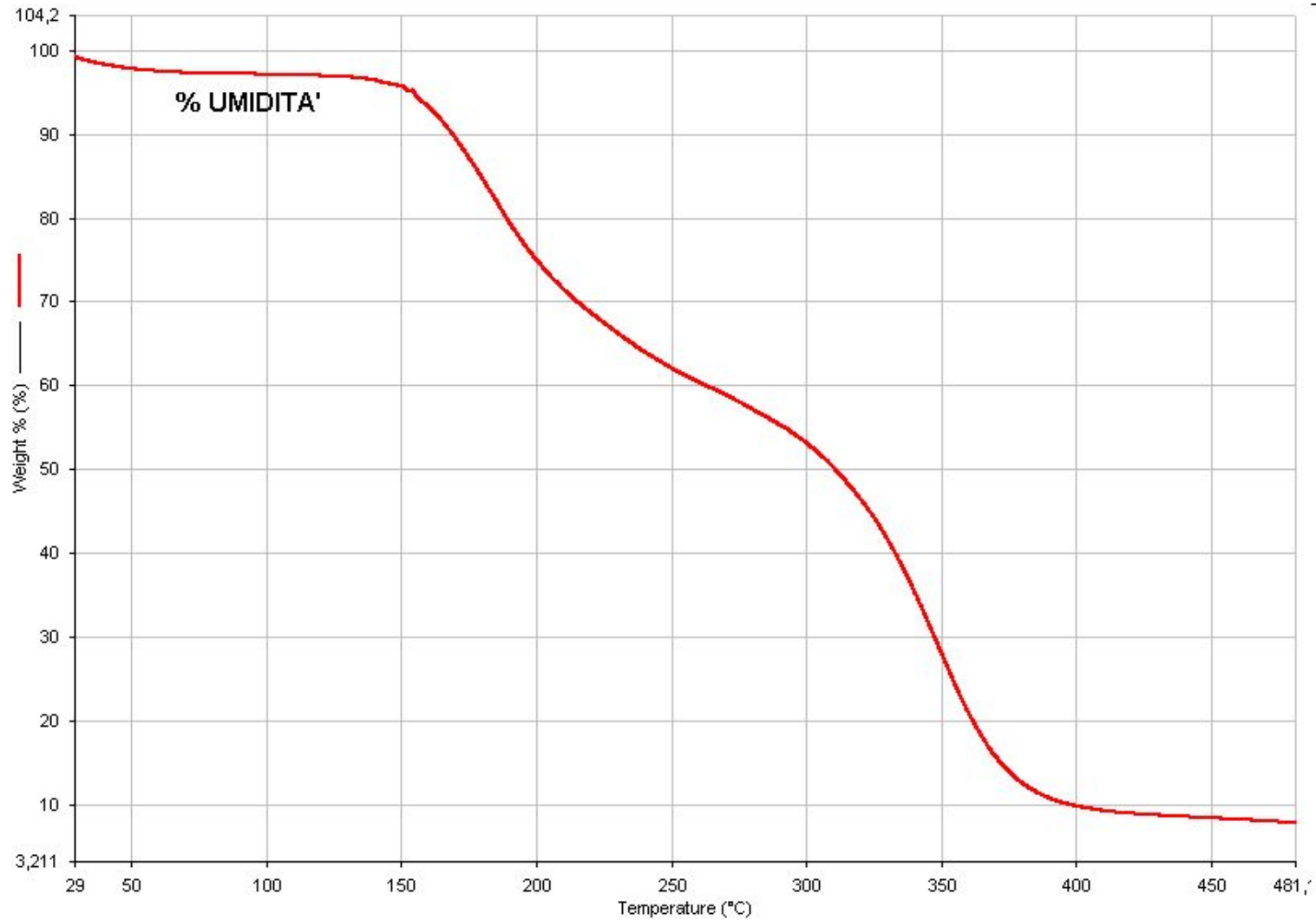
- Скорость нагрева
- Скорость продувочного газа
- Температурная калибровка
- Навеска образца
- Форма образца (порошок, волокно, гранулы...)
- Гомогенность образца

Параметры измерений

- Температурный диапазон
 - Зависит от образцов
 - Стандартные печи – от комнатной до 1000°C
 - Высокотемпературные печи – до 1600°C
 - Режимы анализа
 - Нагревание
 - Охлаждение
 - Изотерма
- Скорость сканирования
 - До 500°C/мин
 - Малая скорость – высокое разрешение
 - Обычные скорости анализа 5-50°C/мин
- Масса образца
 - Не может быть меньше 1 мг
 - Обычно измеряемые навески 2 – 50 мг
 - Важна гомогенность образца, возможность выхода выделяющихся газов (пористость, рыхлость)
- Продувочный газ
 - Инертные – N₂, He, Ar
 - Окислительные – O₂, воздух

Примеры ТГА – анализ резины





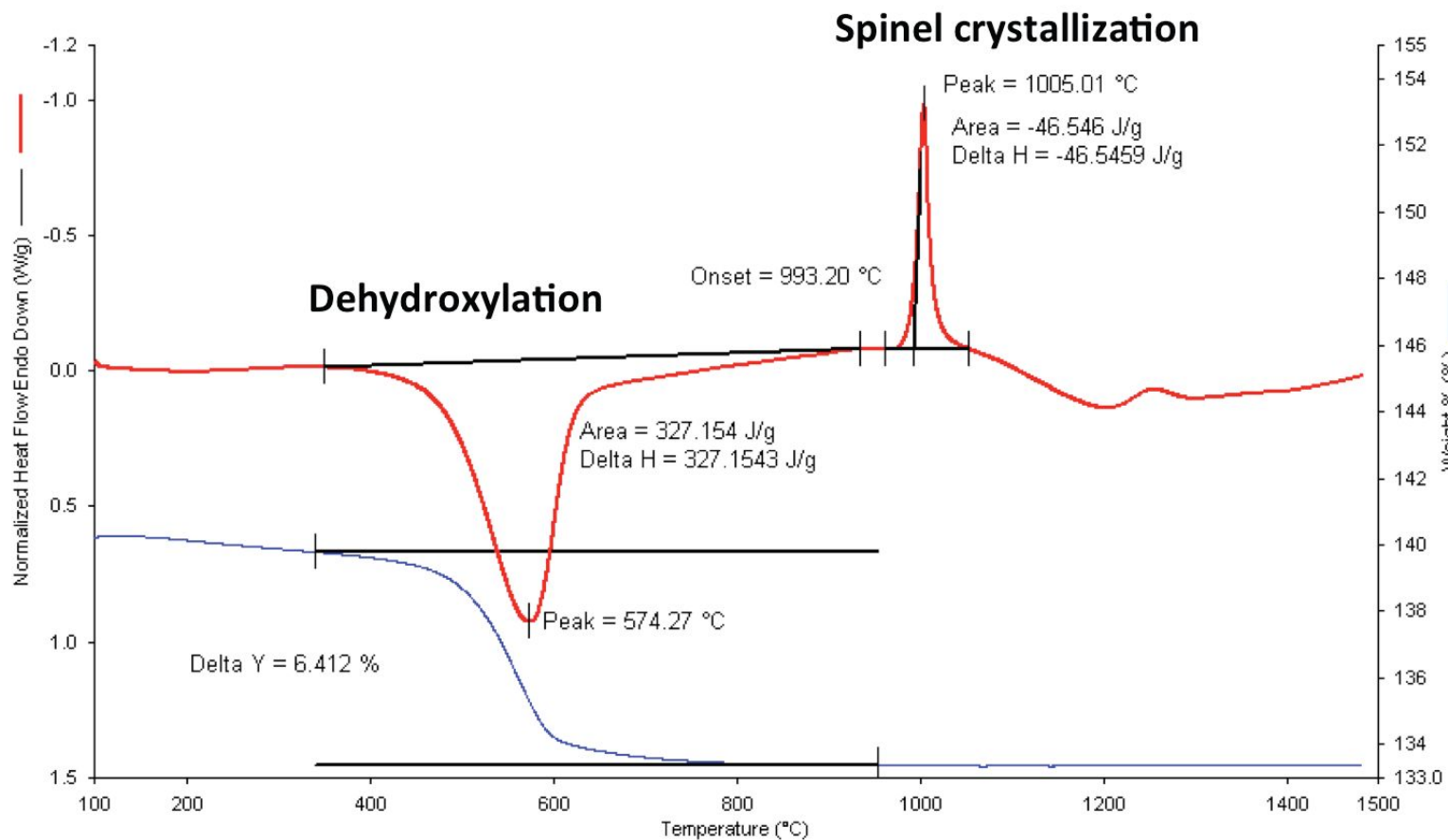


Синхронный термоанализ и совмещенные методы анализа

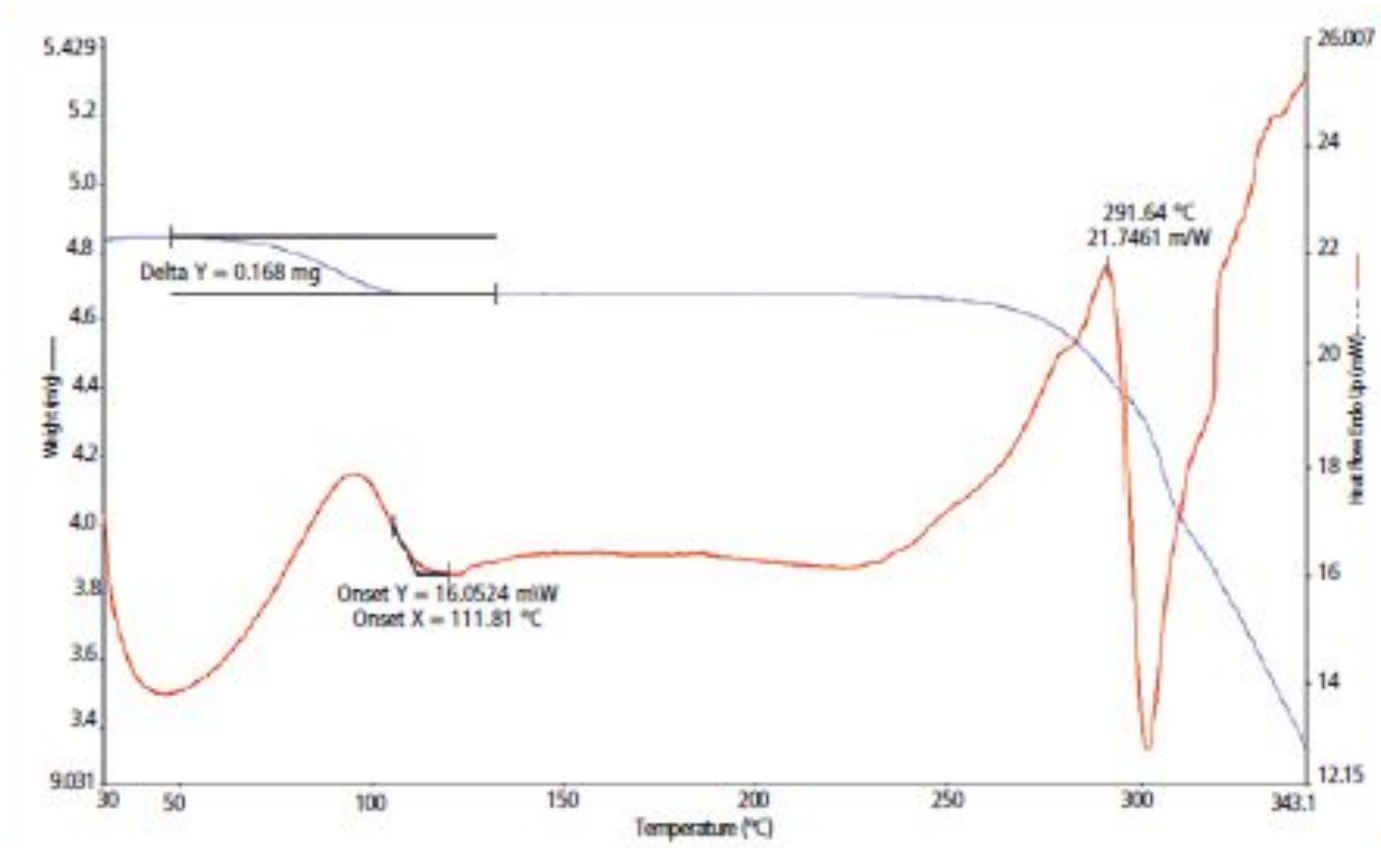
Комбинация с другими методами – STA6000/8000

- Синхронный термоанализ (СТА, дериватография) – одновременный ТГА и ДТА (ДСК) анализ
 - Позволяет проводить одновременно анализ потери массы и термических эффектов в одном образце
 - Расширяет возможности по идентификации и анализу образцов
 - Сопоставление эффектов потери массы и фазовых переходов
 - ДСК по тепловому потоку





Анализ горных пород



Анализ фармстанции

- Анализ продуктов разложения – анализ выделяющихся газов (EGA)
 - Совмещенные методы анализа
 - ТГА-ИК
 - ТГА-МС
 - ТГА-ГХ
 - ТГА-ГХМС
 - ТГА-ИК-ГХМС
- Получение количественной (ТГА) и качественной информации (спектральный анализ) об образце
- Основные узлы

- Под совмещенным анализом понимают соединение 2 и более методов в едином комплексе с совместным исследованием образца участвующими в системе методами для повышения информативности анализа каждого образца.
- Наиболее известным примером совмещенного анализа является ГХМС (GC/MS)
 - Первоначально представлялся как совмещенный анализ
 - Сейчас представлен как единый продукт
- Современные методы совмещенного анализа делятся на три группы:
 - Контроль окружающей среды образца в аналитическом приборе.
 - Анализ выделяющихся продуктов разложения образца
 - Одновременный анализ образца различными методами в одном приборе

- Образец изготовлен из смеси двух полимеров, сульфата бария и некоторого количества сажи
- Один из полимеров, входящих в состав – нейлон
- По ИК-спектрам образца определить второй полимер невозможно, поскольку спектр нейлона и добавка сажи полностью закрывают полосы поглощения второго полимера
- С помощью ТГА-ИК эксперимента возможно идентифицировать второй полимер

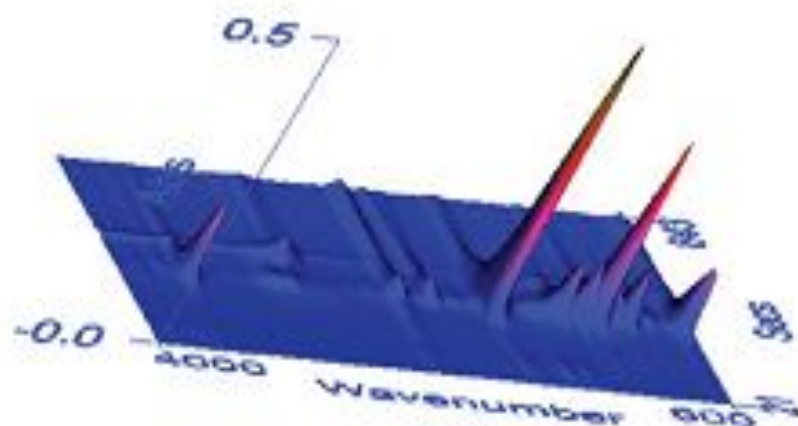
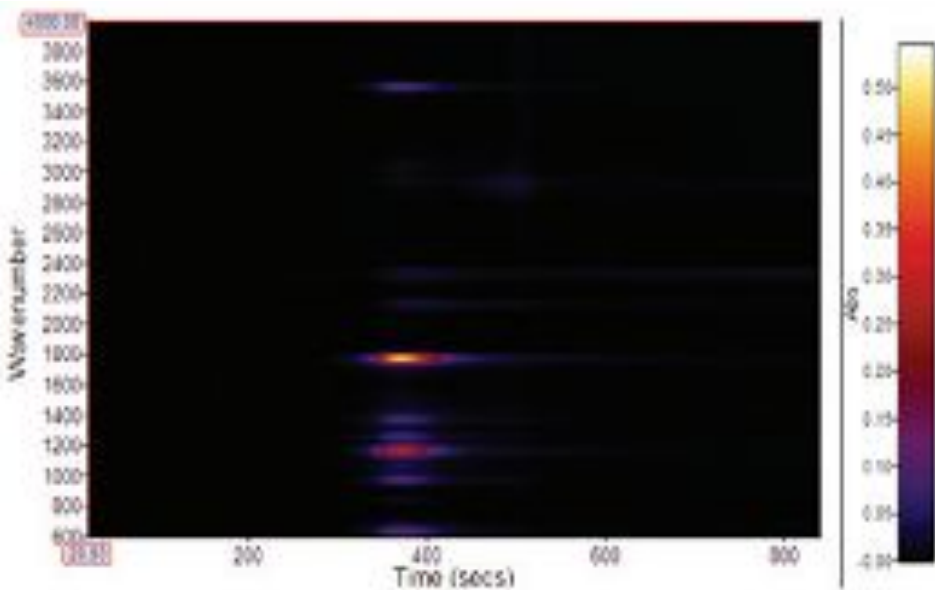




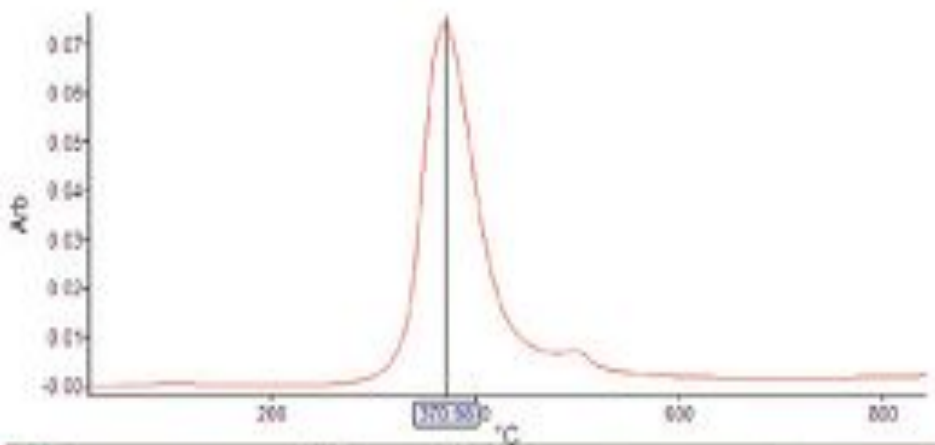




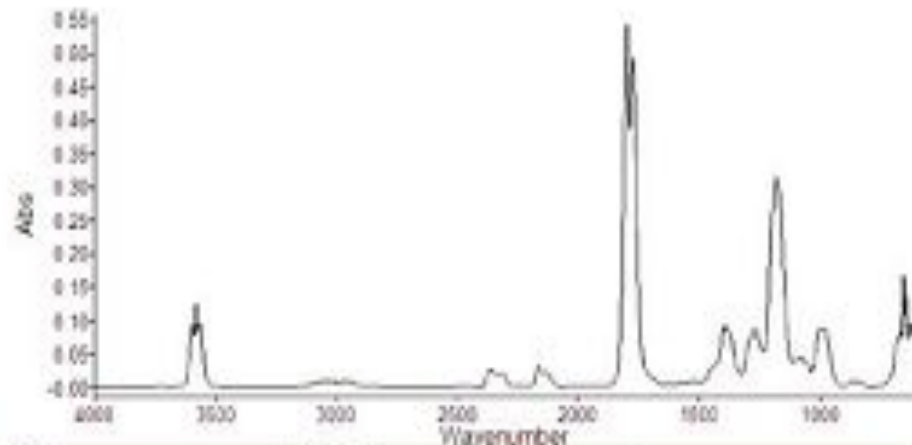
Количественный и качественный анализ



Click on surface to read data coordinates



Name	Cursor	Description
05-Profile (Temperature based...	370.980	0.074472 Abs



Name	Description
Spectrum at 371.6 °C (Temper...	



Термомеханически и
Динамический
механический анализ

- Изучение изменения механических и упругопрочностных характеристик материалов в зависимости от:
 - Температуры
 - Времени
 - Частоты нагрузки
- Определяемые характеристики
 - вязкость, T_g δ , α -, β -, γ -переходы
 - кристаллизация
 - вулканизация и отверждение
 - модули (упругости, напряжения и т.д.)
 - упругость
 - сжимаемость
 - тепловое расширение
 - точка хрупкости и многие другие характеристики...
- Области применения
 - Производство пластмасс
 - Авто- и авиастроение
 - Пищевая и косметическая промышленность
 - Металлургия, металлокерамика и многое другое...

Что измеряет?

изменение размеров образца как функцию температуры

Для кого?

Для тех исследователей, кто изучает зависимость механических свойств материалов от температуры, кто разрабатывает новые материалы для различных условий эксплуатации

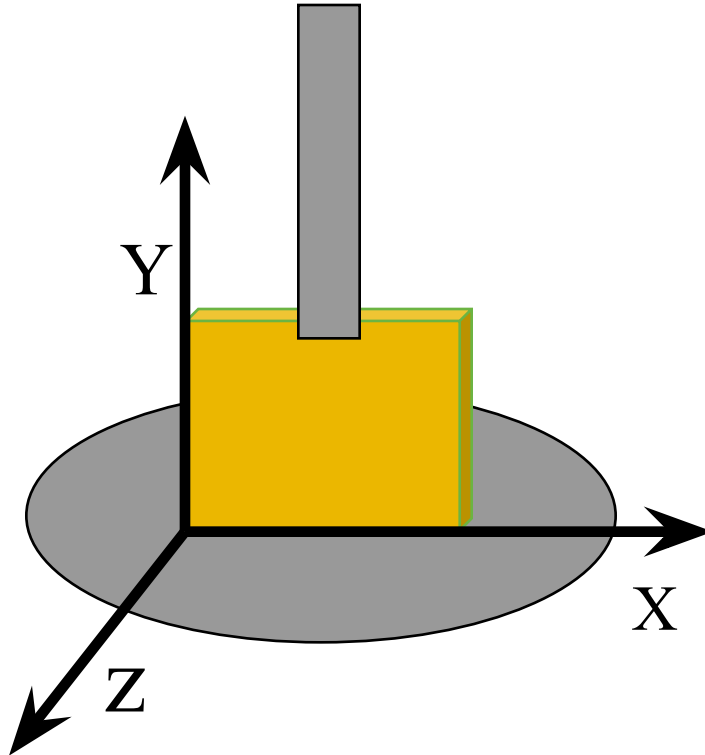
Почему?

Материалы изменяют свои свойства и размеры по-разному в зависимости от изменения температуры. Одни материалы расширяются, другие (например, эпоксидные смолы при отверждении или ЛКМ при высыхании) сжимаются.



Что делает ТМА?

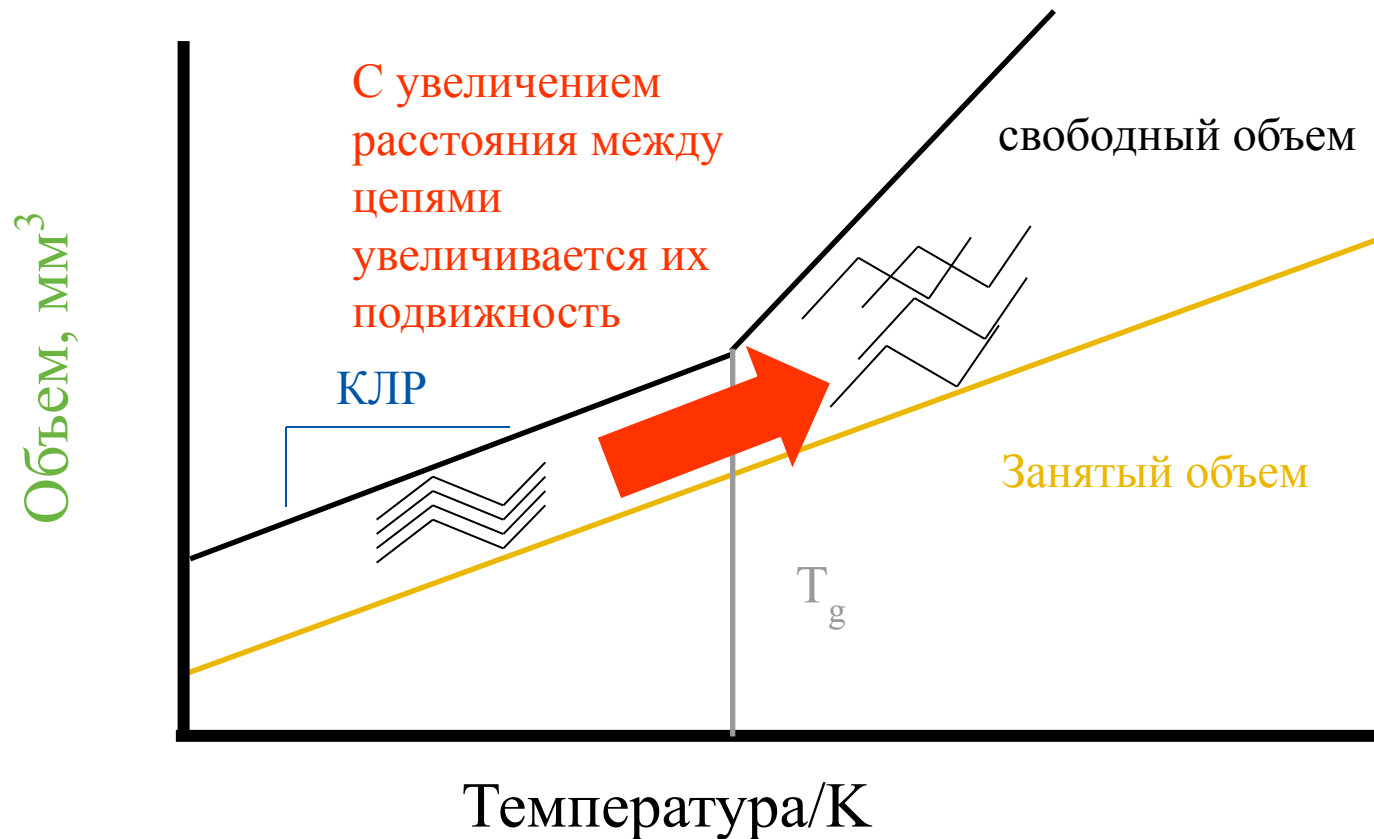
- Измерение изменения размеров в зависимости от температуры



Полимеры,
металлы, стекло
расширяются.

ЛКМ, эпоксидные
смолы сжимаются.

- При изменении температуры материал расширяется до заполнения свободного объема.



Наклон прямой является коэффициентом линейного расширения (КЛР)
Изменение наклона соответствует фазовому переходу (здесь T_g)

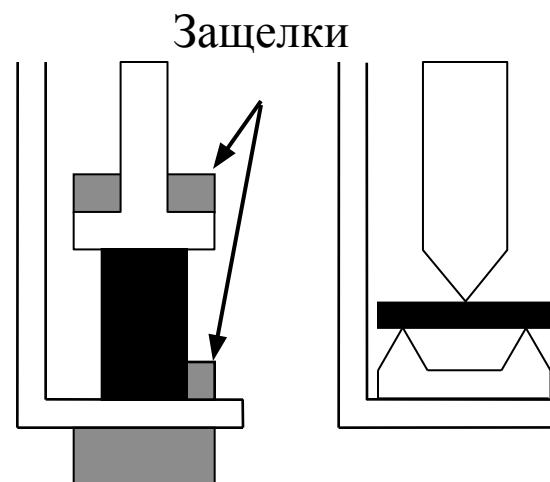
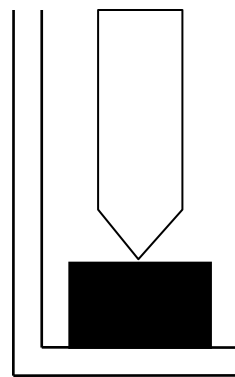
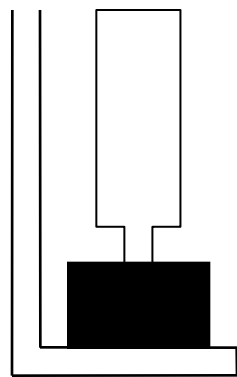
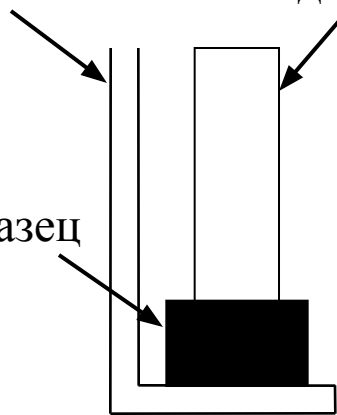
- **Исследователи, которые создают новые материалы, в т.ч. композиты.**
 - микроэлектроника
 - электронные компоненты
 - машиностроение
 - авиакосмическая промышленность
- **Производители материалов, испытывающих термодетформацию**
 - авиакосмическая промышленность
 - ЛКП
 - кораблестроение
 - производство стройматериалов
 - вспененные полимерные материалы
 - волокна
 - биомедицинские материалы
 - упаковка

Типы измерительных систем – инденторы

Держатель
образца
(трубка)

Индентор

Образец



Защелки

Сдавливание
мягких
материалов

Пенетрация
твердых
материалов

Пенетрация
очень
твердых
материалов

Растяжение
пленок,
волокон

3-точечный
прогиб

Динамический механический анализ (ДМА) – DMA8000

Что измеряет?

измеряет зависимость поведения материала (вискозозластические свойства) по времени, температуре и нагрузке

Для кого?

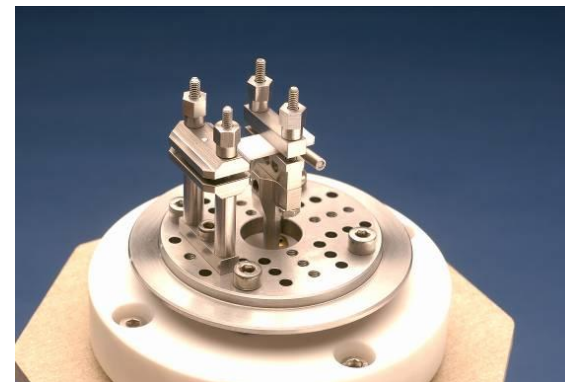
Для исследователей изучающих поведение материалов под нагрузкой, материалов, испытывающих различные превращения при изменении условий эксплуатации

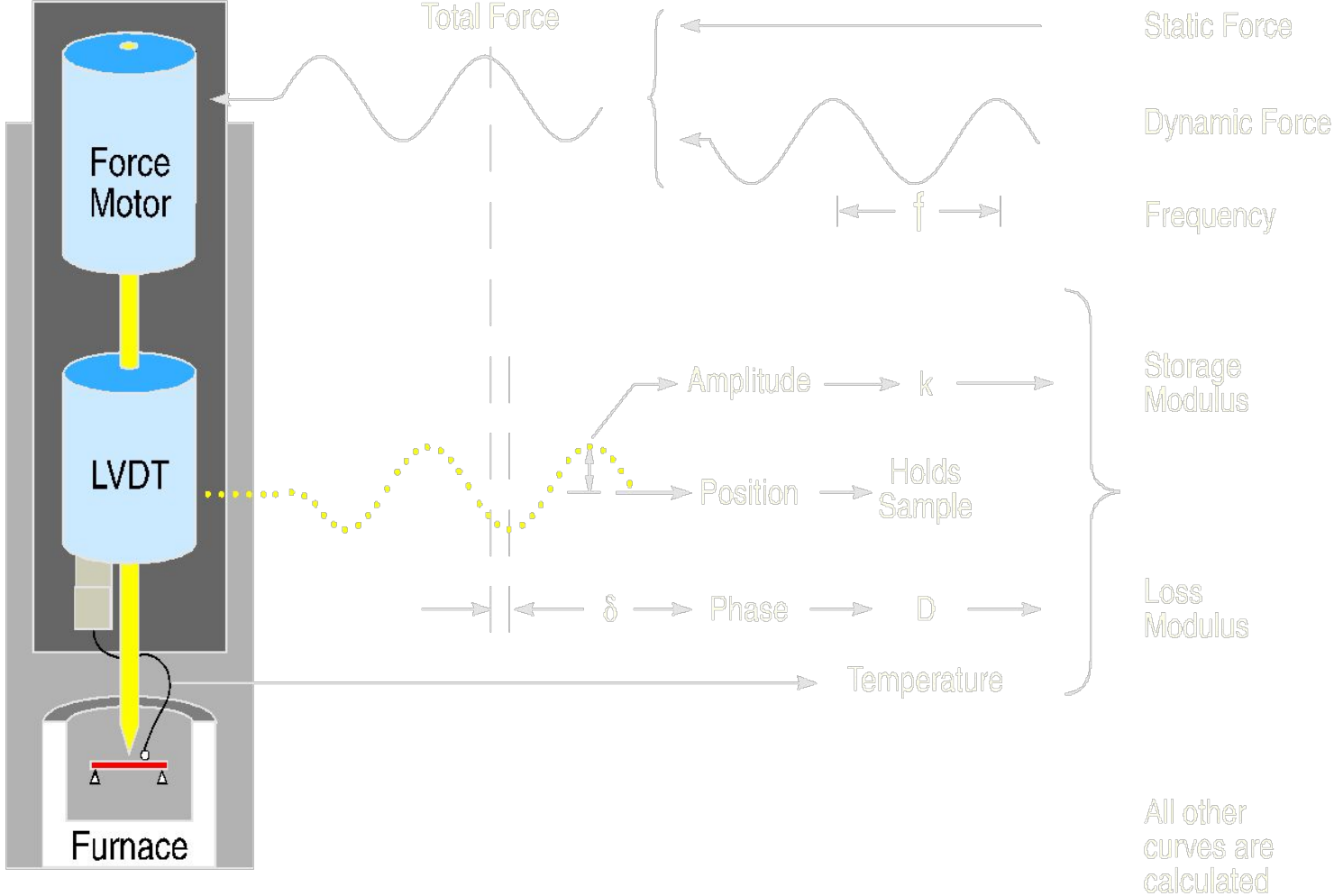
Почему?

материалы изменяют свои упруго-прочностные свойства в зависимости от температуры и нагрузки

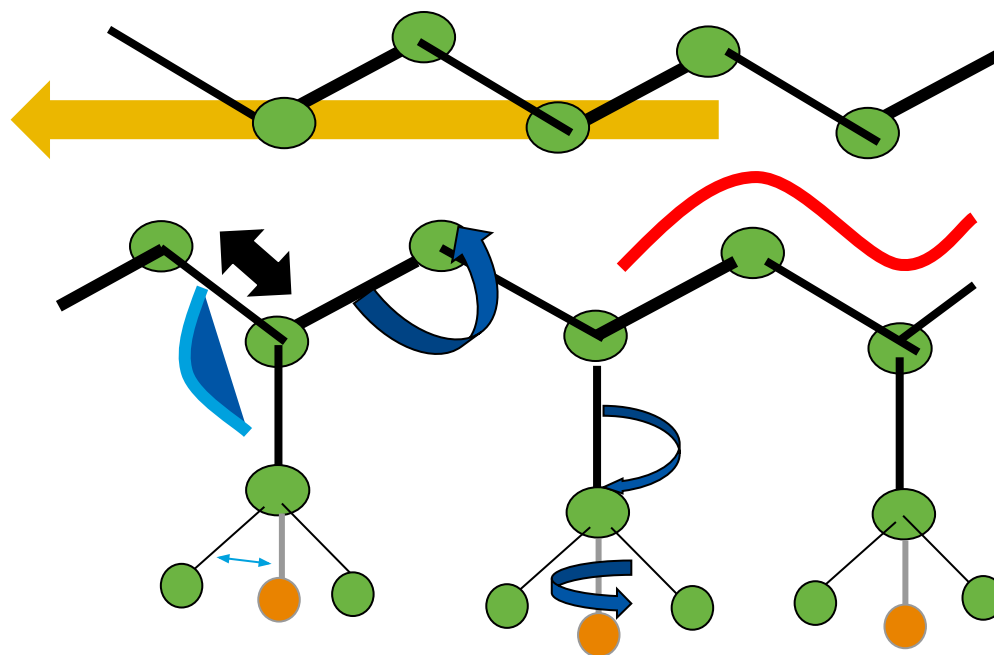
и

определить температуру стеклования точнее и удобнее механическими методами, чем ДСК





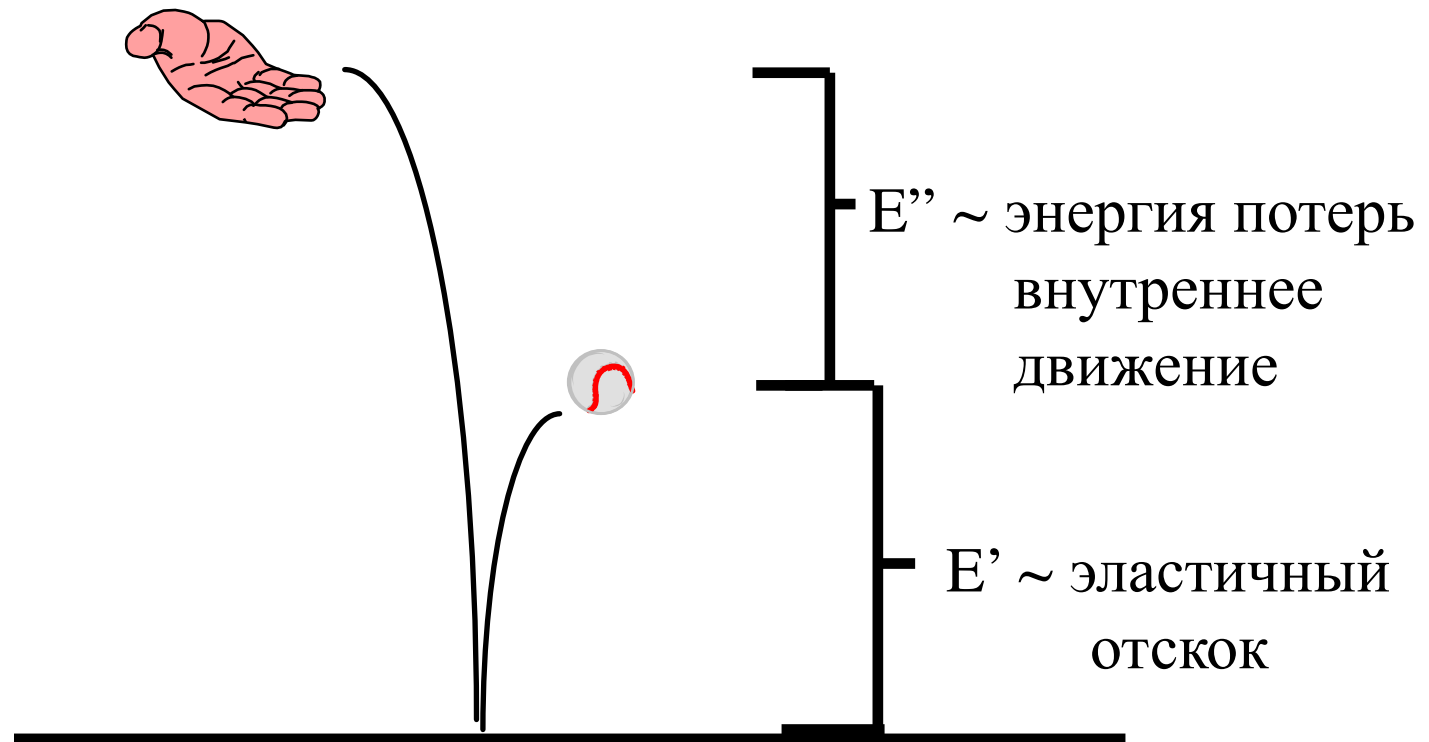
Движения в молекулах при нагрузке



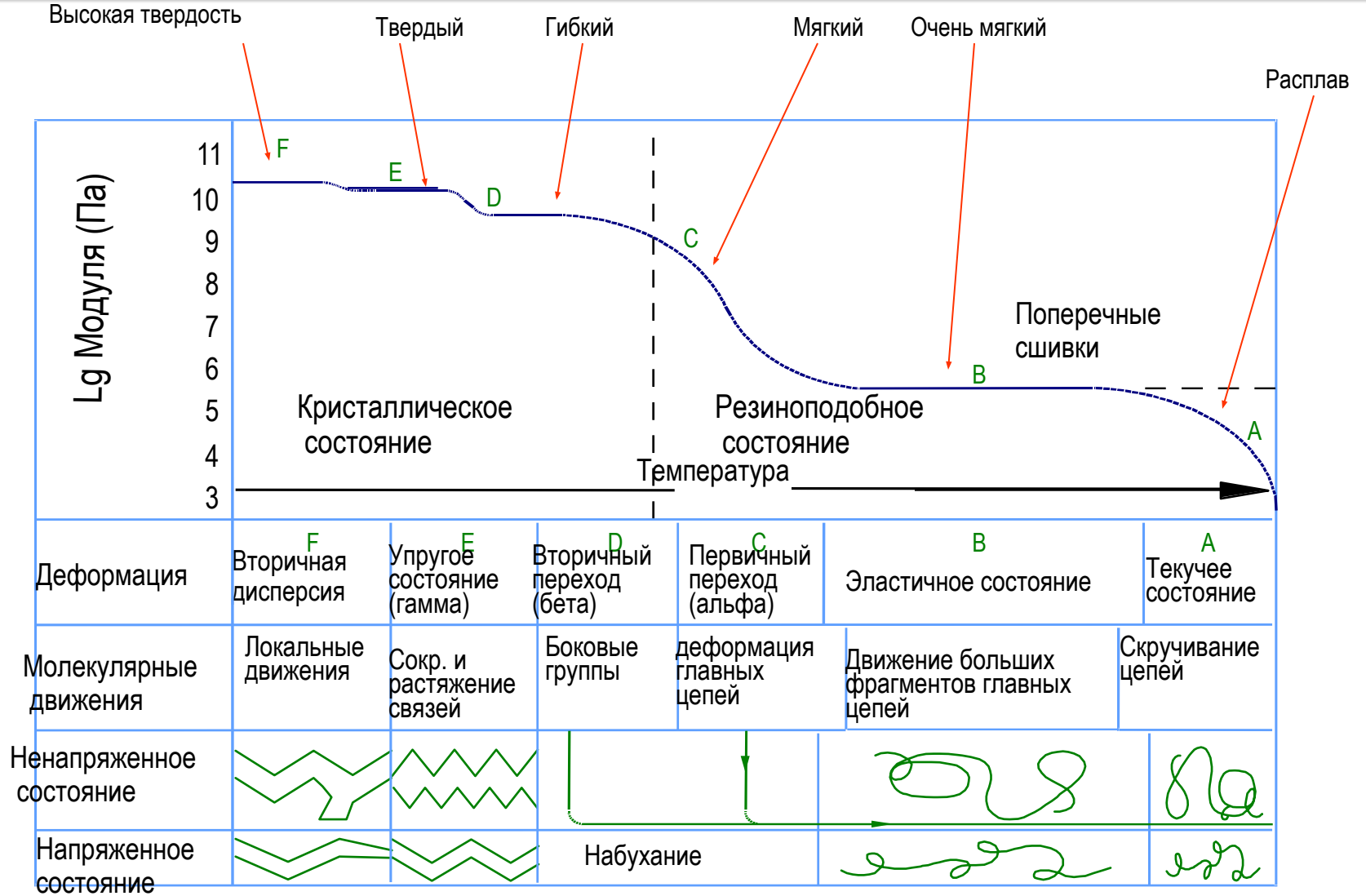
Растяжение Изгиб Вращение
Координированные движения Сокращение

Модули упругости и потерь (все остальное рассчитывается)

Обычно, модули есть отношение нагрузки и соответствующей деформации.
Модуль Юнга описывает способность материала к накоплению механической энергии

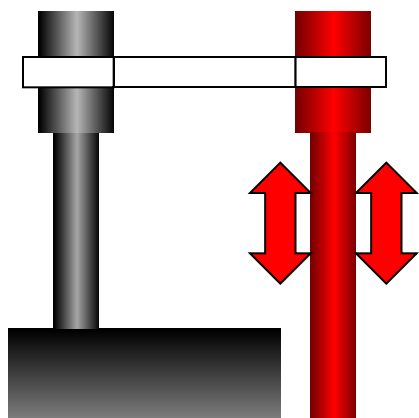


ДМА сканирование полукристаллического материала



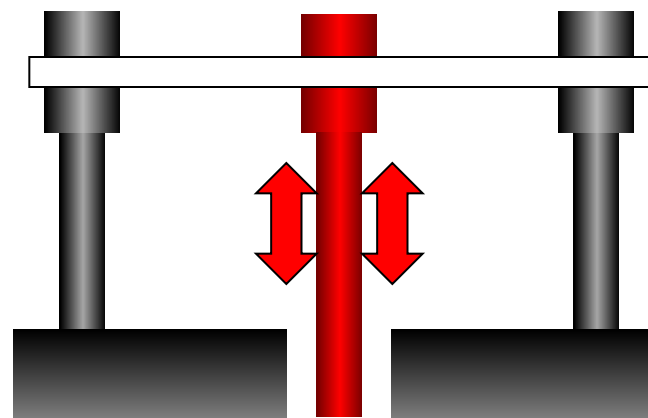
R. Seymour, 1971

Типы иденторов – геометрия измерения



Одноконсольный изгиб

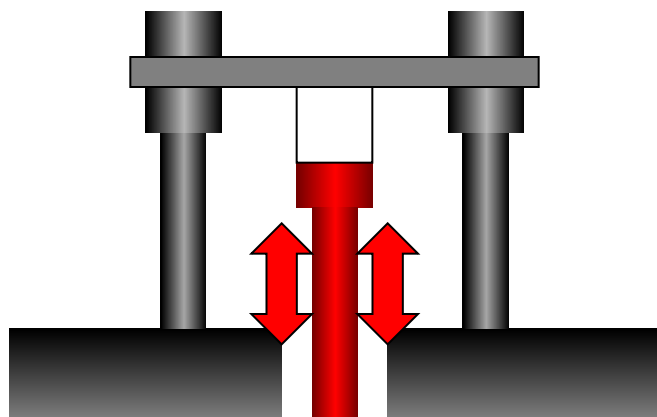
Основной способ характеристики большинства типов полимеров



Двуконсольный изгиб

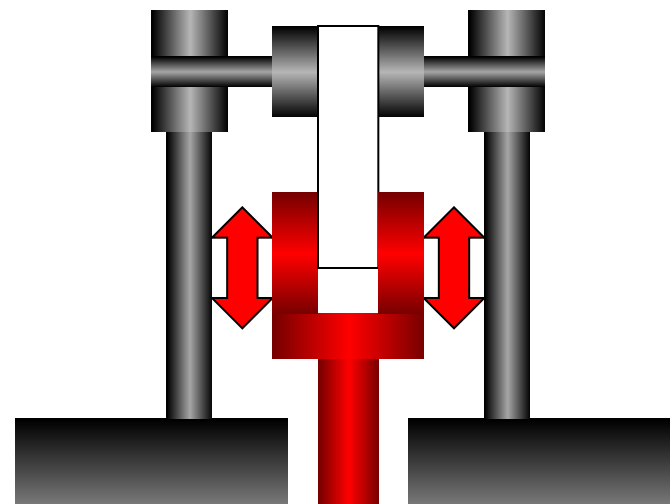
Способ предназначенный для образцов с низкой жесткостью, такие как, тонкие пленки, к примеру

Типы indentоров – геометрия измерения



Сжатие

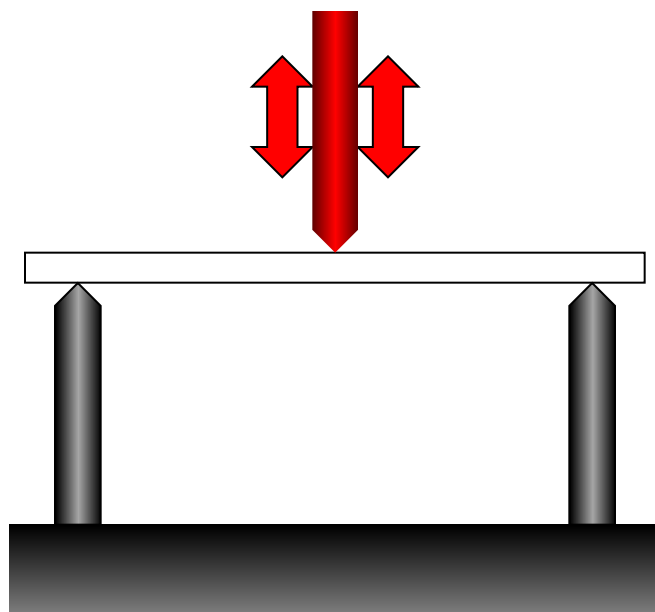
Применяется для полимерных пен или губок, гелей, а также продуктов питания (хлеба, мяса и конфет)



Натяжение

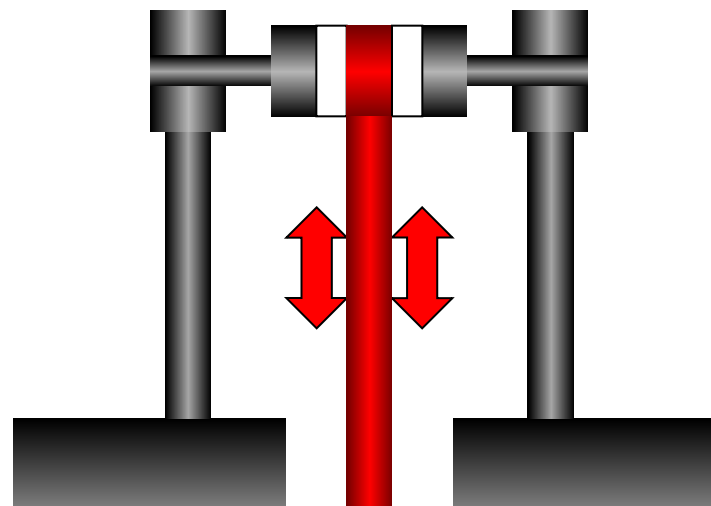
Применяется для анализа тонких плёнок и волокон

Типы indentоров – геометрия измерения



3-х точечный изгиб

Используется для образцов высокой жесткости (металлы и сплавы)

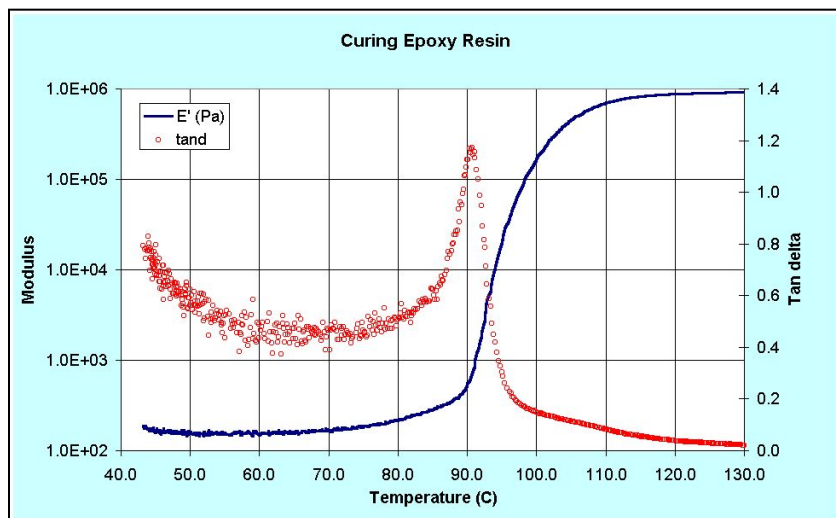


Сдвиг

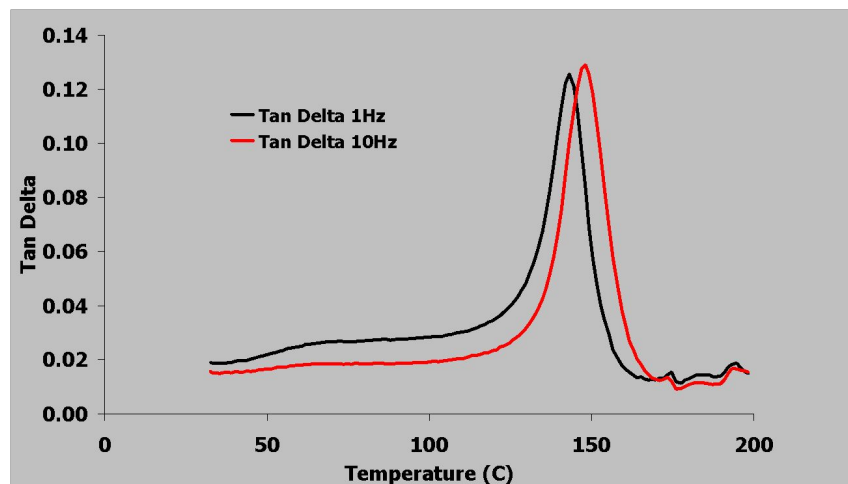
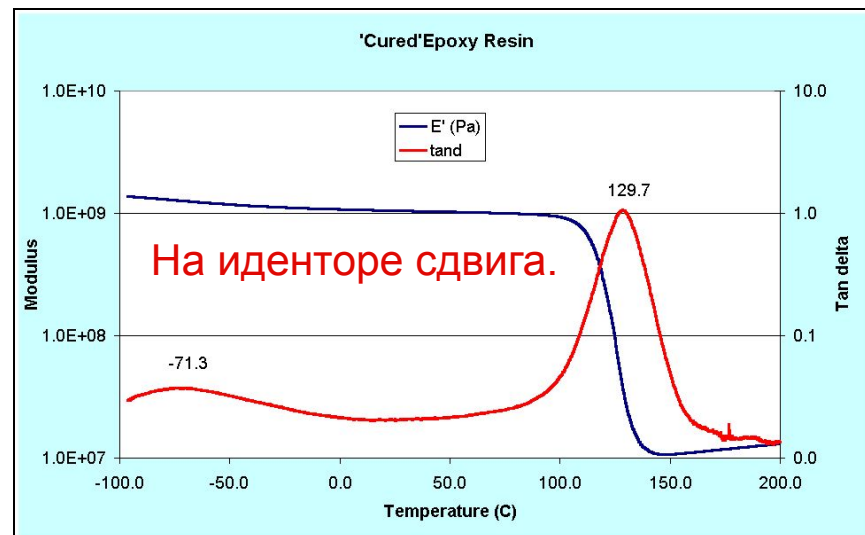
Используется для измерения образцов с низкой жесткостью (эластомеры и различные типы резин)

Полимеры – терморреактивные

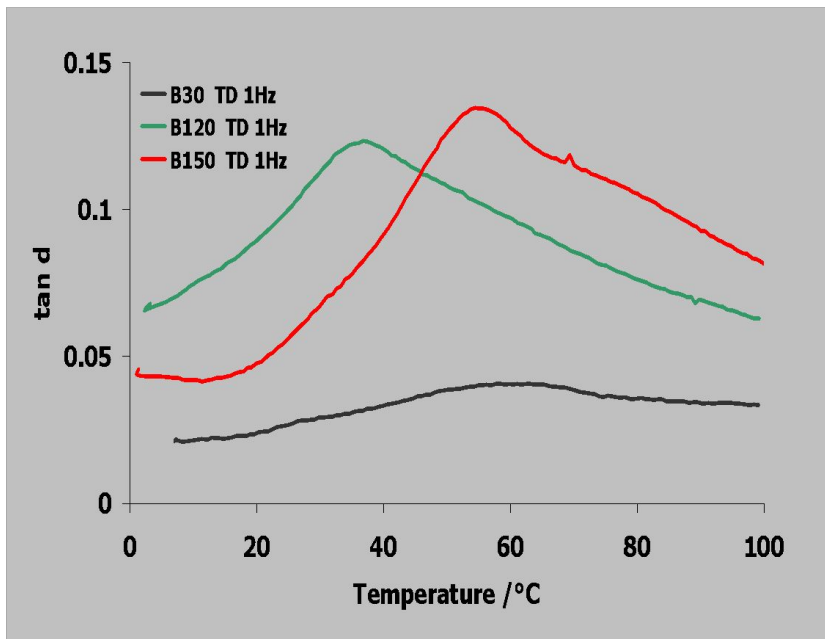
Отвердевание без УФ активации.



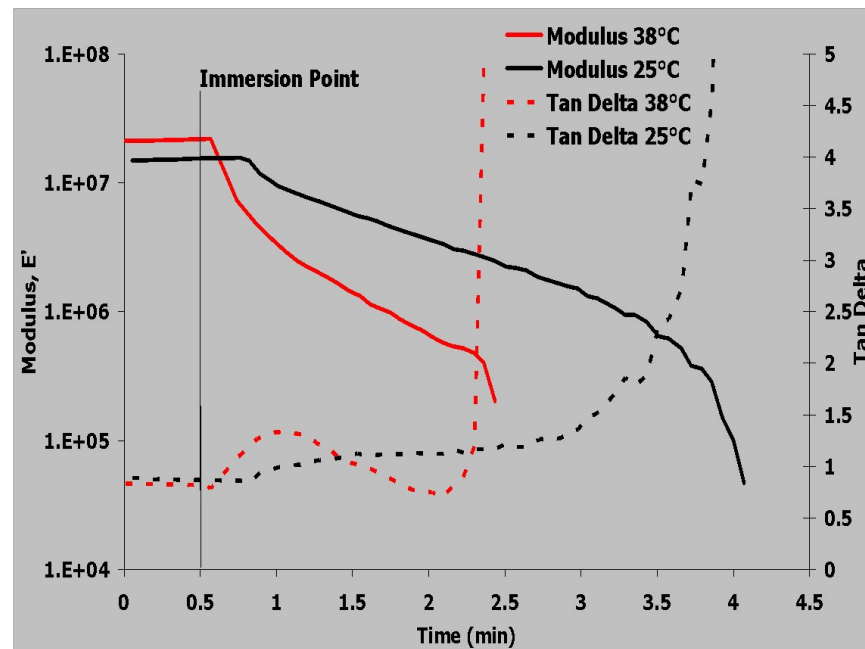
Вторичное стеклование



Суперклей в «пакете для материалов»



Порошок ранитидина в «пакете для материалов»



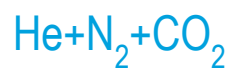
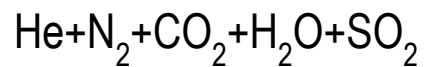
Растворение гелевой капсулы в проточной системе

Элементные (C, H, N, S, O) анализаторы

- Области применения
 - Подтверждение брутто-формулы химических веществ
 - Определение содержания C, N, S, H, O в почвах, растительном материале, остатках, полимерах и т.д.



Определение элементов на анализаторе PE2400 Series II



Базовая линия

S_{ACT}

H_{ACT}

C_{ACT}

N_{ACT}

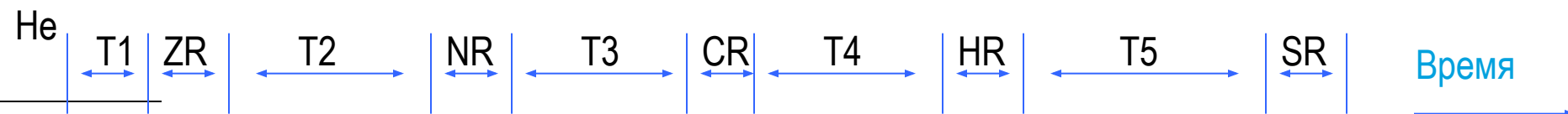
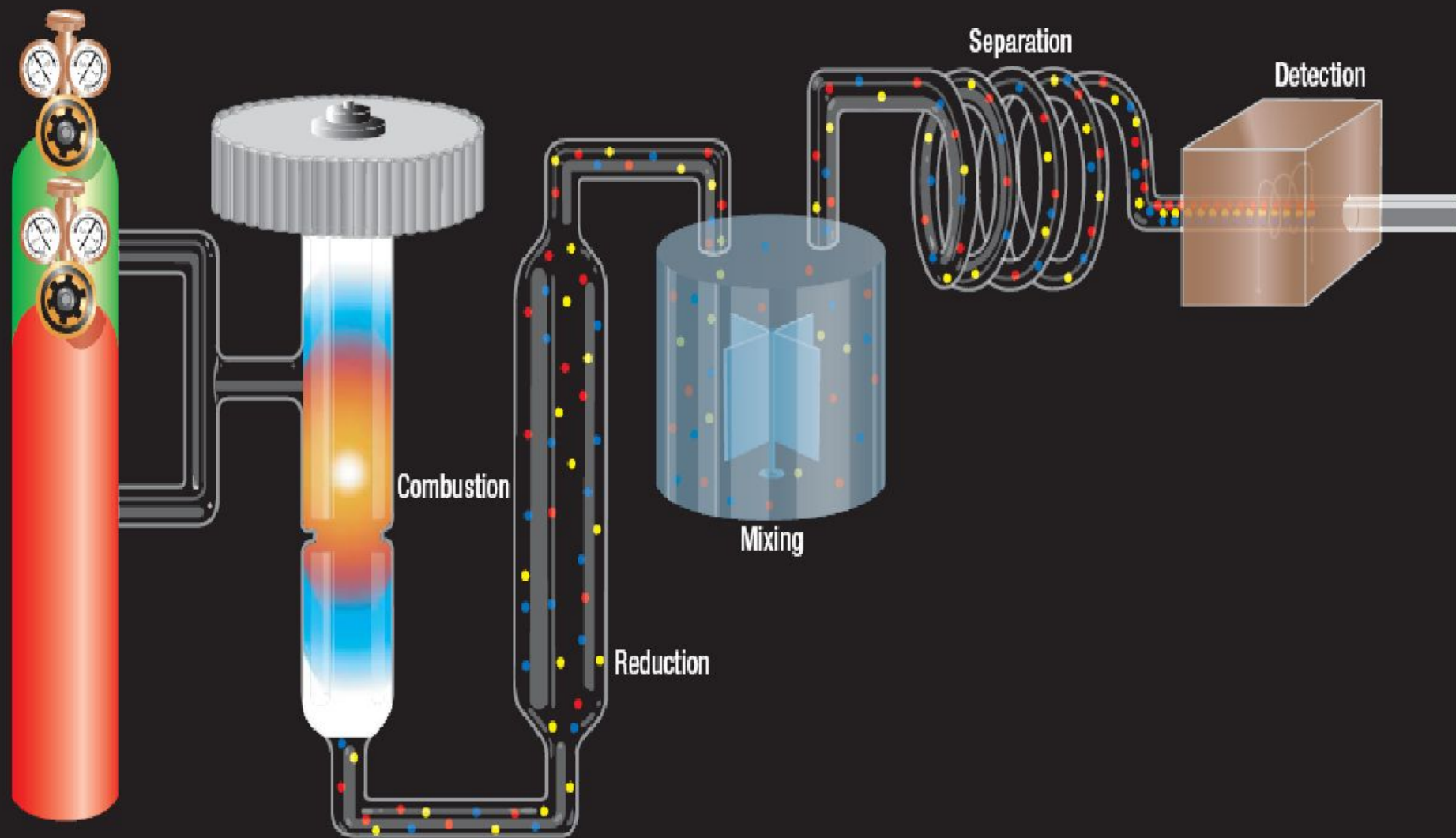


Схема элементного анализатора



Кондуктометрический анализ малых количеств воды

Анализ содержания воды

Почему информация о содержании воды настолько важна?

- Вода и влажность присутствуют повсеместно
- От содержания воды зависят физические свойства веществ (масса, плотность, вязкость, проводимость...)



Цели анализа

- Содержание воды и влажности выступает показателем качества (оценка срока годности, плавучести, чистоты, стабильности, полезный свойств продуктов питания...)



Содержание влаги или содержание воды

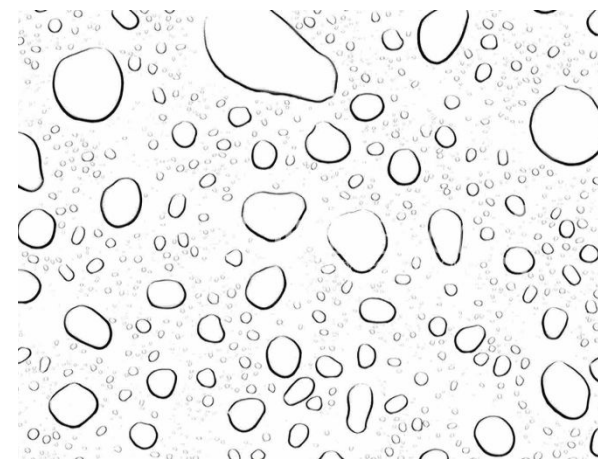
Определение воды

Термин «Содержание воды»

- Термин «содержание воды» относится только к массовой доле воды, содержащейся в образце материала. Определить содержание воды возможно только с применением методом, селективных к воде

Методы определения

- Основной метод – титрование по Карлу Фишеру с потенциометрическим или кулонометрическим детектированием
- Во время анализа используются токсичные реактивы и образуются токсичные отходы, результат зависит от влажности в лаборатории, протекают побочные реакции, ведущие к занижению результата
- Значение содержания воды не зависит от выбранного метода и температуры



Современные методы анализа воды и влаги

Сравнение

Содержание влаги

- Сушка в печи
- ИК-сушка
- Сушка под галогенной лампой
- СВЧ-сушка

Недостатки

- Различные методы могут давать различное значение содержания влаги
- Причина: неравномерное нагревания, эффект памяти и различия в времени экспозиции

Содержание воды

- Термогравиметрический (TG/DTA)
- Спектральный (ИК, МС)
- Хроматография (ГХ-ТCD)
- Титрование по Карлу Фишеру
- **EasyH₂O**

Недостатки

- Для метода КФ необходимы ядовитые реактивы
- Высокая стоимость расходных материалов
- Результат зависит от атмосферной влажности и побочных реакций

EasyH₂O

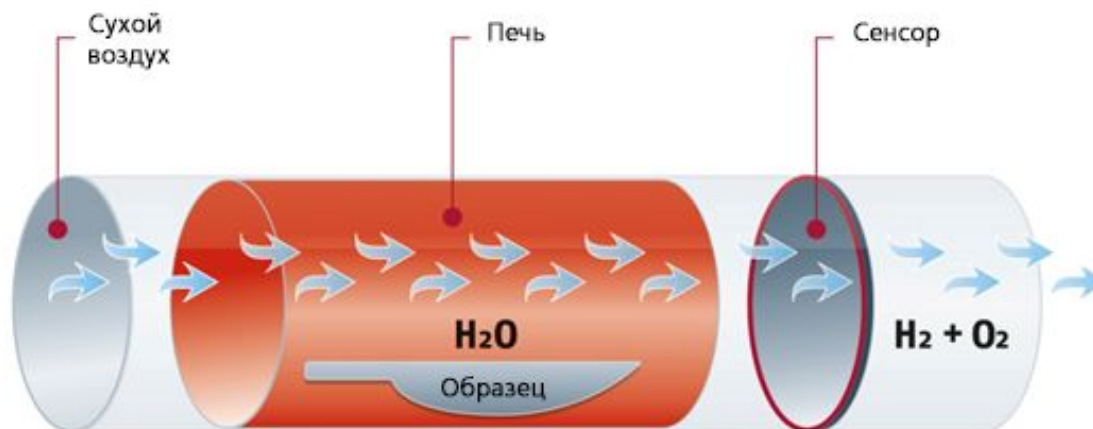
Безреагентный анализ воды



Обзор

Термокондуктометрическое определение воды

- Комбинация хорошо зарекомендовавшего себя метода сушки в печи с сенсорным кондуктометрическим анализом. Применяется датчик со слоем P₂O₅, такой же, как и используется при анализе содержания воды в газах в соответствии с DIN 50450-1 (вода в H₂, N₂, O₂, He, Ar), ASTM D 5454 и ISO 11541:1997 (содержание воды в природном газе)



Обзор

Термокондуктометрическое определение воды

- Происходит термическое испарение воды и ее перенос на поверхность P₂O₅ - сенсора в контролируемом потоке газ-носителя для кулонометрического определения
- Газ-носитель: сухой воздух (опция: азот или аргон)
- Благодаря температурно-временному профилю нагрева возможно различить формы связывания воды

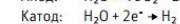
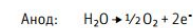
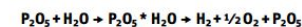
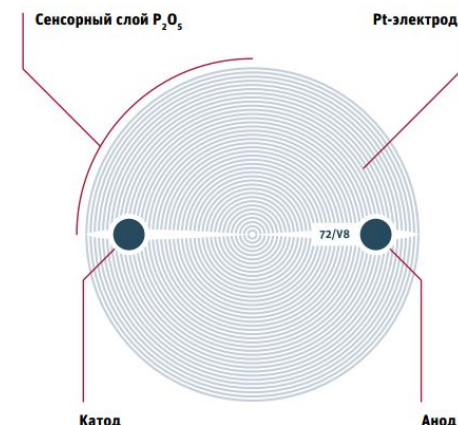
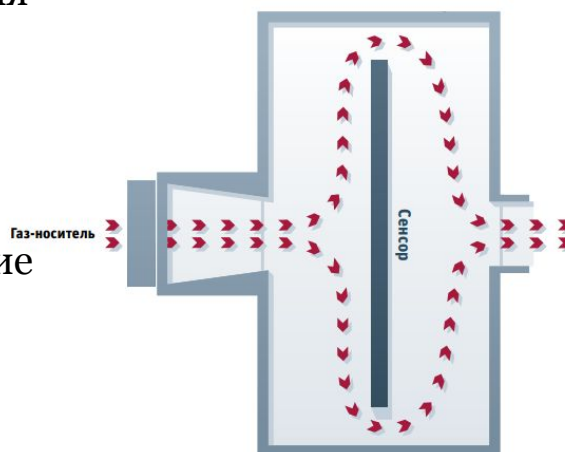


Обзор

Безреагентное и экологически-безопасное определение воды

- Гигроскопичный P₂O₅-слой поглощает воду из газа-носителя
- Электролиз молекул воды
 Анод: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$
 Катод: $\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- Кулонометрическое определение необходимого для электролиза заряда
- Регенерация P₂O₅-слоя
- Метод не требует стандартных образцов, содержание воды вычисляется по закону Фарадея

Схема электрохимического сенсора



Обзор

Безреагентное и экологически-безопасное определение воды

- ▶ Каждое вещество выходит в одно и то же время при одинаковых условиях анализа

- Тип колонки
- Скорость потока носителя

Электролиз молекулы воды

Анод: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$

Катод: $\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

- ▶ Параметр, характеризующий время выхода компонента называется время удерживания t_R

- При одинаковых условиях анализа оно индивидуально для каждого вещества
- Для приведения к стандартным условиям используют термин приведенное время удерживания $t_R' = t_R - t_m$

где t_m - время удерживания несорбирующегося компонента

- ▶ Для сравнения величин удерживания, полученных на различных приборах, очень часто используют логарифмический индекс удерживания Ковача:

где t'_{Rx} – приведенное время удерживания определяемого компонента;

t'_{Rz} и $t'_{R(z+1)}$ – приведенные времена удерживания n-алканов с числом атомов углерода z и (z+1), элюирующихся до и после определяемого вещества.