



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

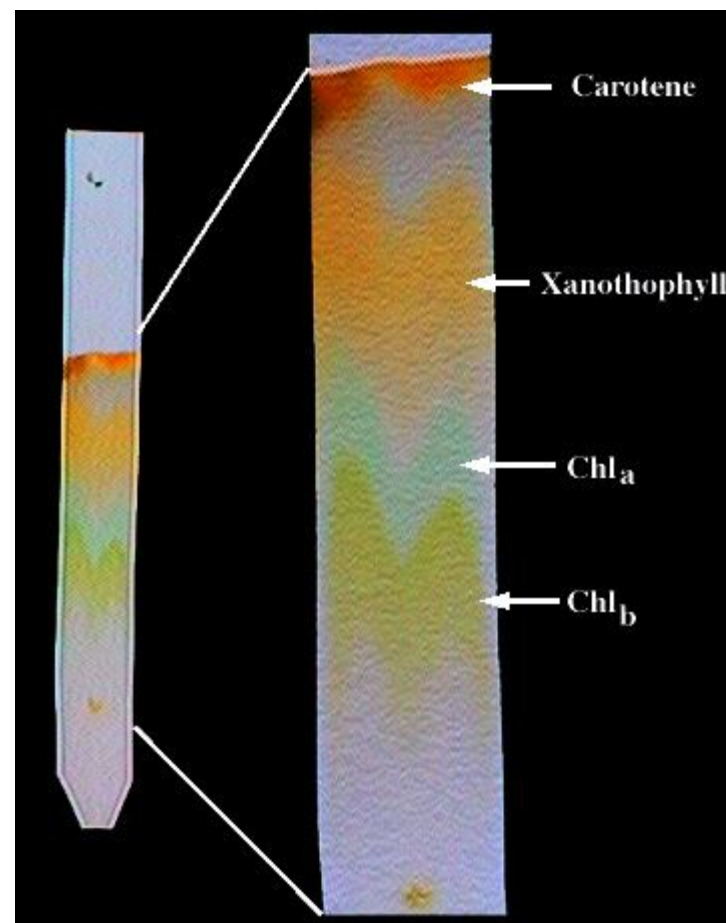
Соковиков Я.В., SchelTec AG  
Yaroslav.Sokovikov@scheltec.ru



# 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)

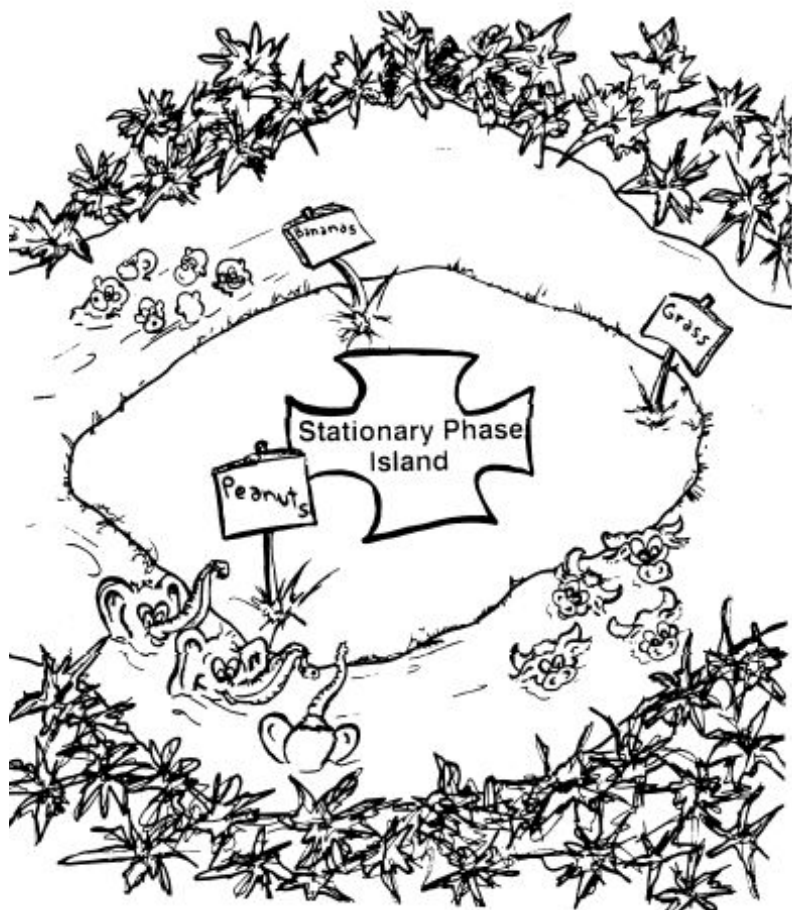


# Принцип хроматографического разделения



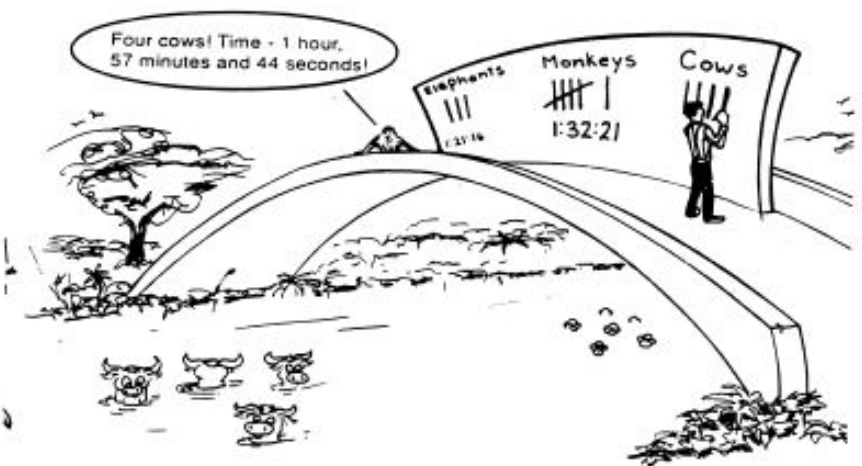
- Смесь веществ в паровой фазе (ГХ) (переведены в пар в инжекторе) попадает в поток газа-носителя
- В случае ВЭЖХ смесь веществ вводится в поток жидкости, подаваемой насосом
- Потокom газа (жидкости) переносится по колонке
- На рисунке:
  - Слоны, коровы и обезьяны уносятся потоком воды по руслу реки

# 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.

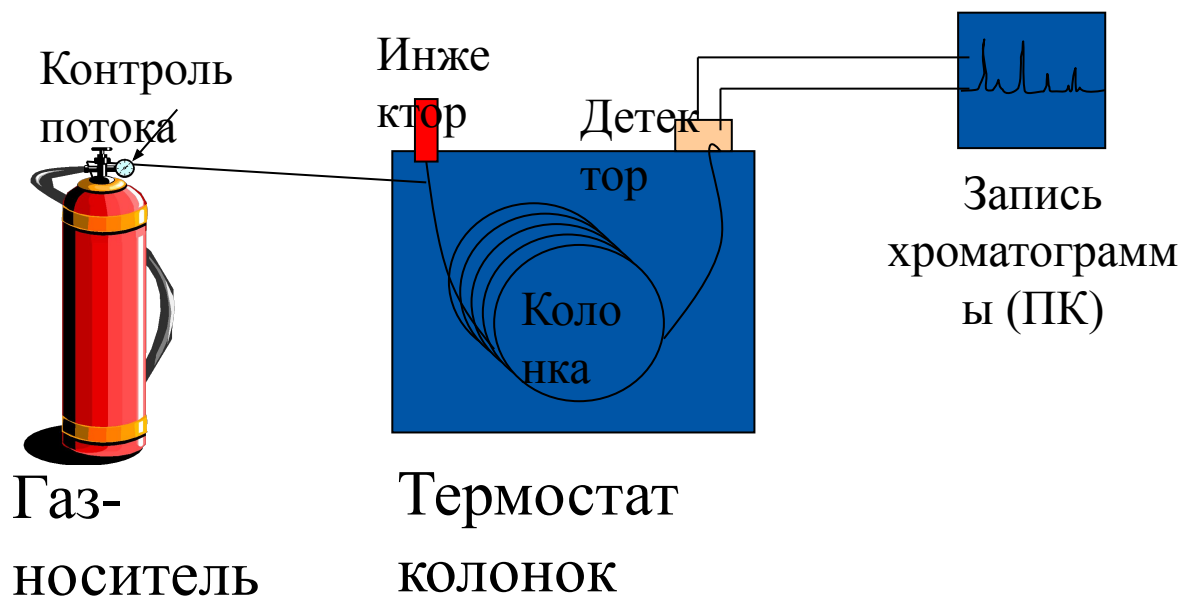
7

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



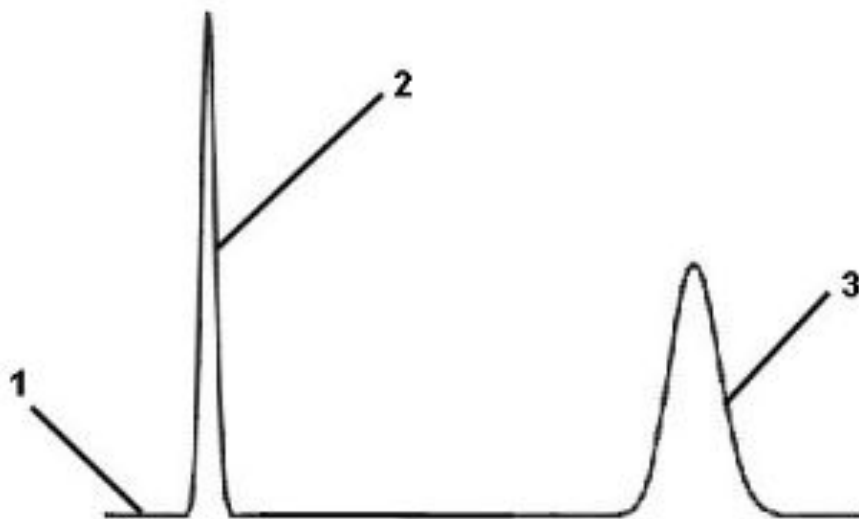
- Набивные
  - Инжекторы
    - Для набивных колонок
    - Для капиллярных колонок – с делением потока
    - Специализированные приставки для ввода пробы
      - Парофазное дозирование
      - Термодесорбционная приставка
      - Твердофазная экстракция
  - Термостат колонок
    - С программированием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



# 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  $\omega_i$  – 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:** CO<sub>2</sub>, LN<sub>2</sub> 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:** CO<sub>2</sub>, LN<sub>2</sub>  
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 ATD

TurboMatrix HS  
110

TurboMatrix TD

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

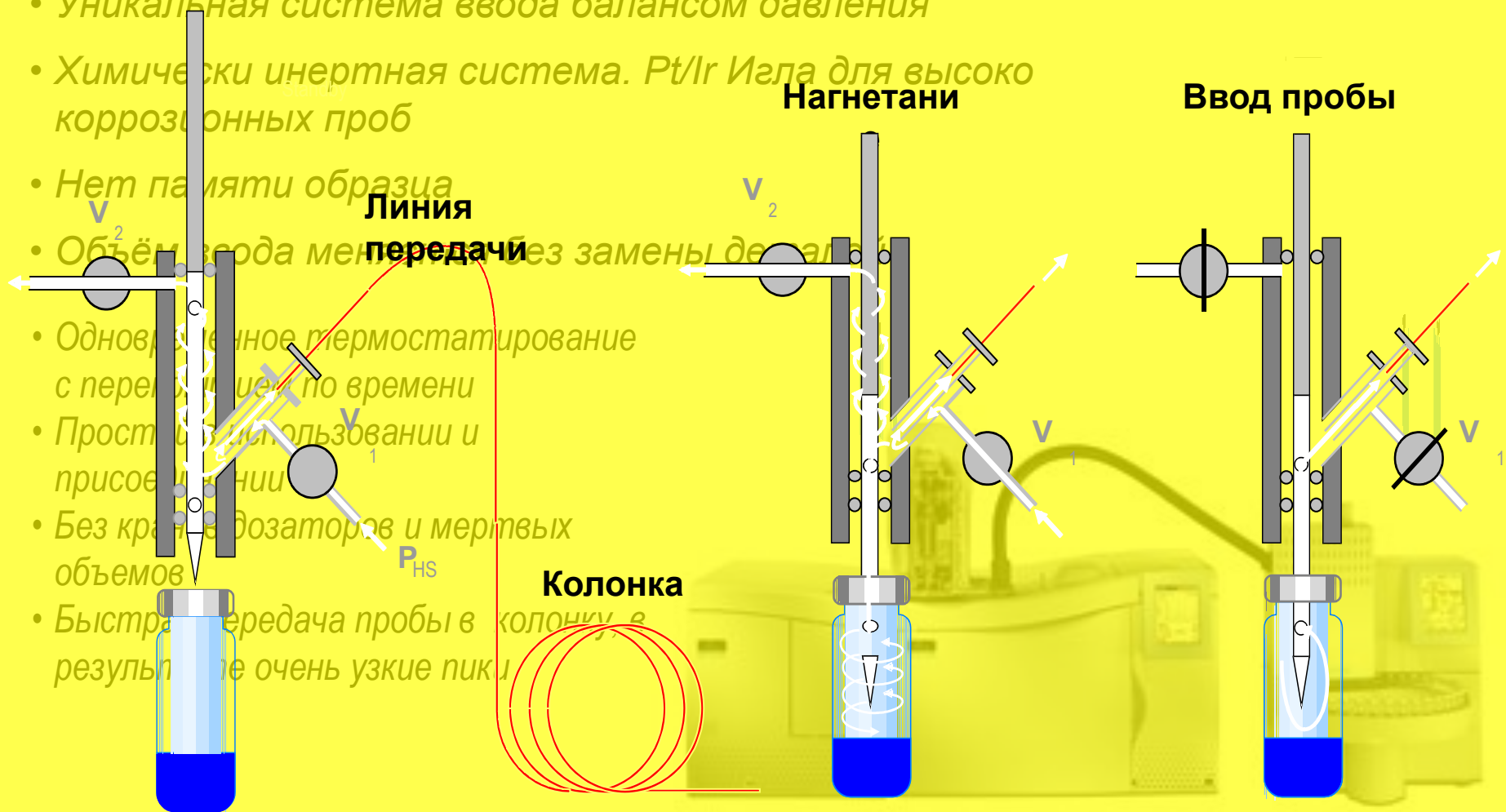
• Объем ввода мениска без замены деталей

• Одновременное термостатирование с переключением по времени

• Простота использования и присоединения

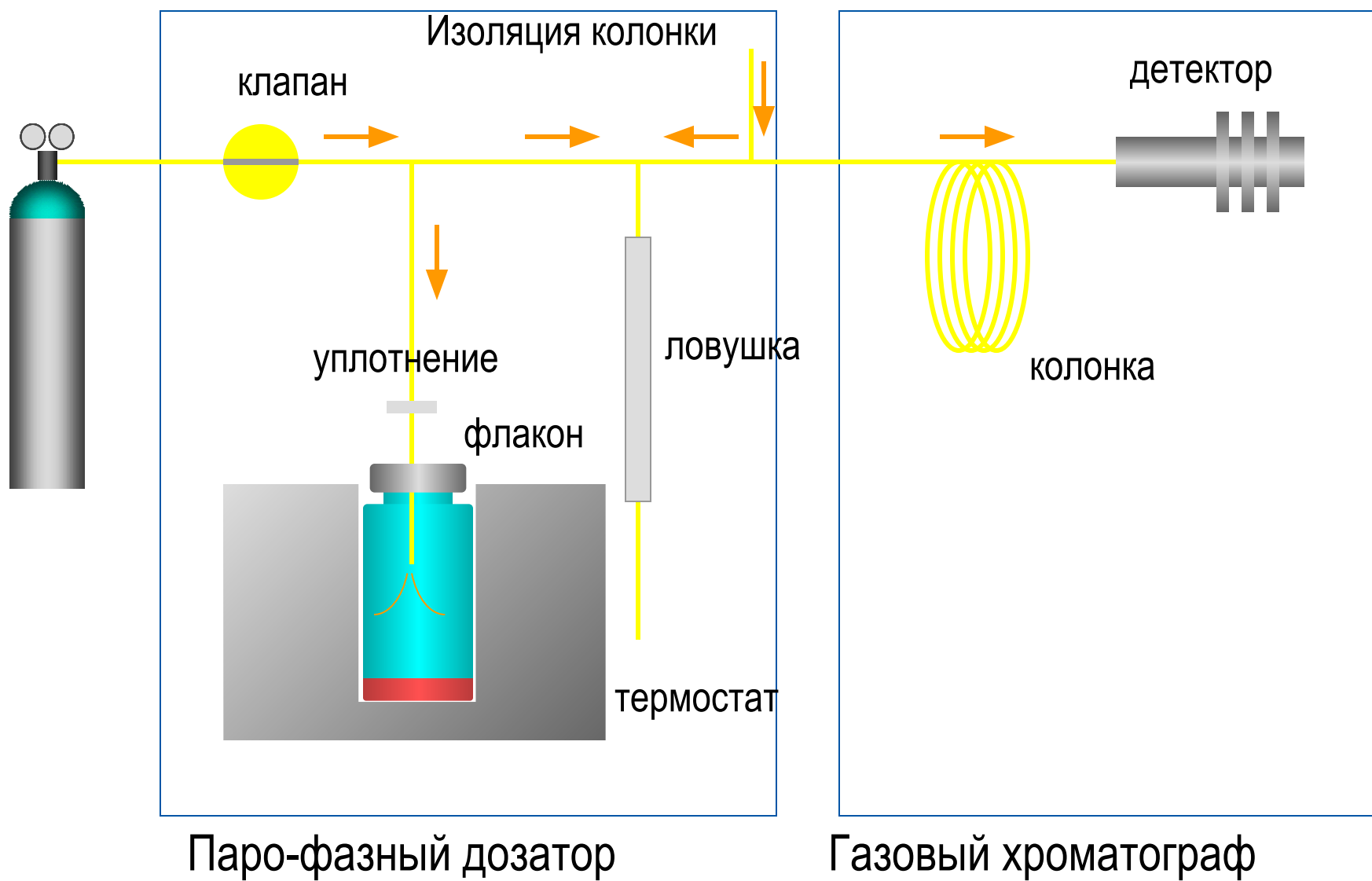
• Без краев дозаторов и мертвых объемов

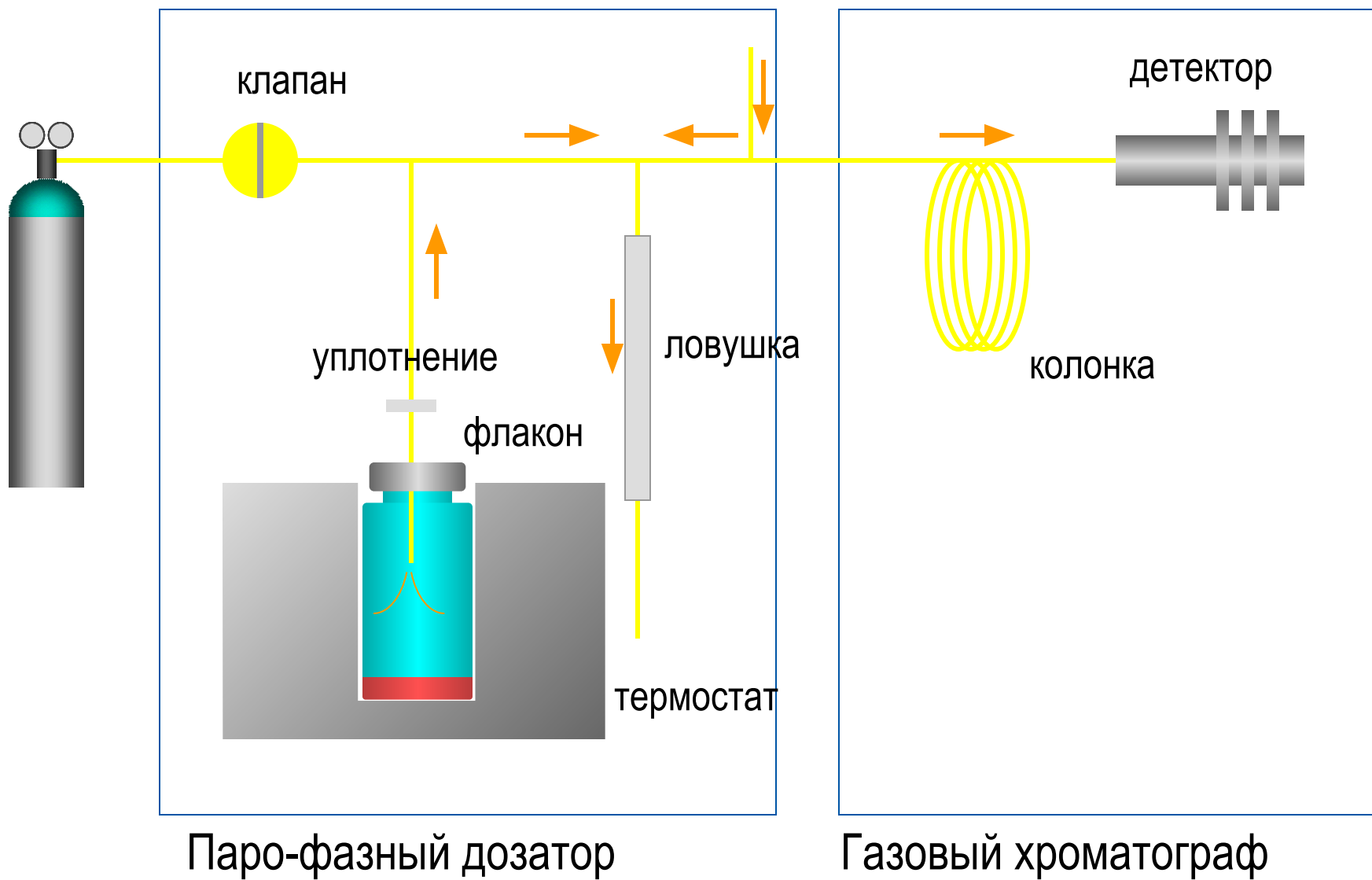
• Быстрая передача пробы в колонку, в результате очень узкие пики



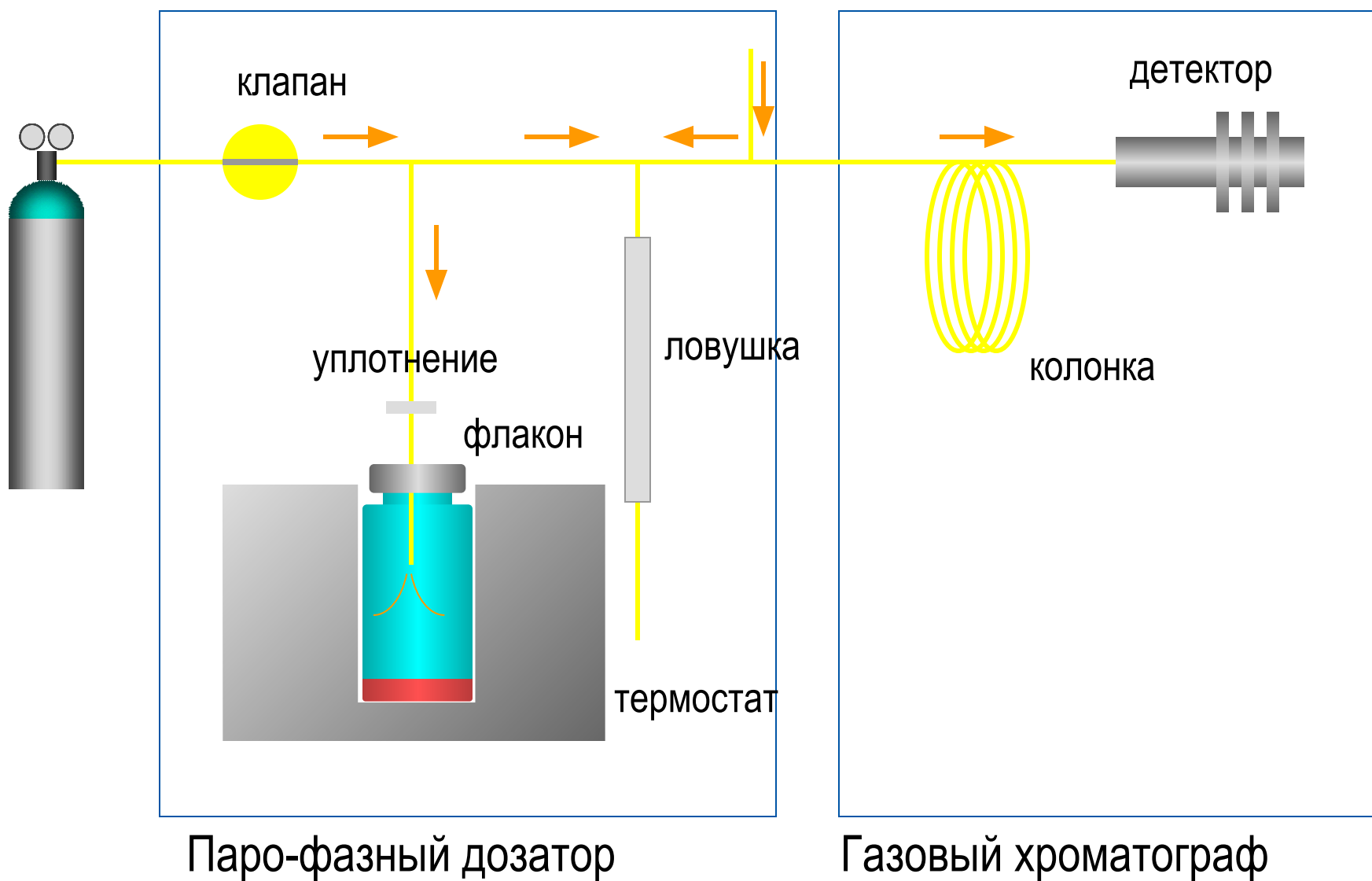


# Нагнетание давления во флакон

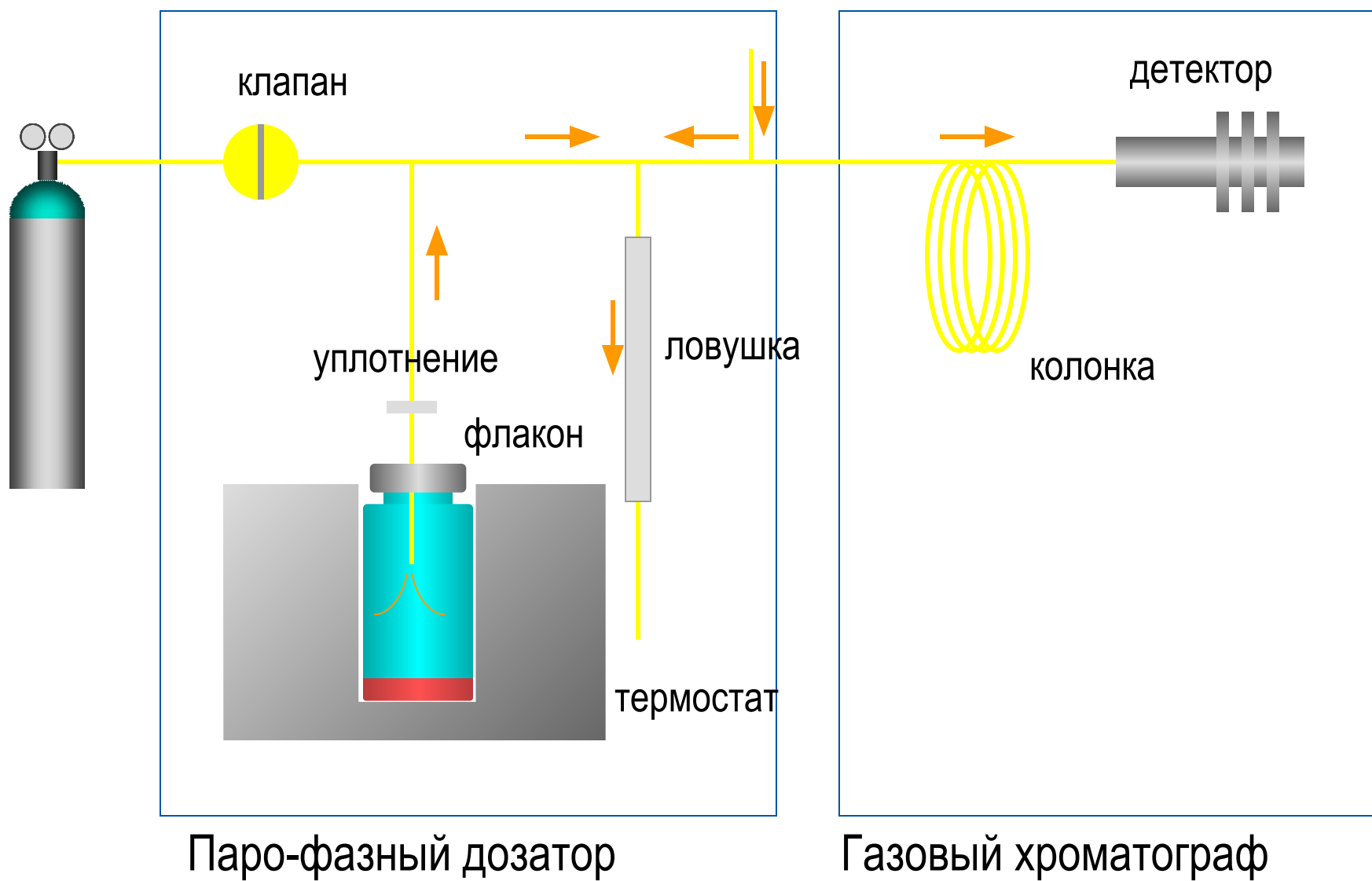


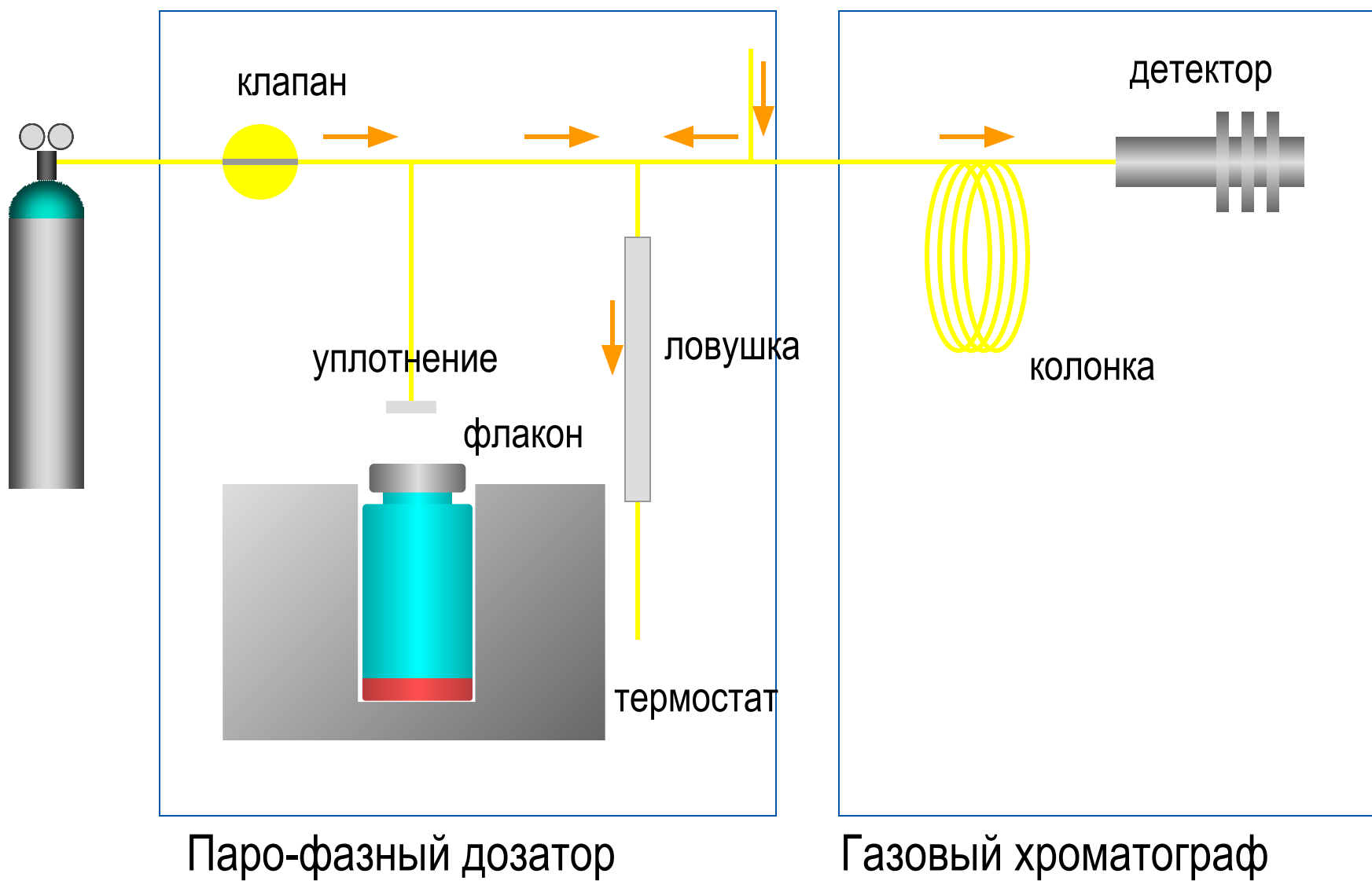


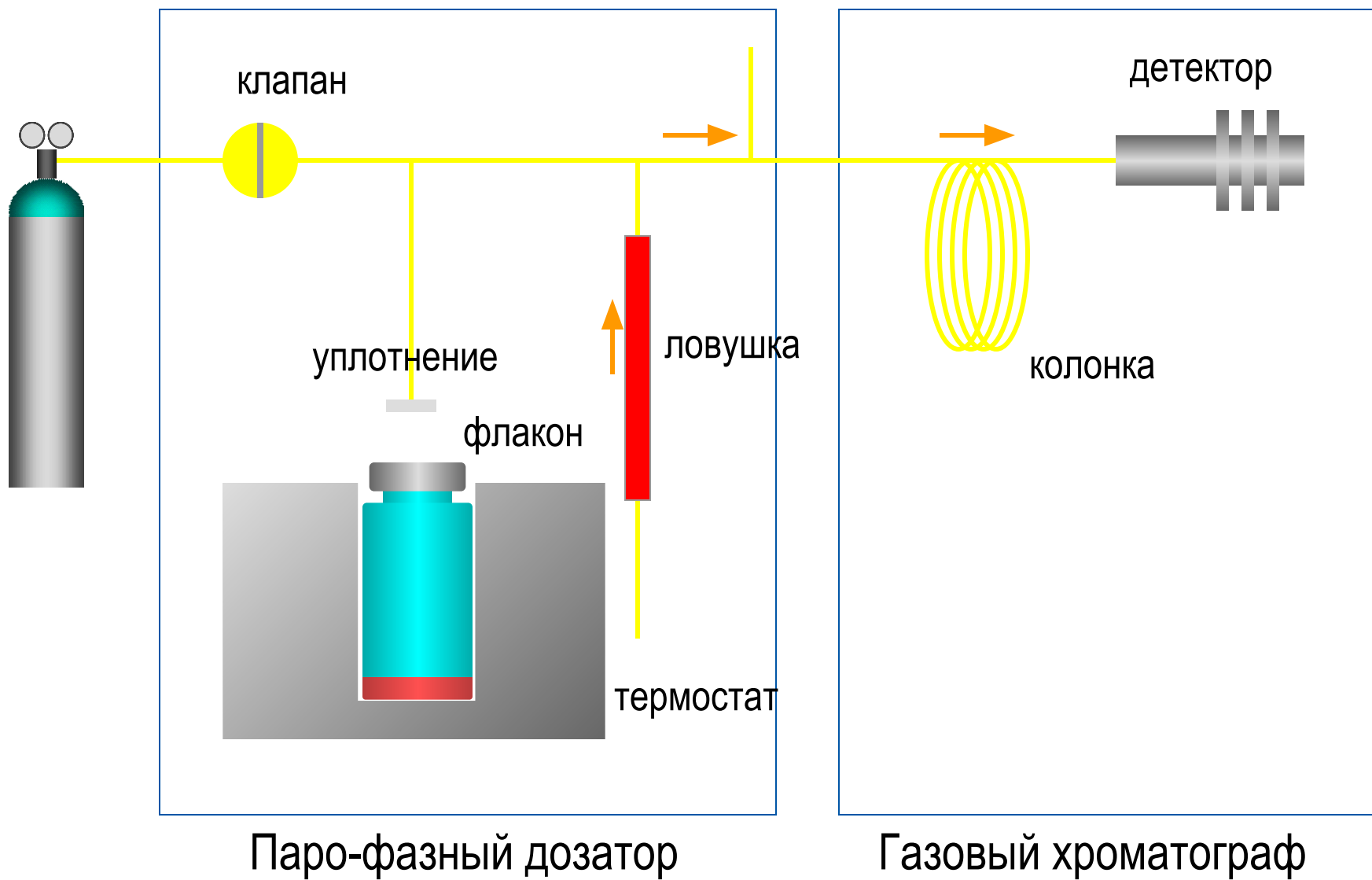
# Повторное нагнетание давления



# Повторная загрузка ловушки



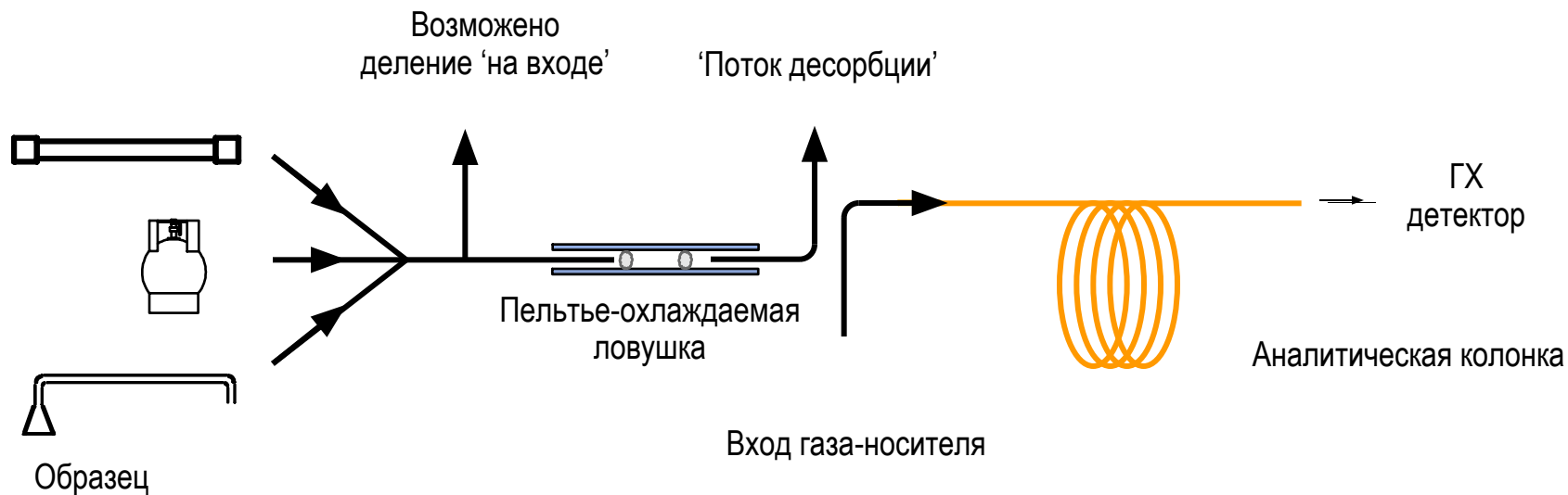




- TurboMatrix 100 TD – один образец и ручная пневматика
- TurboMatrix 150 ATD – автодозатор на 50 трубок и ручная пневматика
- TurboMatrix 300 TD – один образец и программное управление пневматикой (PPC)
- TurboMatrix 350 ATD – автодозатор на 50 трубок и программное управление пневматикой (PPC)
- TurboMatrix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

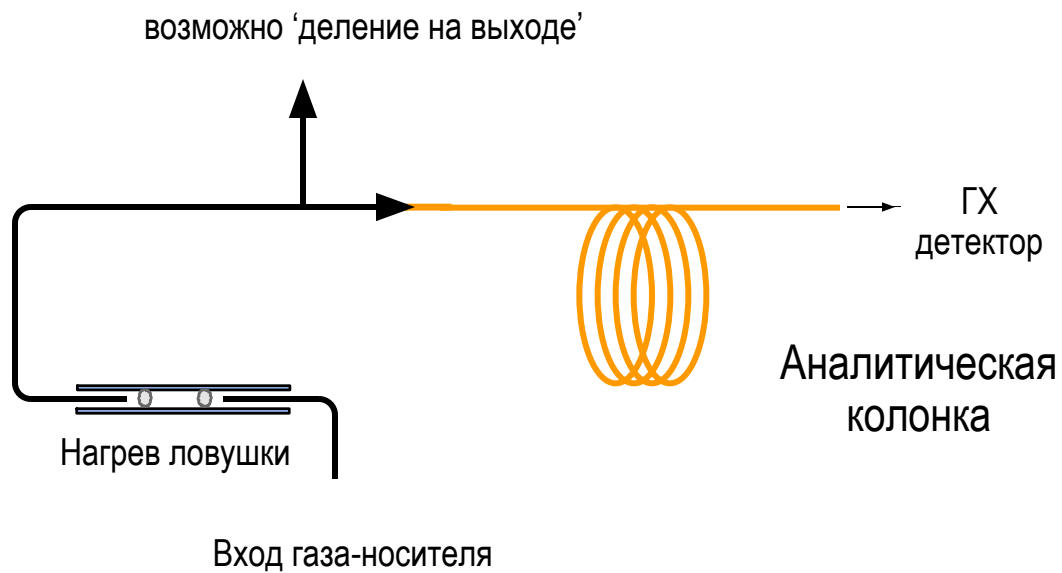


Стадия 1: Ввод пробы десорбцией с трубок, из канистр или прямой ввод воздуха





## 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  $\mu$ 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  $\mu$ L проточная ячейка** стандарт – совместим с широким диапазоном набором дополнительных проточных ячеек



## UV/VIS LC Detector



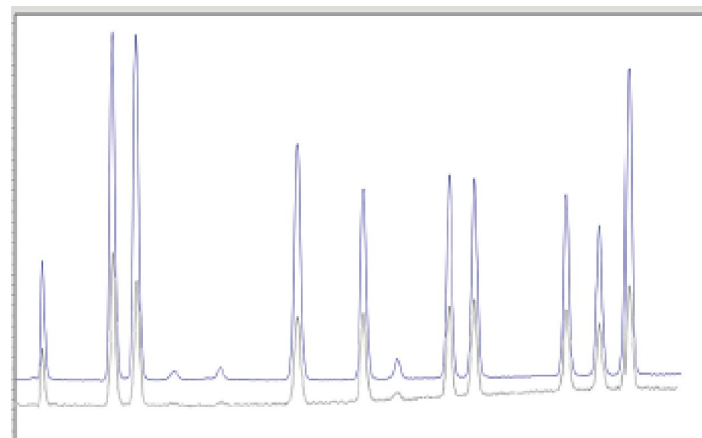
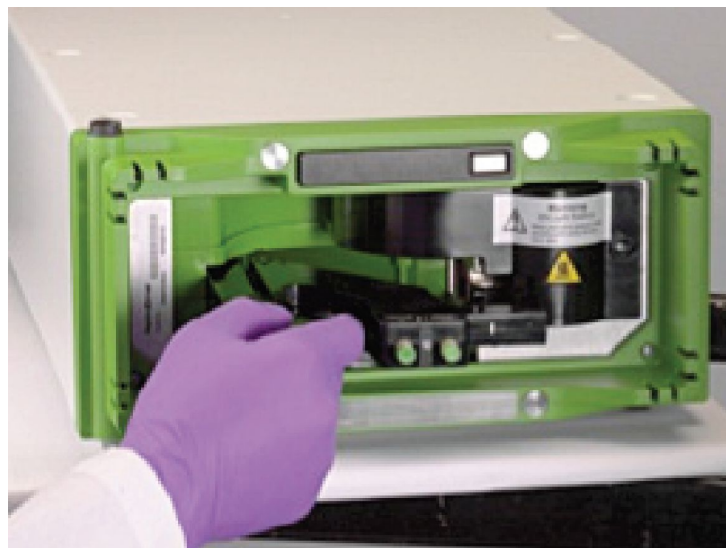
## PDA Plus UHPLC/HPLC Detector



Новые микро ячейки

- **ХАРАКТЕРИСТИКИ**
- Диапазон длин волн 190 – 790 nm
- Точность установки  $\pm 0.5$  nm
- Оптическое разрешение 4 nm
- Количество фотодиодов 1024
- Цифровое разрешение 0.6 nm
- Линейность <3% при 2 AU
- Шум базовой линии <8  $\mu$ 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  $\mu$ 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

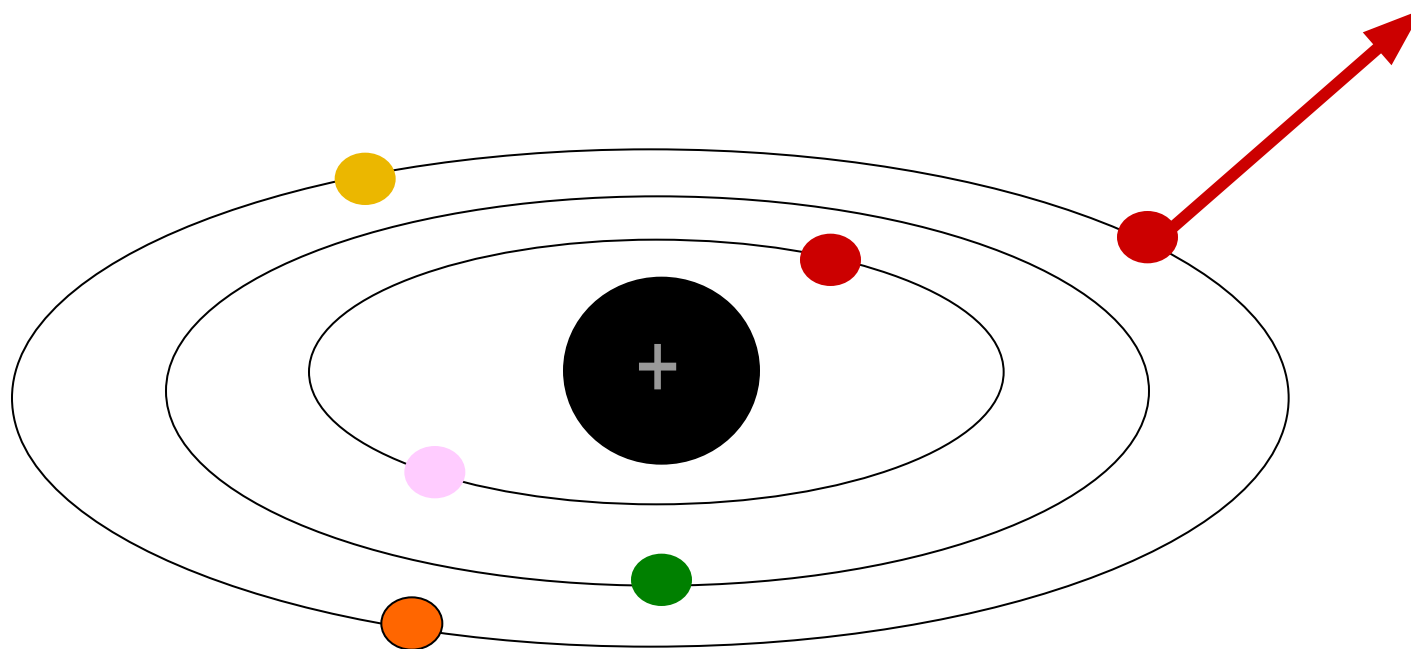


...Прецизионный температурный контроль для улучшения стабильности времен удерживания.



# Масс-спектрометрия

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

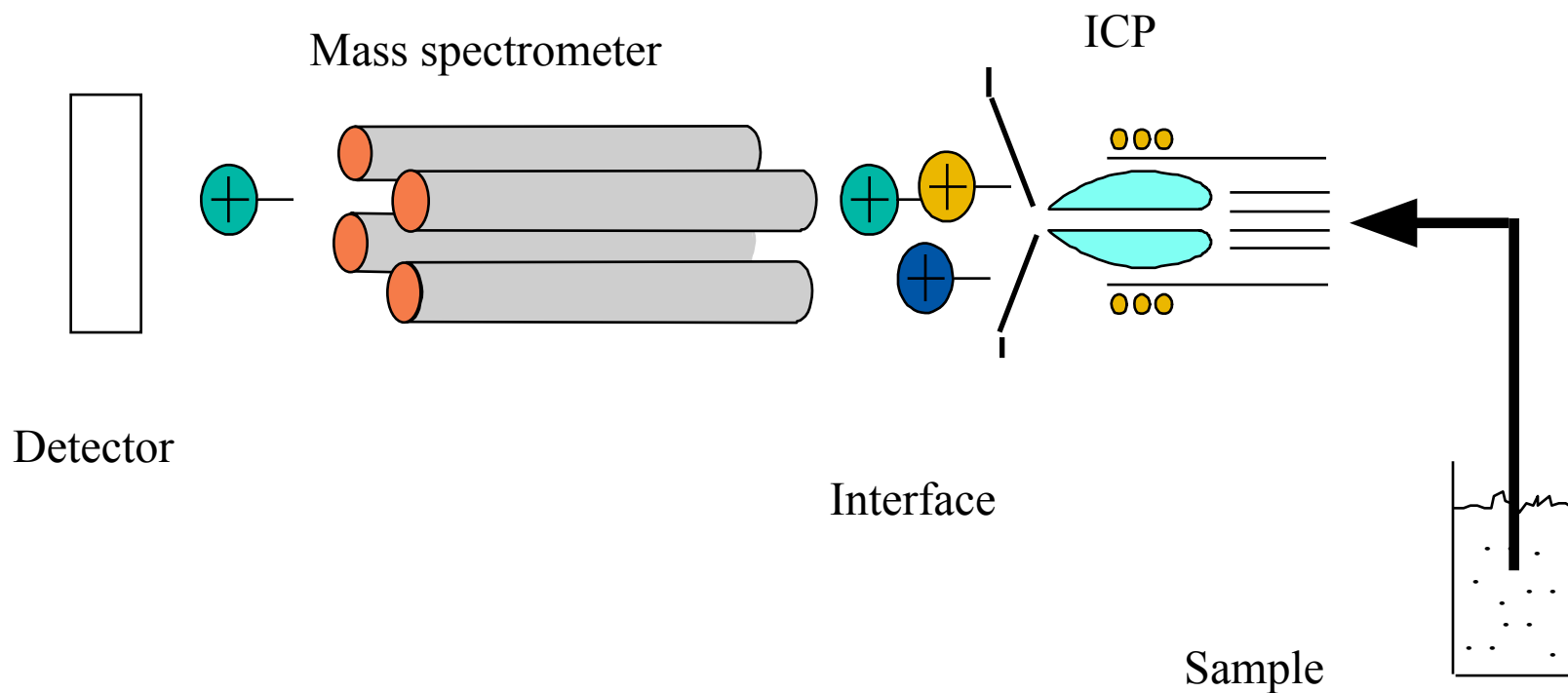


# Схема ИСП-Масс- спектрометра

- Источник ионов такой же, как в ИСП эмиссионном спектрометре

Источник ионов - индуктивно-связанная аргоновая плазма (ИСП)

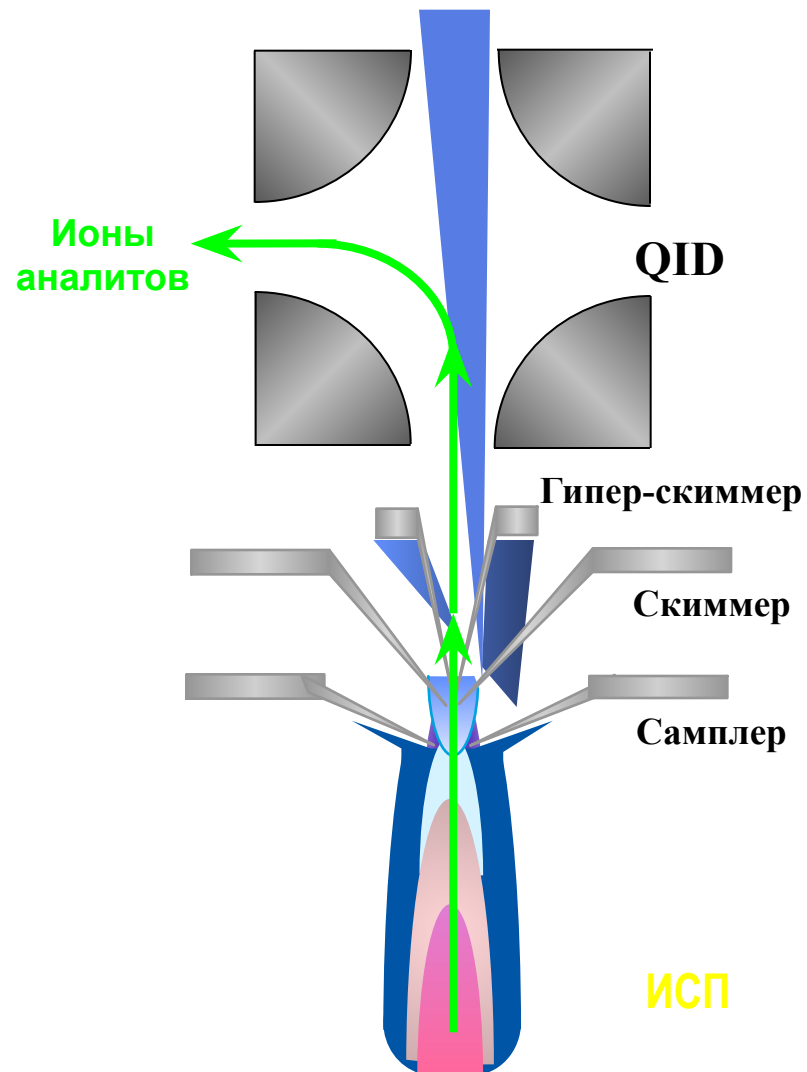
Ионы разделяются в квадруполе масс- спектрометра и регистрируются детектором



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

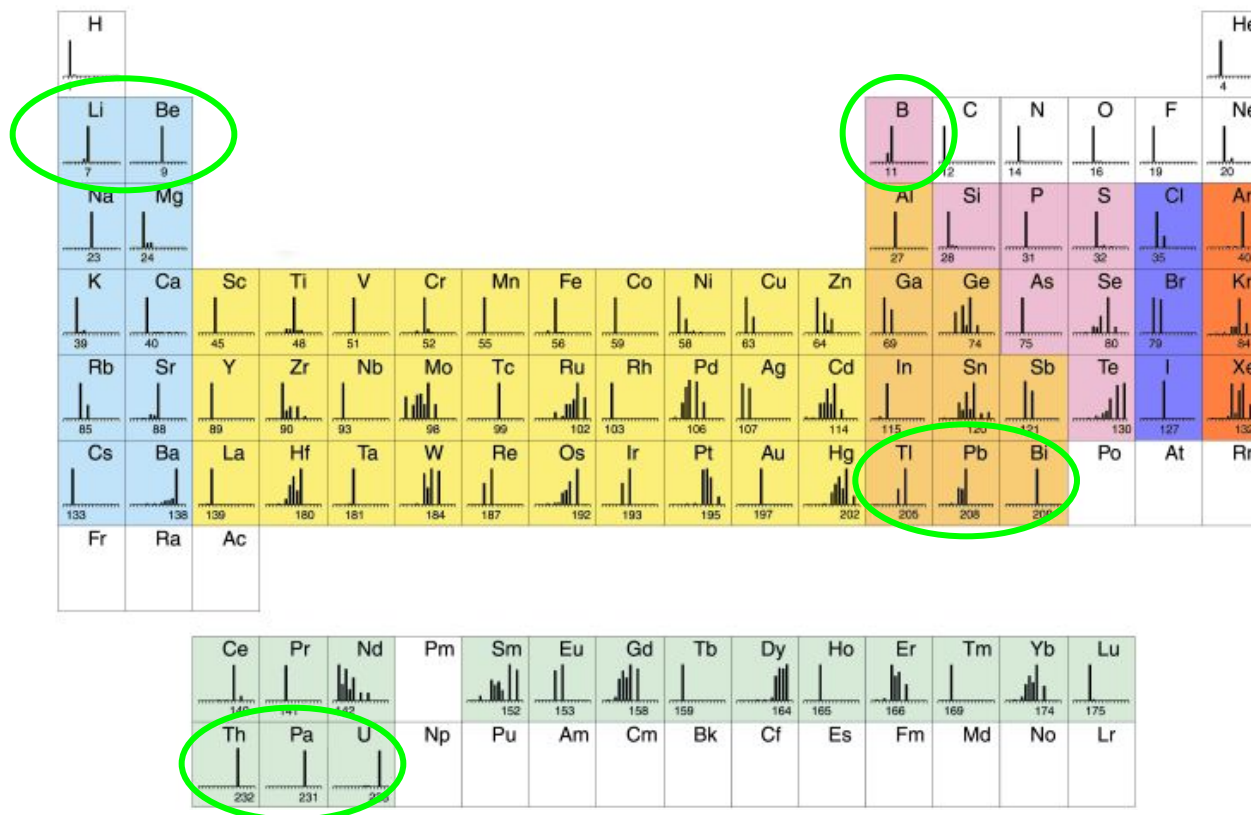
- Верхний предел концентраций ниже, чем у метода ИСП-АЭС
- Загрязнения плазменного интерфейса
  - Приводят к дрейфам
  - Система требует большего обслуживания, чем ИСП эмиссионный спектрометр
- Для определения высоких концентраций требуется предварительное разбавление образцов
- Мешающие влияния для 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**

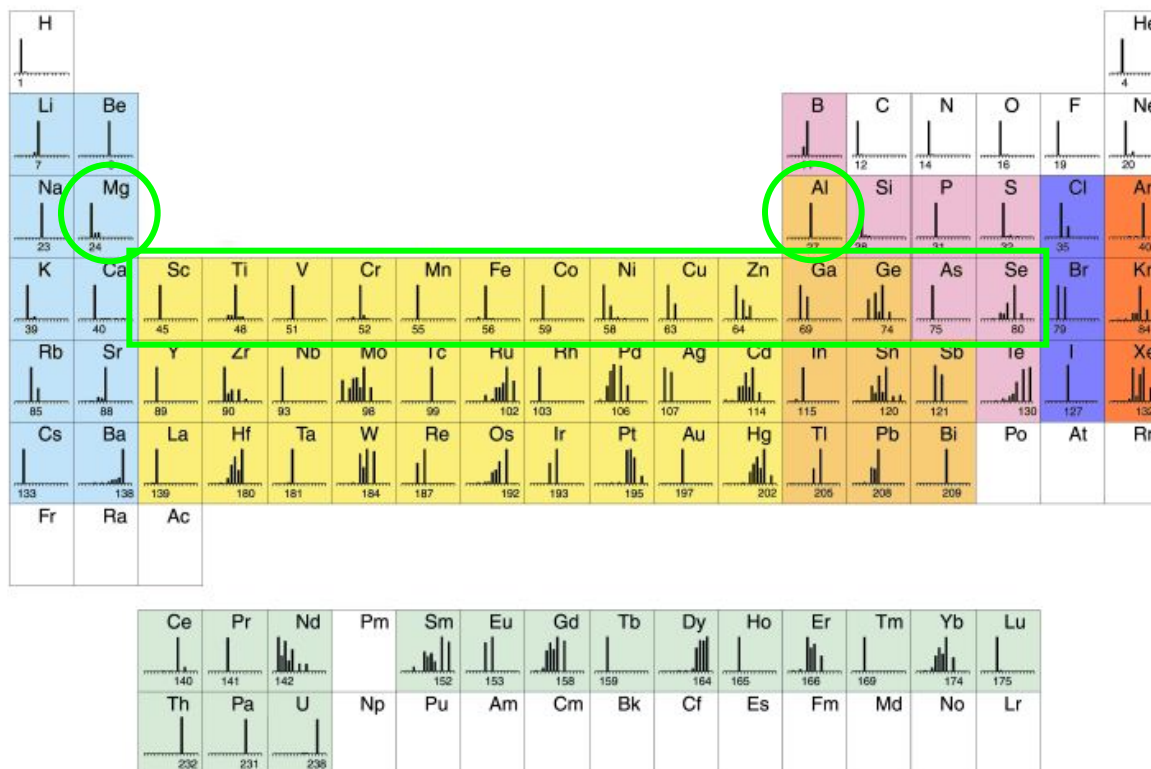
- Новая **Universal Cell Technology**  
(Технология универсальной ячейки, ТУЯ) - инструмент с трех-режимной ячейкой
  - **Стандартный (STD) режим (без применения газа в ячейке)**
    - Уникальная вентилируемая ячейка дает правильные классические ICP-MS спектры
  - **Коллизионный режим (используется инертный 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™)

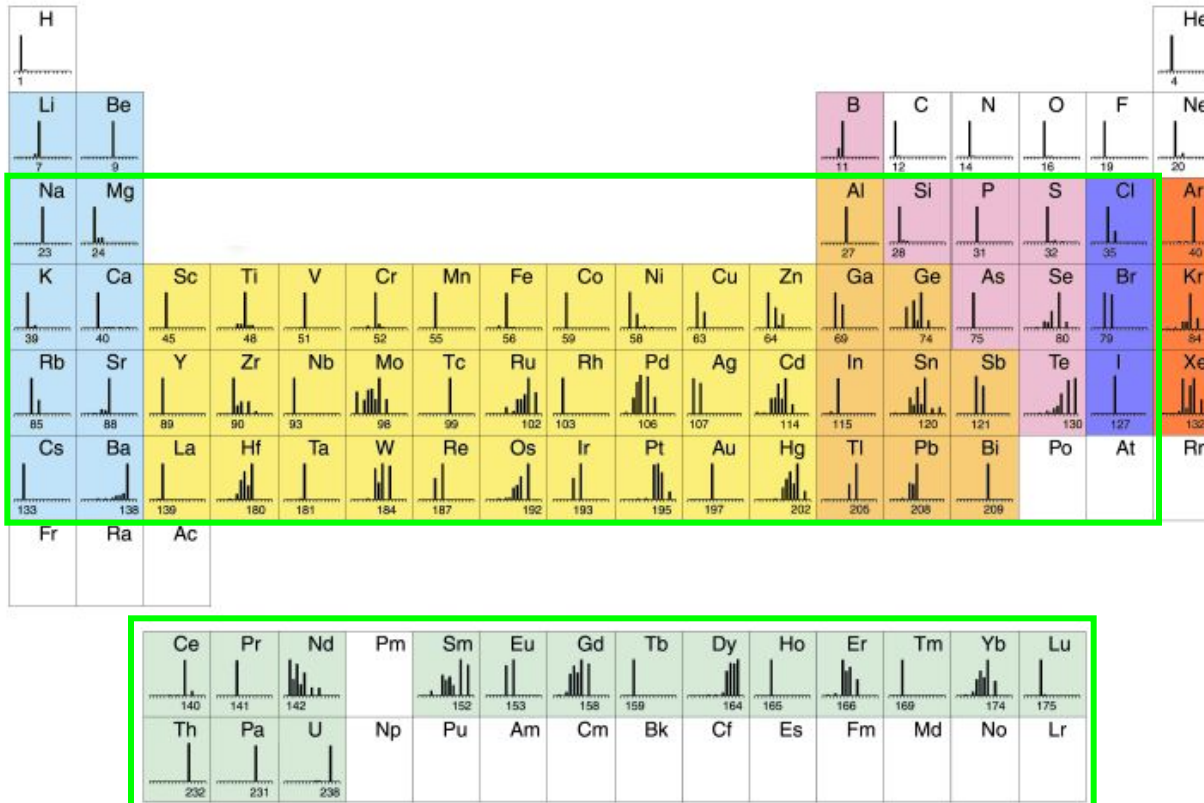
- Стандартный STD режим наиболее подходит для:
  - Применений с небольшими наложениями на аналиты
  - Для элементов с малой и большой массой



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



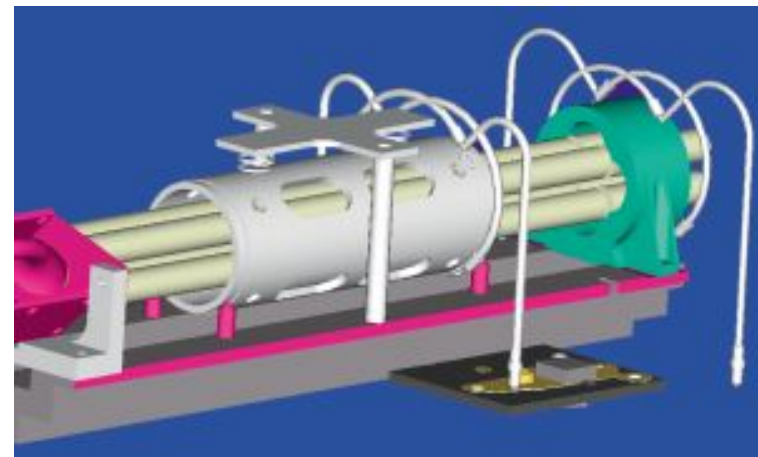
- Реакционный (DRC) режим наиболее подходит для:
  - Приложений с высоким уровнем наложений, требующих самого низкого фона (BEC)
  - Приложений, требующих разделения атомных изобаров.



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

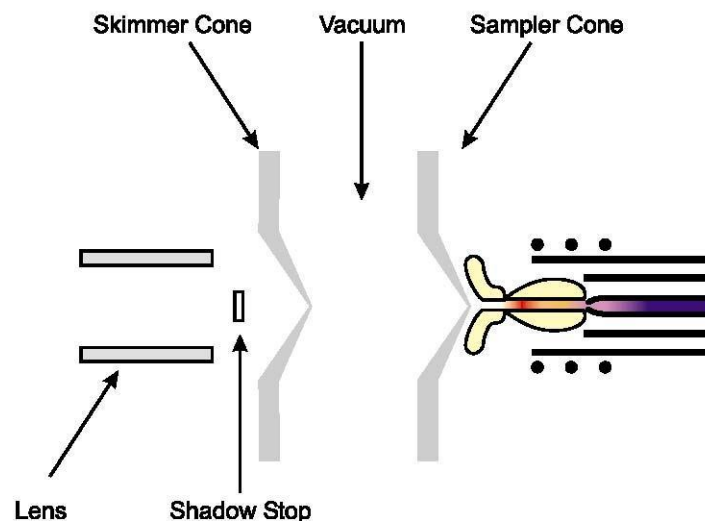
## 1. Квадрупольный масс-фильтр:

- 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:

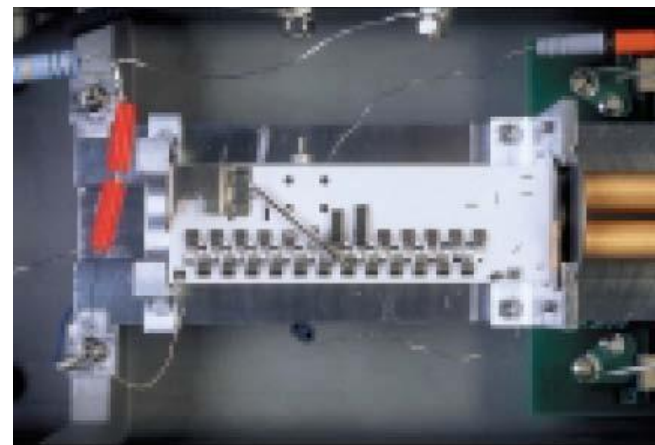
- Фокусирует ионы на вход ячейки устранения фона или сразу в квадрупольный масс-анализатор
- Отделяет ионы от нейтралов (атомов, молекул, кластеров) присутствующих в ионном пучке
- Не дает возможность фотонам из плазмы попадать на детектор





## 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.

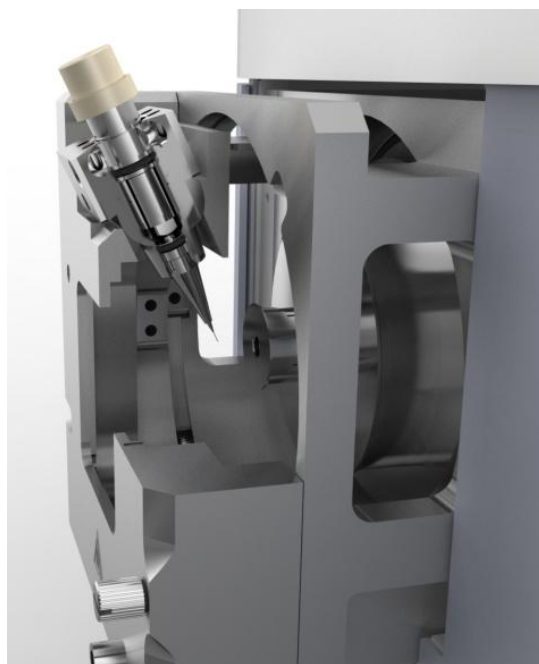


# Хромато-масс спектрометрия

- 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



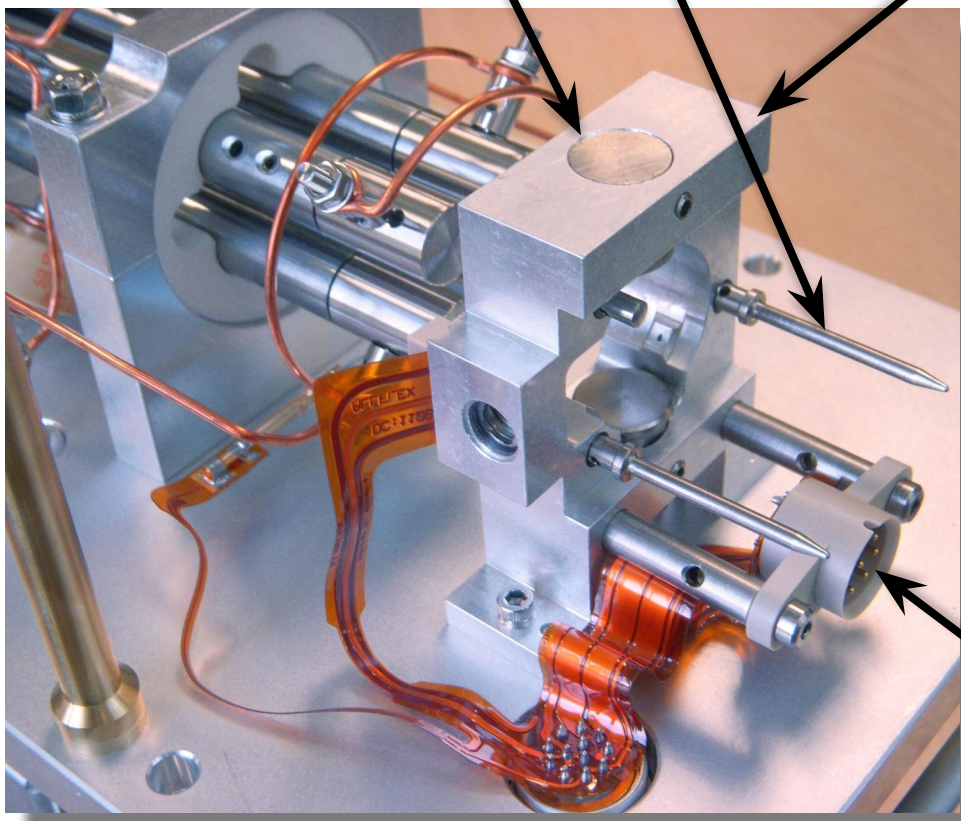
- Методы ввода и источники
  - Летучие соединения
    - Электронный удар (EI)
    - Химическая ионизация (CI)
  - Нелетучие соединения
    - Электроспрей (ESI)
    - APCI
    - MALDI



Направляющие

Напряжение  
на линзы

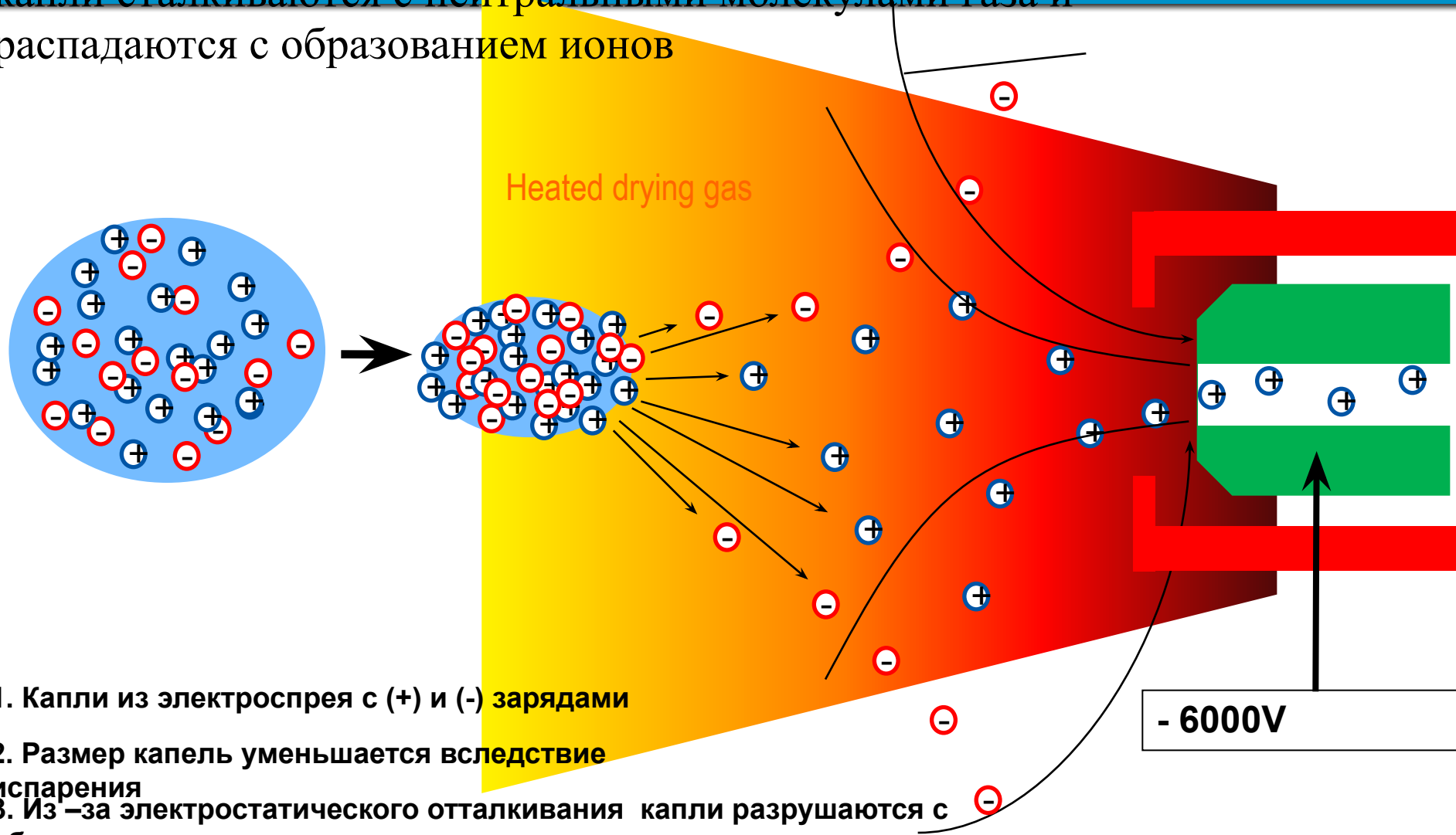
Встроенные магниты



Разъем

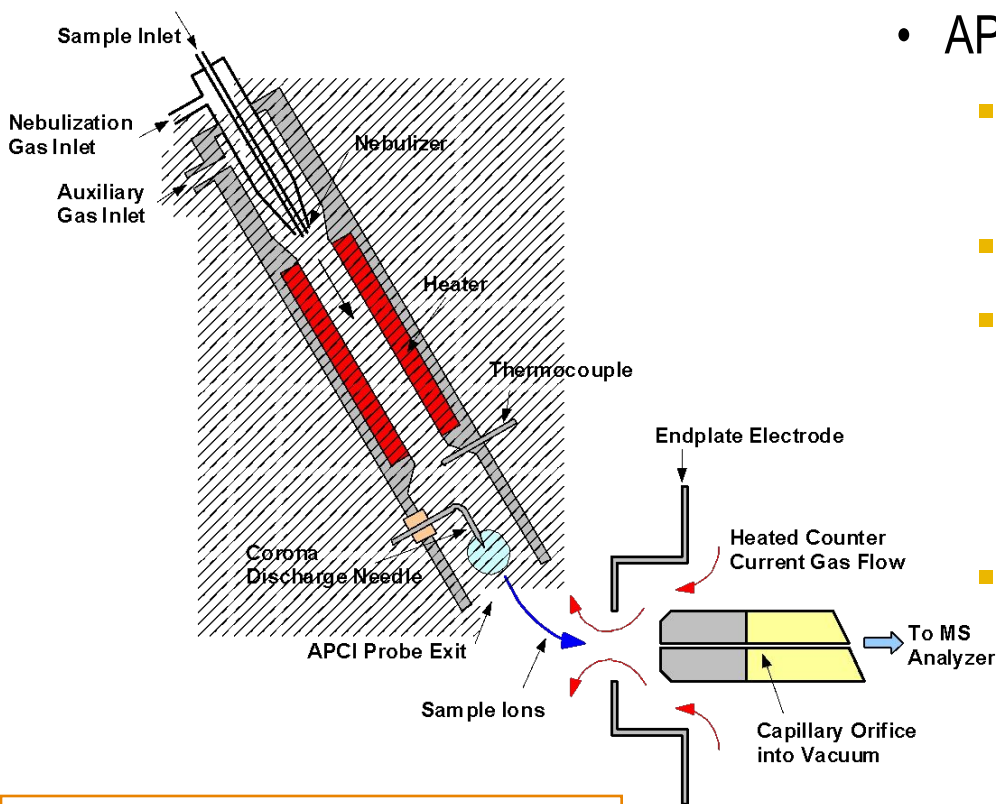


Электроспрей. После выхода из капилляра раствор превращается в заряженные микрокапли, после испарения из них растворителя капли сталкиваются с нейтральными молекулами газа и распадаются с образованием ионов



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)

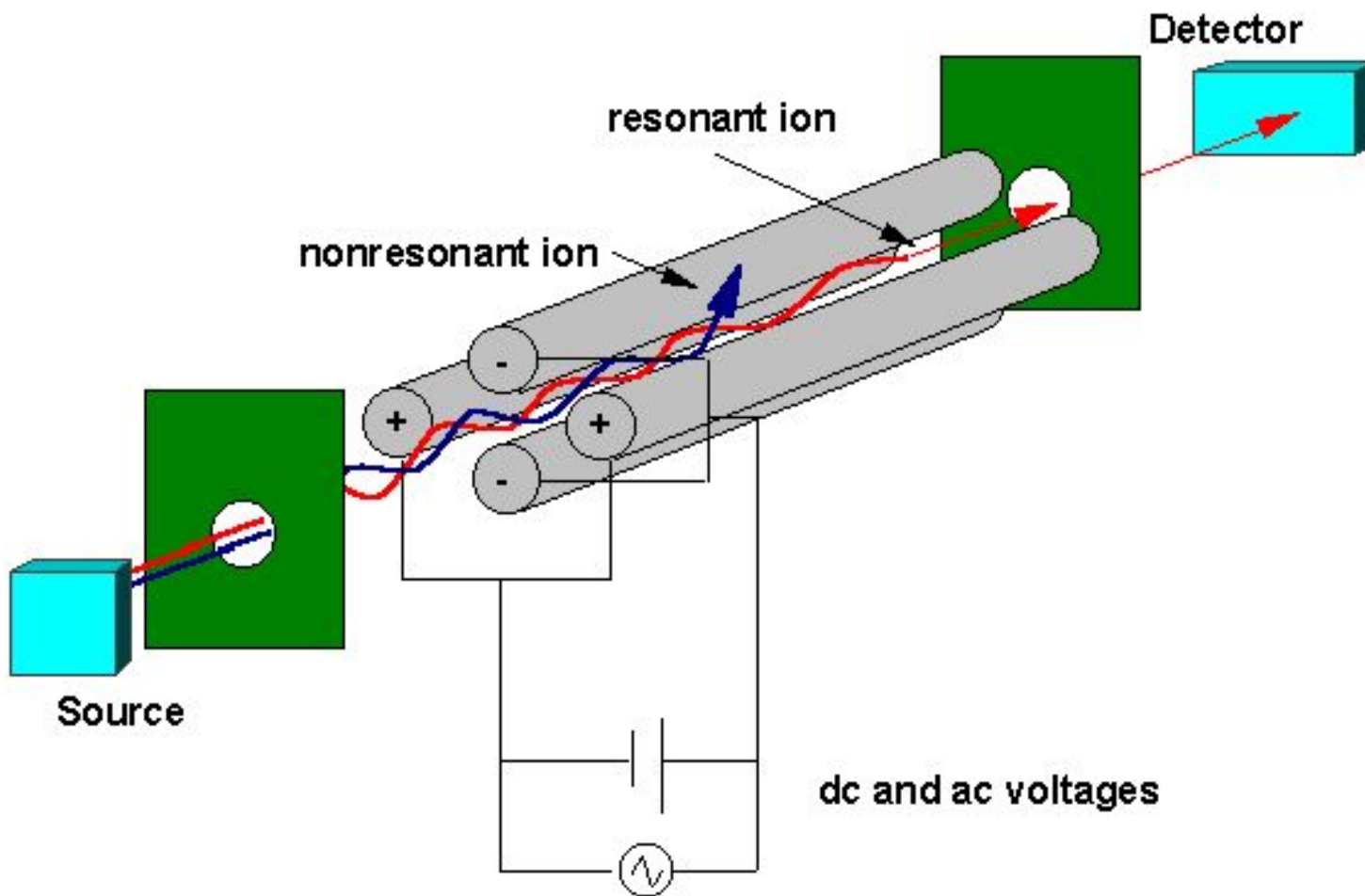


**Увеличение концентрации аналита вокруг иглы коронного разряда.**

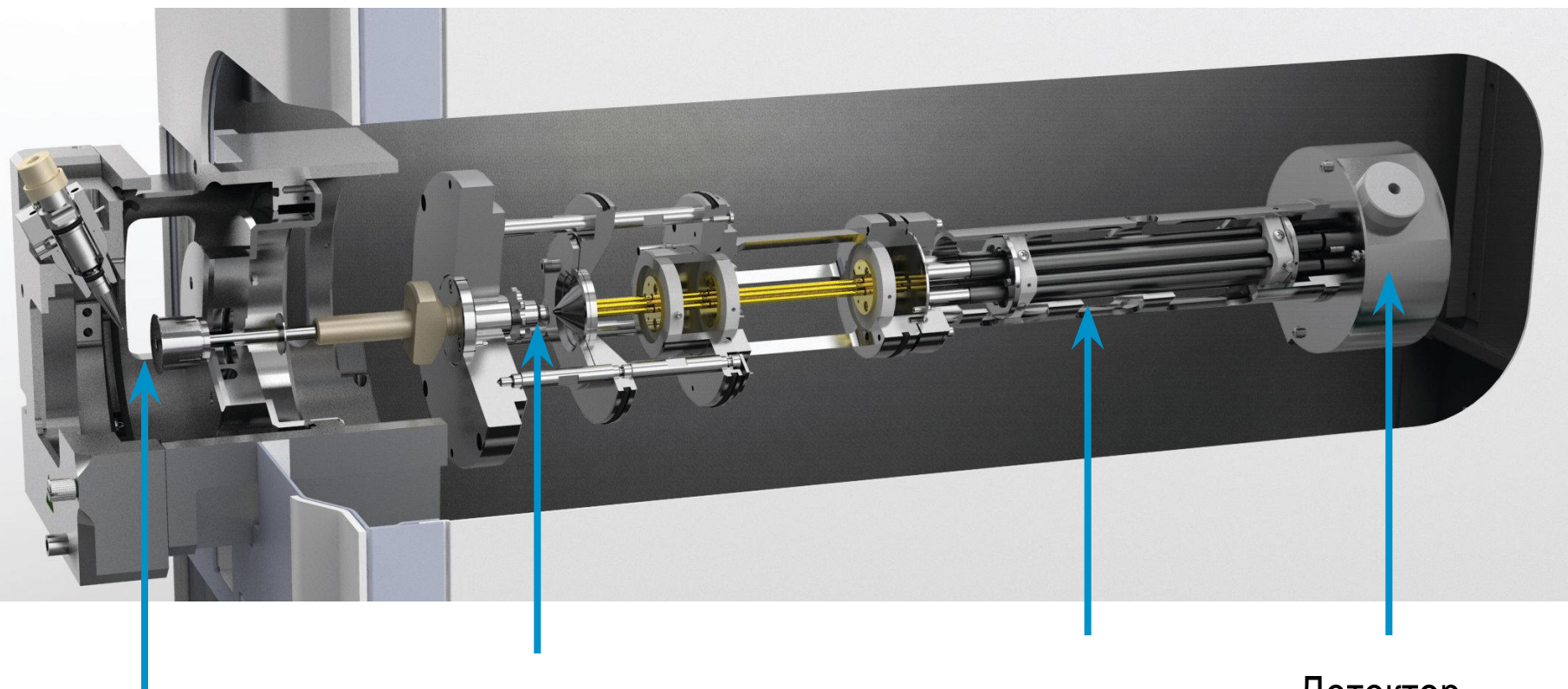
- APCI использует коронный разряд
- APCI: пять этапов:
  - 1) Распыление жидкости для образования маленьких капель
  - 2) Испарение жидкости в нагревателе.
  - 3) Игла под высоким напряжением ионизирует распыленный газ (воздух или азот) с образованием первичных ионов
  - 4) Первичные ионы реагируют непосредственно 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



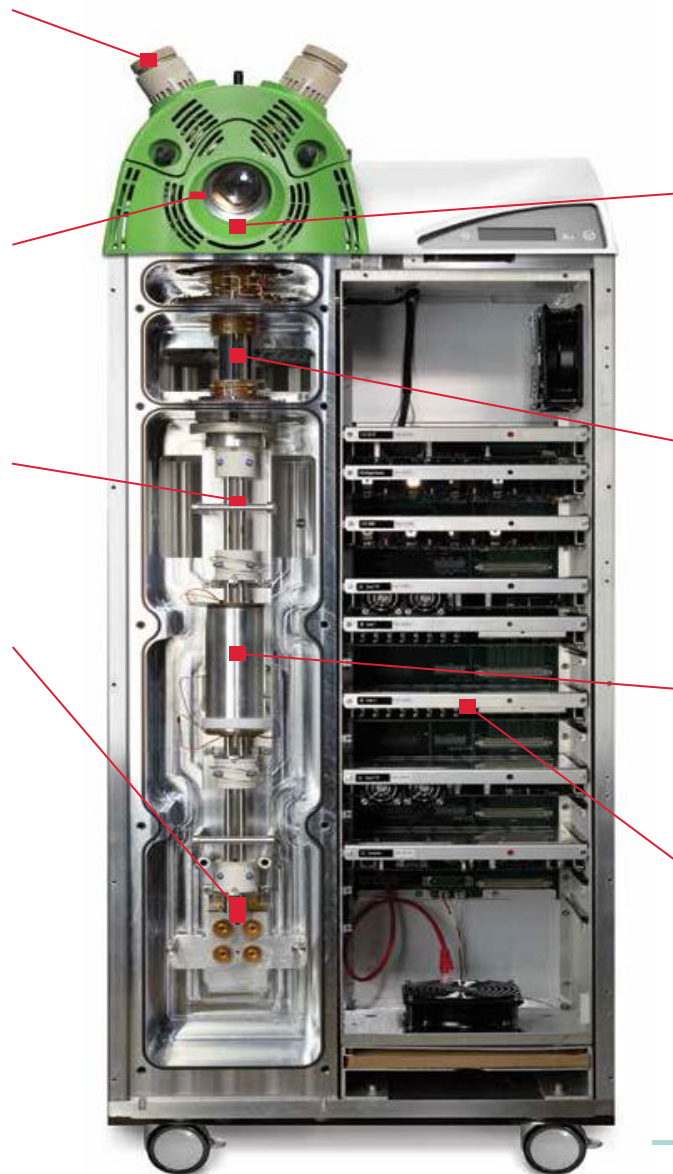
# Масс-спектрометр QSight (MC/MC)

**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



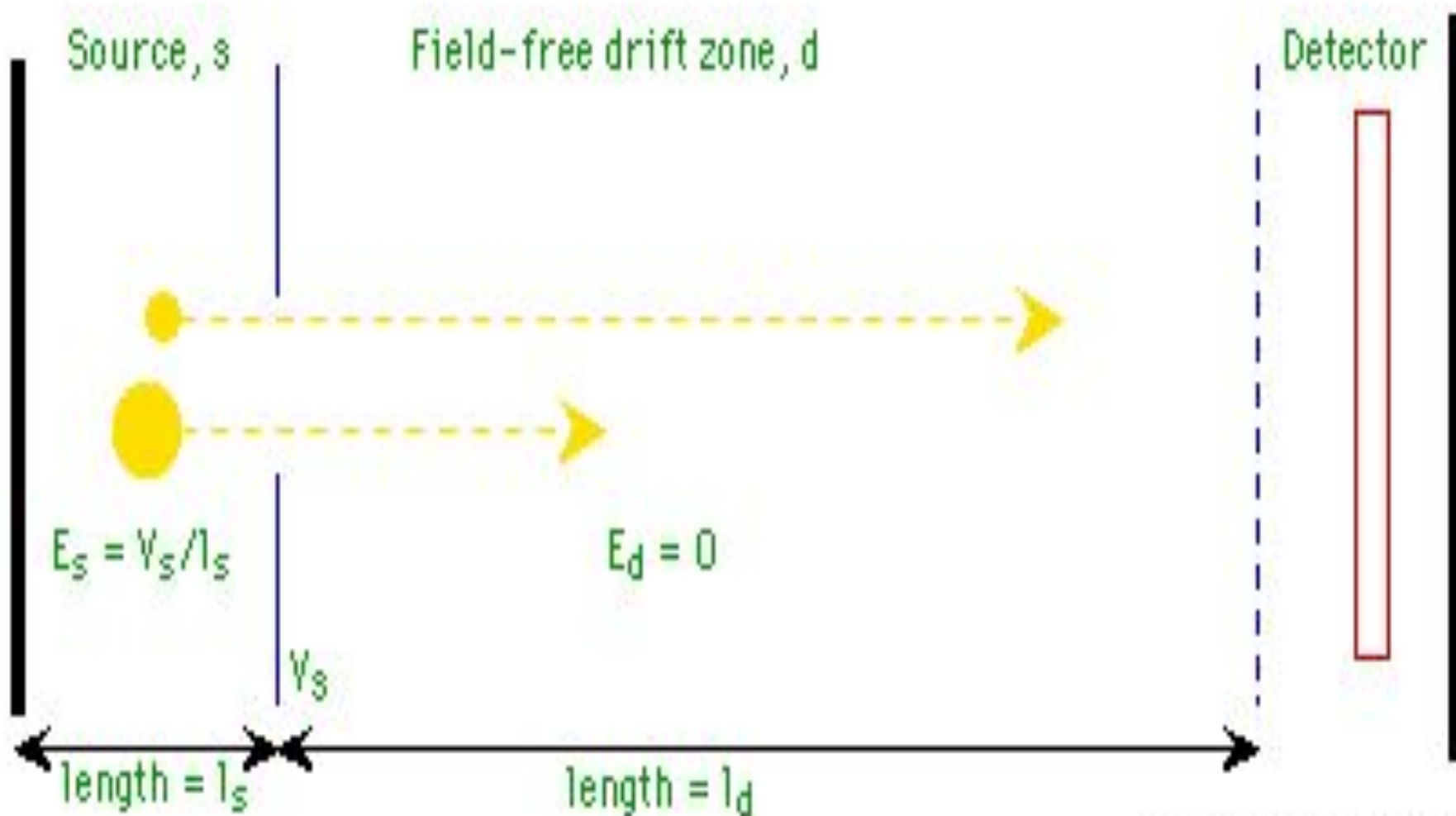
**Интерфейс HSID** Обеспечивает стабильный отклик в широком диапазоне скоростей потока, низкий уровень фонового сигнала и неизменно надежные результаты день за днем

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

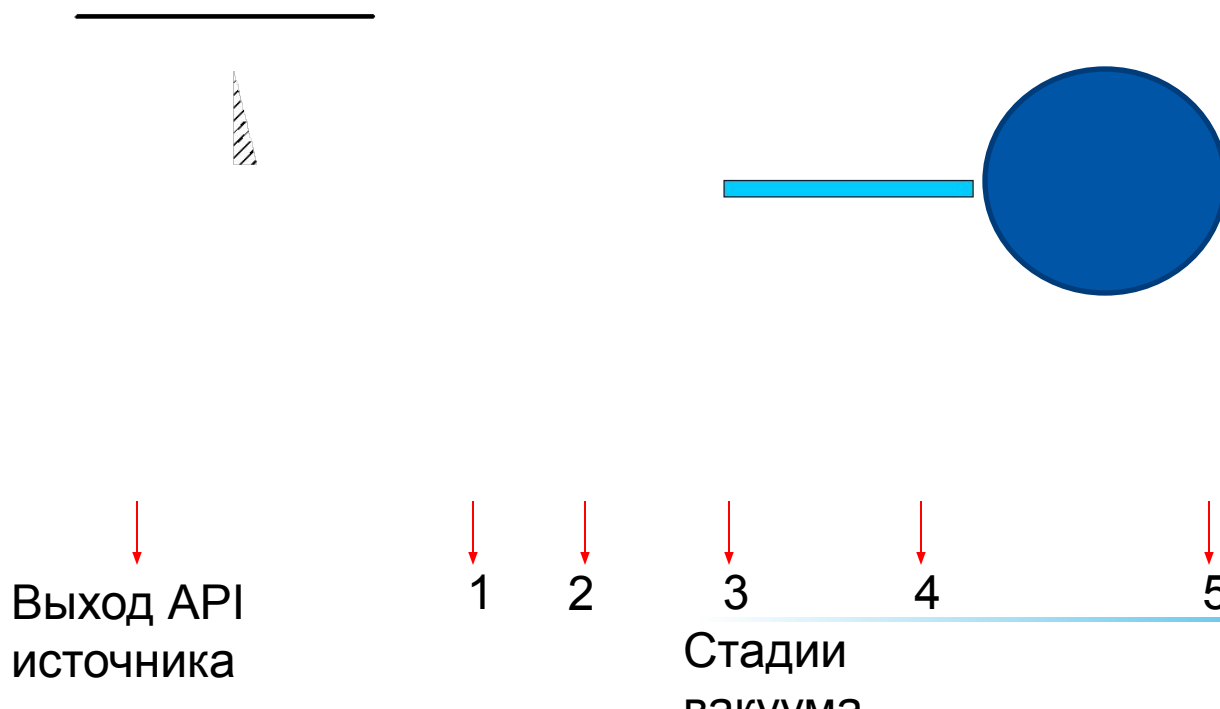
**Коллизионная ячейка** Быстрая и эффективная фрагментация (быстрые MRM- переходы) сокращает время цикла, исключая перекрестные помехи

**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**

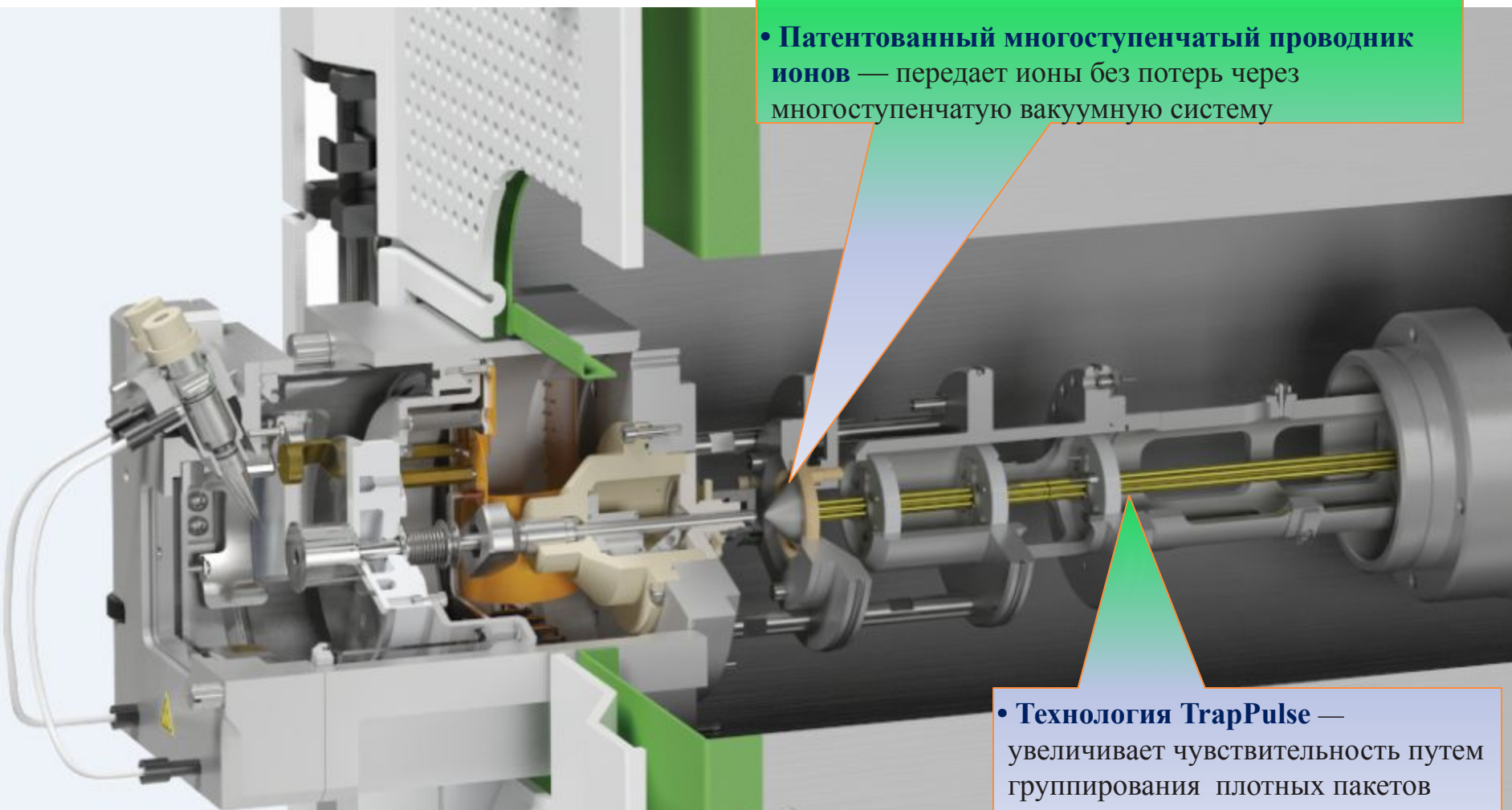
- **Капиллярный клапан** – Позволяет извлекать капилляр без сброса вакуума при обслуживании

- **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

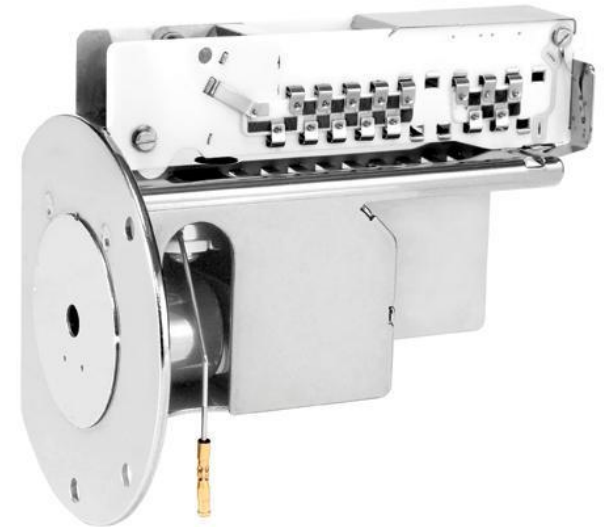


• **V образный путь ионов** – для лучшего разрешения

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

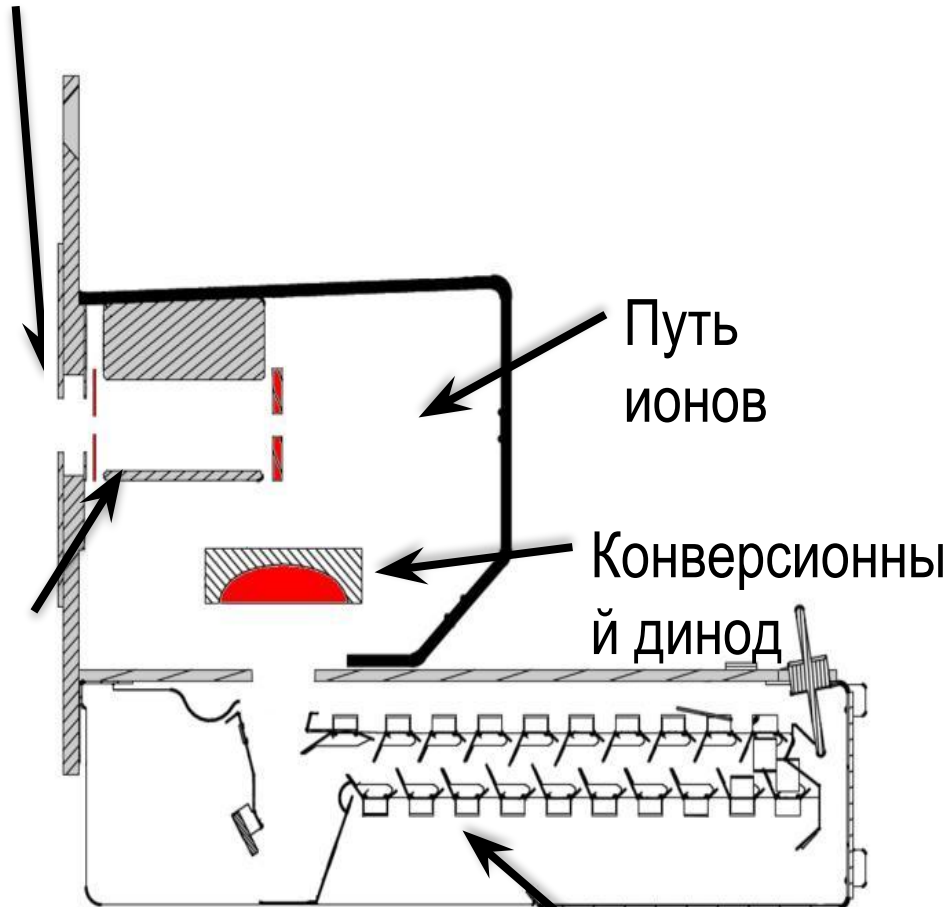
• **Генератор импульсов ионов**

• **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

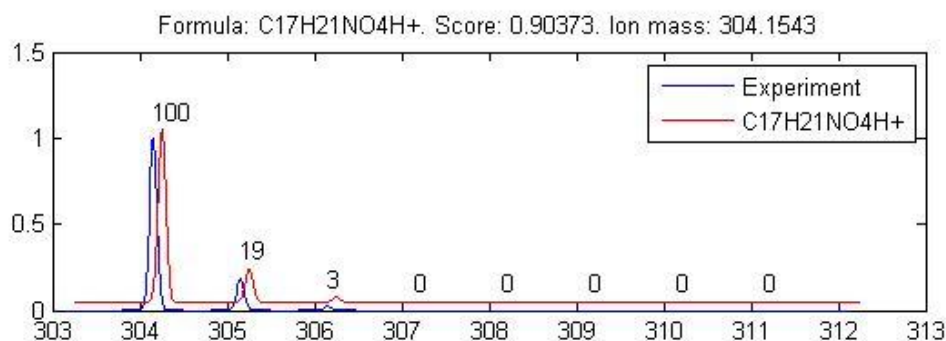
A+6 0

A+7 0

Find Formulae

Defaults

Elements...





# Нахождение формулы по точной молекулярной массе и структуре

331.2257  
331.2268  
331.2268

**SmartFormula Manually** [?] [X]

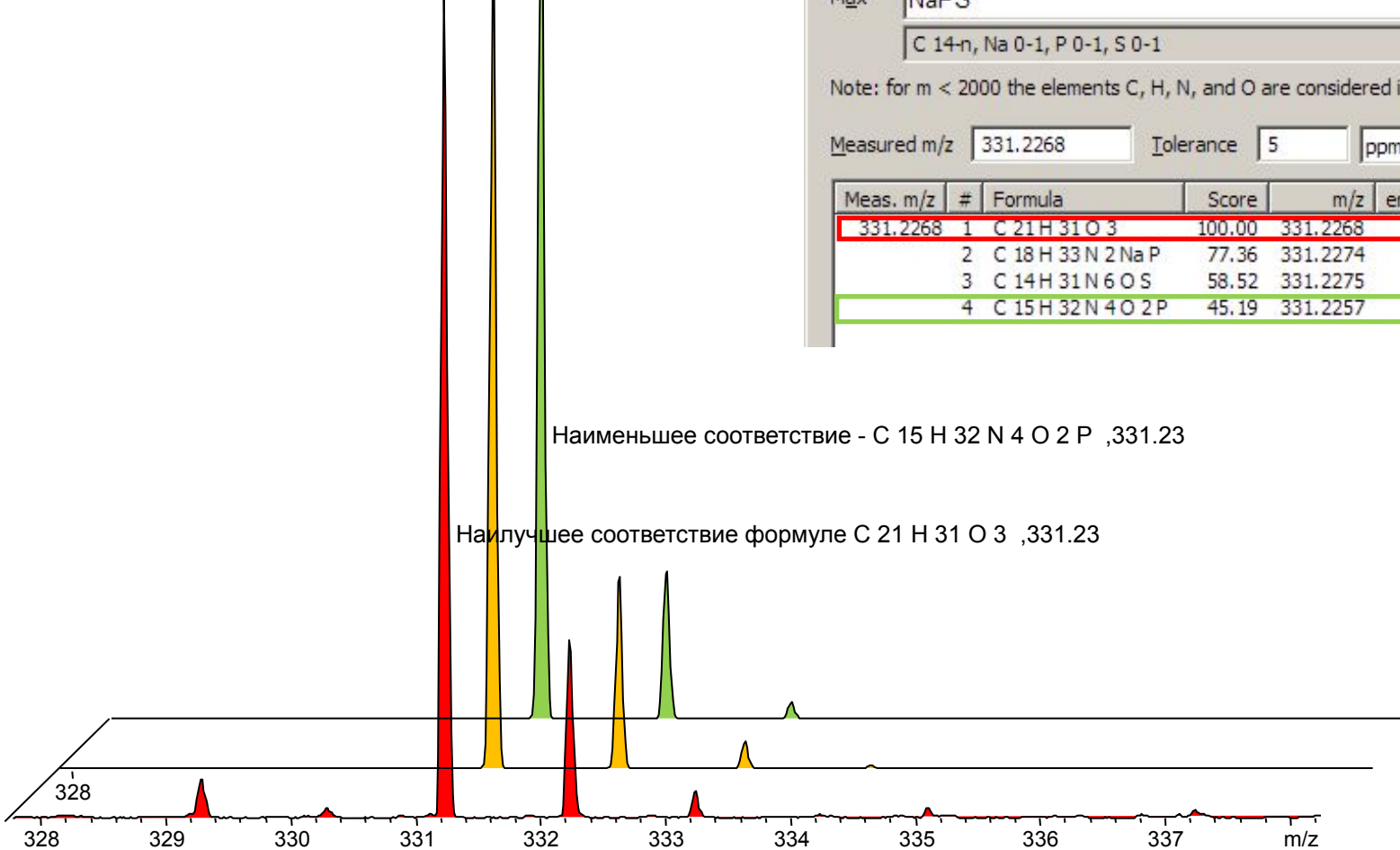
Mjn:

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

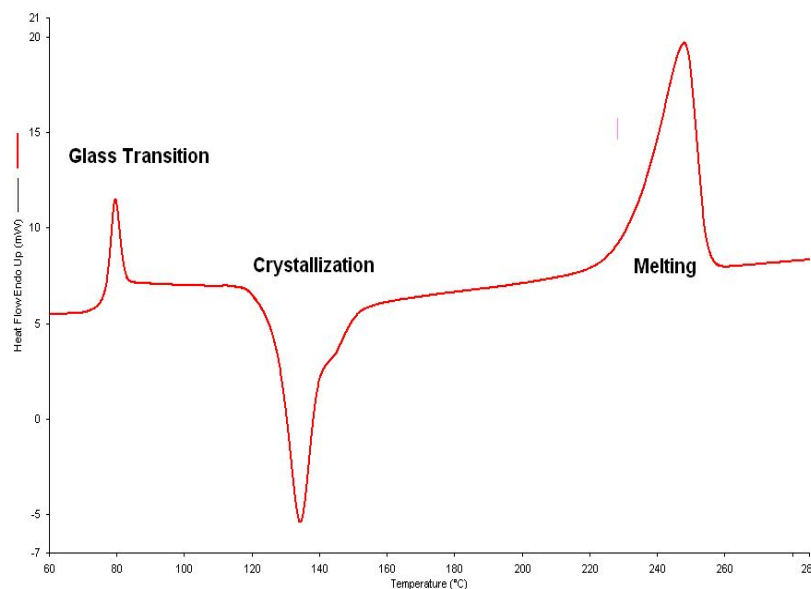
- Термогравиметрия – ТГА
- Термомеханический анализ – ТМА
- Динамический механический анализ - ДМА
- Дифференциальная сканирующая калориметрия – ДСК
- Дифференциальный термический анализ – ДТА



## 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



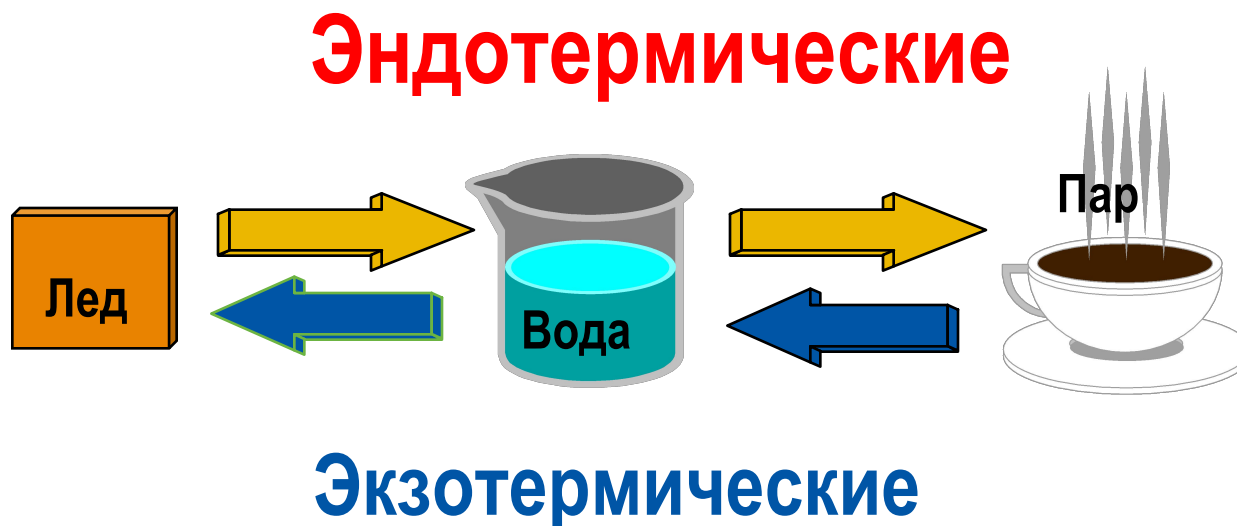
## Основные эффекты, изучаемые методом ДСК

- Химические реакции
- Эндотермические переходы
- Экзотермические переходы
- Теплоту, температуру,  $\Delta T$
- 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
- $\Delta T$  – это разница температуры образца и температуры образца сравнения в ходе ДСК эксперимента.



# Энтальпия и удельная теплота

- 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:  $\Delta H_f$  = 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

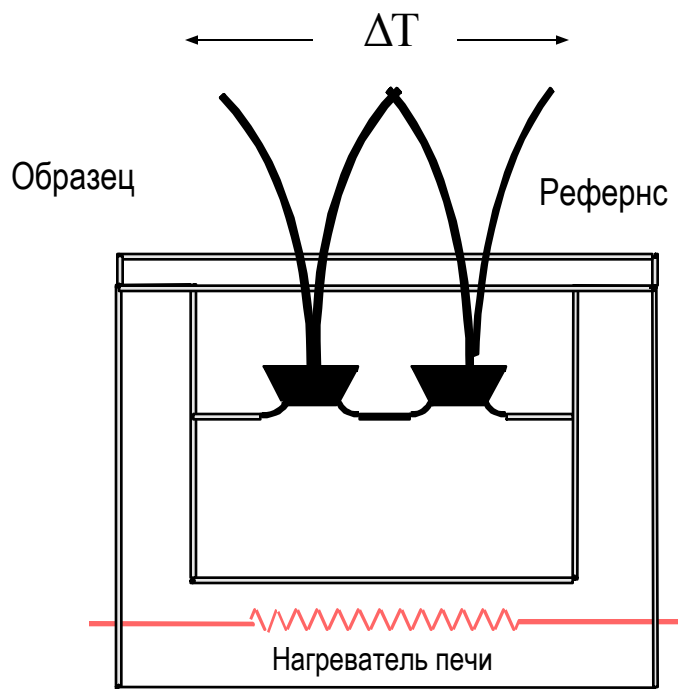
- Температуру превращения/перехода (температуру стеклования  $T_g$ , плавления  $T_m$ , перехода - Onset, фазовых переходов в твердом теле, испарения, сублимации)
- Время (время окислительной индукции – OIT, время реакции, кристаллизации, инкубации)
- Тепловой поток
- На ДСК измеряют с помощью стандартного ПО
  - Энтальпию плавления ( $\Delta H$ ) (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:

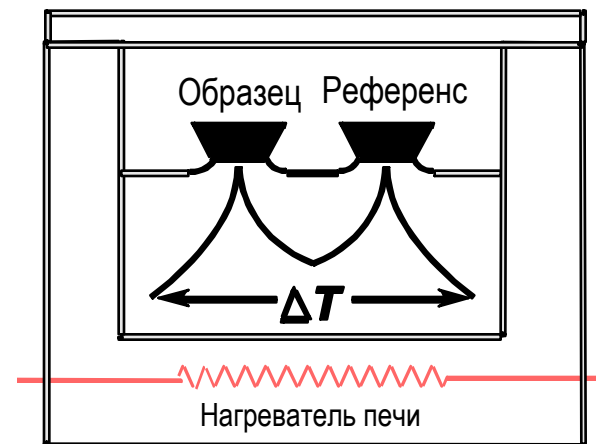
**Классический ДТА**

**Воерста ДТА (ДСК по тепловому потоку)**

**«Истинный» ДСК (ДСК по компенсации мощностей)**



**Классический ДТА**



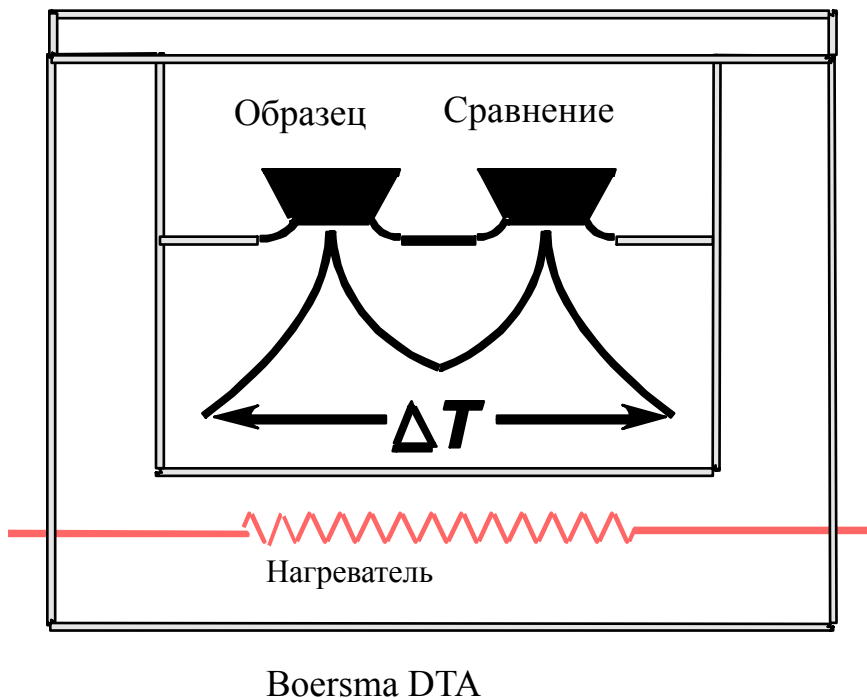
**Voersma ДТА**

**(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

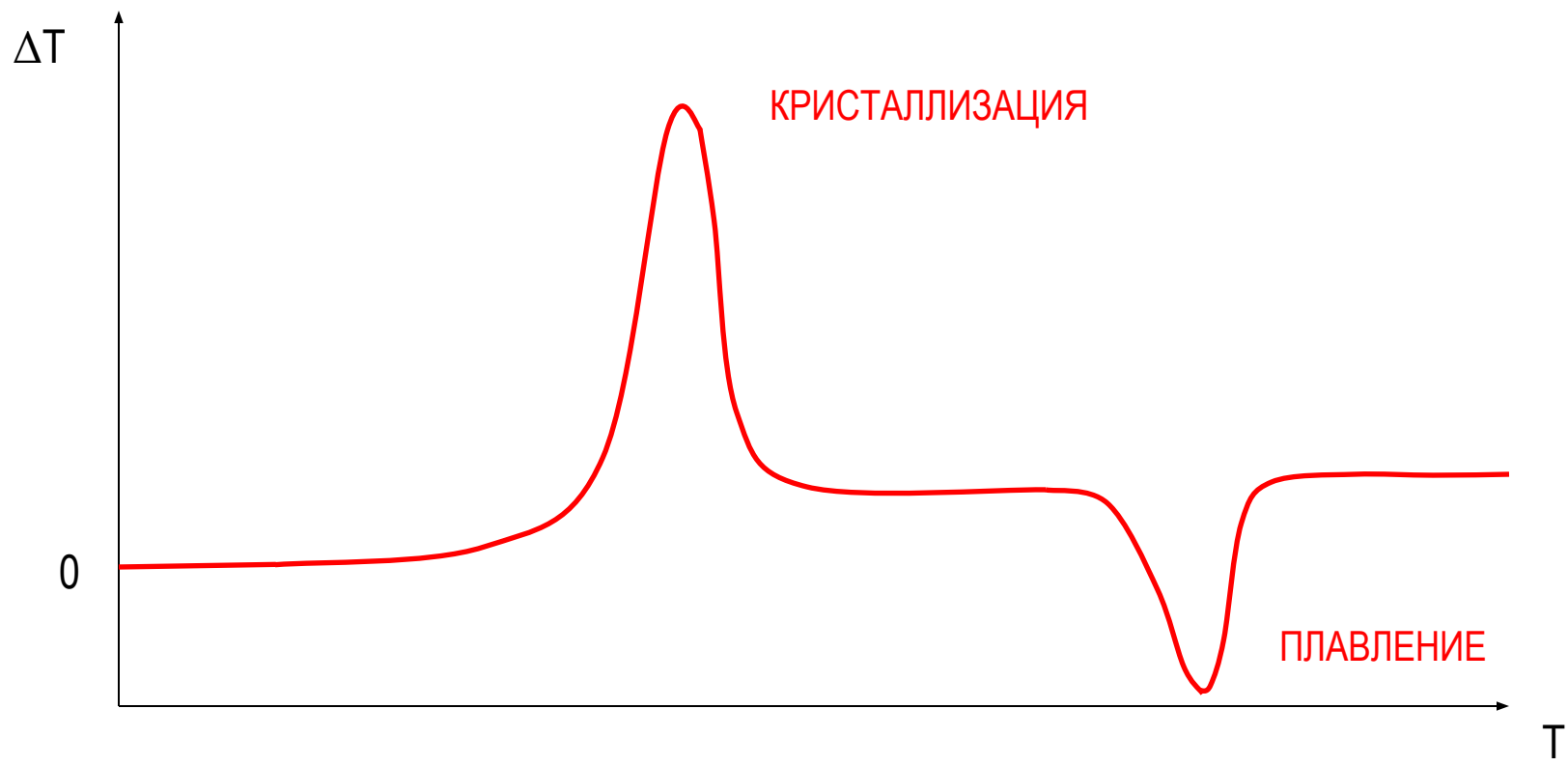


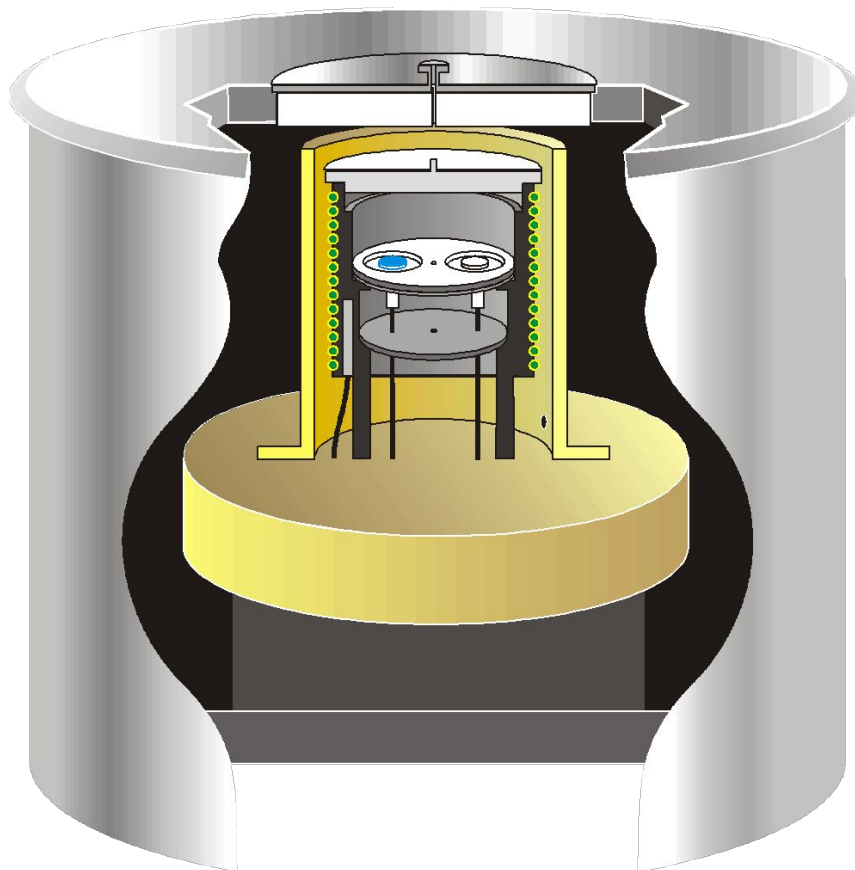
- Образец и образец сравнения нагреваются одним нагревателем в единой печи
- Разница температуры ( $\Delta T$ ) между образцом и образцом сравнения записывается как функция температуры или времени (сигнал с термопар не линеен по температуре)
- Энтальпия ( $\Delta H$ ) рассчитывается на основе анализа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

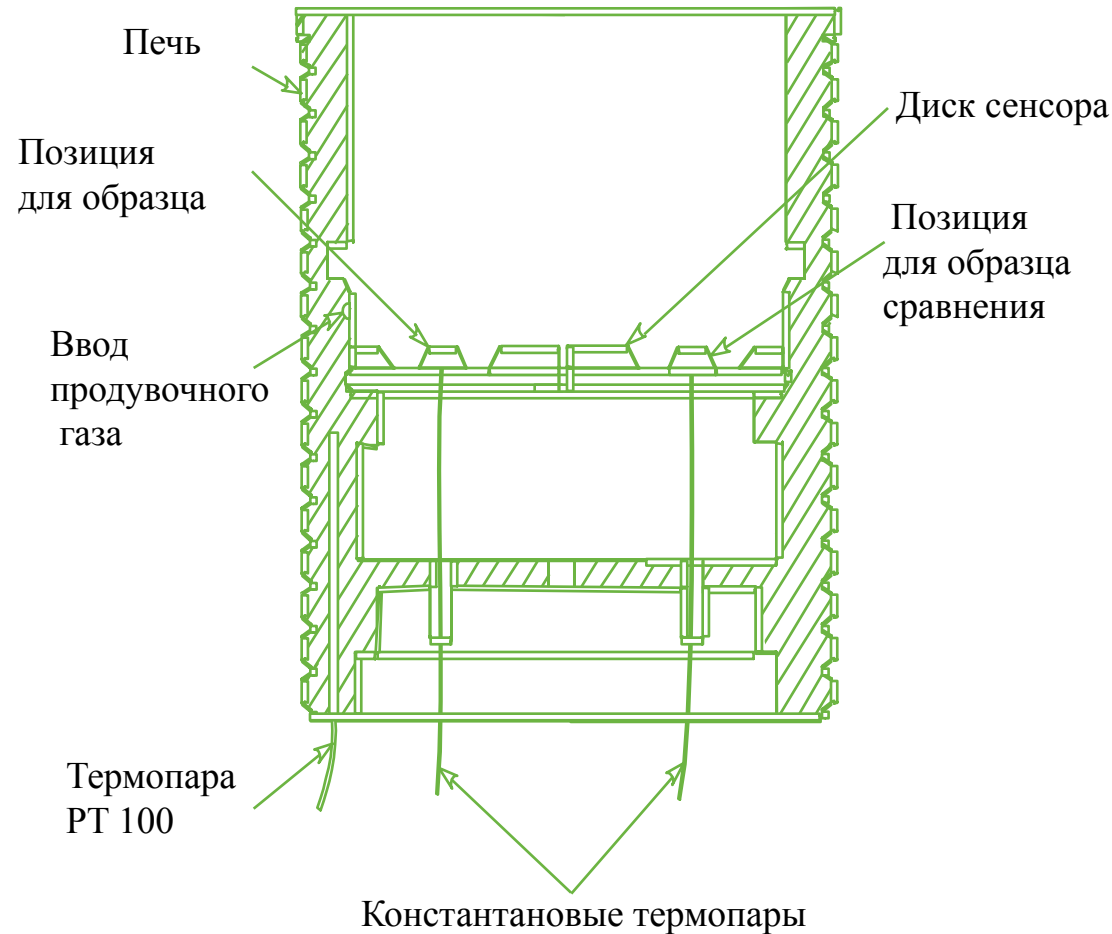
$$\frac{T_s - T_r}{R} = \Delta T \quad \Delta H = (k)(\Delta T)$$

- $T_s$  Температура образца
- $T_r$  Температура образца сравнения
- $R$  Тепловой градиент между печью и образцом
- $\Delta T$  Приращение температуры
- $k$  Температурная постоянная
- $\Delta H$  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

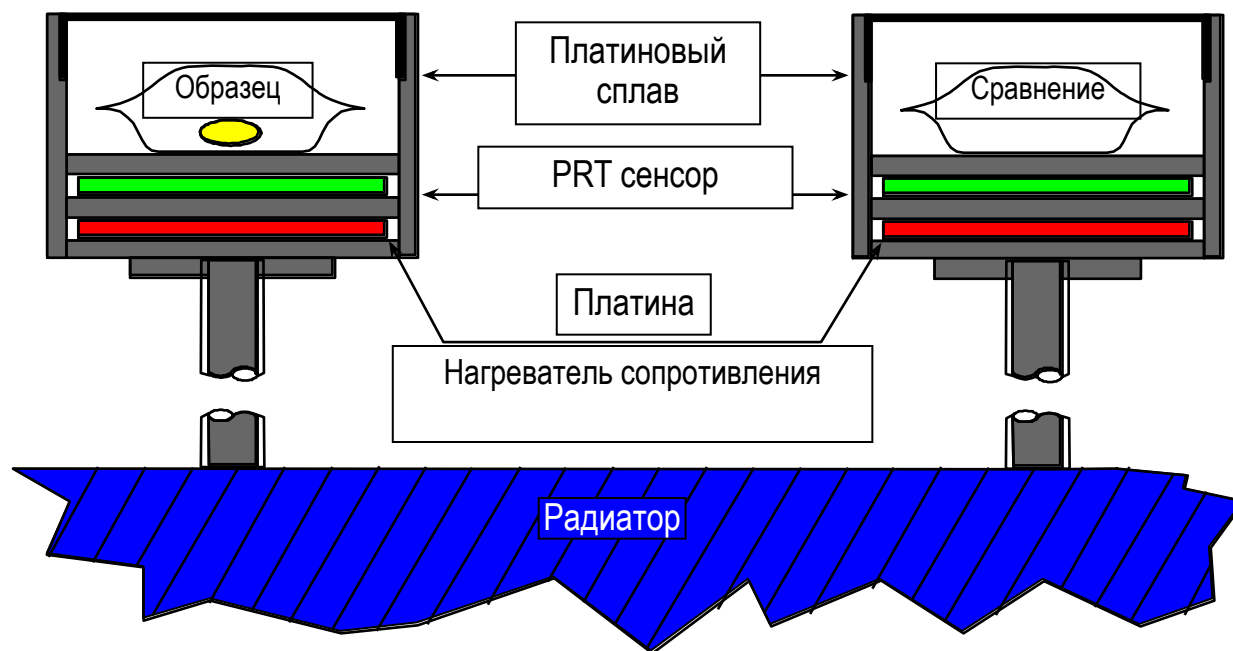
# ДСК по тепловому потоку – преимущества и недостатки

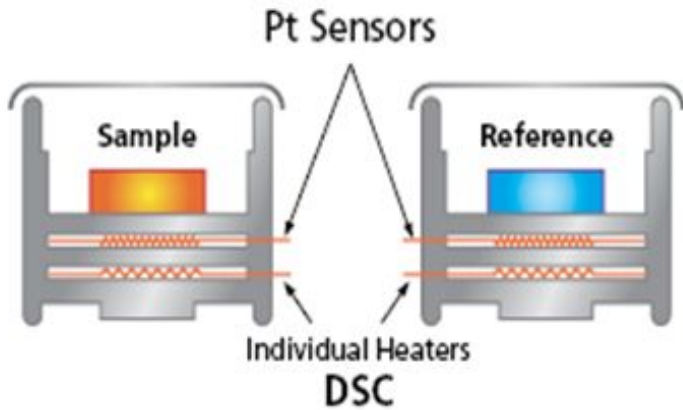
- Преимущества:
  - Простая конструкция – одна печь, один общий нагреватель
    - Низкая себестоимость производства – низкая стоимость прибора
  - Низкая чувствительность к влажности образцов и их разложению
  - Стабильная базовая линия, без изгибов и необходимости ее калибровки
  - Широкий круг применений
- 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  $T$

$\Delta W$  - 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

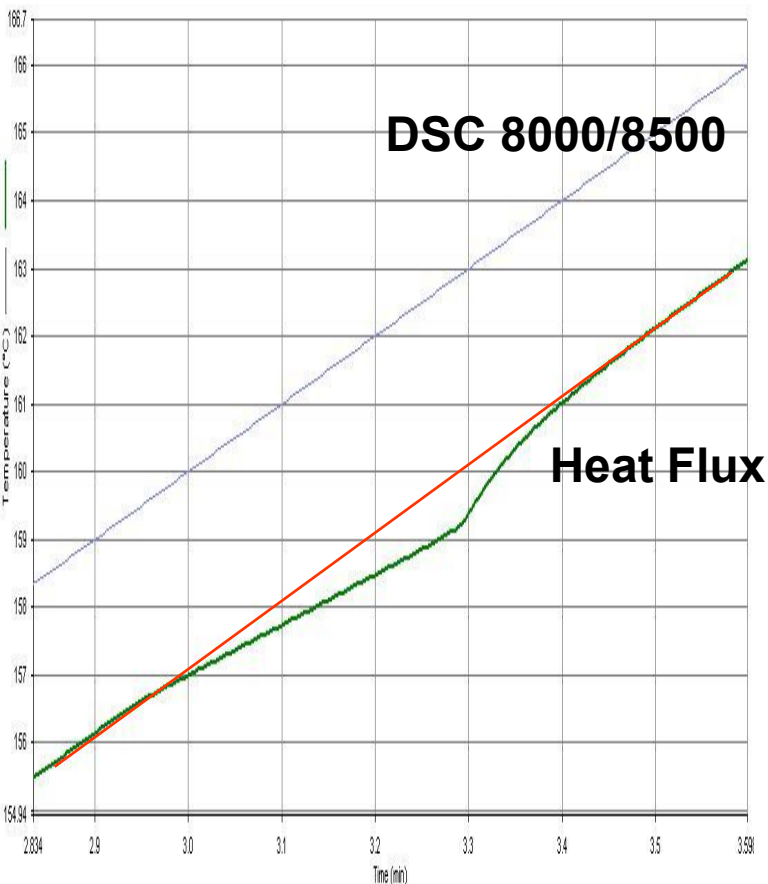
$\Delta T = T_c - T_r \longrightarrow \Delta E$  - сигнал по ординате получаемый на ДСК (мВт)

$$\Delta T = 0$$

## Основные уравнения для ДСК

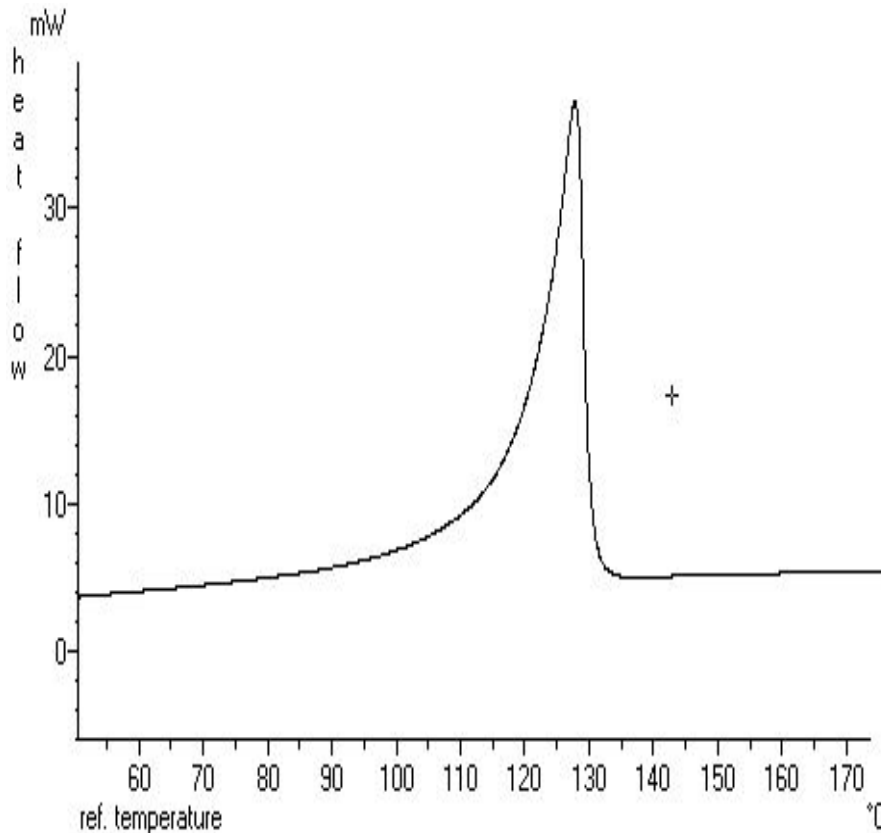
- $T_c = T_r$
- $\Delta H = (k) (\Delta W)$
- $T_c$  = температура образца
- $T_r$  = температура референса
- $\Delta H$  [Дж/г] = изменение энтальпии
- $\Delta W$  [Дж/с] = энергия подводимая к левой печи
- $k$  = константа, независящая от температуры

# Основные преимущества «истинной ДСК»



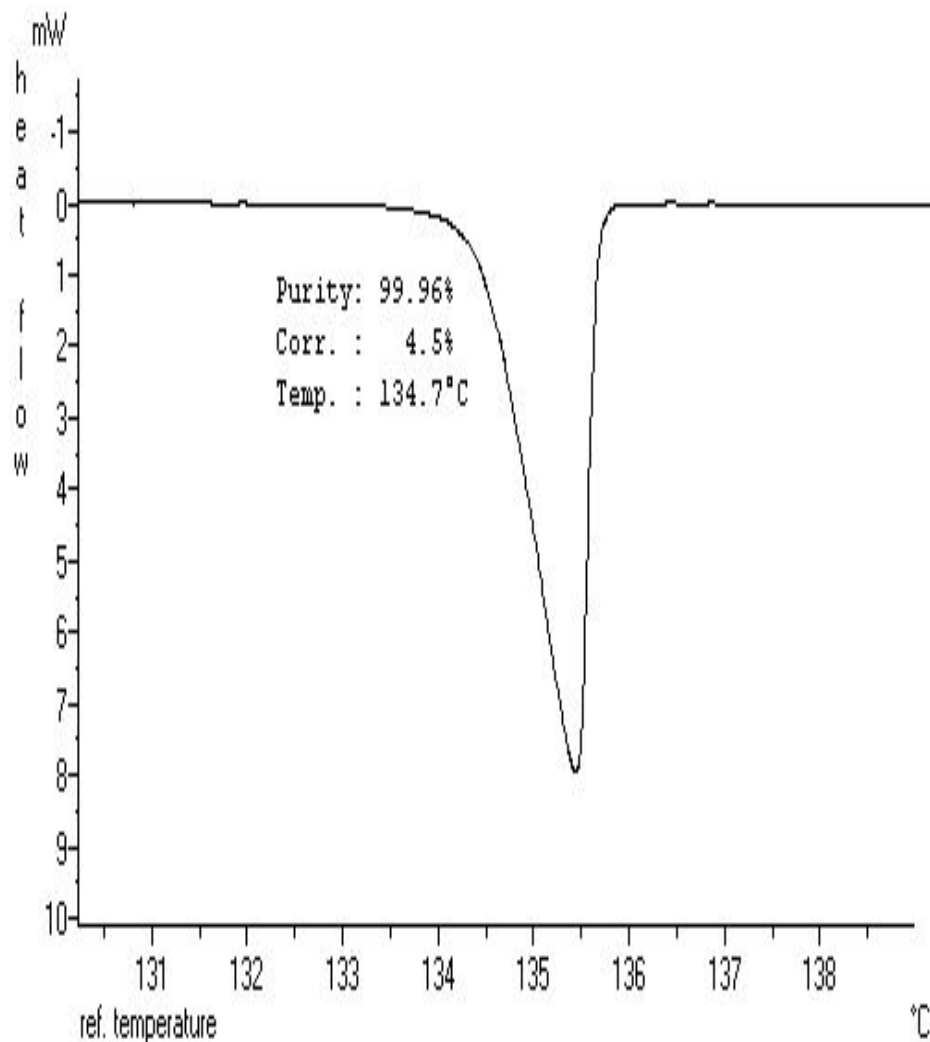
- **Малая масса печи**
  - Малая термоинертность
  - Малый градиент между температурой образца и программной температурой (порядка 0.01°)
  - Возможность проведения истинно модулированных исследований с быстрым чередованием циклов нагрева и изотермы
    - Повышение чувствительности и разрешения без применения 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

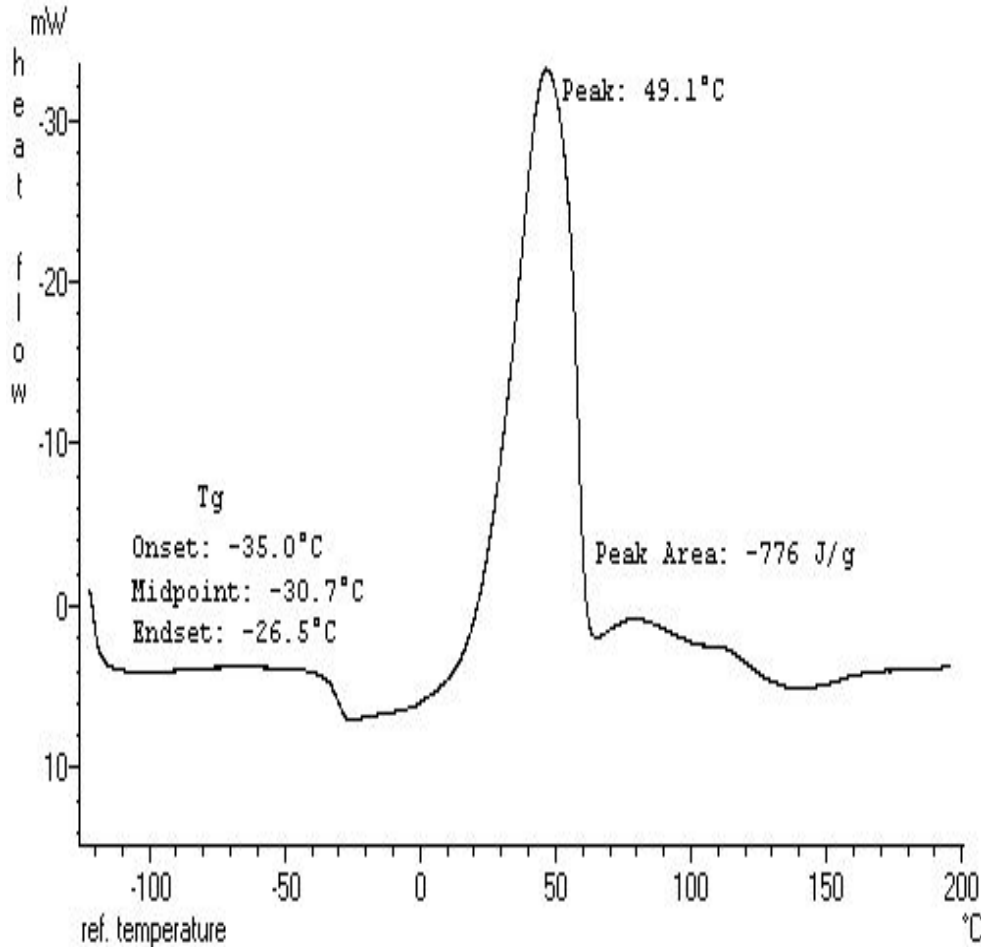


- Кривая плавления дает
  - Идентификация и чистота образца
  - Температура плавления
  - Площадь пика
    - $\Delta H$
    - % кристалличности

Плавление полиэтилена высокого давления



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



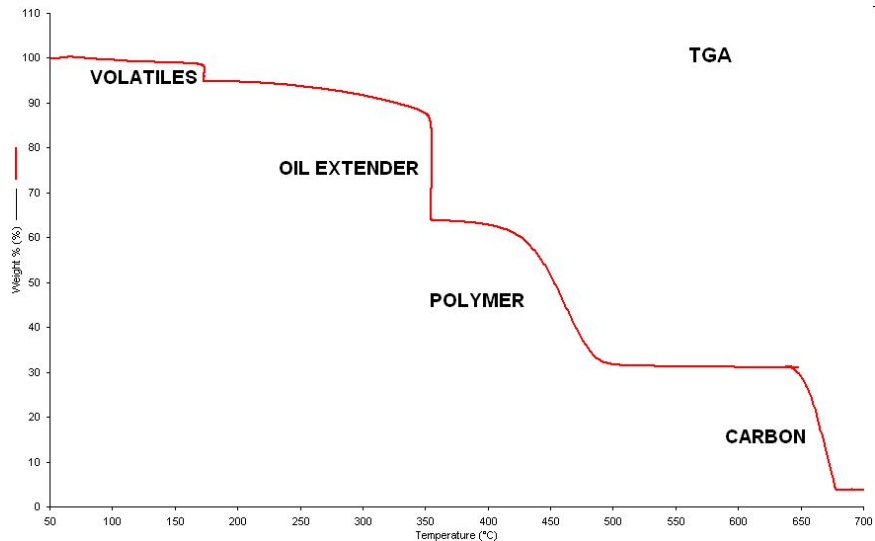
- Площадь пика вулканизации (отвердевания) терморезактивных материалов может использоваться для расчета энергии активации ( $E_{act}$ ) этого процесса.
- Температура начала процесса может использоваться для контроля качества.

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.

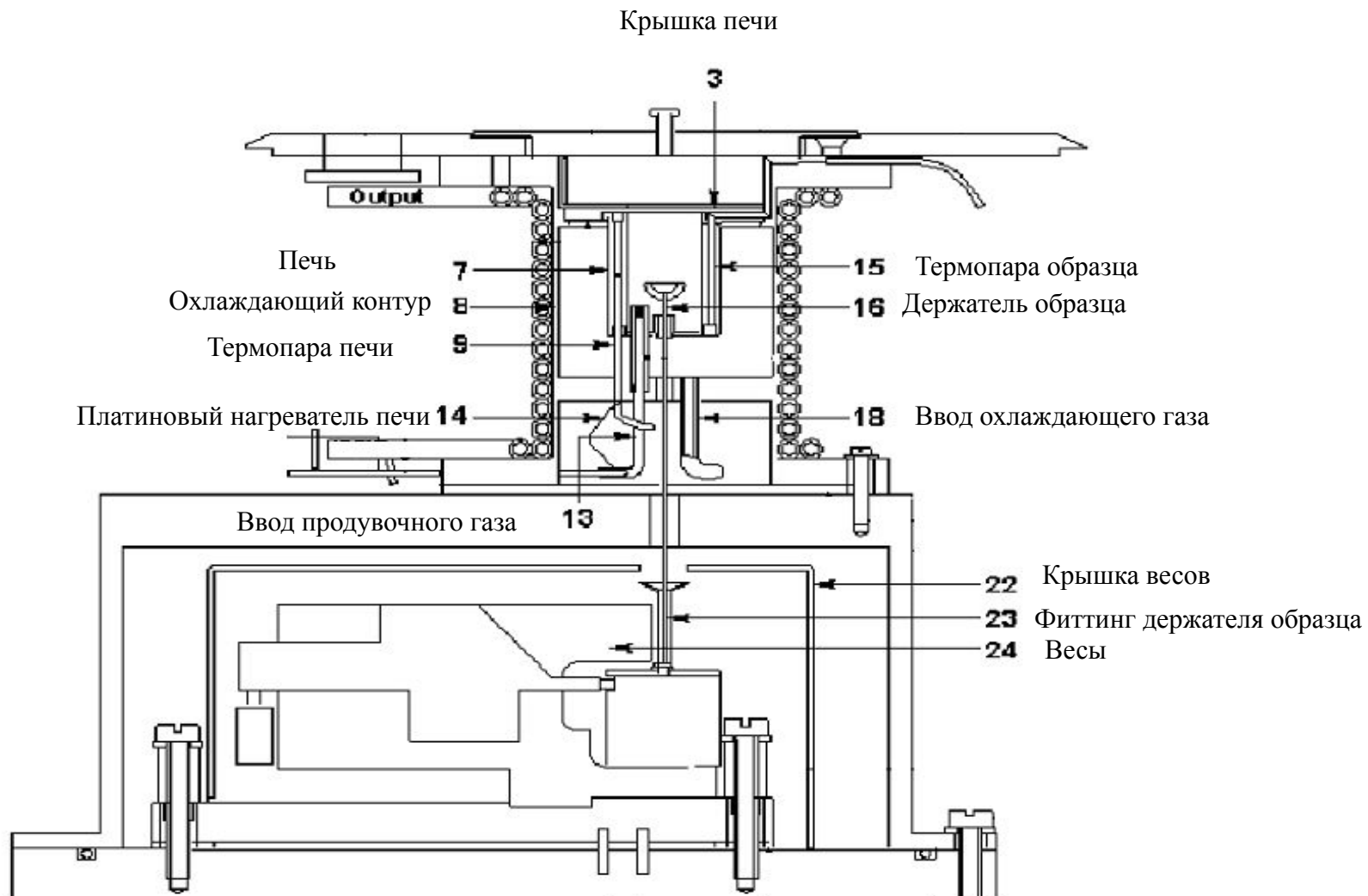


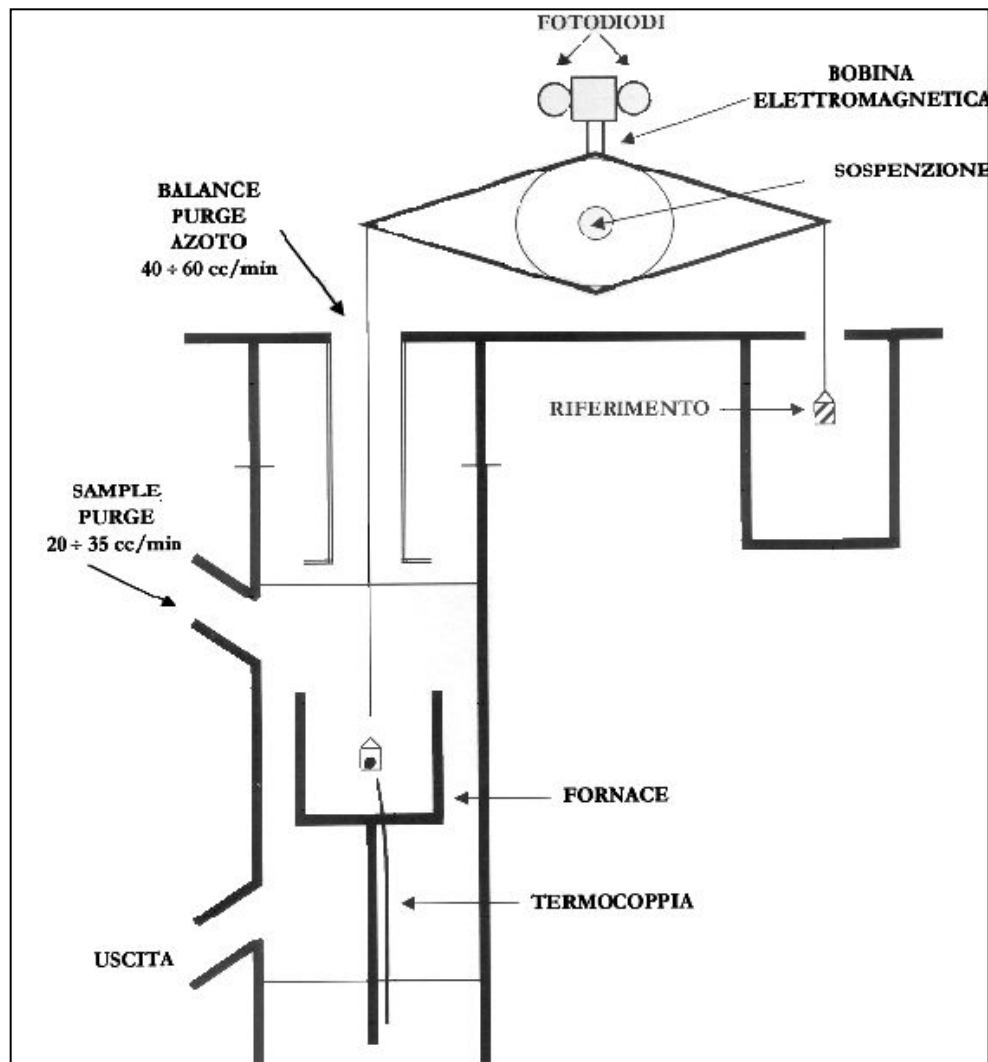


# Основные узлы термовесов (термогравиметрических анализаторов)

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







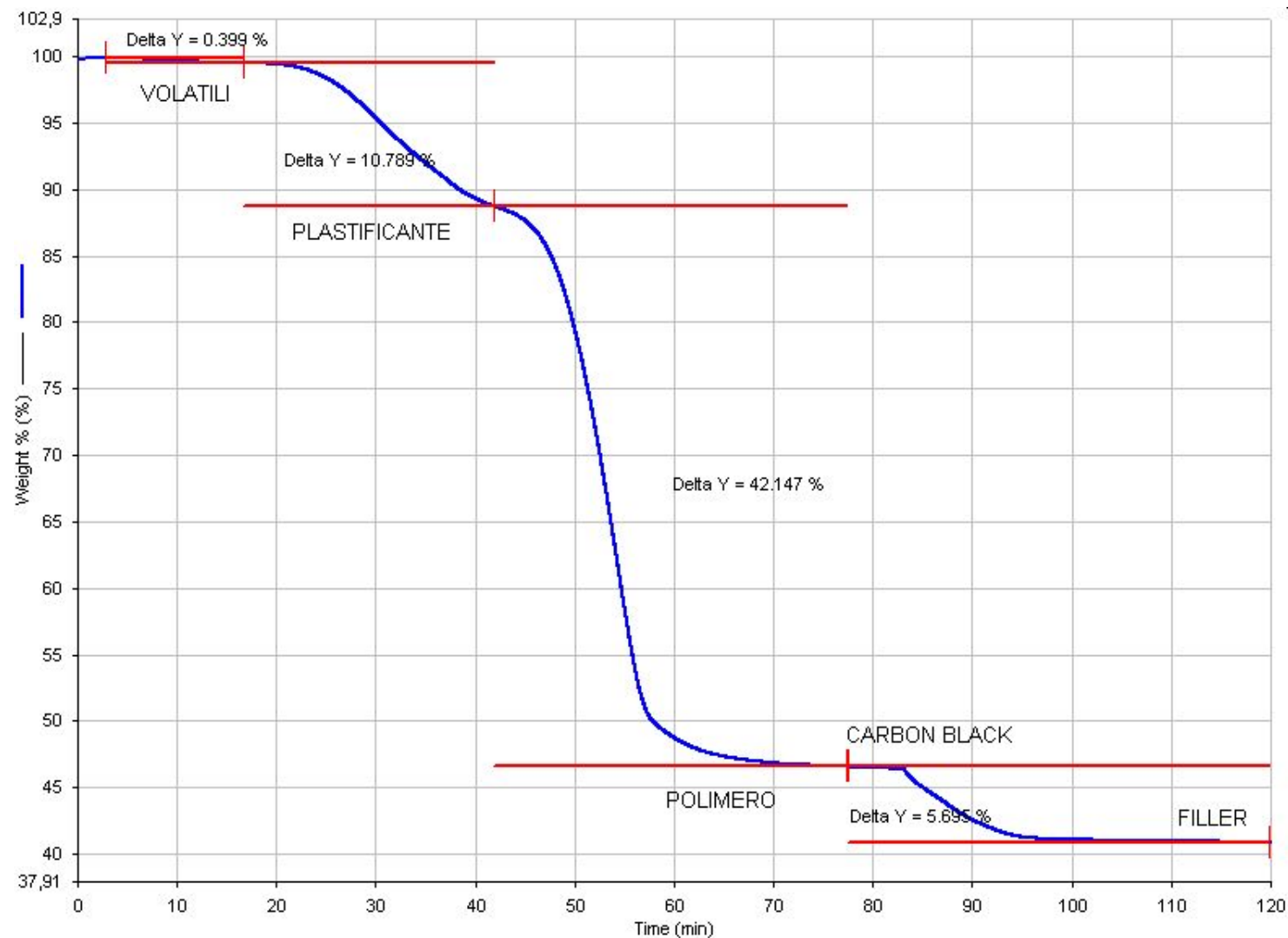
# Параметры измерения

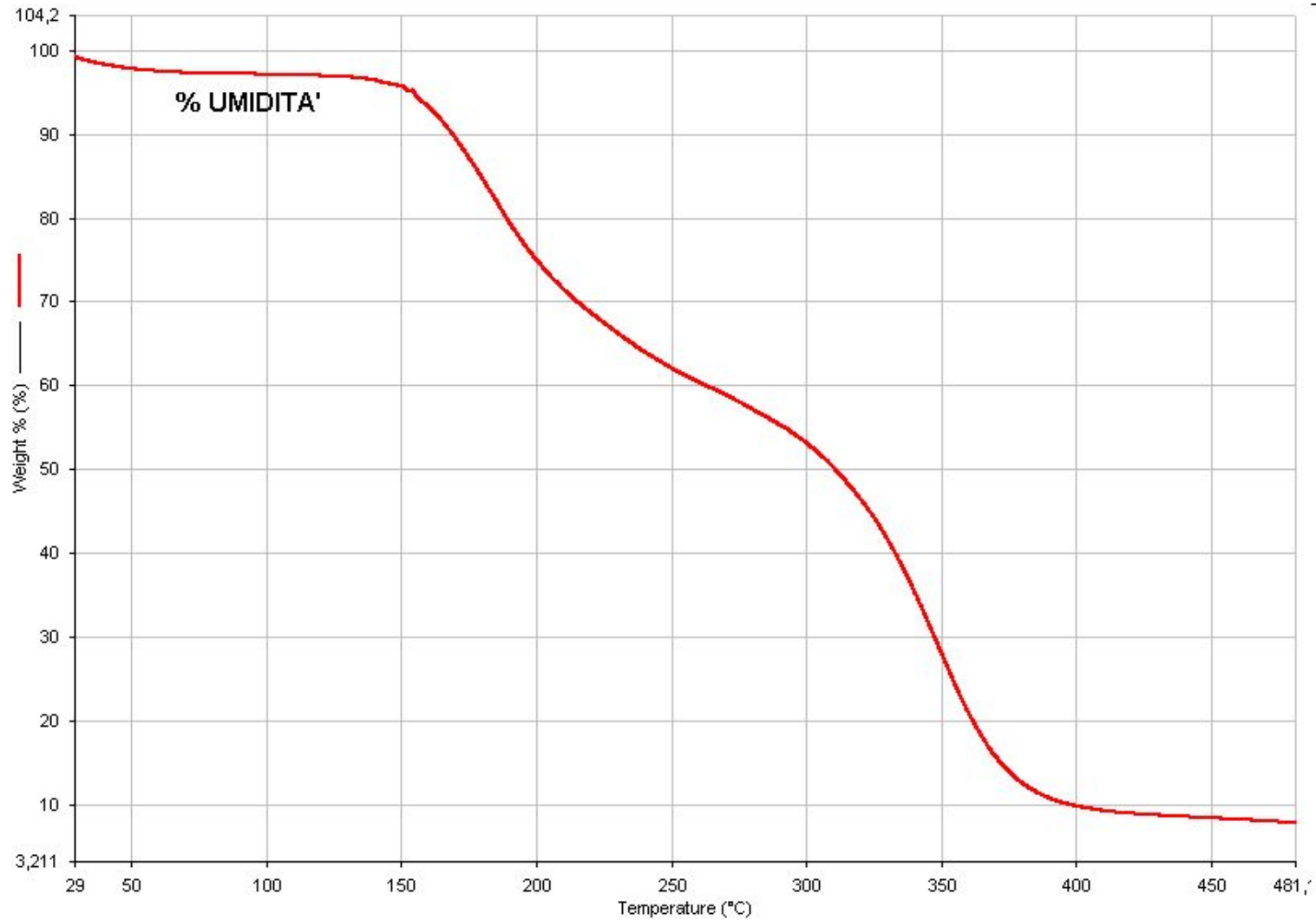
- Скорость нагрева
- Скорость продувочного газа
- Температурная калибровка
- Навеска образца
- Форма образца (порошок, волокно, гранулы...)
- Гомогенность образца

# 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 – N<sub>2</sub>, He, Ar
  - Окислительные – O<sub>2</sub>, воздух

# Примеры ТГА – анализ резины







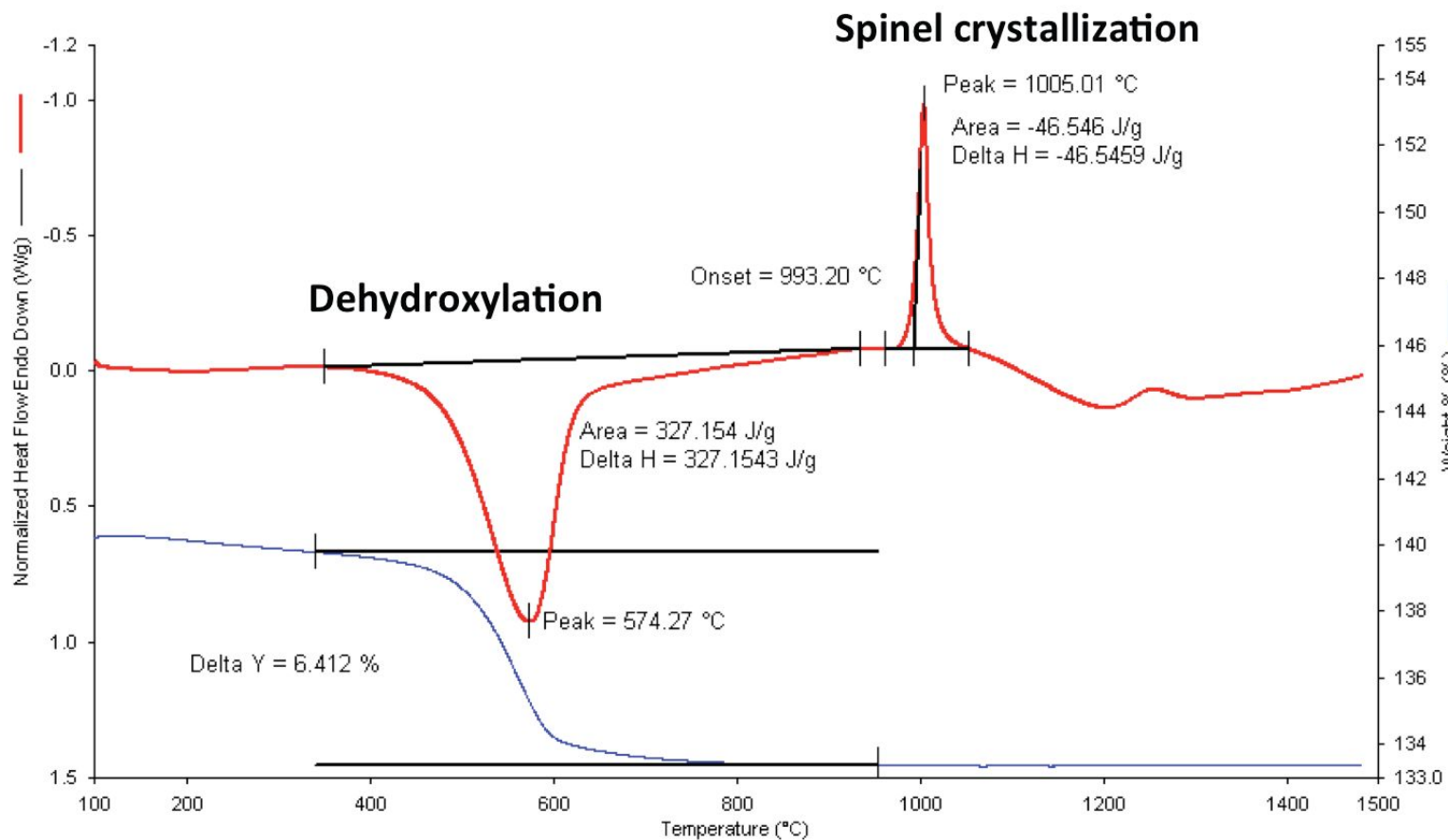
# Синхронный термоанализ и совмещенные методы анализа



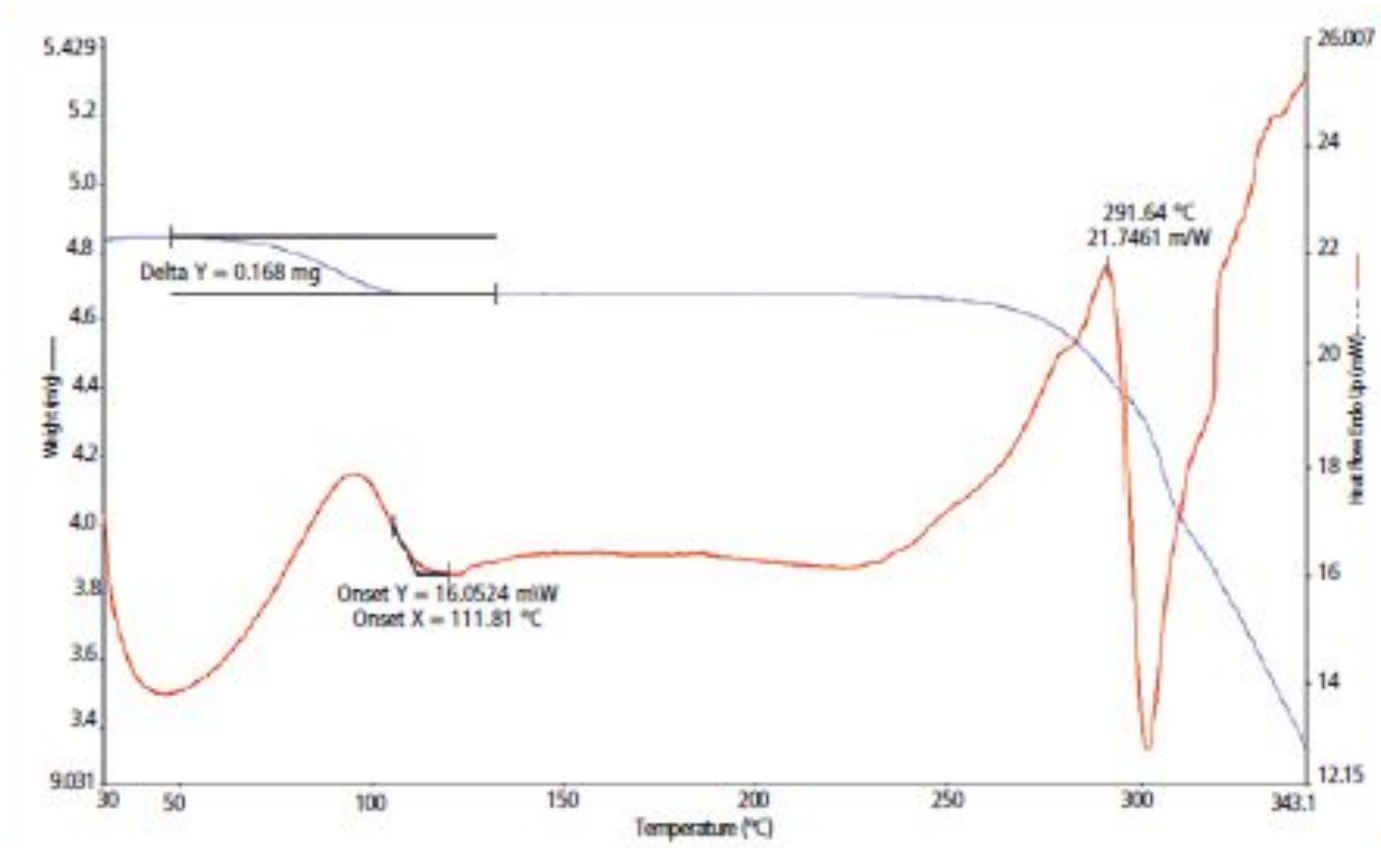
## Комбинация с другими методами – STA6000/8000

- 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 фармвещества

- 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



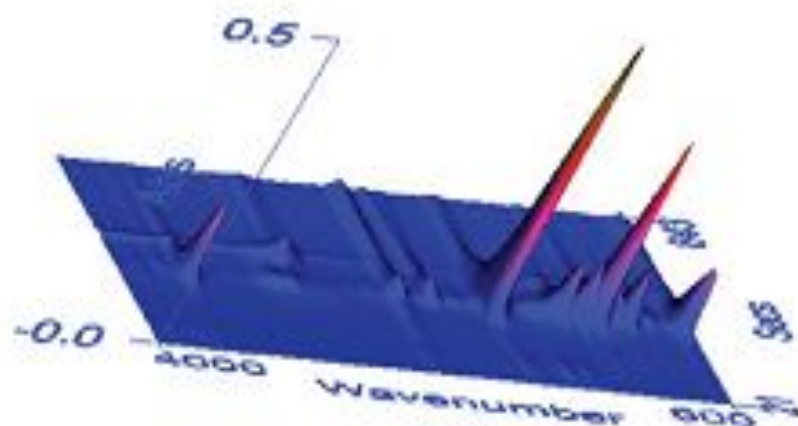
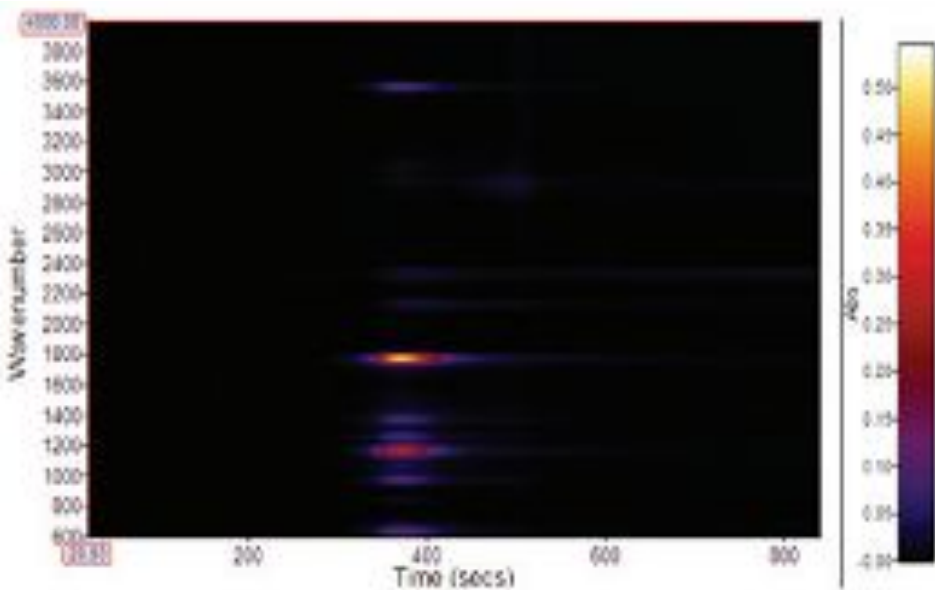




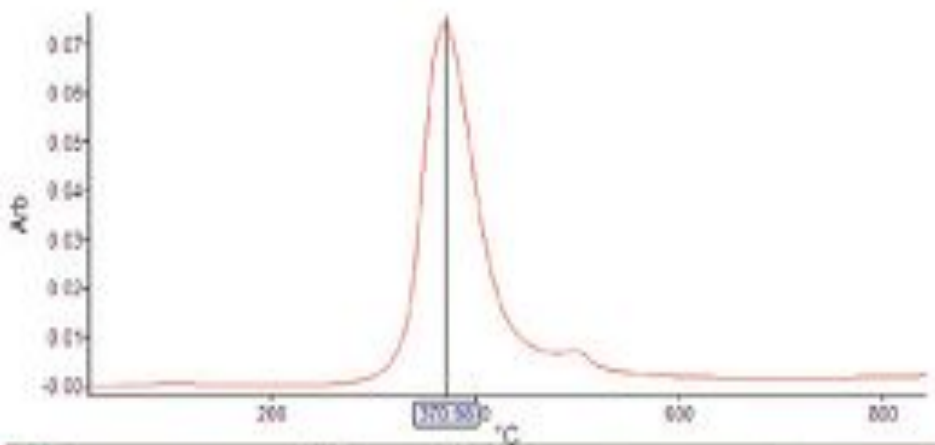




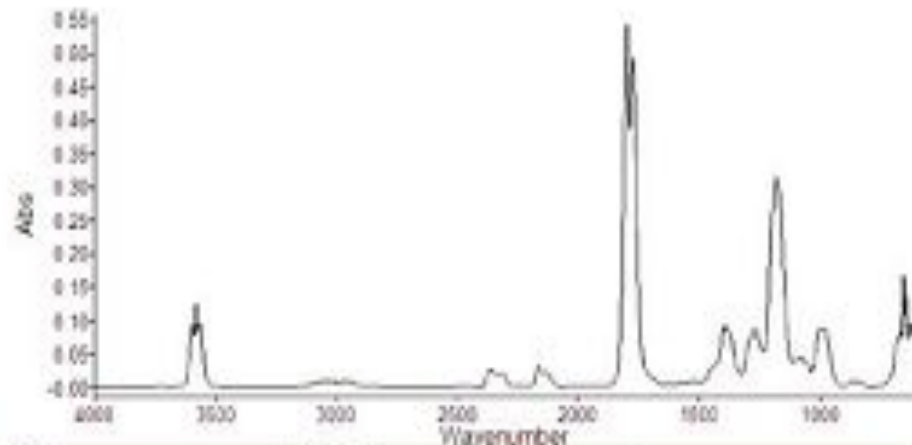
# Количественный и качественный анализ



Click on surface to read data coordinates



Name	Cursor	Description
05-Profile (Temperature based...	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,  $T_g$   $\delta$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -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

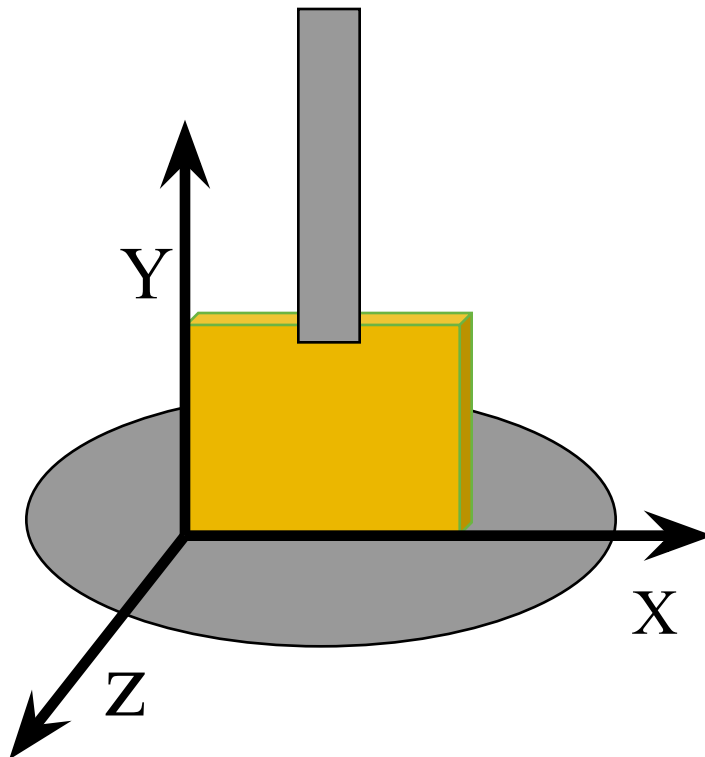
## Почему?

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?

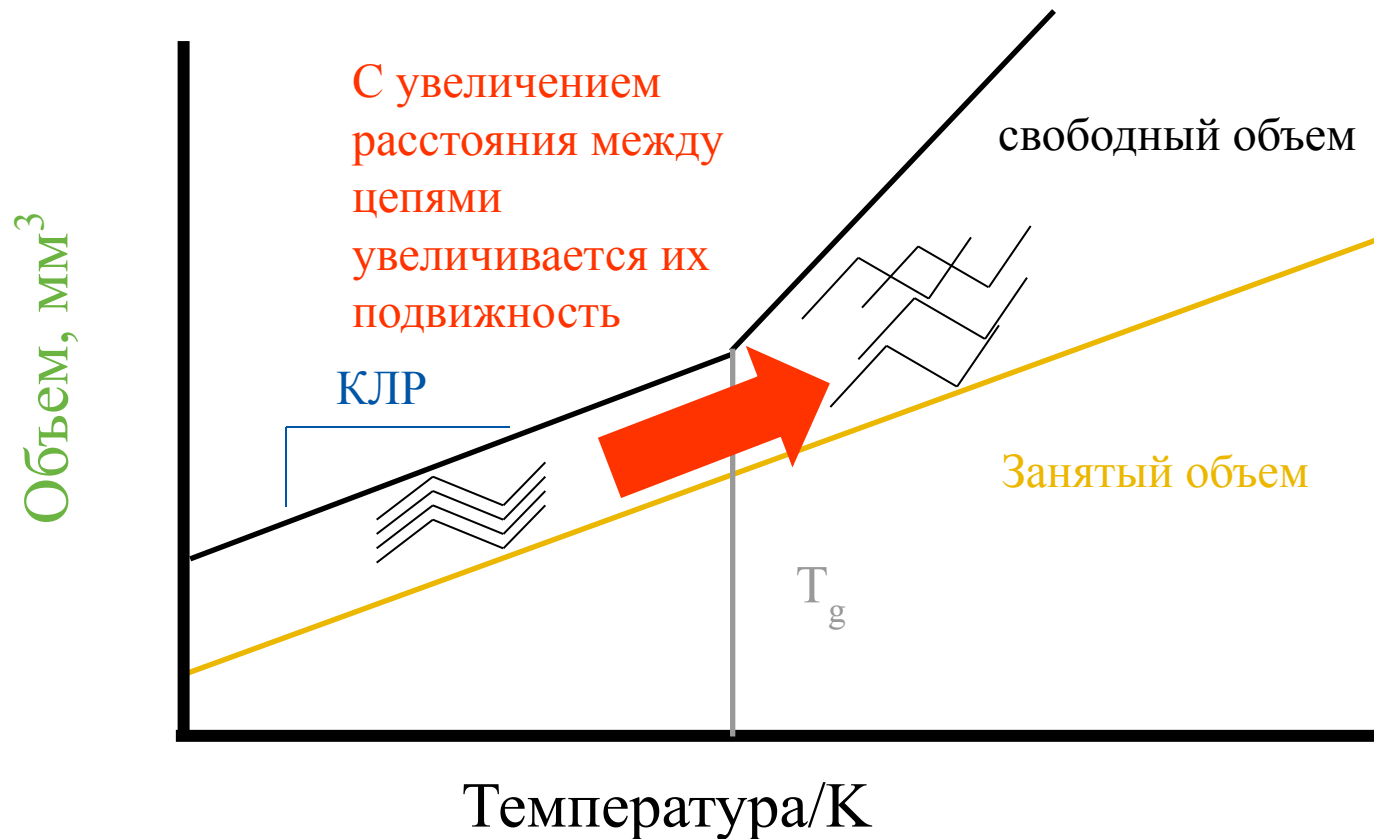
- Измерение изменения размеров в зависимости от температуры



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  $T_g$ )



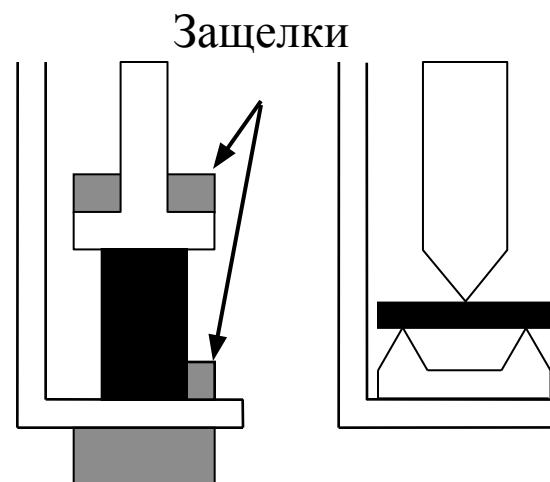
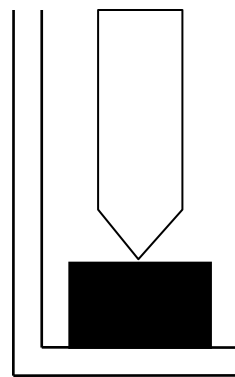
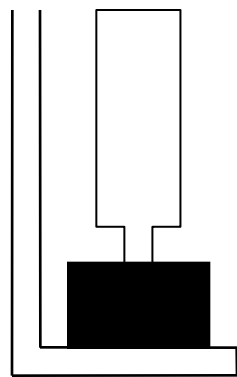
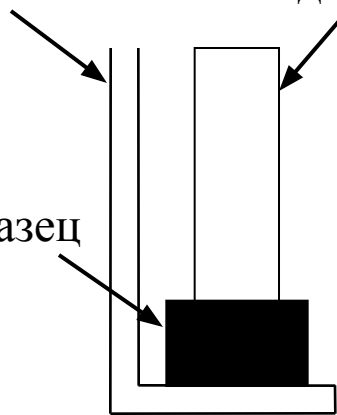
- **Исследователи, которые создают новые материалы, в т.ч. композиты.**
  - микроэлектроника
  - электронные компоненты
  - машиностроение
  - авиакосмическая промышленность
- **Производители материалов, испытывающих термодетформацию**
  - авиакосмическая промышленность
  - ЛКП
  - кораблестроение
  - 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?

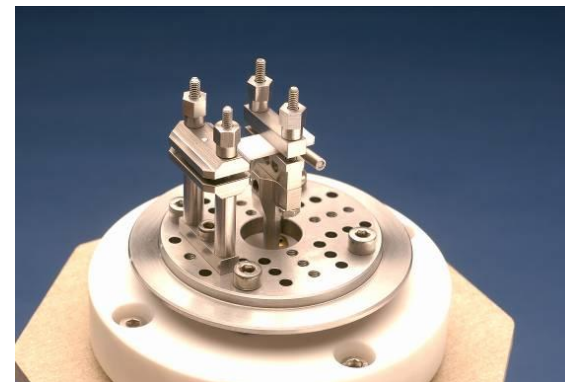
Для исследователей изучающих поведение материалов под нагрузкой, материалов, испытывающих различные превращения при изменении условий эксплуатации

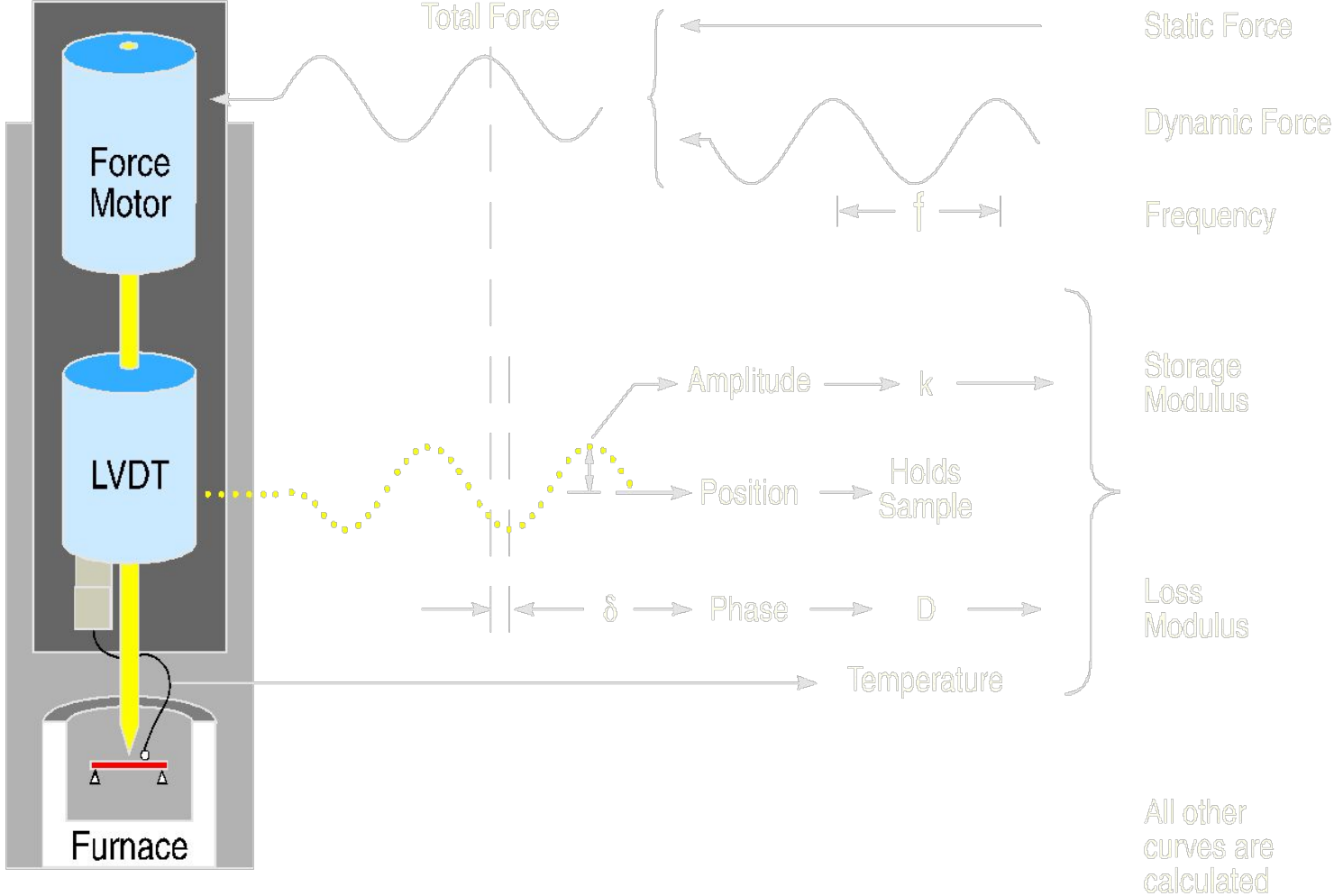
## Почему?

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

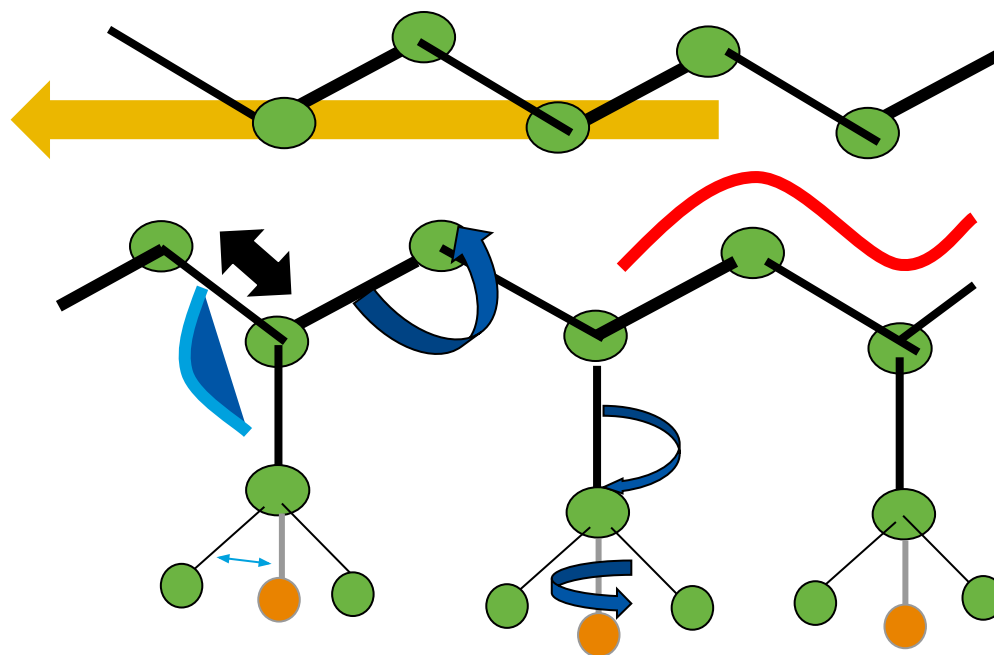
и

определить температуру стеклования точнее и удобнее механическими методами, чем ДСК





## Движения в молекулах при нагрузке

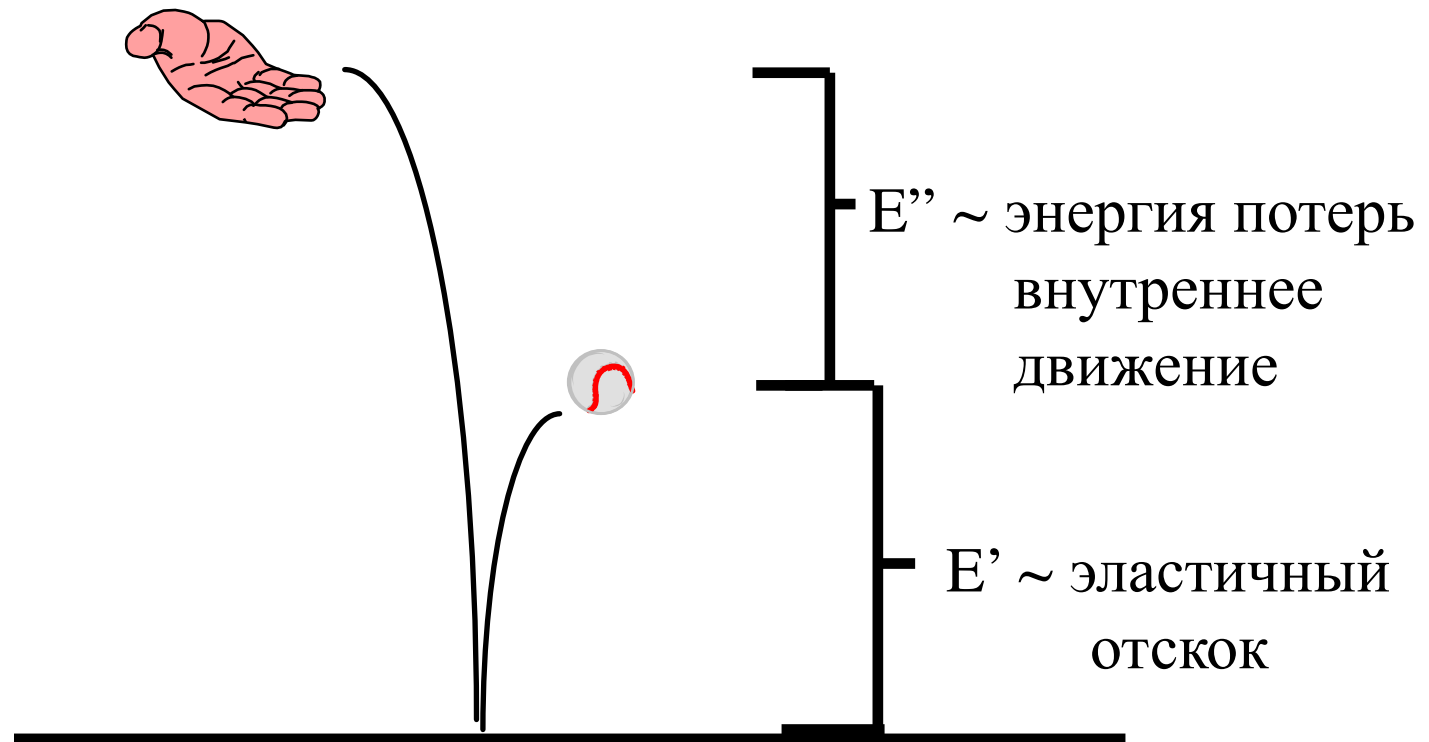


Растяжение Изгиб Вращение

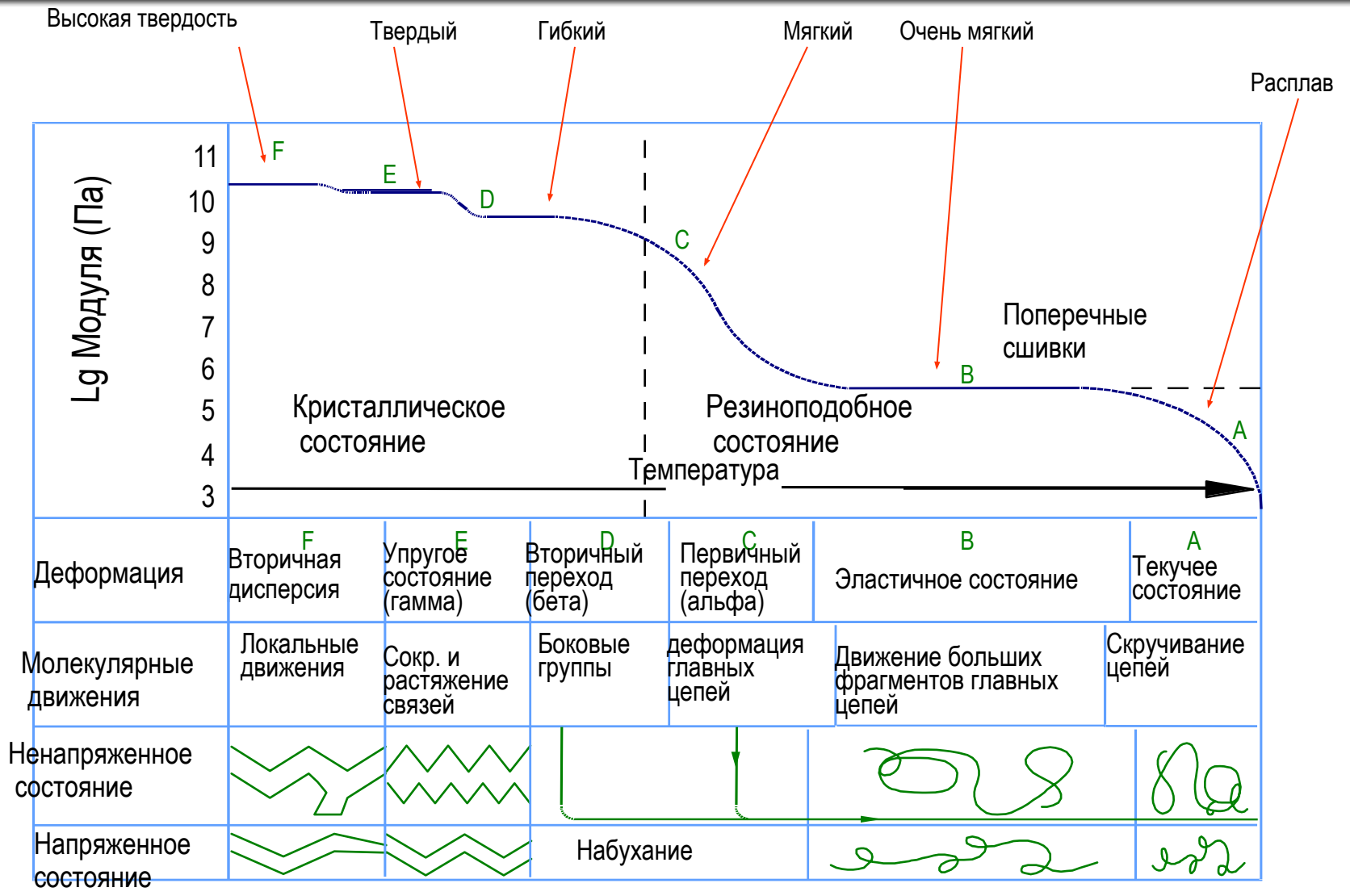
Координированные движения Сокращение

*Модули упругости и потерь (все остальное рассчитывается)*

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

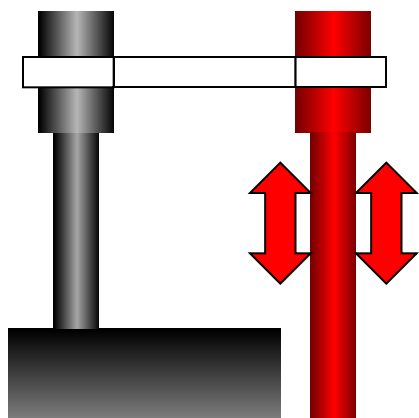


# ДМА сканирование полукристаллического материала



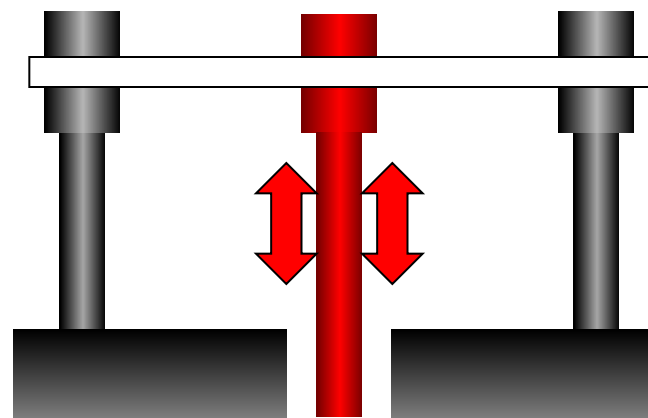
R. Seymour, 1971

# Типы иденкторов – геометрия измерения



## Одноконсольный изгиб

Основной способ характеристики большинства типов полимеров

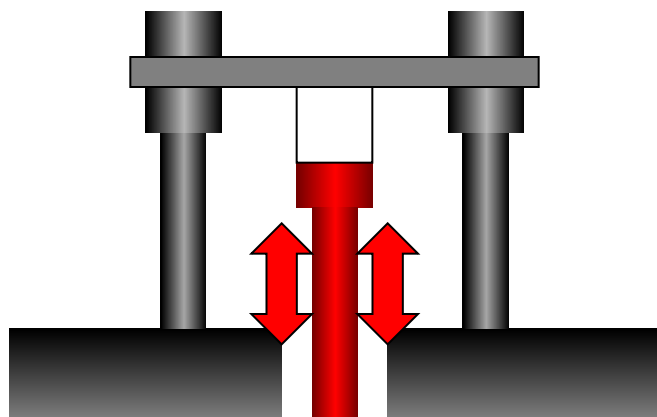


## Двуконсольный изгиб

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

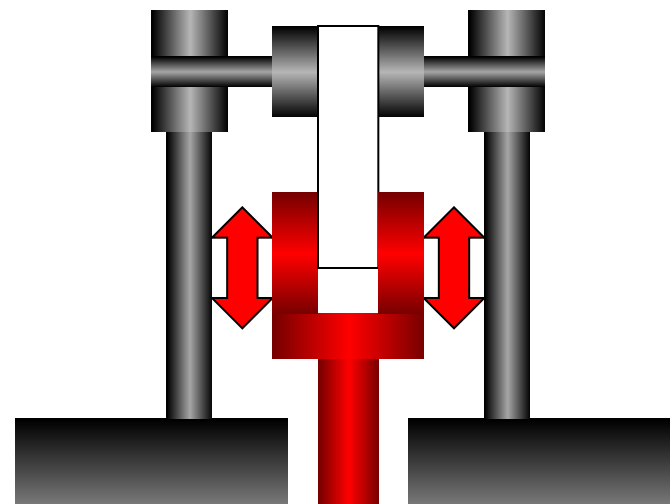


# Типы иденторов – геометрия измерения



Сжатие

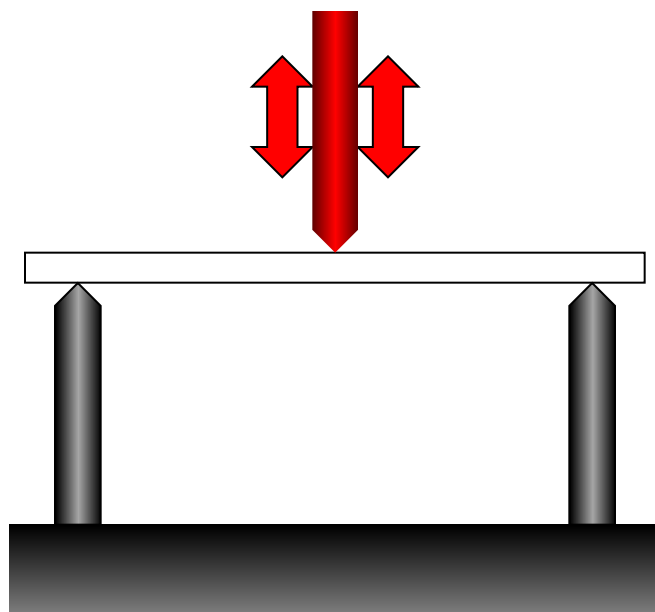
Применяется для полимерных пен или губок, гелей, а также продуктов питания (хлеба, мяса и конфет)



Натяжение

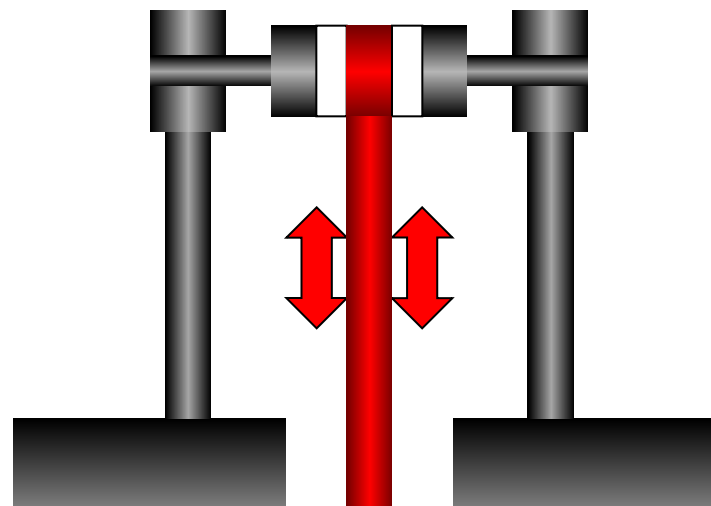
Применяется для анализа тонких плёнок и волокон

# Типы indentоров – геометрия измерения



3-х точечный изгиб

Используется для образцов высокой жесткости (металлы и сплавы)

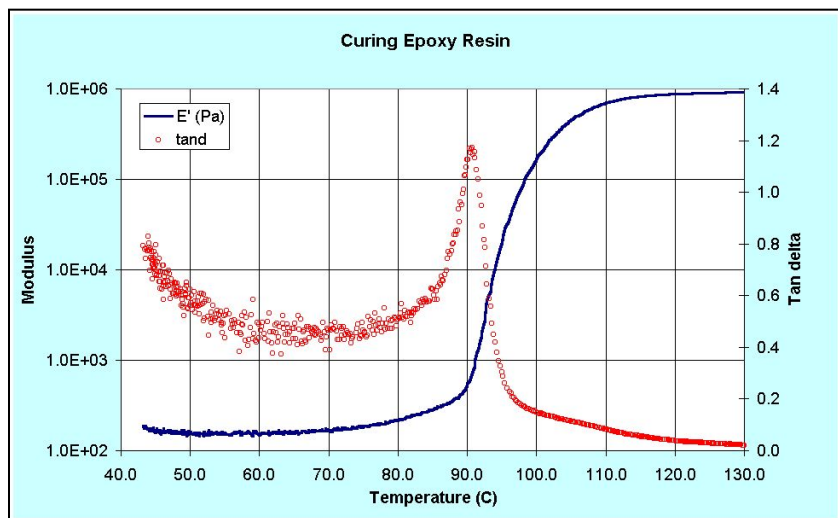


Сдвиг

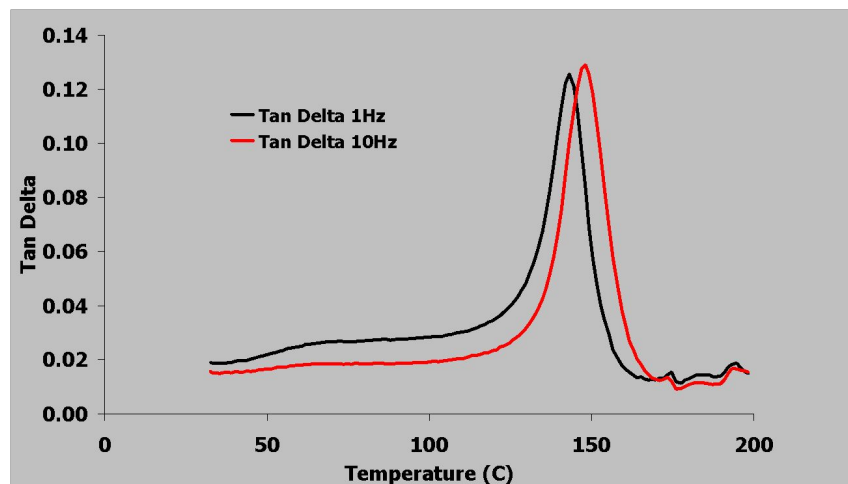
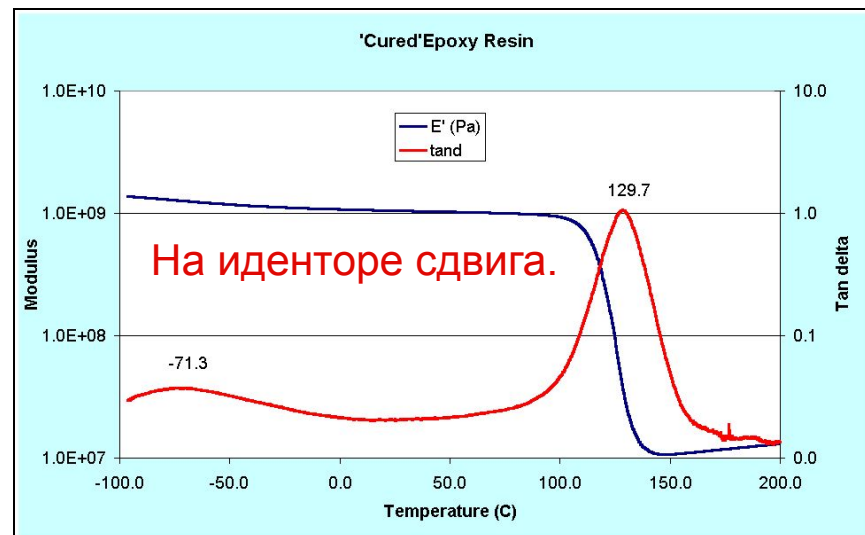
Используется для измерения образцов с низкой жесткостью (эластомеры и различные типы резин)

# Полимеры – терморреактивные

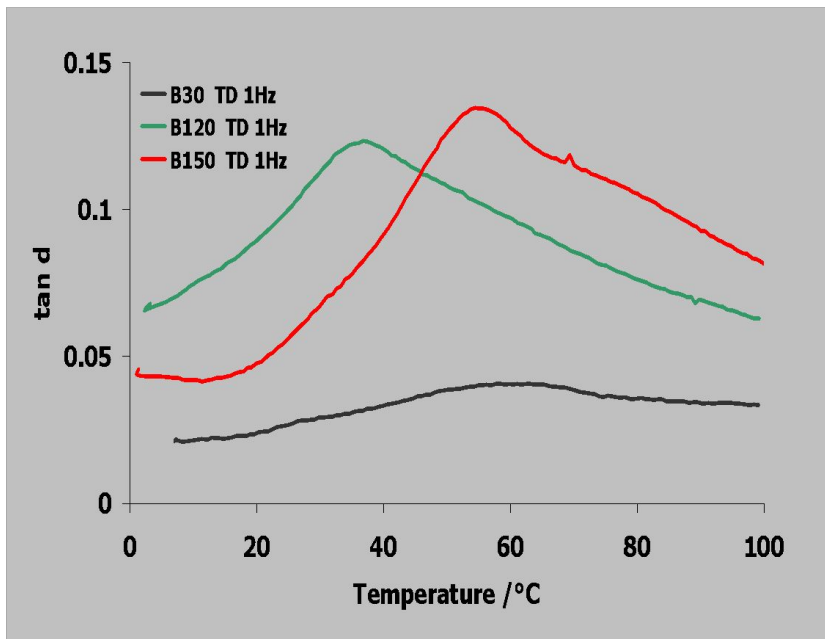
## Отвердевание без УФ активации.



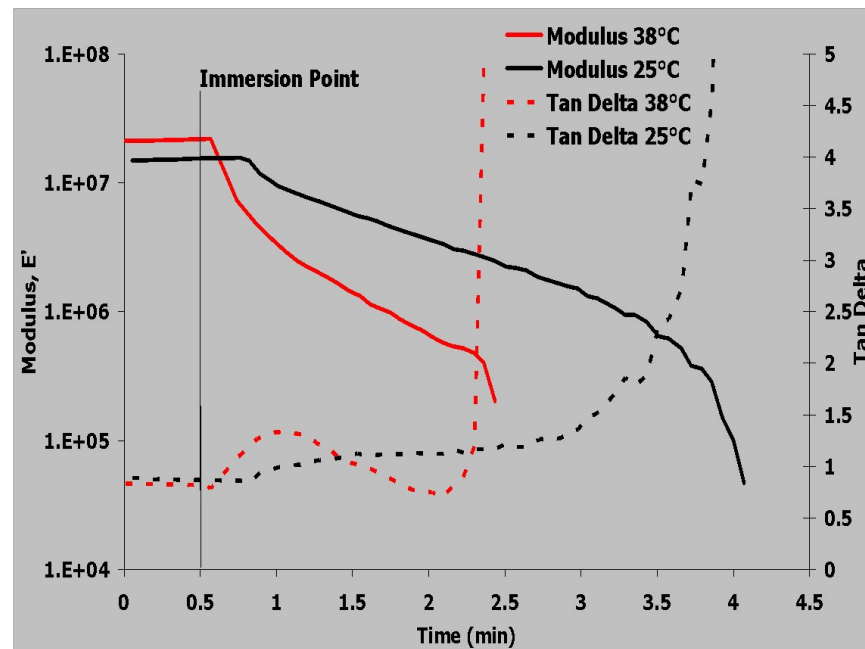
## Вторичное стеклование



Суперклей в «пакете для материалов»



Порошок ранитидина в «пакете для материалов»



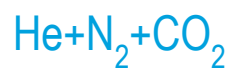
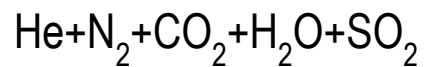
Растворение гелевой капсулы в проточной системе

# 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



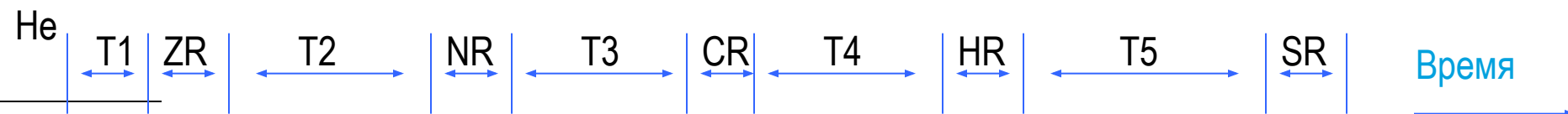
Базовая линия

$S_{\text{ACT}}$

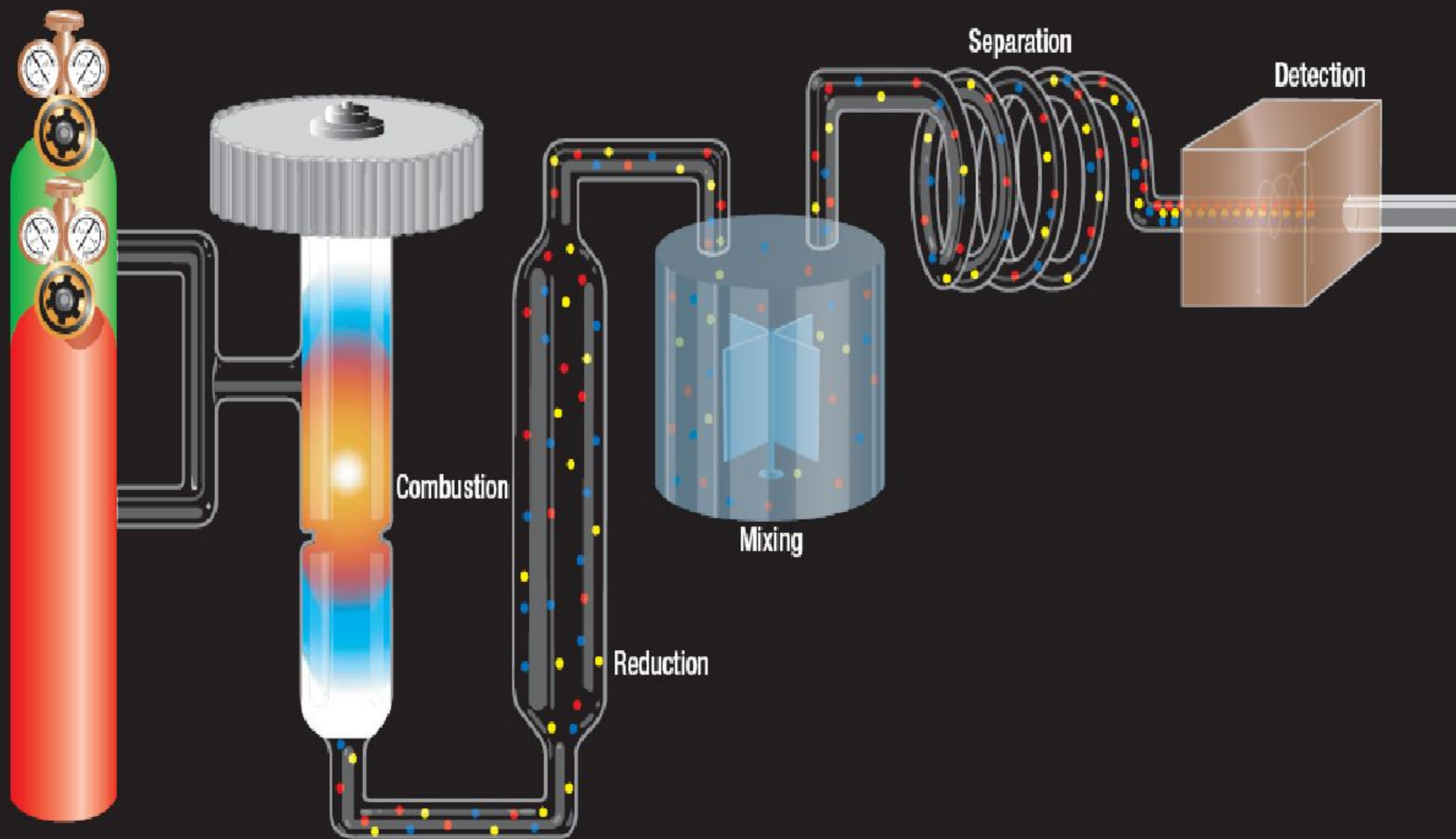
$H_{\text{ACT}}$

$C_{\text{ACT}}$

$N_{\text{ACT}}$



# 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

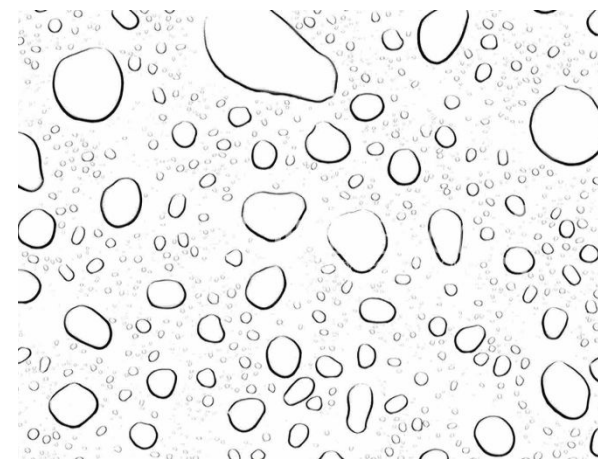
## Определение воды

### 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
- **EasyH<sub>2</sub>O**

### Недостатки

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

# EasyH<sub>2</sub>O

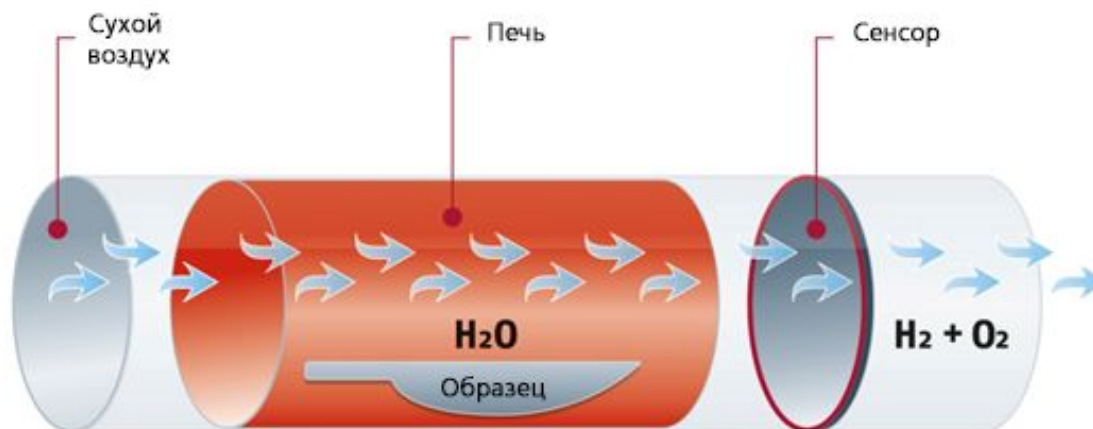
## Безреагентный анализ воды



# Обзор

## Термокондуктометрическое определение воды

- Комбинация хорошо зарекомендовавшего себя метода сушки в печи с сенсорным кондуктометрическим анализом. Применяется датчик со слоем P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, такой же, как и используется при анализе содержания воды в газах в соответствии с DIN 50450-1 (вода в H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 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

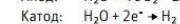
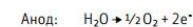
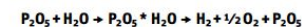
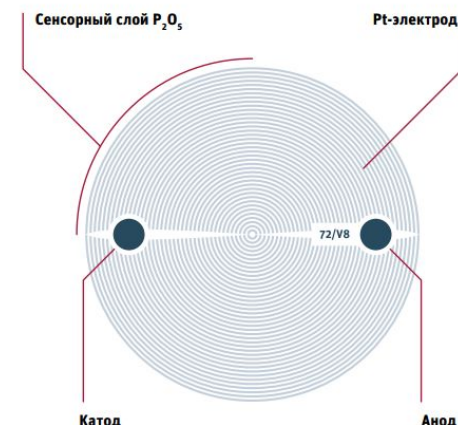
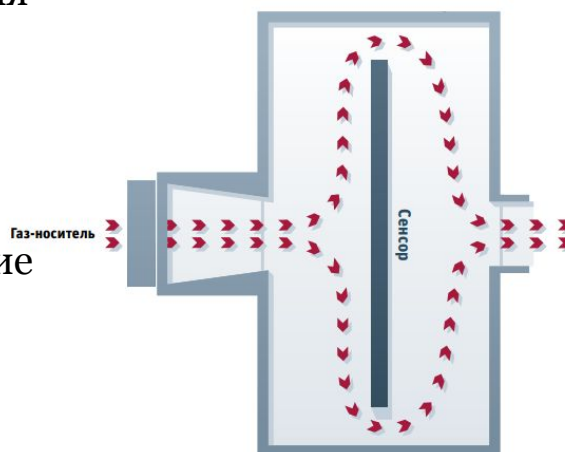


# Обзор

## Безреагентное и экологически-безопасное определение воды

- Гигроскопичный P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-слой поглощает воду из газа-носителя
- Электролиз молекул воды  
 Анод:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 e^-$   
 Катод:  $\text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$
- Кулонометрическое определение необходимого для электролиза заряда
- Регенерация P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-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
- ▶ 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:

Электролиз молекулы воды

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

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

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.