

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА  
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА

# **ХРОМАТОГРАФИЯ И ХРОМАТОМАСС- СПЕКТРОМЕТРИЯ**

Д.И.Петухов, А.А.Елисеев

Москва 2011

1. Введение .....	2
2. Физико-химические основы метода .....	4
2.1 Классификация методов хроматографии .....	4
2.2 Основы теории газовой хроматографии.....	7
2.2.1 <i>Параметры удерживания</i> .....	7
2.3 Понятие о степени разделения, эффективности и селективности.....	14
2.4 Влияние параметров эксперимента на хроматографическое разделение .....	17
3. Принципиальная схема устройства газового хроматографа .....	24
4. Инструкция по эксплуатации газового хроматографа Perkin Elmer Clarus 600 с масс-детектором и детектором по теплопроводности. ....	37
4.1. Подготовка прибора к работе .....	37
4.2. Проведение хроматографических измерений.....	45
5. Список рекомендуемой литературы .....	64
6. Назначение метода .....	66
7. Примеры исследования образцов. ....	73
7.1 Исследование продуктов взаимодействия ацетона с поверхностью SnO <sub>2</sub> допированного La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	73
7.2 Исследование каталитической активности мембранных катализаторов Pt/анодный-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	79
6.8 Исследование каталитической активности системы Au/TiO <sub>2</sub> .....	83
8. Список исследованных образцов и копия лабораторного журнала .....	94

# 1. Введение

Хроматография – физико-химический метод разделения смесей соединений, основанный на распределении соединений между двумя фазами: одна фаза неподвижная, другая – подвижная, непрерывно протекающая через слой неподвижной фазы.

Хроматография как метод разделения применяется для следующих целей: для анализа разделенных соединений, для физико-химических исследований или измерений, для выделения разделенных веществ в чистом виде.

В связи с тем, что хроматография в основном применяется для аналитических целей, имеется и другое определение: хроматография – физико-химический метод анализа сложных смесей (газов, жидкостей) путем предварительного разделения их при движении по слою адсорбента за счет различных взаимодействий и последующего определения разделяемых компонентов на выходе из колонки.

В отличие от других методов, основанных на разделении между фазами, хроматография динамический метод, так как разделение происходит в потоке одной из фаз. В хроматографии разделение происходит за счет различий межмолекулярных взаимодействий соединения с неподвижной фазой, выраженных в различной сорбируемости. Одно из основных требований – это обратимость взаимодействия, соединения должны сорбироваться и через некоторое время полностью десорбироваться потоком подвижной фазы

Хроматография в большей мере основана на физической адсорбции для которой характерны слабые межмолекулярные Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Кроме того, используются и специфические обратимые взаимодействия, такие как водородная связь, донорно-акцепторные взаимодействия, слабое комплексообразование, ионный обмен, лигандный обмен.

Хемосорбция для хроматографического разделения не применяется, поскольку при необратимой сорбции разделяемые соединения будут оставаться в колонке и информации о них на выходе из колонки не будет.

Для определения веществ на выходе из колонки используются различные типы детекторов: в газовой хроматографии используется более 50 типов детекторов, описание работы многих из которых можно найти в ряде источников [1]. Детекторы для газовой хроматографии могут быть разделены на ионизационные и неионизационные. Также детекторы подразделяют на неdestructивные и destructивные, универсальные и селективные, причем большинство ионизационных детекторов являются селективными и destructивными, а большинство неионизационных – универсальными и

недеструктивными. Наиболее распространенными детекторами, установленными в газовых хроматографах, являются: пламенно-ионизационный детектор (ПИД), детектор по теплопроводности (ДТП), электронозахватный детектор (ЭЗД) и фотоионизационный детектор (ФИД). В жидкостной хроматографии применяется около 20 типов детекторов, основную массу предложенных детекторов можно разделить на оптические, электрические и электрохимические детекторы.

В настоящее время произошел большой прогресс в использовании масс-спектрометра в качестве детектора после хроматографического разделения смеси. Прежде всего это связано с тем, что удалось создать небольшие настольные масс-спектрометры. Комбинация методов хроматографии и масс-спектрометрии позволяет проводить качественный и количественный анализ смеси с высокой степенью точности. Хроматография может быть эффективно использована для анализа смесей, поскольку в хроматографической колонке осуществляется пространственное разделение смесей. Однако, после детектирования на выходе из колонки мы знаем лишь площадь и высоту пика, и время удерживания. В то же время масс-спектрометрия, в отличие от хроматографии практически не используется для анализа смесей. Анализ индивидуального компонента в масс-спектрометре позволит нам получить его масс-спектр, что в дальнейшем позволит установить структуру данного соединения. Очевидно, что при введении в масс-спектрометр смеси веществ, мы получим масс-спектр, который является комбинацией масс-спектров индивидуальных компонентов. Таким образом объединение двух методов позволяет эффективно разделять компоненты смеси, а затем проводить их качественный и количественный анализ.

В данной методической работе кратко рассмотрены теоретические основы метода газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии, представлена общая схема настройки газового хроматографа (и хроматомасс-спектрометра) Perkin Elmer Clarus 600 для проведения качественного и количественного анализов с использованием масс-детектора и детектора по теплопроводности.

## 2. Физико-химические основы метода

### 2.1 Классификация методов хроматографии

Хроматографические методы анализа постоянно развиваются. К уже предложенным десяткам методов и вариантов каждый год добавляются новые. В таблицах 2.1-2.3 приведены некоторые методы газовой хроматографии

Таблица 1.1. Классификация методов хроматографии по способу перемещения разделяемых соединений

Название метода хроматографии	Особенности метода
Проявительная (Элюентная)	Подвижная фаза (ПФ) – газ, неподвижная фаза (НПФ) – адсорбент или жидкость, Поток ПФ непрерывно протекает через слой НПФ. Анализируемая смесь вводится в колонку периодически. Смесь соединений может полностью разделиться на чистые зоны.
Фронтальная	ПФ – разделяемая смесь газов или паров жидкости, НПФ – адсорбент или жидкость. В этом методе нет полного разделения, зоны соединений примыкают друг к другу, в чистом виде только зона первого слабосорбируемого соединения.
Вытеснительная	ПФ – газ или пары жидкости, НПФ – жидкость или твердое тело адсорбент. В качестве ПФ используются соединения, сорбируемое сильнее любого из компонентов смеси, поэтому оно действует как вытеснитель. Полного разделения нет, но в отличие от фронтального метода каждая зона – это чистое соединение.
Изотермическая	Разделение проводится при постоянной температуре
С программированием температуры	Разделение проводится с повышением температуры одновременно всей колонки с заданной скоростью
Хроматермография	Разделение проводится с повышением температуры части колонки за счет движущейся по ней трубчатой разогретой печки с градиентом температуры по её длине. В зависимости от направления градиента печки различают стационарную и нестационарную хроматермографию.
С программированием расхода ПФ	Обычно элюентная хроматография, в которой в процессе разделения скорость расхода ПФ повышается с целью сокращения времени удерживания.
Хромадистилляция (хромаректификация)	Метод газовой хроматографии, в котором смесь веществ перемещается потоком ПФ (газа-носителя) вдоль колонки в условиях отрицательного градиента температур.

Таблица 1.2. Классификация методов газовой хроматографии по агрегатному состоянию фаз

Название метода	Особенности метода	Области применения
Газовая	Подвижная фаза (ПФ) - газ	Разделение смесей газов, летучих и устойчивых соединений
Газо-адсорбционная	ПФ – газ, неподвижная фаза (НПФ) – адсорбент	Разделение за счет различной адсорбируемости
Газо-жидкостная	ПФ – газ, НПФ – жидкость, нанесенная на поверхность	Разделение за счет различной растворимости

	твёрдого тела-носителя	
Газовая адсорбционная-абсорбционная (газо-жидко-твёрдофазная)	ПФ – газ, НПФ – жидкость и адсорбент	Разделение за счет различий как сорбируемости, так и растворимости
Газо-мезофазная	ПФ – газ, НПФ – жидкость, находящаяся в жидкокристаллическом (мезофазном) состоянии.	Разделение и анализ летучих соединений за счет растворимости в жидкокристаллической фазе

*Таблица 1.3. Классификация методов газовой хроматографии в зависимости от способа оформления сорбционного слоя*

Название метода	Особенности метода
Колоночная (насадочные или набивные колонки)	Сорбционный слой находится внутри колонки (трубки) диаметром 2-4 мм. При диаметре трубки менее 2 мм метод называется микроколоночной хроматографией
Капиллярная	В качестве колонки используется капилляр с диаметром менее 0,5 мм с сорбционным слоем на внутренней поверхности
Поликапиллярная	Колонки диаметром 4 мм, содержащие внутри себя около 900 капилляров диаметром 10-20 мкм, с нанесенной на внутреннюю поверхность жидкой фазой.
Циркуляционная	Хроматографический метод в котором разделяемая смесь многократно циркулирует через одну и ту же колонку с целью повышения эффективности разделения
Многомерная	Хроматографический метод в котором смесь соединений разделяется сначала на одной колонке, а затем направляется в другую колонку или систему, где закономерности разделения другие.
Многоколоночная	Хроматографический метод в котором разделяемая смесь соединений проходит через две (или более) колонки с сорбентами различной химической природы, соединенными как последовательно, так и параллельно.

Рассмотрим более подробно метод элюентной хроматографии. Поскольку в рамках прохождения данного практикума использовался только метод элюентной хроматографии. В данном методе анализируемую пробу вводят в начало хроматографической колонки импульсом, при этом через колонку непрерывно пропускают поток инертного газа носителя, который сорбируется в значительно меньшей степени, по сравнению с любым компонентом анализируемой пробы (рис 2.1). Вещества выходят из колонки в порядке возрастания их сорбируемости, то есть первым выходит наименее сорбируемое вещество. На выходе из колонки детектор регистрирует зоны разделенных веществ в виде хроматографических пиков.

Метод элюентной хроматографии получил наибольшее распространение в аналитической практике, благодаря следующим преимуществам:

- Хроматографическая колонка непрерывно регенерируется потоком газ-носителя, поэтому после выхода всех компонентов смеси можно повторять анализ заново.

- При подборе оптимальных условий можно полностью разделить все компоненты смеси. Это важно для точного количественного анализа и препаративного выделения компонентов смеси в чистом виде.
- Время выхода максимума пика при постоянных условиях – величина постоянная. Что позволяет проводить качественный анализ компонентов смеси.

Количественный анализ проводят по высотам или площадям пиков. Анализ методом элюентной хроматографии можно проводить при постоянной температуре (изотермический режим) и с изменением температуры в процессе разделения (режим программирования температуры).

В рамках выполнения данной работы разделение смесей проводилось методом газо-адсорбционной хроматографии. Развитие данного метода началось в конце 40-х – начале 50-х годов XX века. К преимуществам метода газо-адсорбционной хроматографии по сравнению с жидкостно-адсорбционной следует отнести отсутствие уноса из колонки и разложения жидкой фазы, возможность проведения анализа при высоких температурах. К недостаткам газо-адсорбционной хроматографии следует отнести нелинейность изотерм адсорбции, что приводит к наличию асимметрии хроматографических пиков особенно выраженной для сильно адсорбирующихся молекул. Нелинейность связана, прежде всего, с геометрической и химической неоднородностью и химической неоднородностью поверхности промышленных адсорбентов. В литературе достаточно широко освещен вопрос получения симметричных хроматографических пиков (благодаря выпрямлению изотерм адсорбции) в газо-адсорбционной хроматографии. Все эти способы связаны с получением геометрически и химически однородных, чаще всего макропористых адсорбентов, либо с геометрическим, химическим или адсорбционным модифицированием неоднородных адсорбентов.

Также к преимуществам газо-адсорбционной хроматографии следует отнести и то, что массообмен при прохождении пробы через колонку может происходить значительно быстрее, чем в случае газо-жидкостного метода, что позволяет проводить быстрые разделения на эффективных колонках. То есть данный метод позволяет использовать колонки с высокой разделительной способностью для проведения экспрессных анализов.

Газо-адсорбционный метод может быть реализован на высокоэффективных капиллярных колонках, имеющих на внутренней стенке пористый слой адсорбента. Создать достаточно сильно адсорбирующий пористый слой можно обработкой внутренних стенок капилляра, изготовленного из соответствующего материала (например, боросиликатного стекла) раствором щелочи или же отложением на внутренней поверхности капилляра слоя тонкодисперсного адсорбента. Такие колонки имеют

высокую разделительную способность и в настоящее время нашли широкое применение под названием Plot. В рамках данной работы использовались капиллярные колонки Elite Plot Q (НПФ – полимер пропакQ), Elite Plot Molsieve 5A (наполнитель молекулярные сита)

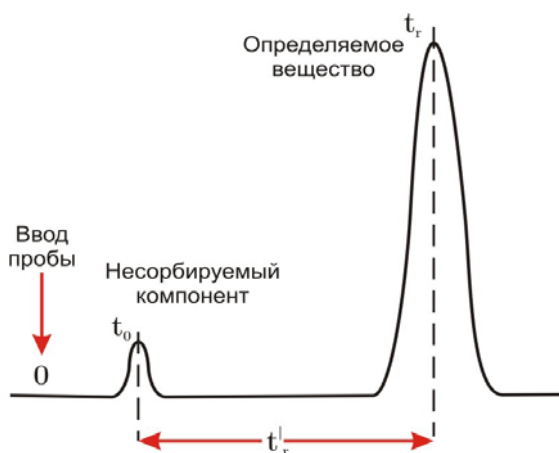
## 2.2 Основы теории газовой хроматографии

### 2.2.1 Параметры удерживания

#### Время удерживания

Разделение в хроматографии основано на различной скорости продвижения анализируемых веществ по слою сорбента в колонке. Если соединение не сорбируется, то оно не будет удерживаться сорбентом в колонке, и будет выходить из колонки со скоростью потока газа носителя. Если же соединения сорбируются, то они будут удерживаться в колонке, причем время удерживания будет определяться их сорбционной

способностью: чем сильнее сорбируется соединение, тем меньше будет скорость его движения по колонке и тем дольше оно будет удерживаться в колонке.



**Рис. 2.1.** Определение времени удерживания сорбент.

Параметры удерживания характеризуют сорбционную способность анализируемых веществ. Различие в сорбируемости в конечном итоге определяется различием межмолекулярных взаимодействий вещество-

Время от момента ввода пробы в колонку до выхода максимума пика называется временем удерживания  $t_r$  (рис. 2.1). Это время складывается из двух величин: времени нахождения молекул соединения в газовой фазе ( $t_0$ ) и времени нахождения молекул соединения в сорбируемом состоянии ( $t'_r$ ).

Время нахождения молекул исследуемого вещества в газовой фазе зависит от доли пустот в хроматографической колонке. В разных насадочных колонках плотность набивки сорбентом может быть различной, поэтому величина  $t_0$  может изменяться. Поэтому истинная удерживающая способность определяется величиной  $t'_r$  – приведенным временем удерживания:

$$t'_r = t_r - t_0$$



Величину  $t_0$  определяют по времени выхода из колонки несорбирующегося соединения. В газовой хроматографии в качестве такого соединения используется водород, гелий или метан.

### Объемы удерживания

Однако приведенное время удерживания зависит также от скорости газа-носителя: чем больше скорость, тем меньше время удерживания. Поэтому в качестве основного параметра удобней использовать удерживаемый объем  $V_R$  – произведение времени удерживания на объемную скорость газа носителя  $F_r$ :

$$V_R = t_r \cdot F_r$$

Удерживаемый объем – это объем газа носителя, который необходимо пропустить через хроматографическую колонку, чтобы элюировать данное анализируемое вещество.

Приведенный удерживаемый объем ( $V'_R$ ), соответственно, равен:

$$V'_R = (t_r - t_0) \cdot F_r = V_R - V_d$$

где  $V_d$  – объем пустот в колонке (мертвый объем), в хроматографе «мертвый объем» реально складывается из объема всех пустот в газовом тракте (инжектора, переходных соединений, колонок, детектора).

Объемную скорость газа носителя обычно измеряют на выходе из колонки. Однако объемная скорость газа носителя из-за сжимаемости при повышении давления неодинакова по всей длине колонки. В начале колонки она меньше, чем на выходе, поэтому для определения средней скорости в колонке вводится специальная поправка  $j$ , учитывающая перепад давления:

$$j = \frac{3((P_1 / P_0)^2 - 1)}{2((P_1 / P_0)^3 - 1)},$$

где  $P_1$  – входное давление,  $P_0$  – давление на выходе из колонки.

Приведенный удерживаемый объем с поправкой на среднее давление называется чистым объемом удерживания:

$$V_N = V'_R \cdot j$$

Чистый удерживаемый объем можно считать константой, поскольку он не зависит от скорости газа носителя при данной температуре и доле пустот в колонке. Чистый объем удерживания зависит от количества сорбента в колонке, поэтому для точных физико-химических измерений используют понятие удельного объема удерживания  $V_g^T$ .  $V_g^T$  – чистый объем удерживания, отнесенный к массе сорбента  $g$  в колонке или к площади поверхности адсорбента  $A$  при усредненном давлении в хроматографической колонке температуре  $T_k$  колонки:

$$V_g^T = \frac{V'_g \cdot j}{g} \quad V_g^T = \frac{V'_R \cdot j}{A}$$

### Относительные параметры удерживания

Все рассмотренные параметры зависят от случайных небольших колебаний параметра эксперимента, в частности расхода газа носителя и температуры термостата колонки.

Для того, чтобы избежать влияние флуктуаций расхода газа и температуры термостата вводят относительные параметры удерживания, которые практически не зависят от влияния случайных колебаний. При расчете относительного параметра удерживания (времени или объема) берут отношение чистого объема удерживания исследуемого вещества к чистому объему удерживания стандартного вещества:

$$V_{\text{отн}} = \frac{V_{N_B}}{V_{N_C}} \quad t_{\text{отн}} = \frac{t'_R}{t'_{R_C}}$$

В качестве стандартного соединения используют н-алканы с параметрами удерживания, близким к параметрам исследуемого вещества. В данном случае при случайных колебаниях параметров эксперимента абсолютные объемы удерживания будут изменяться, а их отношения практически не изменяются.

В качестве относительного параметра широко используют индекс Ковача:

$$I = 100 \cdot \frac{\lg \frac{t'_R}{t'_n}}{\lg \frac{t'_{n+1}}{t'_n}} + 100n,$$

где  $t_n$ ,  $t_{n+1}$  – приведенные времена удерживания н-алканов с числом атомов углерода в молекуле  $n$  и  $n+1$ ,  $t'_R$  – приведенное время удерживания исследуемого соединения.

Индекс Ковача – безразмерная величина, которая может быть посчитана с большой точностью. Например, в капиллярных колонках с точностью до сотых долей процента. Индексы Ковача, прежде всего, применяются для проведения качественного анализа.

Следует также упомянуть об одном параметре – коэффициенте емкости равном отношению приведенного времени удерживания к времени удерживания несорбируемого вещества

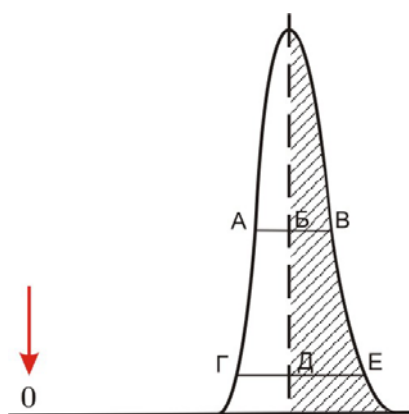
$$K_e = \frac{t'_R}{t_0}$$

### Параметры хроматографического пика

Выходной сигнал анализируемого соединения имеет форму пика. Хроматографический пик – участок нулевой линии, на котором возникает сигнал при выходе анализируемого соединения из хроматографической колонки. Нулевая (базовая)

линия – участок, соответствующий нулевой концентрации анализируемого соединения. Хроматограмма – запись пика вместе с участками нулевой линии до и после пика. Высота пика – расстояние от максимума пика до нулевой линии. Ширина пика у основания – отрезок, отсекаемый двумя касательными, проведенными в точках перегибов в восходящей и нисходящей ветвей хроматографического пика. Ширина пика на полувысоте – отрезок линии проведенной параллельно основанию на половине высоты пика, отсекаемый хроматографическим пиком. Площадь пика – площадь части хроматограммы, заключенным между пиком и его основанием.

Важным параметром пика является коэффициент асимметрии, который применяется для сравнения различных твердых носителей, адсорбентов и всей системы газового хроматографа в целом. В идеальных условиях пик по форме близок к кривой Гаусса, то есть симметричен. На практике, по различным причинам пики в основном несимметричны. Асимметрия пиков ухудшает разделение и затрудняет количественную обработку.



**Рис. 2.2.** Оценка асимметрии пиков

Асимметричные пики появляются при разделении на неоднородных сорбентах, когда концентрация анализируемых соединений соответствует нелинейным участкам изотермы адсорбции. Кроме того, в некоторых случаях это может быть связано с кинетикой сорбции (замедленный процесс десорбции), наличием непродуваемых полостей. Асимметрию пика оценивают относительно полуширин пиков на половине высоты (рис. 2.2) отношением отрезка БВ к АВ, либо отношением отрезков ДЕ к ГД на 1/10 высоты пика от

основания. Более точным является использование отношения площадей половин пика (соотношением заштрихованной и не заштрихованной областей).

### Теория теоретических тарелок

Теория теоретических тарелок – общий метод описания многостадийных процессов. Представление о теоретической тарелке взято из теории дистилляции. В этом процессе разделение происходит на отдельных ступенях, на которых существует равновесие между фазами, затем фазы разделяются. Каждая такая ступень называется теоретической ступенью или теоретической тарелкой. В хроматографической колонке, заполненной сорбентом, одна из фаз находится в непрерывном движении, и полное равновесие иногда сразу не достигается. В таких случаях длина слоя, в котором достигается равновесие

между двумя фазами, условно называется высотой, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ).

Теория теоретических тарелок основывается на следующих предположениях:

- Коэффициенты распределения  $K$  постоянны;
- Диффузия в направлении потока пренебрежимо мала;
- Скорость установления равновесия между растворенными веществами и двумя фазами достаточно велика по сравнению со скоростью движения подвижной фазы;
- Систему следует рассматривать как непрерывную, состоящую из множества элементарных объемов, в каждом из которых устанавливается свое равновесие.

Представление о теоретических тарелках в хроматографии носит формальный характер, в тоже время она позволяет описывать движение области максимальной концентрации, экспериментально оценить ширину полосы и оценить эффективность (степень размывания) хроматографической колонки. Согласно теории теоретических тарелок вся хроматографическая колонка состоит из ряда равновесных зон (теоретических тарелок). Время удерживания пропорционально числу теоретических тарелок:

$$t_R = kN,$$

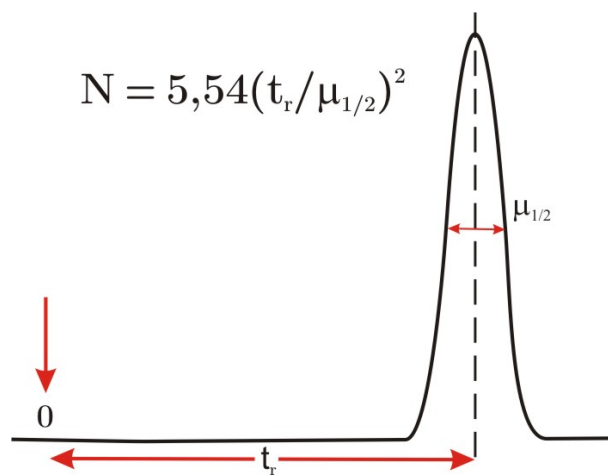
где  $k$  – коэффициент пропорциональности.

Ширина полосы  $\mu$  связана с  $N$  следующим соотношением:

$$\mu = k \cdot 4\sqrt{N}$$

Из этих соотношений следует, что число эффективных теоретических тарелок легко определить из хроматограммы, зная время удерживания и ширину пика:

$$N = 16\left(\frac{t_R}{\mu}\right)^2,$$



**Рис. 2.3.** Определение числа теоретических тарелок ( $N$ ) по параметрам пика

однако в данном случае  $\mu$  – ширина пика у основания, однако данной формулой пользоваться неудобно, поскольку необходимо проводить касательные из точек перегиба к сторонам пика, поэтому на практике, гораздо чаще для определения  $N$  используют формулу:

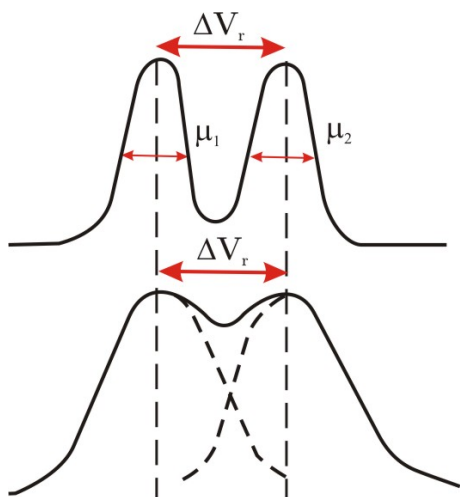
$$N = 5.54\left(\frac{t_R}{\mu_{1/2}}\right)^2, \text{ где } \mu_{1/2} - \text{ширина пика на половине его высоты. } \mu_{1/2} - \text{величина,}$$

которая достаточно легко определяется в экспериментах (рис. 2.3).

Высота, эквивалентная теоретической тарелке  $H$  (ВЭТТ), определяется отношением длины колонки к числу теоретических тарелок:

$$H = L / N$$

ВЭТТ имеет размерность длины и часто измеряется в миллиметрах. Благодаря легкости определения величины  $H$  и  $N$  широко используются на практике.



**Рис. 2.4.** Оценка разделительной способности хроматографической колонки

#### Размывание полос в хроматографической колонке

В хроматографической колонке происходит одновременно два процесса: разделение веществ и размывание полос разделяемых веществ. Разделение веществ – цель хроматографии (то есть полезный процесс), размывание всегда приводит к ухудшению разделения. Разделение оценивается разностью величин удерживаемых объемов  $\Delta V_R$  (рис 2.4), чем больше значение разности величин удерживаемых объемов, тем лучше происходит разделение.

Однако при одном и том же значении  $\Delta V_R$  разделение не происходит из-за значительного размывания пика вещества. При выборе условий проведения хроматографического разделения обычно стараются минимизировать ширину полосы  $\mu$  и увеличить значение  $\Delta V_R$ .

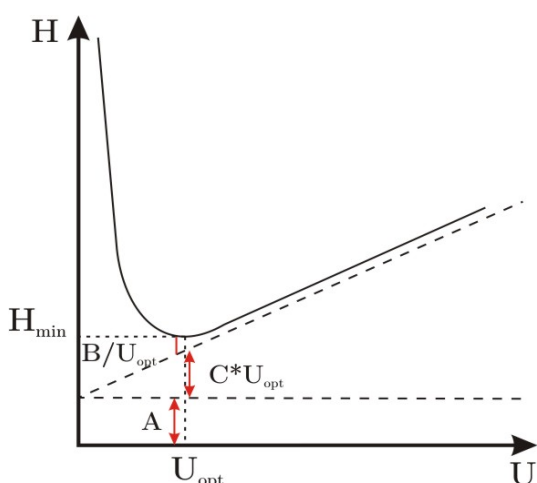
Разделение определяется природой сорбента и сорбата, температурой при которой происходит разделение, и в конечном итоге различием энергии межмолекулярного взаимодействия сорбат-сорбент. На основании определенных сведений об адсорбции можно судить о возможности проведения хроматографического разделения. Сорбция связана со статикой хроматографического процесса. Однако наиболее существенным отличием хроматографического процесса от статических условий сорбции заключается в том, что при прохождении хроматографической колонки происходит множество актов сорбции-десорбции, что позволяет разделять вещества даже с малой разницей в сорбируемостях.

Размывание зон определяется тремя, считающимися независимыми, факторами: неравномерностью движения потока подвижной фазы, молекулярной диффузией и тем, что система не достигает состояния равновесия. Этот подход отражает уравнение Ван-Деемтера

#### Уравнение Ван-Деемтера

Влияние скорости газа-носителя  $U$  на высоту, эквивалентную теоретической тарелке, показано на рисунке 2.5, который является графическим представлением уравнения Ван-Деемтера. В упрощенной форме это уравнение имеет вид:

$$H = A + \frac{B}{U} + C \cdot U$$



**Рис. 2.5.** Зависимость ВЭТТ от скорости потока газа-носителя

Постоянная  $A$  учитывает неравномерность движения потока подвижной фазы и называется вихредиффузионным членом. Она описывает зависимость высоты теоретической тарелки от неоднородности потока через пористую структуру набивки колонки. В большинстве практических приложений этот член может быть аппроксимирован следующими соотношением:

$$A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p, \text{ где } \lambda - \text{константа, зависящая от}$$

плотности набивки колонки,  $d_p$  – средний диаметр частиц набивки.

Согласно уравнению Ван-Деемтера вклад вихревой диффузии в увеличение значения  $H$  наибольший, для снижения этого вклада требуется набивать колонку сорбентом с как можно более одинаковыми зернами.

Член  $A$  равен нулю для открытых капиллярных колонок, которые не содержат набивки, а имеют открытое поперечное сечение. В результате уравнение Ван-Деемтера преобразуется в уравнение Голея:

$$H = \frac{B}{U} + C \cdot U$$

Второй член,  $B/U$ , учитывает расширение полосы, вызванное продольной диффузией молекул растворенного вещества в газовой фазе во время пребывания их в колонке. Для параметра  $B$ , отражающего вклад молекулярной диффузии в общий диффузионный процесс (при условии что он протекает в среде, заполненной зернистым материалом), существует зависимость:

$$B = 2 \cdot \gamma \cdot D_g, \text{ где } \gamma - \text{коэффициент извилистости набивки колонки, } D_g - \text{коэффициент}$$

молекулярной диффузии растворенного вещества в газе носителе. Третий член уравнения,  $C \cdot U$  является наиболее существенным при определении эффективности колонки при различных условиях. Он выражает сопротивление массо-переносу в колонке, препятствующее мгновенному установлению равновесия в распределении молекул

растворенного вещества между газом носителем и неподвижной фазой. Параметр  $C$  может быть представлен виде двух членов:

$C = C_g + C_s$ , где  $C_g$  – сопротивление массопереносу в подвижной фазе,  $C_s$  – сопротивление массопереносу в неподвижной фазе. Сопротивление массопереносу  $C_g$  в газовой фазе описывается следующим уравнением:

$$C_g = \frac{r^2}{D_g} \left( \frac{1 + 6K_e + 11K_e^2}{24(1 + K_e^2)} \right), \text{ где } D_g - \text{коэффициент диффузии растворенного}$$

вещества в газе,  $r$  – диаметр капиллярной колонки,  $K_e$  – коэффициент емкости.

Сопротивление переносу в неподвижной фазе описывается уравнением:

$$C_s = \frac{d_f}{D_s} \left( \frac{2K_e^2}{4(1 + K_e)^2} \right), \text{ где } d_f - \text{толщина слоя неподвижной фазы, } D_s - \text{коэффициент}$$

диффузии в неподвижной фазе.

### **2.3 Понятие о степени разделения, эффективности и селективности**

Решающим моментом при разработке методики газохроматографического анализа является определение величины степени газо-хроматографического разделения, необходимой для достижения цели. Степень разделения в хроматографии определяется следующим образом:

$$R = \frac{2 \cdot (t_{Ri} - t_{Rj})}{(W_{bi} + W_{bj})},$$

где  $t_R$  – время удерживания соединений  $i$  и  $j$ ,  $W_b$  – ширина пика у основания.

Способность хроматографической системы разделять "критическую пару" веществ (т. е. два наиболее трудно разделяемых соединения) зависит не только от их абсолютных времен удерживания, но и от формы пиков этих соединений, т. е. от эффективности разделительной колонки.

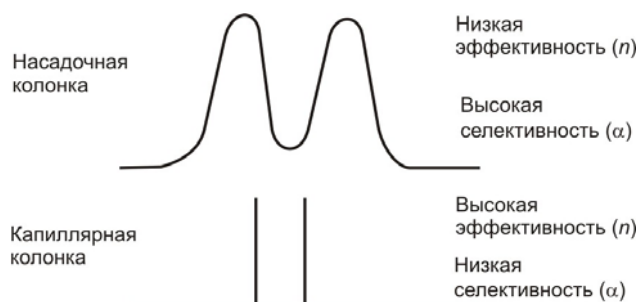
Одинаковых величин разрешения (степени разделения) можно достичь при использовании как высокоэффективных хроматографических систем, так и систем с низкой эффективностью (рис. 2.6). Степень разделения является сложной функцией следующих хроматографических параметров: удерживания, эффективности и селективности хроматографической колонки

$$R = \sqrt{\frac{n}{4}} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{K_e}{K_e + 1} \right),$$

где  $n$  – эффективность колонки, выражаемая числом теоретических тарелок;  $\alpha$  — фактор селективности;  $K_e$  — коэффициент извлечения, или коэффициент емкости колонки. Если

пики имеют вид кривой Гаусса, то для целей анализа разделение можно считать полным, если  $R \geq 1$ .

Для насадочных колонок, характеризующихся низкой эффективностью, наибольший вклад в величину разрешения вносит селективность (рис. 2.6). Этим объясняется необходимость широкого ассортимента неподвижных фаз (НФ) в газовой хроматографии с насадочными колонками. В случае высокоэффективных открытых капиллярных колонок такая степень разрешения достигается с использованием нескольких выбранных НФ. Кратко рассмотрим понятия эффективности и селективности в газовой хроматографии и взаимосвязь этих параметров при оптимизации разделения.



**Рис. 2.6.** Одинаковое разделение, достигаемое в газовой хроматографии с капиллярными и насадочными колонками

Эффективность разделения - это мера расширения зоны вещества при его прохождении через колонку.

Эффективность определяется соотношением времени удерживания вещества и полуширины его пика.

Эффективность хроматографической колонки выражается числом

теоретических тарелок (формулы для расчета числа теоретических тарелок приведены в разделе 2.2.1), чем больше число теоретических тарелок и меньше их высота, тем большую эффективность имеет колонка.

Другой мерой оценки эффективности колонки является число разделений (TZ). Эта величина довольно часто применяется в капиллярной хроматографии. Число разделений определяется как разрешение двух пиков соседних членов гомологического ряда, отличающихся  $-CH_2-$  группой, и рассчитывается по уравнению:

$$TZ = \left( \frac{t_{R(N+1)} - t_{RN}}{W_{R(N+1)} + W_{RN}} \right) - 1$$

Другими словами, число разделений – число пиков, которые могли бы быть разделены между пиками двух соседних гомологов. Расчет числа разделений показан на рис. 2.7. Как следует из приведенных данных, для капиллярной колонки число разделений между пиками нормальных углеводородов  $C_{12}$  и  $C_{13}$  более чем в 3 раза превышает число разделений, полученное в аналогичных условиях на насадочной колонке. На капиллярной колонке между пиками  $C_{12}$  и  $C_{13}$  может быть разделен 21 пик, а на насадочной — менее 6.



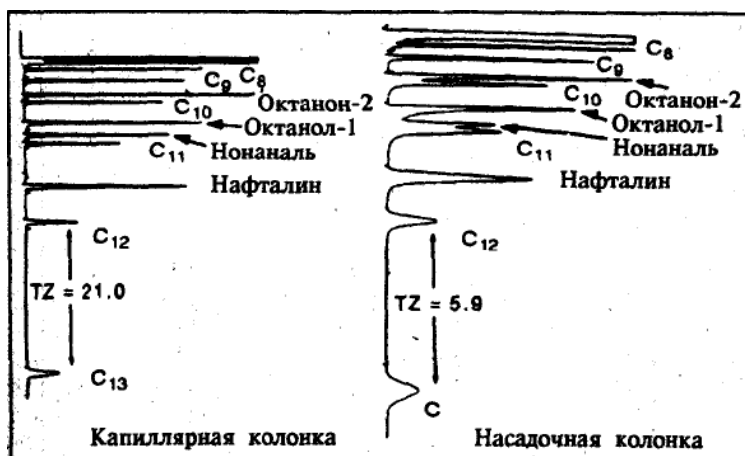


Рис. 2.8. Определение числа разделений в газовой хроматографии с капиллярными и насадочными колонками.

Следует также отметить, что величина TZ связана с индексами Ковача, значение TZ для двух н-алканов рассчитывается по формуле:

$$TZ = \frac{100}{\Delta I} - 1.$$

Поэтому, если для пары соединений нам известны индексы Ковача, то из приведенного уравнения легко можно рассчитать требуемое значение TZ. Например, для разделения двух компонентов с индексами

удерживания 1270 и 1274 ( $\Delta I = 4$ ) требуется колонка с  $TZ = 24$ , то есть полностью разделить эти компоненты на капиллярной колонке в условиях, представленных на рис. 2.8 не удастся.

В хроматографии селективность часто оценивают величиной  $\alpha$ , равной отношению исправленных удерживаемых объемов или времен удерживания двух соседних пиков:

$$\alpha = \frac{t'_{R1}}{t'_{R2}} = \frac{V'_{R1}}{V'_{R2}} = \frac{K_1}{K_2}, \text{ где } K_1 \text{ и } K_2 - \text{коэффициенты распределения.}$$

При  $\alpha = 1$  вещества не разделяются, разделение возможно только при  $\alpha > 1$ . Такая оценка  $\alpha$  очень удобна, поскольку позволяет оценить селективность непосредственно из

хроматограмм. А так как величина  $\alpha$  равна отношению коэффициентов распределения, то по ней можно легко оценить различие в свободных энергиях двух компонентов  $\Delta(\Delta G)$ :

$$\Delta(\Delta G) = -RT \ln \alpha$$

Число тарелок необходимых для полного разделения при  $R=1$ , равно:

$$N \approx 16 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 [(K_e + 1)(K_e - 1)]^2, \quad \text{где}$$

$$K_e = \frac{t_{R2} - t_0}{t_0} - \text{коэффициент емкости равный}$$

отношению исправленного времени удерживания к времени удерживании несорбированного вещества.

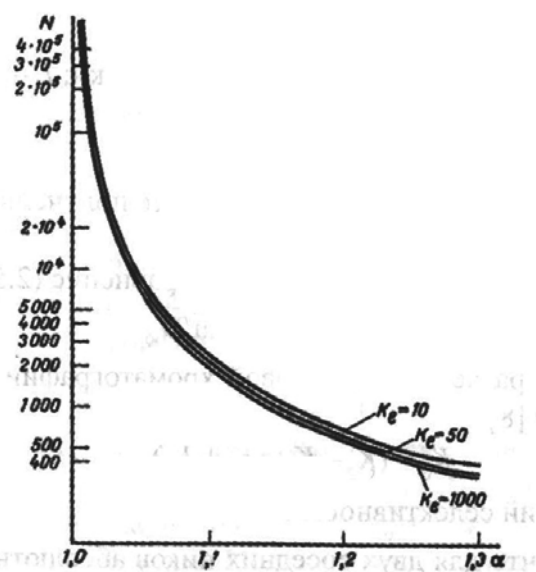


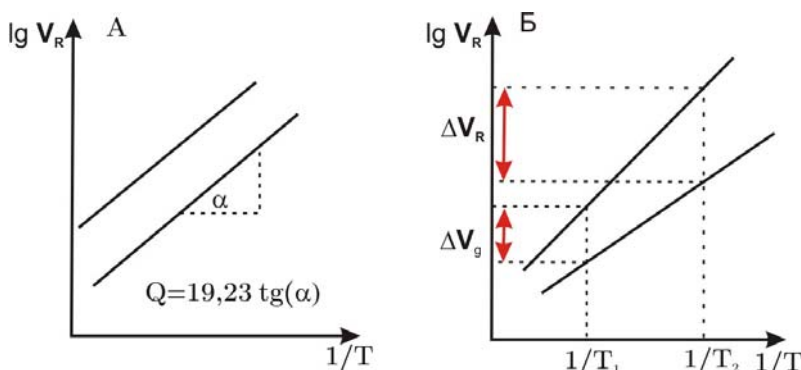
Рис. 2.9. Зависимость эффективности (N) от селективности  $\alpha$  при  $R=1$

Если рассмотреть графическую зависимость между  $N$  и  $\alpha$  (рис. 2.9). При  $\alpha=1.02$  для полного разделения  $R=1$  требуется 42000 тарелок, при  $\alpha=1,04$  – 10000. То есть улучшение селективности на 2% снижает требование к количеству теоретических тарелок в 4 раза. Повышение селективности до  $\alpha=1.12$  приводит к уменьшению требований эффективности в 30 раз (1400 теоретических тарелок). Следует отметить, что число теоретических тарелок связано с длиной хроматографической колонки. Таким образом, повышение эффективности разделения на 10% позволяет уменьшить длину хроматографической колонки в 30 раз.

## 2.4 Влияние параметров эксперимента на хроматографическое разделение

### Влияние температуры

Температура колонки – один из основных параметров, влияющих на время разделения, селективность разделения, а также на размывание хроматографических полос. Сорбируемость вещества сильно зависит от температуры, поэтому изменение температуры в широких пределах позволяет изменять время удерживания. Большие возможности дает также изменение температуры во времени и по длине слоя.



**Рис. 2.10.** Зависимость  $\lg V_R$  от обратной температуры колонки.

Удельный удерживаемый объем пропорционален коэффициенту Генри  $V_R \approx KSL$ , где  $S$  – площадь сечения колонки,  $L$  – её длина. Известно, что:

$$K \approx Ae^{Q/RT}, \text{ где } A -$$

константа;  $Q$  – теплота

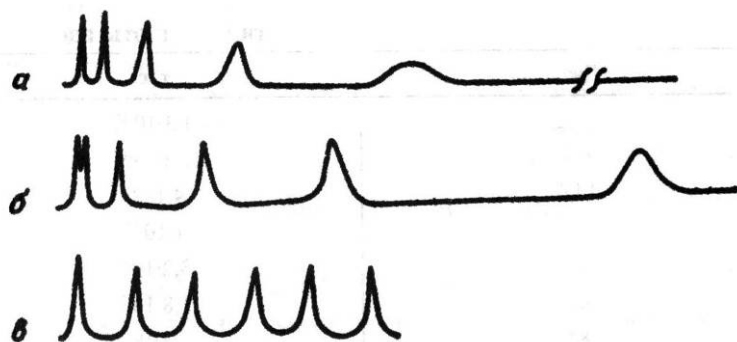
сорбции;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура в К. Объединим два предыдущих уравнения и получим:  $V_R \approx S \cdot L \cdot A \cdot e^{Q/RT} = B' \cdot e^{Q/RT}$ . Таким образом, удерживаемый объем связан с температурой экспоненциальной зависимостью. Возьмем десятичный логарифм от обеих частей уравнения, и получим:

$$\lg V_R = B'' + \frac{Q}{2,3RT}$$

Графические зависимости  $\lg V_R$  от обратной температуры приведены на рис. 2.10. Для двух соседних пиков на хроматограмме эти зависимости обычно выглядят так, как

показано на рис. 2.10б. Из этого рисунка следует, что повышение температуры приводит к уменьшению разности удерживаемых объемов, что приводит к уменьшению селективности. Однако для некоторых веществ температурные зависимости могут вести себя так, как показано на рис. 2.10а – наклоны для обоих веществ одинаковы, это означает, что теплоты сорбции двух веществ одинаковы, что возможно в случае изомеров. В этом случае изменение температуры не приводит к уменьшению селективности.

Для разделения сложных смесей, температуры кипения компонент которых сильно различаются, используют подход, связанный с повышением температуры колонки во времени. Разделение таких сложных смесей на одной колонке за приемлемое время невозможно, даже если селективность позволит разделить всю смесь. Для разделения низкокипящих компонентов необходимо использовать низкую температуру колонки, однако в данном случае высококипящие компоненты смеси будут элюироваться



**Рис. 2.11.** Хроматограммы смеси компонентов с широким диапазоном температур кипения: а) при низкой температуре (полное разделение, но длительное время удерживания и сильное размытие пиков высококипящих веществ) б) при высокой температуре (время разделения сокращается, но первые компоненты не разделяются) в) в режиме программирования температуры (полное быстрое разделение, узкие пики).

достаточно длительное время.

Если же использовать высокую температуру, при которой высококипящие компоненты элюировали за приемлемое время, не будет происходить разделение низкокипящих компонентов. Такие смеси в изотермическом режиме можно будет разделить только в 2-3 приема при различных температурах, либо на различных колонках. В режиме программирования температуры такую задачу можно решить за

один цикл анализа (рис. 2.11).

#### Влияние природы сорбента

Сорбент в основном определяет различие параметров удерживания, в частности  $\Delta V_R$ . Степень разделения прямо пропорциональна разности удерживаемых объемов и обратно пропорциональна сумме ширины полос двух веществ, а следовательно пропорциональна разности коэффициентов Генри, и обратно пропорциональна абсолютному значению коэффициентов Генри, поскольку при увеличении коэффициента Генри происходит увеличение ширины полосы вещества на хроматограмме. Задача оптимизации в данном

случае сводиться к тому, чтобы подобрать такой сорбент, для которого при максимальном различии коэффициенты Генри были минимальны.

#### Длина колонки

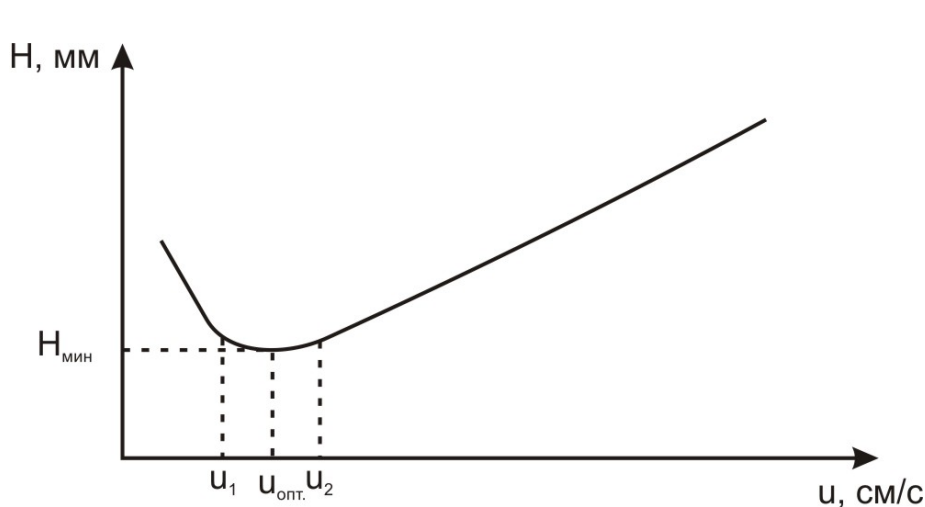
Степень разделения пропорциональна квадратному корню из длины колонки. Однако на практике степень разделения при увеличении длины колонки увеличивается в еще меньшей степени. При использовании колонки большой длины перепад давления возрастает, а, следовательно, сильно меняется скорость потока по длине колонки, то есть некоторые колонки будут работать не в оптимальном режиме.

#### Природа газа-носителя

В газовой хроматографии при небольших давлениях газы носители практически не адсорбируются, поэтому природа газа носителя практически не влияет на эффективность разделения, за исключением некоторых случаев при разделении газов на активных тонкопористых адсорбентах или при использовании газов-носителей с добавками сильносорбирующихся веществ, в частности воды.

#### Скорость газа-носителя

Скорость газа-носителя – один из важнейших параметров хроматографического опыта. Он оказывает большое влияние на эффективность, а, следовательно, и на степень разделения. График зависимости ВЭТТ от скорости газа-носителя имеет вид кривой с минимумом, что согласуется с уравнением Ван-Дееметра. Минимум соответствует наибольшей эффективности хроматографической колонки. График (рис. 2.12) показывает, что для каждой колонки имеются оптимальные пределы скоростей, при которых достигается максимальная эффективность. При использовании скоростей газа меньше оптимальных размывание будет возрастать за счет сильного вклада молекулярной диффузии в величину ВЭТТ. При использовании скоростей газа-носителя выше



**Рис. 2.12.** Зависимость ВЭТТ от скорости потока газа

оптимальных размывание также будет возрастать, но за счет задержки массообмена. Средние оптимальные скорости газа могут колебаться от 2 до 5 см/с в набивных колонках в зависимости от типа сорбента. В капиллярных колонках

оптимальные скорости составляют 10-15 см/с.

#### Размер пробы

Размер введенной пробы анализируемой смеси должен быть таким, чтобы не вызвать перегрузку колонки. При введении больше максимально допустимой начинает увеличиваться начальная ширина полосы, и начинают меняться времена удерживания. Максимально допустимое количество дозируемого вещества можно установить, построив график зависимости времени удерживания от размера пробы.

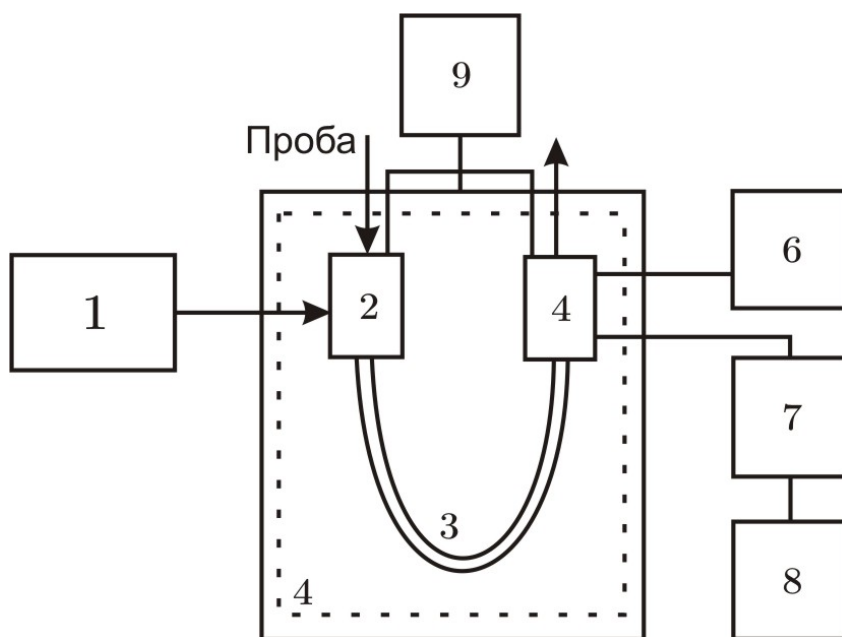
Тип материала	Что дает метод	Характерные ограничения на структуру и свойства образца	Условия съемки
Газоселективные мембраны (как неорганические, так и полимерные)	Значение величины газопроницаемости мембран по различным газам; Значения газоселективности мембран по различным газовым смесям	Проницаемость мембран должна лежать в диапазоне от $4 \cdot 10^{-3}$ до 400 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$ Размер мембраны должен быть достаточен для закрепления её в держатель (диаметр мембраны от 7 до 25 мм)	При исследовании газопроницаемости и газоселективности по легким газам ( $\text{H}_2$ , He, $\text{CH}_4$ , Ne, CO, $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , Ar) необходимо использовать капиллярную колонку с наполненную молекулярными ситами, поток газа носителя определяется внутренним диаметром капиллярной колонки, температура термостата – 30°C. Затруднено исследование газоселективности на смеси $\text{O}_2/\text{Ar}$ . При исследовании газопроницаемости и газоселективности мембран по углеродам (от $\text{C}_2\text{H}_2$ до $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) и $\text{CO}_2$ необходимо использовать капиллярную колонку с наполнителем пропак Q. Поток газа носителя зависит от внутреннего диаметра капиллярной колонки, температура термостата варьируется от 50 до 200°C.
Гетерогенные катализаторы	Каталитическая активность, TOF, Селективность катализатора	Для мембранных катализаторов – диаметр мембраны не менее 7 мм, для порошковых катализаторов масса навески не менее 50 мг	При исследовании каталитической активности реакции окисления CO необходимо использовать капиллярную колонку с наполненную молекулярными ситами, поток газа носителя определяется внутренним диаметром капиллярной колонки. Температурная программа термостата состоит из 2 частей – выдержка при постоянной температуре, в течение времени за которое из колонки выйдут легкие газы, затем нагрев с постоянной скоростью до 250°C, для того, чтобы избежать необратимой адсорбции $\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO}_2$ на молекулярных ситах. При исследовании каталитической активности в реакциях, продуктами которых являются органические вещества с невысокой молекулярной массой (например, $\text{C}_2\text{H}_4$ или $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) необходимо использовать капиллярную колонку, наполненную полимером пропак Q. Поток газа носителя зависит от внутреннего диаметра капиллярной колонки, температура термостата варьируется от 50 до 200°C В случае исследования каталитических реакций, продуктами которых

			являются вещества, содержащие ароматические фрагменты необходимо использовать колонку наполненную метилполисилоксаном. Поток газа носителя зависит от внутреннего диаметра капиллярной колонки, температура термостата варьируется от 150 до 250°C, температура инжектора от 150 до 250°C (для того, чтобы не происходило конденсации продуктов реакции в инжекторе). Для качественного анализа продуктов каталитической реакции предпочтительно использование в масс-спектрометра в качестве детектора.
Твердые материалы с различной дисперсностью и пористой структурой	Удельная площадь поверхности	Образец должен обладать удельной площадью поверхности от 0,01 до 600 м <sup>2</sup> /г	Для измерения удельной площади поверхности смесь адсорбирующегося вещества (обычно азота) с газом-носителем (гелием) пропускают через колонку с исследуемым материалом до установления адсорбционного равновесия. Затем колонку помещают в сосуд с жидким азотом. Происходит адсорбция азота, после завершения которой сосуд убирают и быстро нагревают колонку до комнатной температуры, при этом азот десорбируется, а соответствующий пик регистрируется с помощью хроматографического детектора. Величина площади пика азота пропорциональна общей поверхности твердого тела, можно определить поверхность неизвестного материала, сравнивая ее с площадью пика эталонного образца с известной поверхностью и близкой химической природой.
Композиционные материалы с полимерными матрицами	Выделения летучих органических соединений (ЛОС) в процессе старения полимера	Содержание ЛОС в атмосфере над образцом не менее 1 мкг/л (В случае меньших содержаний необходимо проводить предварительное концентрирование)	При исследовании выделений органических веществ с невысокой молекулярной массой (например, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl) необходимо использовать капиллярную колонку с наполнителем пропак Q. Поток газа носителя зависит от внутреннего диаметра капиллярной колонки, температура термостата варьируется от 50 до 200°C При исследовании выделения веществ, содержащие ароматические фрагменты (например, фенол) необходимо использовать колонку наполненную метилполисилоксаном. Поток газа носителя зависит от внутреннего диаметра капиллярной колонки, температура термостата варьируется от 150 до 250°C, температура инжектора от 150 до 250°C.
Гетерогенные катализаторы	Температурно-программируемые методы.	Масса образца не менее 50 мг. Температура	При проведении температурно-программируемого восстановления (или окисления) образец помещается в насадочную хроматографическую колонку, затем нагревается по определенной программе и при помощи

	<p>Определяется число и количество поверхностных или объемных форм активного компонента катализатора, различающихся валентным состоянием, окружением или дисперсностью.</p>	<p>адсорбции/десорбции газа на образце не должна превышать максимально допустимой температуры термостата хроматографа. Температура полного восстановления не должна превышать максимальной рабочей температуры термостата хроматографа.</p>	<p>детектора по теплопроводности (ДТП) регистрируется количество поглощенного газа окислителя (или восстановителя) при конкретной температуре.</p> <p>При проведении температурно-программируемой десорбции, образец помещается в хроматографическую колонку. Затем через нее пропускается смесь инертного газа и газа адсорбента (например, <math>\text{CO}_2</math> или <math>\text{NH}_3</math>). После чего колонка с образцом нагревается по заданной программе и при помощи ДТП регистрируется количество десорбированного газа при определенной температуре.</p>
--	---	---	---



### 3. Принципиальная схема устройства газового хроматографа

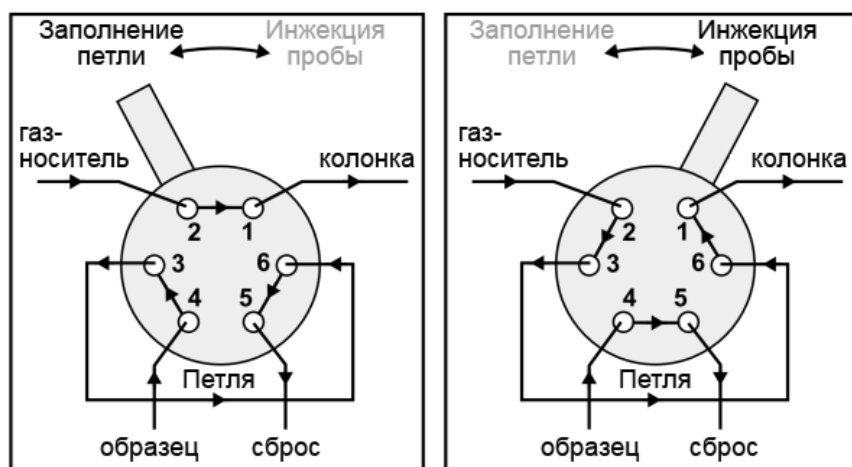


**Рис. 3.1.** Принципиальная схема работы газового хроматографа: 1 – система подготовки газов, 2 - система дозирования, 3 – хроматографическая колонка, 4 – система термостатирования, 5 – система детектирования, 6 – блок питания детектора, 7 – усилитель сигнала детектора, 8 – система регистрации (компьютер), 9 – измеритель режима хроматографа

Газовый хроматограф представляет собой прибор, использующий принцип хроматографии в системах газ-адсорбент или газ-жидкость. В аппаратном оформлении это совокупность нескольких самостоятельных, параллельно функционирующих систем: источник газа-носителя и блок подготовки газов, испаритель, термостат колонок и сами хроматографические колонки, детектор, система регистрации и обработки

данных. Типичная блок-схема газового хроматографа изображена на рис. 3.1.

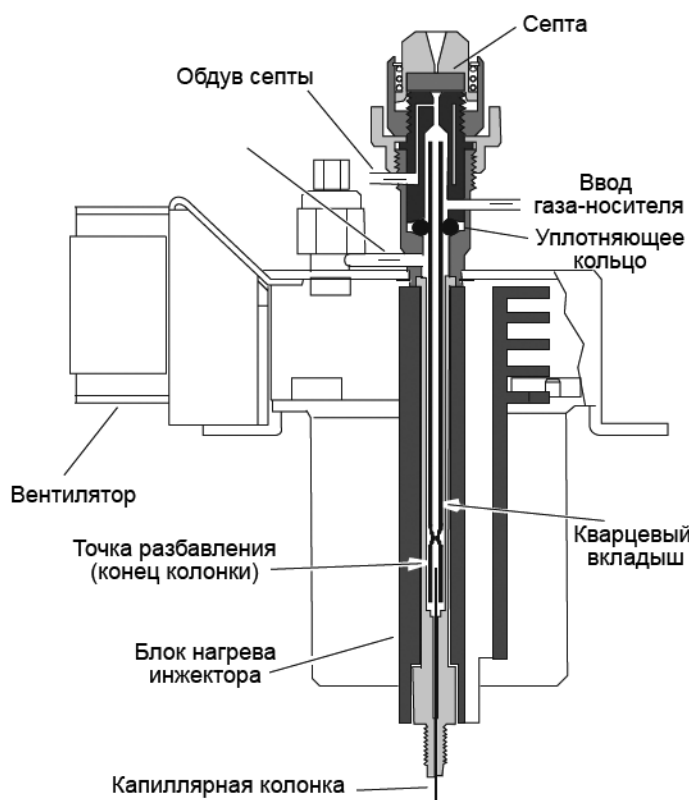
**Система подготовки газов** служит для установки, стабилизации и очистки потоков



**Рис. 3.2.** Ввод пробы краном-дозатором. а) заполнение петли крана-дозатора газовой пробой б) инъекция пробы вместе с потоком газа носителя

пламенно-ионизационного детектора.

газа-носителя и дополнительных газов. Она включает блок регулировки расходов газов, обеспечивающий очистку, подачу и стабилизацию скорости и расхода газа-носителя в колонку, а также других газов, необходимых для работы детектора, например, воздуха и водорода для



**Рис. 3.3.** Устройство инжектора

**Система дозирования** позволяет вводить в поток газа-носителя определенное количество анализируемой смеси в газообразном или жидком состоянии. Представляет собой устройство с самоуплотняющейся резиновой мембраной или кран-дозатор. Кран-дозатор состоит из неподвижного корпуса со штуцерами для подвода газа-носителя и анализируемой газовой пробы и сверху движущей поворотной втулке с каналами, соединяющими линии газа-носителя и анализируемого газа. Краны дозаторы могут быть 6, 8, 10 и даже 14-ходовые. Схема ввода газовой пробы показана



**Рис. 3.4.** Микрошприц

на рисунке 3.2, поворот крана может производиться вручную или автоматически, электрическим или пневматическим приводом. Жидкие пробы вводятся в газовые хроматографы микрошприцами на 1, 5, 10, 50 мкл через термостойкое уплотнение испарителя (рис. 3.3). Наиболее распространенный способ введения жидких проб – микрошприцы. Величина дозируемой пробы легко регулируется в широких диапазонах. Общий вид таких микрошприцов показан на рис. 3.4. Микрошприцы – самые простые, удобные и наиболее часто употребляемые дозаторы жидкостей в газовой хроматографии. Также для ввода жидких проб используют автосамплеры – автоматические дозаторы жидких проб в газовые хроматографы, позволяющие увеличить производительность и точность анализов.

Также возможно введение твердых проб в колонку хроматографа, для этого используют специальные пиролизные устройства.

Устройство ввода пробы необходимо термостатировать при температуре, равной температуре колонки или выше на 20 – 30°C.

**Хроматографические колонки** подразделяются на препаративные насадочные, аналитические насадочные, микронасадочные и капиллярные. Характеристики различных типов колонок приведены в таблице 3.1

*Таблица 3.1. Характеристики различных типов хроматографических колонок*

Типы колонок	Внутренний диаметр колонок, мм	Длина колонки, м
Аналитические насадочные	2 - 4	0,2-6
Микронасадочные	0,5 - 1	0,5-3
Капиллярные широкого диаметра	0,3 - 0,53	10-60
Капиллярные	0,2 - 0,3	5-100
Узкие капиллярные	0,05 - 0,2	5-100
Поликапиллярные	0,04	0,2-1

В насадочных и микронасадочных сорбент находится внутри трубки и имеет форму цилиндра. Набивка должна быть плотной и однородной, без пустот. Чем плотнее набивка, тем меньше размывание полос и тем выше эффективность колонки.

В капиллярных колонках слой сорбента наносится на внутреннюю поверхность капилляра в виде слоя жидкой фазы или в виде слоя адсорбента.

**Система детектирования** преобразует соответствующие изменения физических или физико-химических свойств бинарных смесей (компонент — газ-носитель по сравнению с чистым газом носителем) в электрический сигнал. Величина сигнала зависит как от природы компонента, так и от содержания его в анализируемой смеси. Всего для газовой хроматографии предложено более 50 типов детектирующих систем. К основным техническим характеристикам детекторов относятся:

- Предел детектирования или чувствительность
- Линейность
- Инерционность (быстродействие, постоянная времени)
- Стабильность (уровень шума, величина дрейфа нулевой линии)
- Эффективный объем чувствительной ячейки

Чувствительность концентрационных детекторов (сигнал пропорционален концентрации соединения в подвижной фазе) определяется следующим выражением:

$$A_K = \frac{SvF_r}{qF},$$

где  $S$  — площадь пика,  $\text{см}^2$ ;  $v$  — шкала самописца,  $\text{мв/см}$ ;  $F$  — скорость газа носителя,  $\text{мл/с}$ ;  $q$  — количество соединения,  $\text{мг}$ ;  $F$  — скорость движения ленты самописца. В этом случае размерность чувствительности  $\text{мВ} \cdot \text{мг/мл}$ . Для оценки минимально определяемой концентрации необходимо, кроме чувствительности знать уровень шума нулевой линии. Минимальным сигналом, который поддается измерению принято считать сигнал, высота

которого в несколько раз (2-5) превышает уровень шума  $\delta$ . Тогда предел детектирования определяется как:

$$C_{\min} = \frac{2\delta}{A_K}$$

Под линейностью детектора понимается диапазон концентраций, в пределах которого наблюдается линейная зависимость «сигнал-концентрация». Для определения величины линейности строят соответствующий график.

Под инерционностью (быстродействием, постоянной времени) подразумевается скорость реагирования детектора на быстрое изменение концентрации на выходе из колонки. В современных детекторах постоянная времени около 0,01-0,1 сек.

Уровень шума нулевого сигнала детектора определяется кратковременными флуктуациями. Дрейф – монотонное смещение нулевой линии. Величину дрейфа оценивают в течение часа. Требования к этим показателям таковы: шум 0,5% рабочей шкалы, дрейф не более 3% в час.

В таблице 3.2 приведены технические характеристики детекторов, применяемых в современных газовых хроматографах.

*Таблица 3.2. Технические характеристики основных детекторов для газовой хроматографии.*

Название	Предел детектирования (S/N=2)	Величина линейности диапазона концентраций	Тип	Анализируемые соединения
Пламенно-ионизационный детектор	$2 \cdot 10^{-12}$ г(С)/с	$10^7$ - $10^8$	Селект.	Органические соединения, ионизуемые в пламени водорода
Детектор по теплопроводности	$4 \cdot 10^{-10}$ г/мл	$10^5$	Универс.	Соединения отличающиеся по теплопроводности от газа носителя
Детектор электронного захвата	$1 \cdot 10^{-14}$ г/с	$10^3$ - $10^4$	Селект	Регистрируются галогенорганические соединения, способные к захвату электрона
Фотоионизационный детектор	$2 \cdot 10^{-12}$ г/с	$10^7$	Селект	Соединения ионизуемые УФ-светом, с потенциалом ионизации менее 11,7 эВ
Термоионный детектор	$4 \cdot 10^{-13}$ г(N)/с $2 \cdot 10^{-13}$ г(P)/с	$10^4$	Селект	Органические гетеросоединения,

				имеющие в своем составе атомы N и P
Пламеннофотометрический детектор	$2 \cdot 10^{-11}$ г(S)/с $9 \cdot 10^{-13}$ г(P)/с	$10^3$ - $10^4$	Специф.	S- и P- содержащие соединения
Атомно-эмиссионный детектор	$1 \cdot 10^{-13}$ г/с	$10^4$	Универс.	Любые соединения, с помощью детектора можно проводить как качественный, так и количественный анализ
Масс-спектрометрический детектор	$2 \cdot 10^{-11}$ г/с	$10^5$	Универс.	Любые соединения, с помощью детектора можно проводить как качественный, так и количественный анализ

Рассмотрим более подробно устройство детектора по теплопроводности и квадрупольного масс-анализатора, поскольку далее методика анализа, будет описана для хроматографа Clarus 600 оборудованного этими двумя детекторами.

#### Детектор по теплопроводности (ДТП)

ДТП – один из первых детекторов в газовой хроматографии. ДТП – универсальный детектор и может применяться для анализа как органических, так и неорганических соединений. Особенно часто ДТП применяется для анализа постоянных, благородных газов и углеводородных газов.

Детектор по теплопроводности достаточно прост в исполнении, недорог и неdestructивен к анализируемым пробам. Принцип работы катарометра основан на изменении сопротивления чувствительных элементов при изменении температуры. Чувствительным элементом являются нити (филаменты), нагретые до высокой температуры. Они расположены в специальных микрокамерах, через которые продувается газ-носитель. Филаменты изготавливаются из различных металлов (платина, никель, вольфрам) и сплавов (платина-иридий, вольфрам-рений, золоченый вольфрам). Филаменты включены в плечи моста Уинстона (рис. 3.4), через сравнительную микрокамеру проходит поток чистого газа носителя, а через рабочую камеру поток газа из хроматографической колонки с примесями разделенных соединений. Сопротивление нитей зависит от температуры. При изменении состава газа в рабочей камере его теплопроводность изменяется, а, следовательно, изменяется скорость теплопередачи от нити к стенкам камеры, изменяется температура нити, что приводит к изменению сопротивления по сравнению с сопротивлением нити в сравнительной камере.

Происходит разбалансировка моста Уинстона, и на нулевой линии появляется сигнал, пропорциональный примеси анализируемого вещества в газе-носителе.

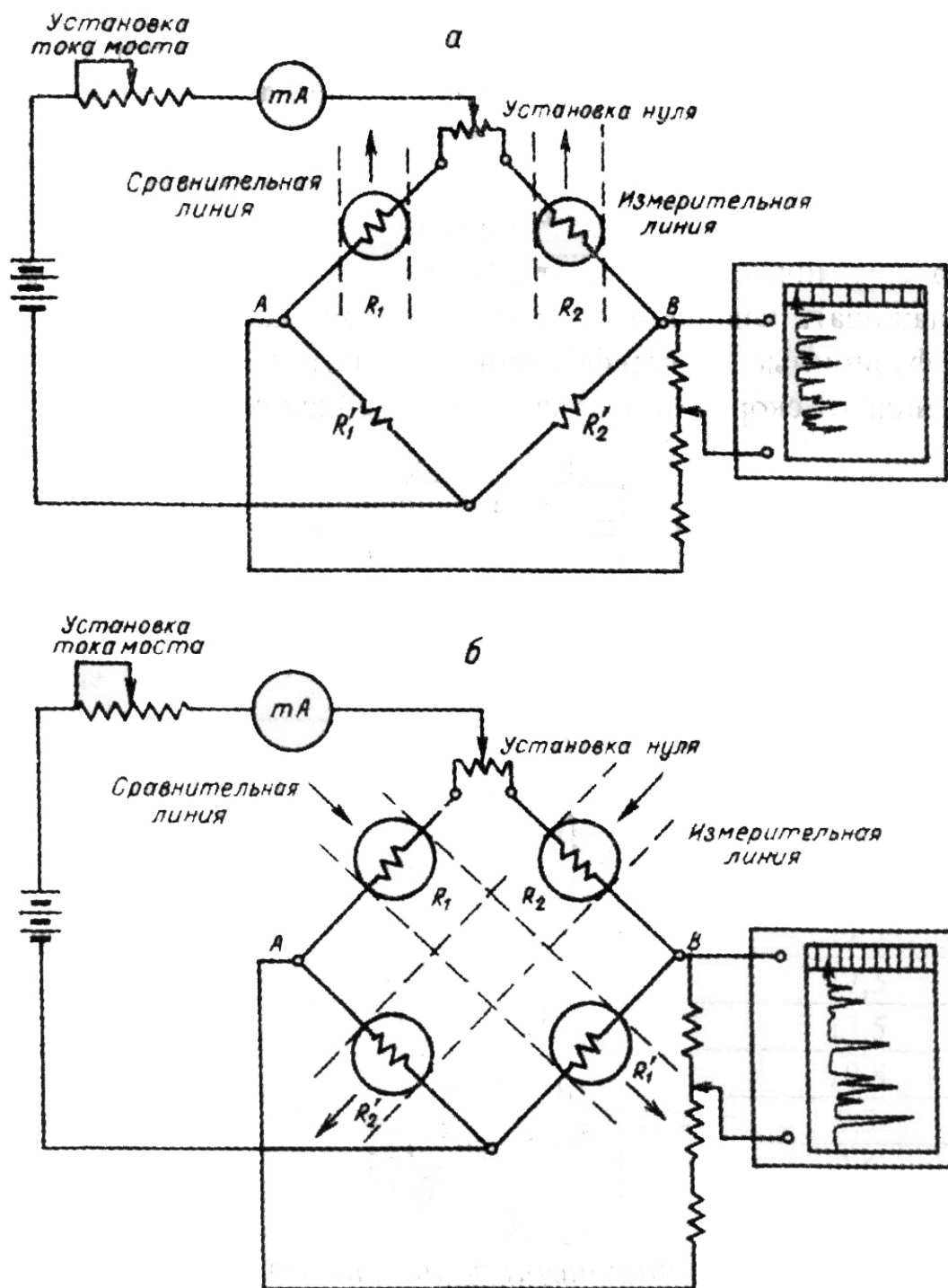


Рис. 3.5. Плечи моста Уинстона

Микрокамеры, микроячейки в которых расположены филаменты должны быть небольшого объема (порядка 20-140 мкл), для того, чтобы уменьшить размывание разделяемых полос. Ячейки ДТП бывают разного типа: диффузионные, полудиффузионные, проточные (рис. 3.6). Зависимость сигнала от скорости потока газа в этих ячейках различна. При высоких скоростях газа-носителя может сильно снижаться

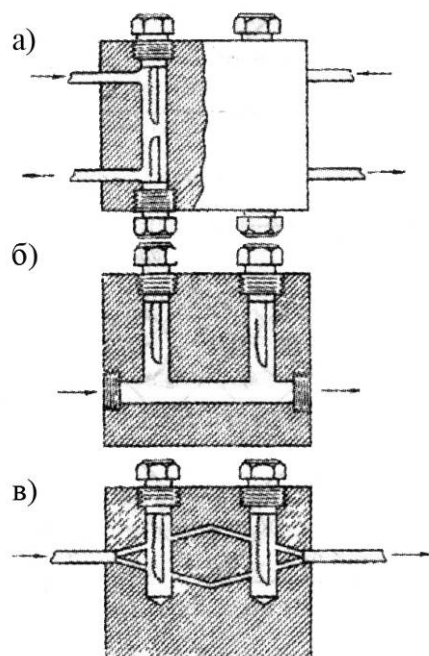
уровень чувствительности детектора, за счет того, что газ носитель не успевает передать тепло стенкам камеры. Чувствительность ДТП сильно зависит от разности теплопроводности газа-носителя и анализируемого соединения. Значения теплопроводности соединений представлены в таблице 3.3, хорошо видно, что наилучшими газами-носителями являются водород и гелий.

*Таблица 3.3. Значения теплопроводности некоторых газов и паров*

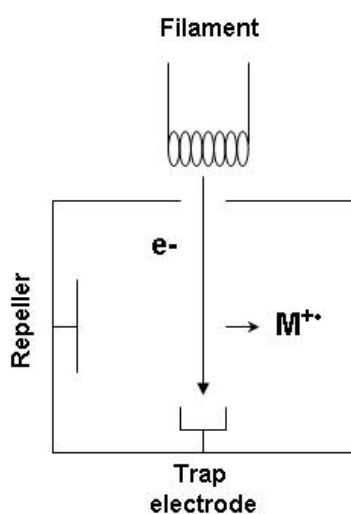
Соединение	Теплопроводность при 100°С, $\times 10^3$ Вт/(м·К)	Теплопроводность по отношению к гелию, %
Водород	223,6	128
Гелий	174,2	100
Азот	31,4	18,0
Углекислый газ	22,2	12,7
Аргон	21,8	12,5
Этан	30,6	17,5
Бутан	23,4	13,5
Бензол	17,2	9,9
Ацетон	16,7	9,6
Этанол	22,2	12,7
Хлороформ	10,5	6,0

Чувствительность ДТП зависит от температуры чувствительного элемента, от температуры корпуса детектора и от расхода газа-носителя. Чувствительность ДТП увеличивается с ростом тока филамента в 3 степени и разности температур в степени  $3/2$ .

#### Масс-спектрометрический детектор (МСД)



**Рис. 3.6.** Типы ячеек детектора по теплопроводности: а) проточные б) диффузионные в) полудиффузионные. Стрелками показано направление потока газа носителя



**Рис. 3.7.** Схема работы источника ионов с электронным ударом

Масс-спектрометрический метод анализа основан на ионизации атомов или молекул изучаемого вещества с последующим пространственным или временным разделением образующихся ионов. Масс-спектрометрия измеряет отношение массы иона к заряду. Масс-спектрометры классифицируются по способу ионизации пробы, и по способу разделения ионов.

Ионизация молекул осуществляются различными методами:

- Электронный удар
- Химическая ионизация
- Искровой разряд
- Лазерное излучение
- Бомбардировка пучком ионов

В хроматомасс-спектрометрах чаще всего применяется ионизация электронным ударом или

химическая ионизация. При ионизации электронным ударом (ЭУ, или EI – Electron impact) электроны испускаются нагретым катодом, и ускоряются за счет разности потенциалов катода и анода. При движении от катода к аноду электроны соударяются с молекулами анализируемого вещества и ионизуют его, также под действием электронного удара может происходить распад молекул на определенные фрагменты. Весь процесс должен происходить в высоком вакууме, иначе электроны быстро зарядят молекулы остаточного газа, а ионы интересующего нас вещества быстро рекомбинируют с образованием нейтральных молекул. Поэтому в ионном источнике

поддерживается высокий вакуум ( $10^{-4} \div 10^{-5}$  торр)

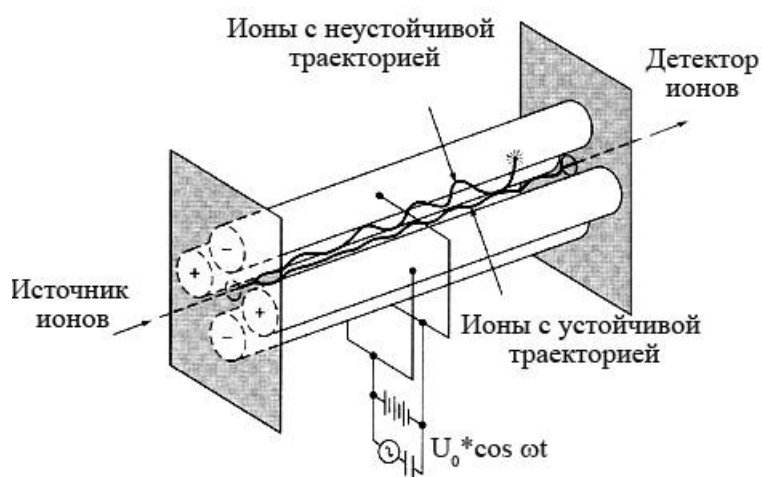


Другой способ ионизации - это ионизация в ионно-молекулярных реакциях, называемая химической ионизацией (ХИ, CI - Chemical Ionization). При этом способе источник ионов заполняется каким-либо газом при повышенном давлении (типично используется метан или изобутан, очень редко аммиак и другие газы), который ионизуется все тем же электронным ударом, а в результате большой концентрации молекул в источнике начинают происходить ионно-молекулярные реакции, приводящие к образованию ионов-реактивов, которые, взаимодействуя с молекулами интересующего нас вещества, ведут к их ионизации. При этом происходит протонирование, т.е. образование положительно заряженных ионов. Вводимые в источник ионов соединения также могут реагировать с "медленными" электронами, которые охотно образуются и блуждают в плазме источника работающего в режиме химической ионизации.

После ионизации ионы при помощи электрического потенциала ускоряются, и происходит разделение ионов по соотношению массы к заряду. Для разделения ионов по соотношению масса/заряд используются различные принципы:

- Разделение ионов в однородном магнитном поле. Принцип работы – искривление траектории заряженных частиц в магнитном поле. К преимуществам таких масс-анализаторов следует отнести высокую точность, высокое разрешение и большой диапазон рабочих масс. Однако данные масс-анализаторы обладают существенным недостатком – большой размер и высокая стоимость, поэтому в качестве детектора к газовому хроматографу такие масс-спектрометры практически не используются.

- В квадрупольных масс-анализаторах разделение ионов осуществляется при прохождении ионного пучка вдоль оси между 4 параллельными стержнями, к которым одновременно приложено постоянное и высокочастотное



переменное напряжение **Рис. 3.8.** Схема квадрупольного масс-спектрометра (рис. 3.8). Между стержня создается поле с гиперболическим распределением потенциала. При фиксированных значениях частоты  $\omega$  и амплитуды  $U_0$  переменного поля только ионы с определенным соотношением массы к

заряду проходят через квадруполь. Амплитуда колебаний ионов с другим соотношением  $m/z$  нарастает по мере их движения между стержнями квадруполя так, что эти ионы достигают стержней и нейтрализуются.

Одной из разновидностей квадрупольного масс-анализатора является «ионная ловушка». Особенностью её является совмещение области ионизации и области анализа. После ионизации электронным ударом ионы имеющие значение  $m/z$  больше определенного удерживаются в квадрупольной ловушке полем квадруполя. Это поле формируется за счет приложения переменного напряжения  $U_0 \cdot \cos \omega t$  между кольцевым и торцевым электродами. При увеличении амплитуды  $U$  растет нижняя граница интервала  $m/z$  ионов, которые удерживаются в ловушке. Поэтому рост  $U$  приводит к тому, что ионы в порядке увеличения  $m/z$  покидают область удерживания и достигают детектора. К недостаткам квадрупольных анализаторов относятся меньшее разрешение и меньший диапазон масс, чем у стационарного масс-спектрометра. Однако размер и стоимость квадрупольного масс-спектрометра меньше, чем у стационарного масс-анализатора, что обуславливает его широкое применение в качестве детектора к хроматографу.

- Во время-пролётном масс-анализаторе ионы вылетают из источника и попадают во время пролетную трубу, где отсутствует электрическое поле (бесполевой промежуток). Пролетев некоторое расстояние  $d$ , ионы регистрируются детектором ионов с плоской или почти плоской регистрирующей поверхностью. Физический принцип работы время-пролётного масс-анализатора заключается в том, что разность потенциалов  $U$  ускоряет ионы в источнике ионов до скорости  $v$  согласно уравнению:

$$\frac{mv^2}{2} = zU$$

При фиксированной длине бесполевого промежутка  $d$  время пролета от источника до детектора  $t$  равно:

$$\frac{m}{z} = t^2 \frac{2U}{d^2}$$

Время-пролетные масс-анализаторы могут также использоваться в качестве детектора к хроматографу.

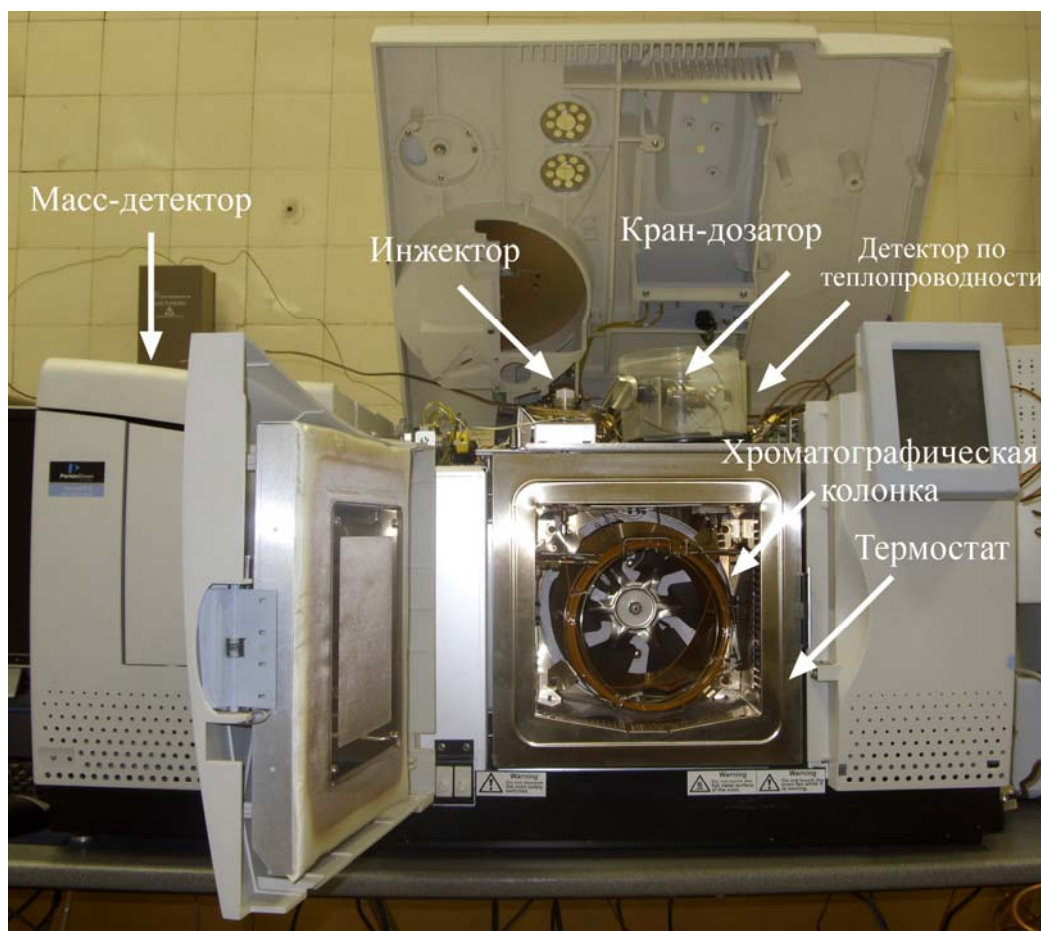
Однако, при сочетании масс-спектрометра и хроматографа потребовалось решить несколько проблем: в частности то, что камере масс-спектрометра требуется поддерживать высокий вакуум. Однако развитие методов капиллярной и

микроколоночной хроматографии, а также развитие вакуумной техники позволило осуществить прямой ввод элюента в камеру масс-спектрометра.

**Система термостатирования** служит для установки и поддержания рабочих температур термостатов колонок (до 350°C), испарителя, детектора и других узлов хроматографа.

**Система регистрации** преобразует изменения физико-химических параметров в электрический сигнал, величина и форма которого регистрируются на ленте самописца или в современном варианте – на мониторе компьютера. Прибор должен быть снабжен соответствующим электрометрическим усилителем, обеспечивающим получение на выходе электрического сигнала, пропорционального концентрации определяемого компонента в газе-носителе, выходящем из колонки.

**Система инструментальной обработки данных** позволяет вести управление экспериментом и обработку результатов в диалоговом режиме. С помощью компьютерных программ, имеющих алгоритм распознавания и сформированных банков данных, можно решать задачи расшифровки сложных хроматограмм и количественного определения компонентов.



**Рис. 3.9.** Устройство газового хроматографа Perkin Elmer Clarus 600

Рассмотренная схема типична для обычного газового хроматографа, используемого в количественном анализе, однако газовый хроматограф может иметь гораздо более сложную схему, содержащую несколько колонок и детекторов, включающий автоматические устройства для подготовки и дозирования пробы. Помимо этих общих основных элементов дополнительное оснащение газового хроматографа определяется его назначением: он может служить в качестве универсального аналитического прибора, для изучения физико-химических величин, в качестве универсального аналитического анализатора для контроля за составом смесей и для регулирования производственного процесса или в качестве анализатора элементного состава органических соединений. Во всех случаях для надежного функционирования прибора необходимо подбирать соответствующие газы, параметры электрической схемы, насадочные или капиллярные колонки, приспособления для закрепления колонок в термостате и устройства для отбора и внесения проб в дозатор.

### ***Технические характеристики газового хроматографа Clarus 600***

Термостат колонок		
Размеры (для установки хроматографических колонок)	Ширина	23 см
	Высота	23 см
	Глубина	18 см
Рабочая температура	Температурный диапазон термостата колонок от 4°С выше комнатной (с охлаждением от – 99°С) до 450°С.	
Скорость программирования нагрева	Нагрев со скоростью до 160°С/мин.	
Количество изотерм	10	
Время охлаждения при температуре окружающей среды 22°С	От 250°С до 50°С за 2 минуты	
Электронные регуляторы расхода газа и давления		
Входное давление	от 0,36 до 0,60 МПа	
Расход газа-носителя (He)	От 0,1 до 100 мл/мин	
Детекторы		
Количество детекторов	2	
Детекторы	ДТП, Масс-детектор	
Максимальная температура термостатирования детекторов	до 450°С	
Частота опроса сигнала детекторов	от 10 до 250 Гц	
Инжекторы		
Количество инжекторов	2	
Типы инжекторов	Капиллярный Программируемый	
Режимы работы капиллярного инжектора	С делением потока (split) Без деления потока (splitless)	
Диаметр капиллярных колонок	от 0,05 до 0,53мм	
Рабочая температура	От 50°С до 450°С	
Краны		
Модификация	Ручной 6-портовый поворотный и	

	необогреваемый
<b>Передача данных</b>	
Интерфейсы R-232, Ethernet	

### **Технические характеристики детектора по теплопроводности**

Предел детектирования	$2 \cdot 10^{-9}$ мг/л
Линейный диапазон	$10^5$

### **Технические характеристики масс-спектрометрического детектора Clarus 600s**

Технические характеристики		
Вакуумная система	Турбомолекулярный насос на 75 л/с Вакуум до $5 \cdot 10^{-6}$ торр при натекании 1 мл/мин He из колонки	
Диапазон масс	1-1200 Да	
Стабильность	$\pm 0,1$ m/z за 48 часов.	
Ионизация	Электронный удар	
Энергия ионизации	10-100 эВ	
Детектор	Изолированный фотоумножитель	
Температура интерфейса	50 – 350°C	
Температура источника и квадруполя	50 – 350°C	
Диаметр колонки	0,05 – 0.53 мм	
Эксплуатационные качества		
Максимальная скорость сбора данных	В режиме регистрации полного ионного тока	65
	В режиме регистрации выбранных ионов	90
Динамический диапазон	$10^5$	
Чувствительность		
В режиме сканирования 1 pg октафторнафталина при отношении S/N лучше, чем 200:1 RMS		
В режиме регистрации выбранных ионов 20 fg октафторнафталина при отношении S/N лучше, чем 50:1 RMS		

## 4. Инструкция по эксплуатации газового хроматографа Perkin Elmer Clarus 600 с масс-детектором и детектором по теплопроводности.

### 4.1. Подготовка прибора к работе

Перед измерениями необходимо провести предварительную подготовку прибора: установить требуемую хроматографическую колонку, установить параметры хроматографической колонки и произвести её кондиционирование, в случае использования масс-спектрометра произвести откачку камеры до рабочих давлений ( $10^{-5}$  торр). После чего можно производить анализ смеси.

#### Установка хроматографической колонки

В данном разделе описано как установить капиллярную колонку в программируемый инжектор с делением/без деления потока (PSS). Для установки хроматографической колонки требуется провести следующую последовательность действий:

**1. Выключение нагревателей.** Выключение откачки масс-спектрометра, в случае, если в качестве детектора будет использован масс-спектрометр.

**2. Присоединение колонки к PSS инжектору.**

Для присоединения колонки к инжектору требуется выключить нагреватель инжектора и охладить его до температуры не более  $100^{\circ}\text{C}$  и не менее  $80^{\circ}\text{C}$ . После чего требуется удалить колпачок септы.

Затем требуется удалить крышку инжектора.

После чего требуется отвинтить стопорное кольцо, после чего удалить его.

Затем требуется навинтить колпачок септы инжектора, после чего потянуть за колпачок септы, чтобы полностью вынуть узел обдува септы. Входная линия газа-носителя свернута в спираль, что позволяет поднять узел обдува септы и получить доступ к вкладышу.

После этого, необходимо убедиться, что вкладыш инжектора охладился, после чего вынуть его.

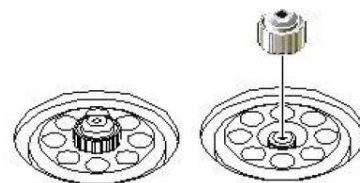


Рис. 4.1. Удаление колпачка септы

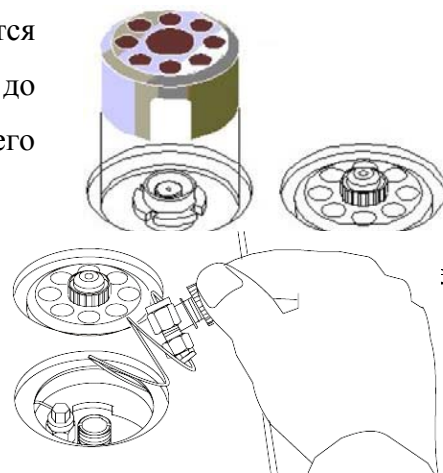
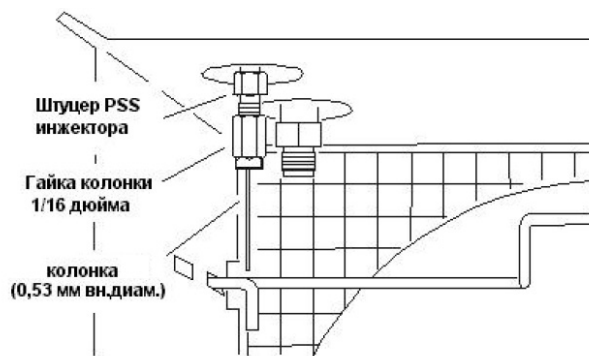


Рис. 4.3. Удаление узла обдува септы



**Рис. 4.4.** Штуцер PSS инжектора в термостате колонки

Следующим шагом, требуется заменить существующий вкладыш на требуемый (в случае установки вкладыша в виде «песочных часов» установить вкладыш суженной частью к септе и установить новое кольцевое уплотнение).

Переустановить узел обдува септы,

удаленный ранее.

Для установки колонки в инжектор

требуется отрезать от капиллярной колонки около 1 см.

Надеть гайку PSS инжектора на колонку.

Ввести колонку в штуцер PSS инжектора на расстояние 3.8-4.5 см, после чего затянуть гайку так, чтобы колонка не могла двигаться.

Установить на место колпачок септы. Но не затягивать его. Ввести в септу иглу шприца, и, с введенным шприцом, затянуть колпачок септы.

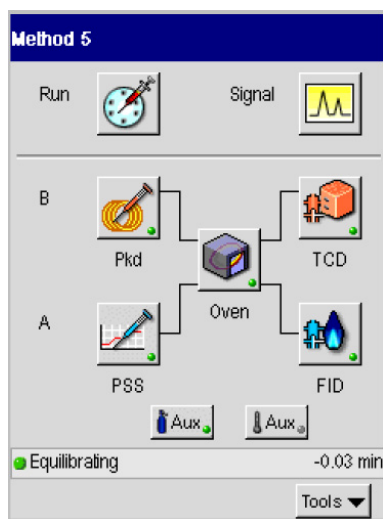
### 3. Установка давления газов для PSS инжектора.

Необходимо включить подачу газа-носителя из баллона и отрегулировать давление в линии до 60-90 psig (4-6.5 атм)

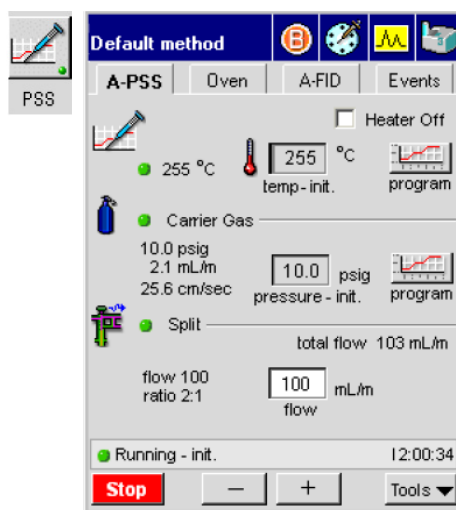
Включить хроматограф. На экране статуса системы выбрать инжектор А или В (пример, показанный на рис. 4.5 показывает, что инжектор А готов к установке газа носителя).

В следующем окне в необходимо нажать кнопку Program (программа) в поле Carrier gas (Газ-носитель)

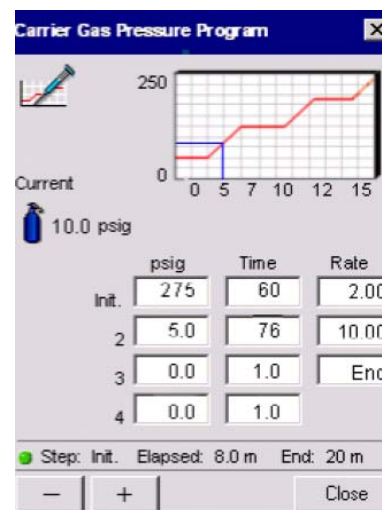
После нажатия кнопки Program откроется следующий экран для установки



**Рис. 4.5.** Экран статуса системы

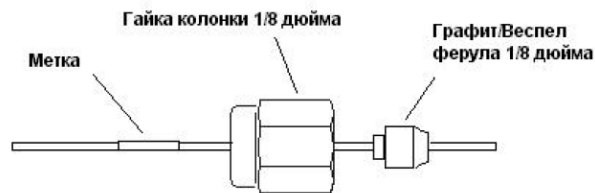


**Рис. 4.6.** Окно настройки инжектора



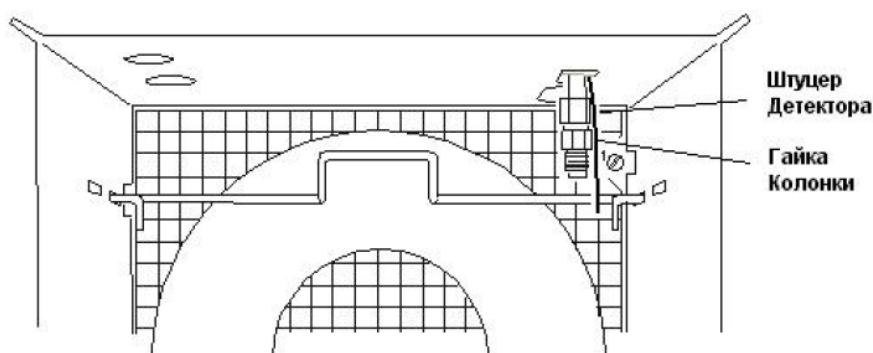
**Рис. 4.7.** Окно для установки программы подачи газа-носителя

программы подачи газа-носителя в колонку. В открывшемся окне можно установить программу, по которой в ходе выполнения анализа газ-носитель будет подаваться в колонку. На рис. 4.7 которая подает в колонку газ носитель с давлением на входе 2.75 psig, после чего давление газа линейно возрастает со скоростью 10 psig/мин до 5 psig, затем это давление выдерживается 76 минут.



**Рис. 4.8.** Гайка и ферула на конце капиллярной колонки

#### 4. Проверка на утечку всех новых соединений.



**Рис. 4.9.** Капиллярная колонка, присоединенная к штуцеру детектор

Для проверки на утечку соединения на штуцере капиллярного инжектора используется смесь 50/50 изопропанол/вода или электронный течеискатель. Если течь обнаружена необходимо плотнее затянуть гайку или поменять графитовую ферулу.

#### 5. Кондиционирование колонки.

Для кондиционирования колонки необходимо закрыть термостат. Включить поток газа-носителя через колонку. После чего установить его температуру равной 50°C и выдержать в течение 10 минут. После чего со скоростью 5°C/мин поднять температуру термостата до значения на 20-50°C выше планируемой аналитической рабочей температуры. Оставить систему работать в 12 часов. Охладить термостат ниже 40°C.

##### 6а. Присоединение колонки к детектору по теплопроводности.

Установить колонку на держателе в термостате так, чтобы никакие её части не касались низа или стенок термостата. На свободный конец капиллярной колонки надеть гайку 1/8 дюйма и графитовую ферулу. Как показано на рис. 4.8.

Обрезать около 1 см от конца капиллярной колонки

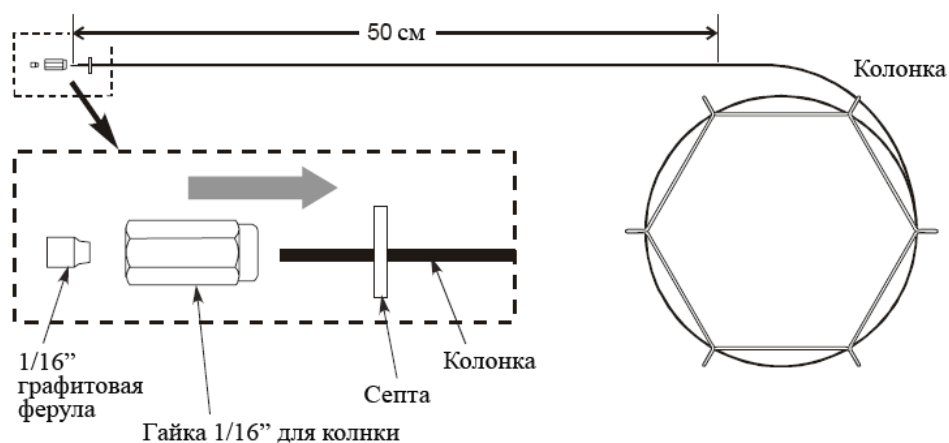
Используя маркер сделать метку на расстоянии 10 см от капиллярной колонки.



Ввести колонку в штуцер детектора, до тех пор, пока метка на колонке не окажется около гайки.

Удерживая колонку затянуть гайку.

#### 66. Присоединение колонки к масс-спектрометрическому детектору.



**Рис. 4.10.** Надевание септы, гайки и графитовой ферулы на хроматографическую колонку

Перед установкой колонки необходимо убедиться, что откачка камеры масс-спектрометра отключена, и турбомолекулярный насос не вращается.

Отмотать 50 см от новой колонки, и повесить колонку на держатель в термостате. После чего надеть на колонку септу, гайку 1/16" и графитовую ферулу, как показано на рис. 4.10.

Продеть септу, гайку и ферулу на 50 см от начала колонки, после чего промыть начало колонки метанолом. Срезать 1 см от начала колонки.

Аккуратно продеть конец колонки через трансферную линию в источник масс-спектрометра и установить конец колонки посередине между отверстием и стенкой камеры масс-спектрометра, как показано на рис. 4.11. После чего отметить положение колонки в термостате хроматографа при помощи септы.

Выдвинуть колонку из трансферной линии приблизительно на 10 см.

Установить ионный источник в масс-спектрометр, как показано на рис. 4.12. И закрепить его при помощи двух гаек.

Вдвинуть колонку в трансферную линию до метки, отмеченной септой. После чего затянуть гайку до такой степени, чтобы колонка не двигалась.

Включить откачку масс-спектрометра и проверить герметичность соединения.

## 7. Проверка всех соединений на утечку.

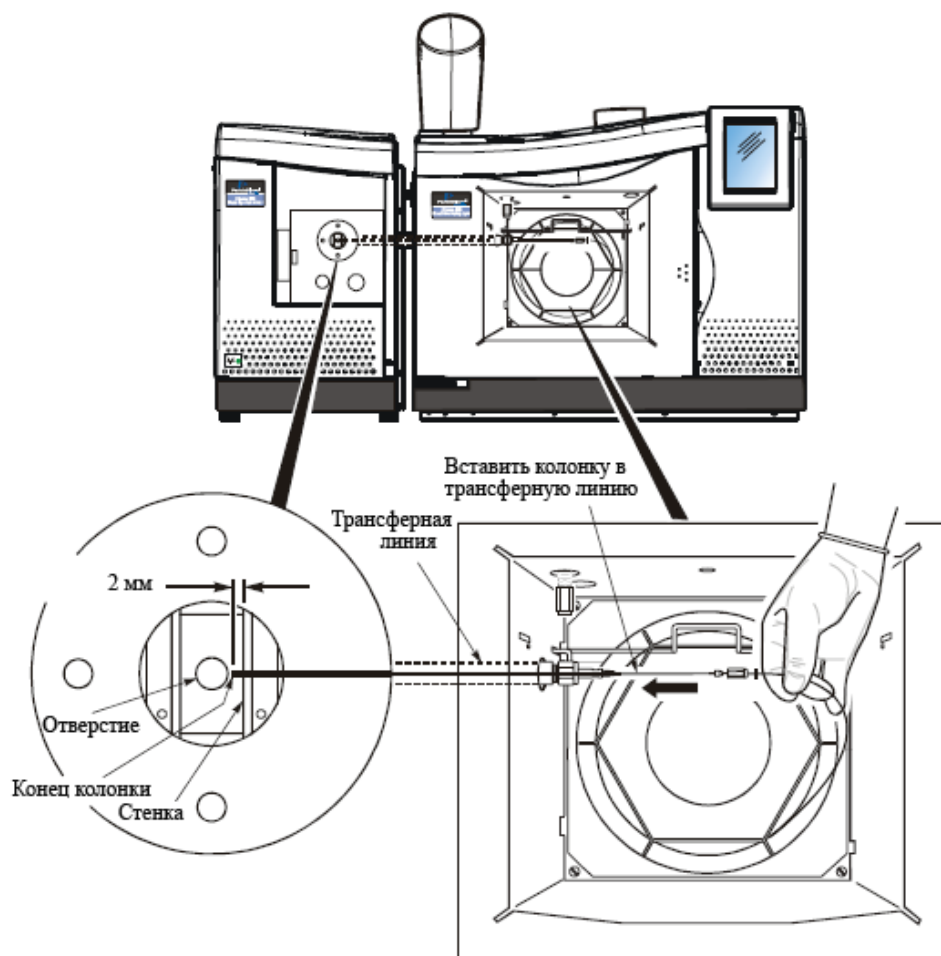


Рис. 4.11. Установка колонки в трансферную линию

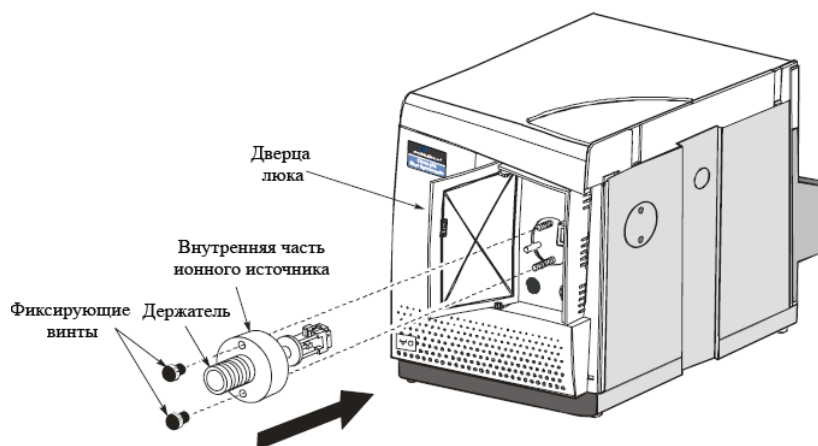
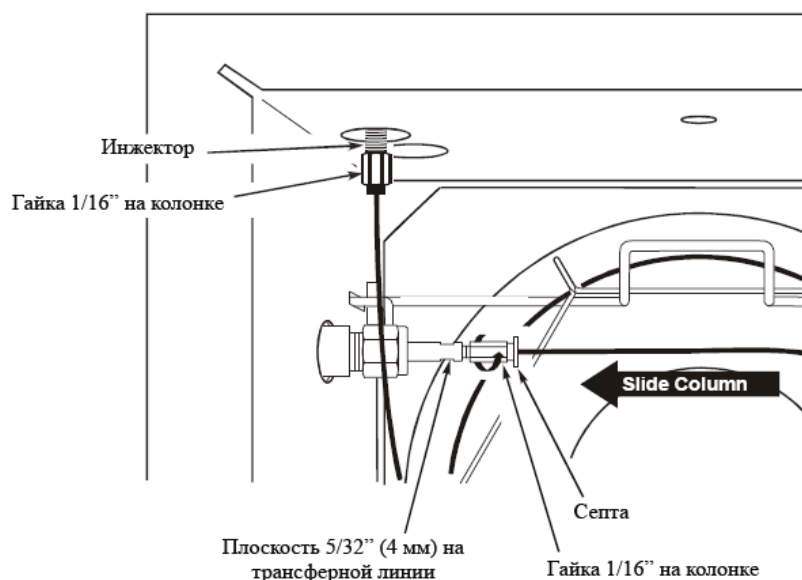


Рис. 4.12. Установка ионного источника

### Включение хроматографа (хроматомасс-спектрометра)

Перед включением хроматографа необходимо убедиться, что все к нему подключены все электрические провода и газовая линия, давление в газовой линии должно быть не менее 50 psig (3.5 атм).

Для включения хроматографа необходимо нажать кнопку on/off, находящуюся справа внизу на корпусе хроматогорафа после чего на сенсорном экране должна появиться



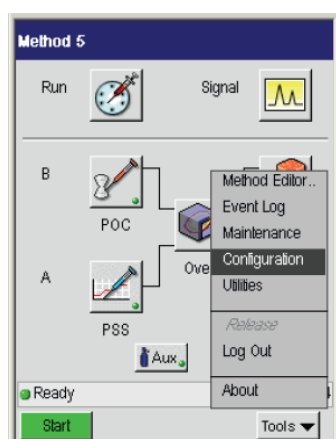
**Рис. 4.13.** Установленная колонка

информация о хроматографе. В случае использования масс-детектора требуется отдельно включить его кнопкой on/off, находящейся слева внизу на корпусе масс-спектрометра.

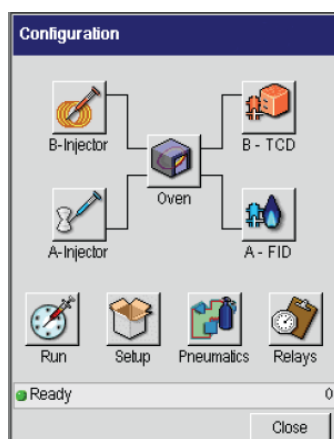
#### Установка параметров хроматографической колонки

Настройка параметров только что установленной колонки, необходима для того, что хроматограф точно устанавливал давление на входе в колонку, давление на входе в колонку затем пересчитывается в линейную и объемную скорость газа. Поэтому неправильно установленные параметры хроматографической колонки приведут к неправильной работе хроматографа в режиме программирования расхода или линейной скорости газа-носителя.

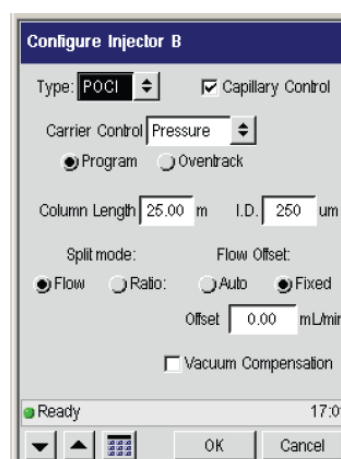
Для того, чтобы установить параметры колонки на экране системного статуса (System status screen) требуется нажать кнопку Tools и выпадающем меню выбрать пункт Configuration (конфигурация) рис. 4.14.



**Рис. 4.14.** Экран статуса системы



**Рис. 4.15.** Окно конфигурации



**Рис. 4.16.** Окно конфигурации инжектора

После чего откроется окно конфигурации, в котором требуется выбрать инжектор, на который установлена хроматографическая колонка (рис 4.15).

В открывшемся меню конфигурации инжектора (рис. 4.16) требуется задать значения длины колонки (Column length) и её внутреннего диаметра (I. D.). Также нужно выбрать тип инжектора (Type), режим разбавления пробы: дополнительным потоком (Flow) или по соотношению (Ratio). В случае, если колонка подключена к масс-спектрометру требуется установить компенсацию вакуума (Vacuum compensation).

После чего нажать ОК и Close в окне конфигурации

#### Кондиционирование хроматографической колонки

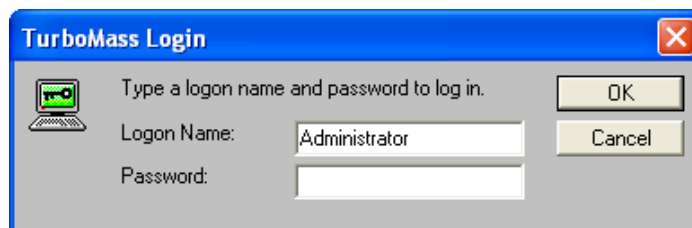
Кондиционирование хроматографической колонки необходимо проводить в случае, если в хроматограф установлена новая колонка, либо в том случае, если колонка не использовалась долгое время более недели. Кондиционирование проводится с целью удаления из колонки газов, адсорбированных из воздуха (кислород, азот, углекислый газ), и адсорбированных паров воды.

Для кондиционирования колонки необходимо закрыть термостат. Включить поток газа-носителя через колонку. После чего установить его температуру равной 50°C и выдержать в течение 10 минут. После чего со скоростью 5°C/мин поднять температуру термостата до значения на 20-50°C выше планируемой аналитической рабочей температуры. Оставить систему работать в течение ночи. Охладить термостат до рабочей температуры.

#### Откачка камеры масс-спектрометра

Для поддержания высокого вакуума масс-спектрометр оборудован турбомолекулярным насосом со скоростью откачки 75 л/мин. Перед проведением измерений на масс-спектрометре требуется откачать его внутреннюю камеру до давления  $\sim 10^{-5}$  торр.

Хроматомасс-спектрометр управляется при помощи программы TurboMass v. 5.4. Запуск программы: Start → Programs → TurboMass ver.5.4.0 → TurboMass ver.5.4.0.exe. Ввести свое имя и пароль рис. 4.17.



**Рис. 4.17.** Окно ввода логина и пароля

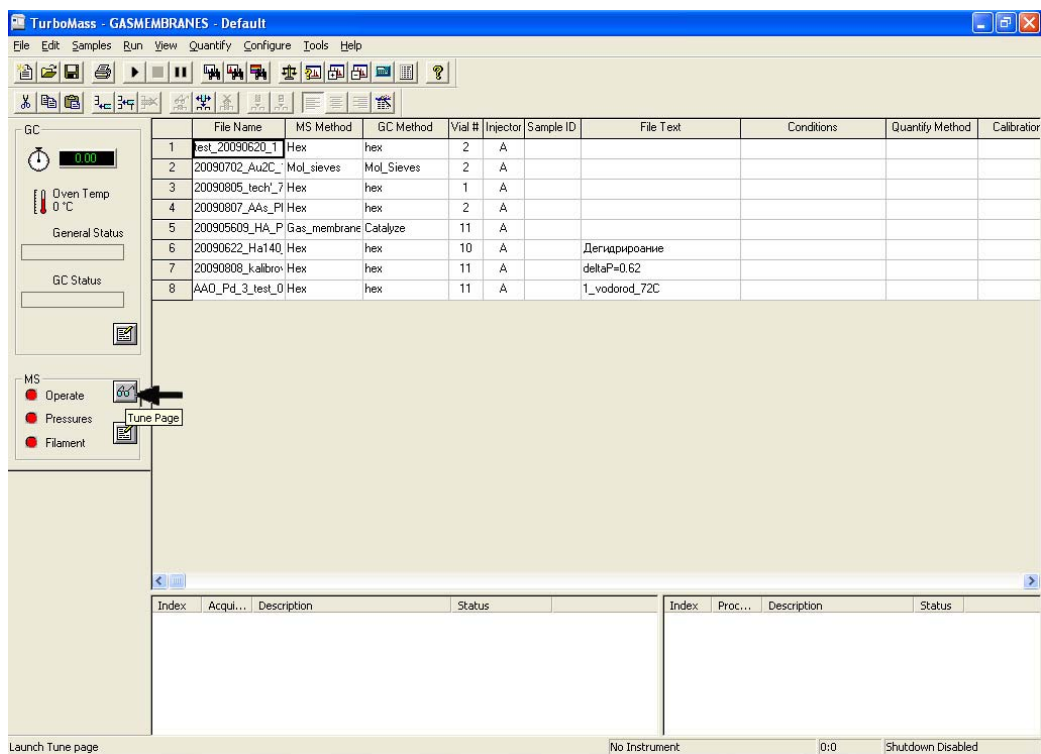


Рис. 4.17. Основное окно программы TurboMass

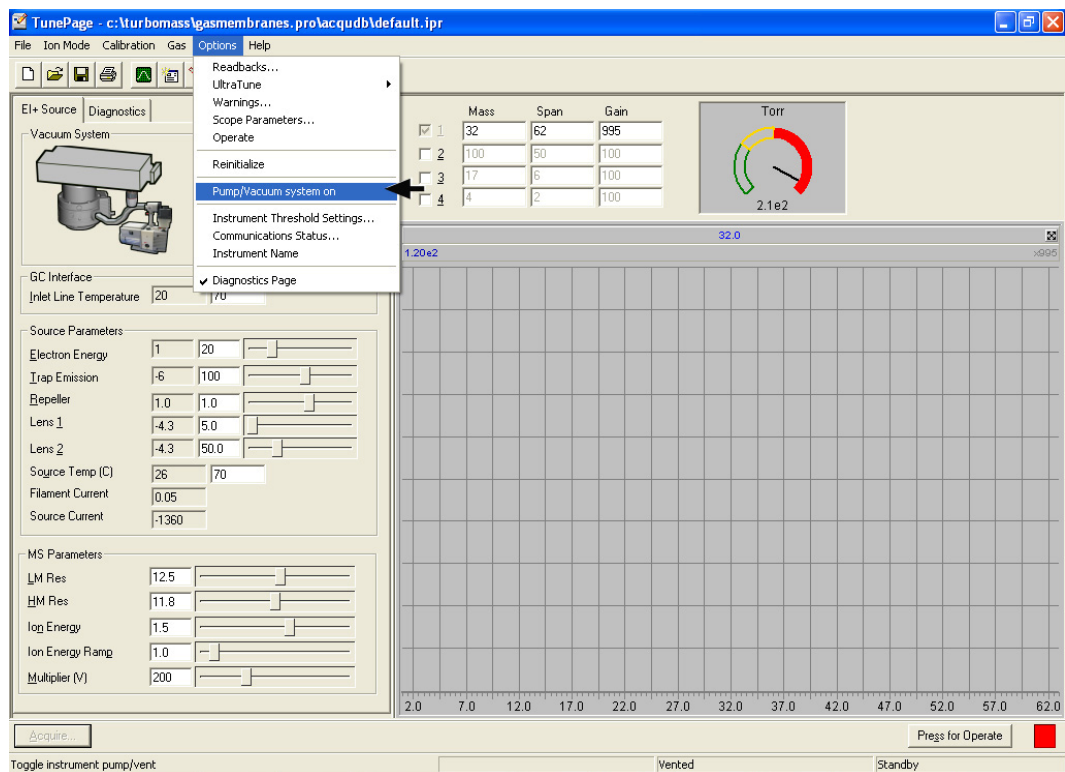


Рис. 4.18. Окно TunePage

После ввода логина и пароля откроется основное окно программы TurboMass. После чего необходимо нажать на кнопку TunePage (Страница настройки) рис. 4.18.

Затем в основном меню окна TunePage требуется выбрать вкладку Options и нажать кнопку Pump/Vacuum system on (рис. 4.19). После чего подождать пока давление опустится ниже  $2.5 \cdot 10^{-5}$  торр. При этом давлении можно проводить анализ.

## 4.2. Проведение хроматографических измерений

### Установка метода при помощи собственного интерфейса хроматографа

Хроматограф Clarus 600 оборудован сенсорным дисплеем, который позволяет настраивать параметры текущего хроматографического метода. Под хроматографическим методом понимается совокупность температурной программы инжектора и термостата хроматографа, программа, по которой в колонку будет подаваться газ-носитель, настройки детекторов.

Для настройки параметров текущего хроматографического метода используется экран статуса системы (system status screen) рис. 4.19. Иконки этого окна обеспечивают доступ к параметрам активного метода.

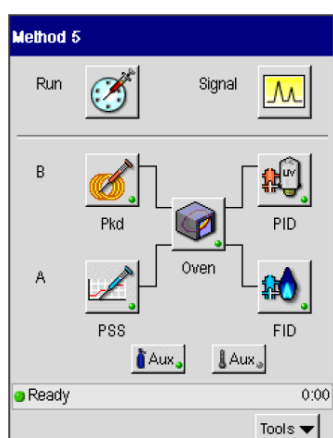


Рис. 4.19. Экран статуса системы

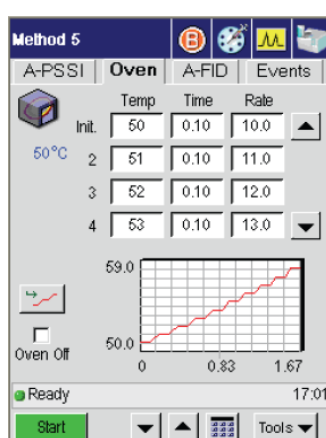


Рис. 4.20. Экран установки программы термостата

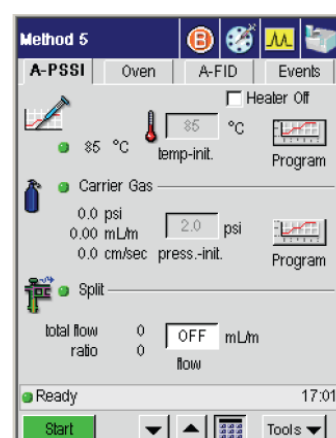
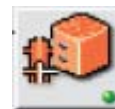


Рис. 4.21. Экран настройки параметров PSS инжектора

Нажатие на иконку oven (печь) откроет окно настройки термостата рис. 4.20. Данное окно позволяет установить программу работы термостата. Эта программа может содержать до 10 секций. В разделе Temp. устанавливается температура, при которой происходит выдержка, в разделе Time устанавливается время выдержки, в разделе Rate устанавливается скорость последующего нагрева. Если в разделе Rate поставить значение END, то все последующие стадии программы станут неактивными. После прохождения всей температурной программы термостат установить значение температуры указанное в поле Int. Temp.

Для установки параметров инжекторов требуется нажать на иконку Injector A (в данном случае PSS) или Injector B (в данном случае Pkd). После нажатия иконки Injector A открывается окно настройки PSS инжектора (рис. 4.21). Это окно настройки позволяет установить температурную программу инжектора (кнопка Program в разделе temp-int.) или полностью отключить поток газа носителя, установка производится аналогично

установке температурной программы термостата. Программу подачи газа носителя (см. раздел 4.1), при этом можно регулировать либо давление газа-носителя на входе в колонку, объемную скорость подачи газа, либо линейную скорость подачи газа. Также можно регулировать степень разбавления пробы или поток газа разбавляющего пробу в зависимости от выбранного режима.

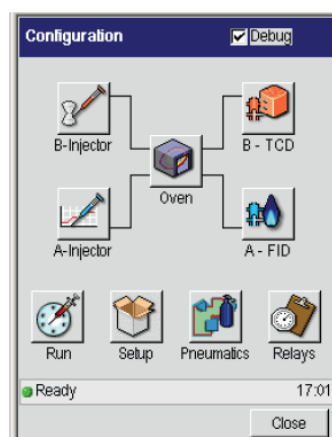


Рассмотрим пример установки параметров детектора по теплопроводности. Перед включением ДТП необходимо убедиться, что колонка присоединена к катарометру и включена подача газа-носителя. Подача тока на филамент без газа-носителя может привести к его повреждению. Для того, чтобы перейти к настройке ДТП в экране системного статуса необходимо нажать кнопку ДТП. После этого откроется экран настройки метода работы катарометра рис. 4.22.



**Рис. 4.22.** Окно настройки ДТП

В поле temp требуется установить температуру, либо отключить нагрев корпуса детектора. В поле Atten устанавливается аттенюация сигнала детектора. Установка AutoZero означает обнуление базовой линии. В поле Current выбирается ток накала филамента. Увеличение тока накала приводит, к увеличению температуры филаментна, что в свою очередь приводит к увеличению чувствительности детектора пропорционально току в третьей степени. Однако слишком высокий ток накала филамента приводит к значительному уменьшению его срока службы, поэтому при выборе тока филамента рекомендуется руководствоваться таблицей 4.1.



**Рис. 4.23.** Окно настройки системы

*Таблица 4.1. Зависимость максимального рекомендуемого тока филамента от рабочей температуры детектора*

Ток филамента	Рекомендуемая температура детектора		
	Газ-носитель He и H <sub>2</sub>	Газ-носитель N <sub>2</sub>	Газ-носитель Ar
160 мА	До 100°C	Не рекомендуется	Не рекомендуется
120 мА	До 300°C	Не рекомендуется	Не рекомендуется
80 мА	До 350°C	До 110°C	Не рекомендуется
40 мА	До 350°C	До 350°C	До 350°C

Также для корректной работы детектора требуется установить поток газа-сравнения (Reference gas), поток газа для разбавления (Make up gas) и частоту считывания сигнала катарометра. Для этого в экране статуса системы (System status



screen) нужно нажать кнопку Tools. После чего в выпадающем меню выбрать пункт Configuration. После этого откроется окно настройки системы рис. 4.23, в котором нужно

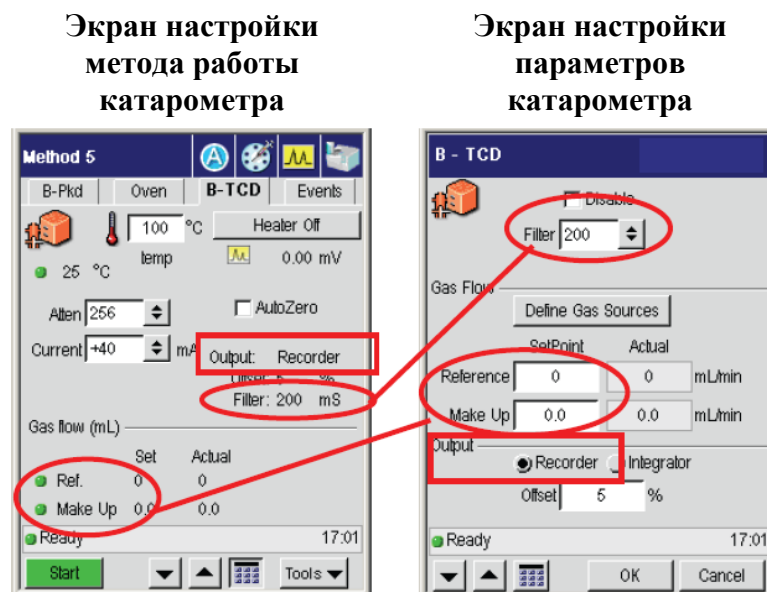


Рис. 4.24. Настройка параметров ДТП

нажать на кнопку B-TCD для того, чтобы открыть окно настройки катарометра.

В окне настройки катарометра устанавливаются такие параметры как: поток газа-сравнения, поток газа для разбавления пробы и частота считывания сигнала катарометра. На рис. 4.24 показано окно активного метода катарометра и окно настройки параметров катарометра. В поле Filter экрана настройки параметров катарометра требуется выбрать интервал записи сигнала катарометра. Для того, чтобы уменьшить соотношение сигнал/шум в поле Filter можно установить значение большее, чем 200, например 800 миллисекунд, однако пики при этом уширяться. Для того, чтобы получить быстрый отклик детектора, в поле Filter нужно установить значение равное 50 миллисекунд. В поле Reference устанавливается поток газа-сравнения в мл/мин, а в поле Make Up – поток газа для разбавления пробы из колонки.

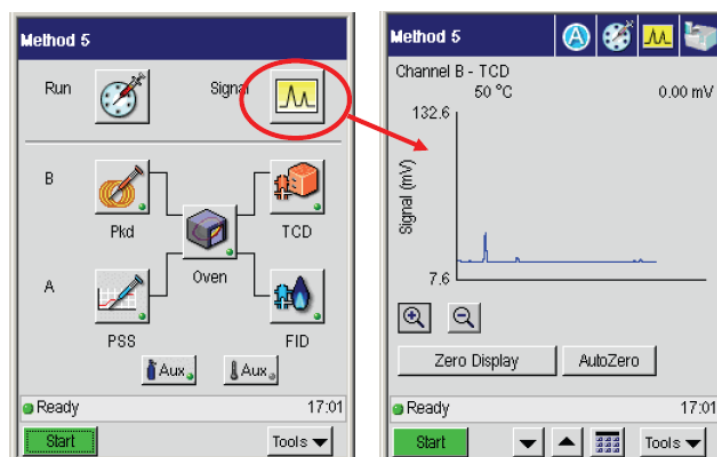


Рис. 4.25. Просмотр сигнала катарометра



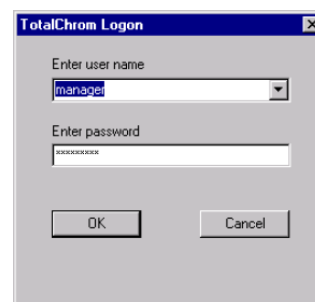
После установки всех параметров инжектора, термостата и детектора можно проводить хроматографический анализ. Для этого в окне статуса системы требуется нажать кнопку start и после 5 секунд провести инъекцию пробы сигнал катарометра можно отследить, нажав кнопку Signal рис. 4.25.

Необходимо отметить, что в случае управления через интерфейс хроматографа нельзя настраивать параметры работы масс-спектрометра. Кроме того, в данном случае запись хроматограммы в память компьютера не происходит, поэтому управление хроматографа практически всегда осуществляют с компьютера с помощью программ TurboMass и TotalChrom.

Установка метода и проведение анализа с использованием ДТП под управлением программы TotalChrom

Программа TotalChrom v. 6.3.1 разработана для управления хроматографом, оборудованным различными детекторами (за исключением масс-спектрометрического детектора).

Запуск программы: Start → Programs → TotalChrom Workstation → TC Navigator после чего появится диалоговое окно вход в систему. В котором требуется ввести имя пользователя и пароль



**Рис. 4.26.** Окно входа в систему

После этого появится окно программы TC Navigator (рис. 4.27), через которое осуществляется управление хроматографом и анализ хроматограмм.

Для того чтобы создать метод, по которому будет выполняться хроматографический анализ необходимо нажать кнопку Method в разделе Build. После чего появится окно создания или редактирования метода рис .4.28.

Для создания нового метода требуется выбрать вкладку Create new method, так же можно загрузить методы, сохраненные на диск (Load method stored on disk) или ранее созданные методы (Load recently edited method).

После нажатия кнопки ОК, в случае если выбрано создание нового метода, на экране появится окно выбора хроматографа, для которого будет создаваться данный метод рис .4.29. В данном случае выбран хроматограф Clarus600.

После выбора хроматографа и нажатия кнопки ОК появится окно Documentation, в котором требуется ввести краткое описание метода рис. 4.30. После нажатия кнопки Next появится следующее окно Instrument Notes (рис. 4.31), в котором можно ввести параметры инструмента. Для записи параметров инструмента можно выбрать несколько шаблонов: GS, Cap GS, HPLC, IC, Sec, Cap Electrophoresis.

Необходимо отметить, что информация, вводимая в окнах Documentation и

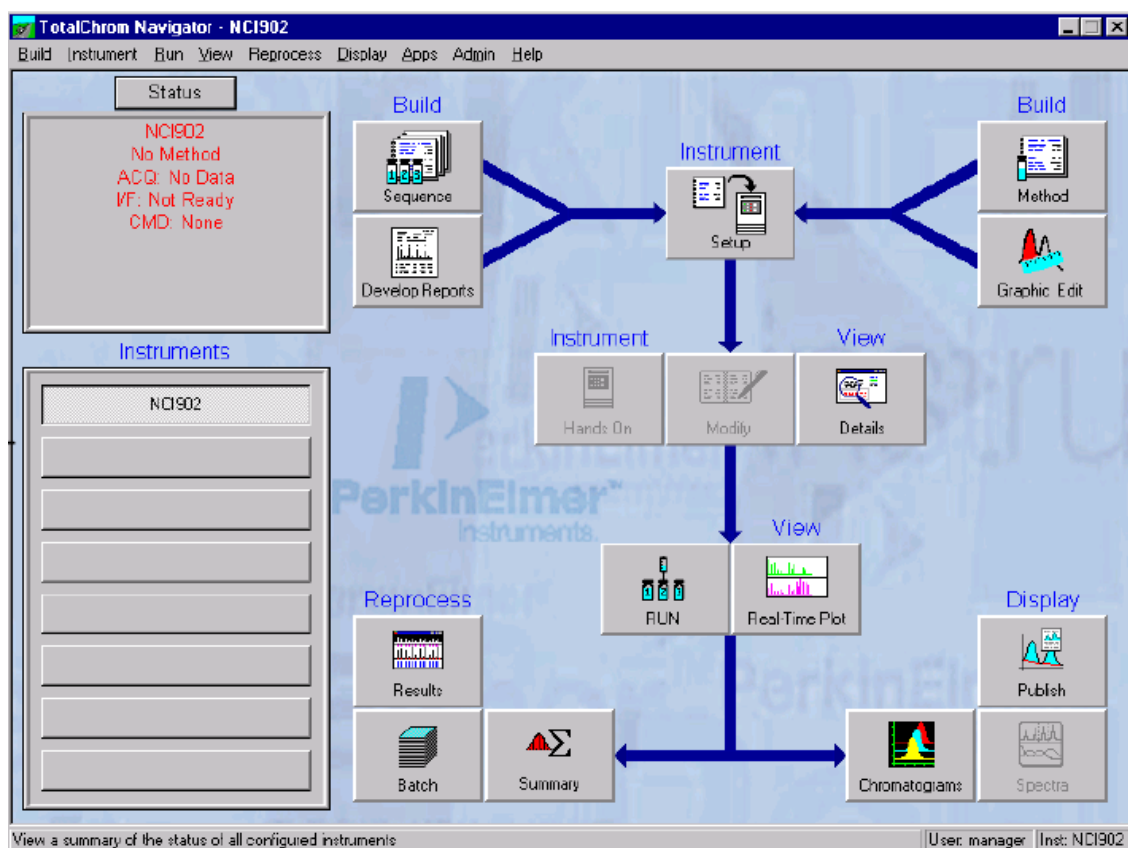


Рис. 4.27. Окно программы TC Navigator

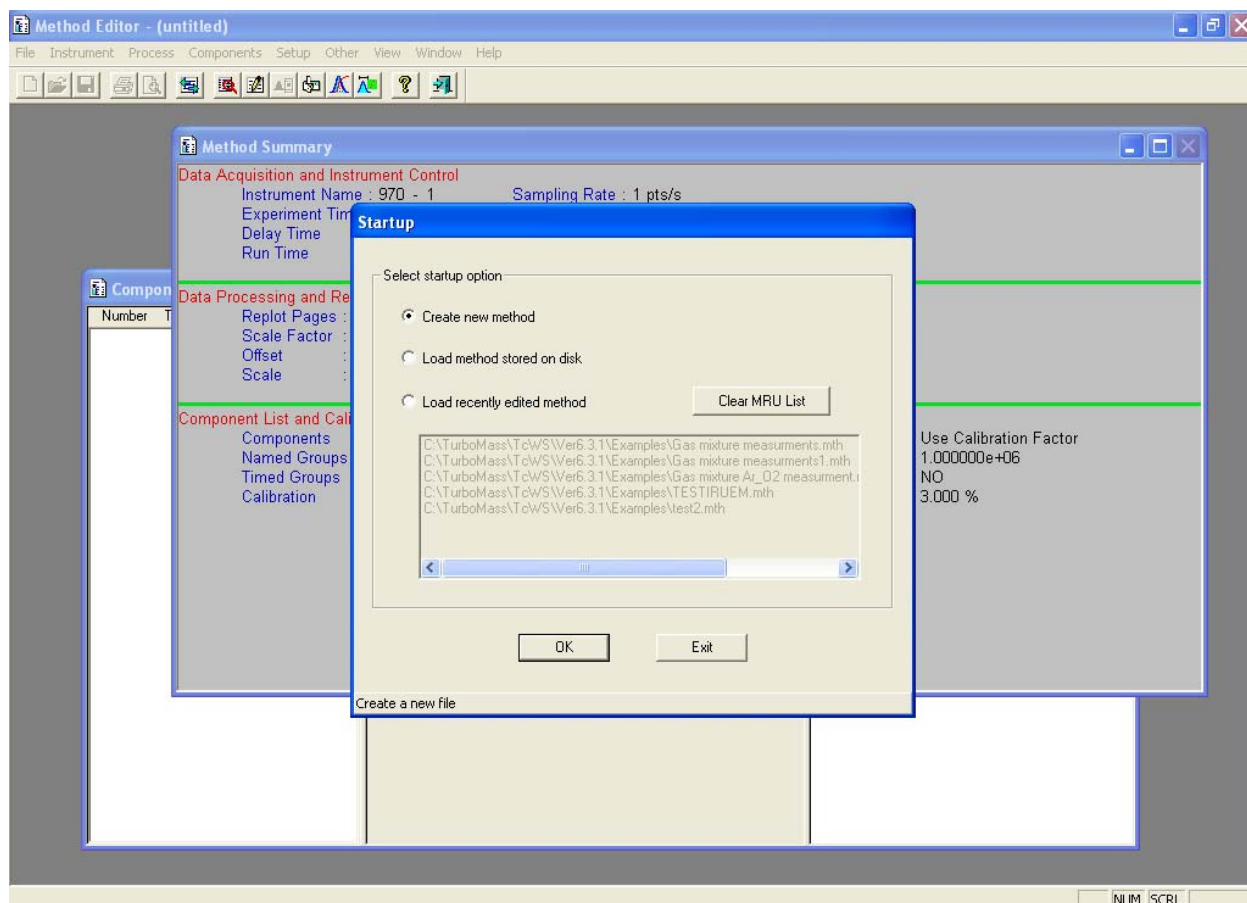


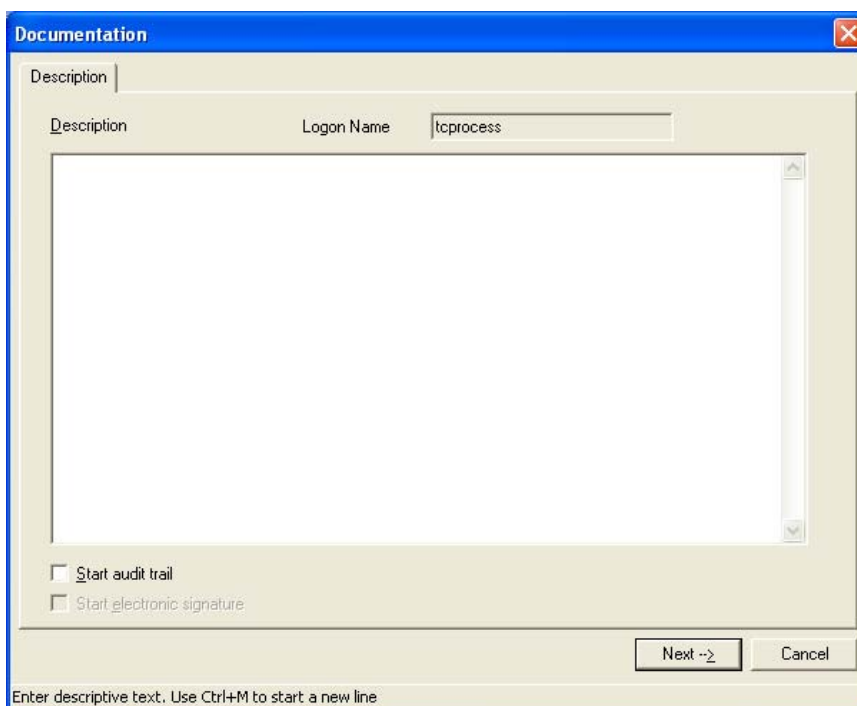
Рис. 4.28. Окно создания и редактирования хроматографических методов

Instrument Notes, не влияет на проведение анализа, а служит лишь для краткого описания метода, которое затем приводиться в отчете.

На следующей стадии настройки метода, в окне Data Acquisition (рис. 4.32) необходимо ввести параметры сбора данных. В поле Data Channel требуется ввести канал, с которого будет происходить сбор данных (Канал А, В или оба канала сразу), после чего в поле Source выбрать источник данных для канала А и В. В поле Set Data Rate необходимо установить скорость считывания данных (количество точек в секунду, либо по ширине пика у основания). Вкладка Real-Time Plot позволяет настроить формат выдачи хроматограммы в режиме реального времени.

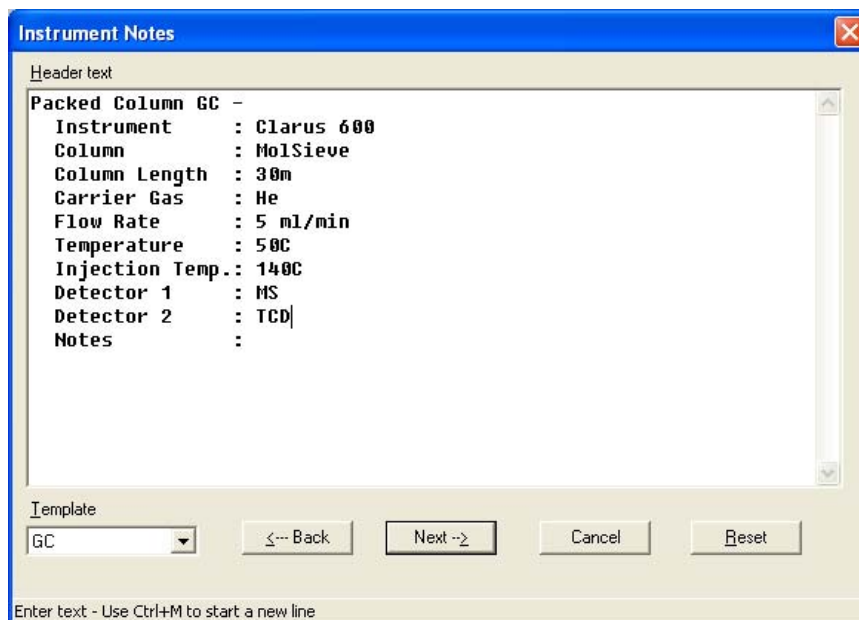


**Рис. 4.29** Окно выбора хроматографа

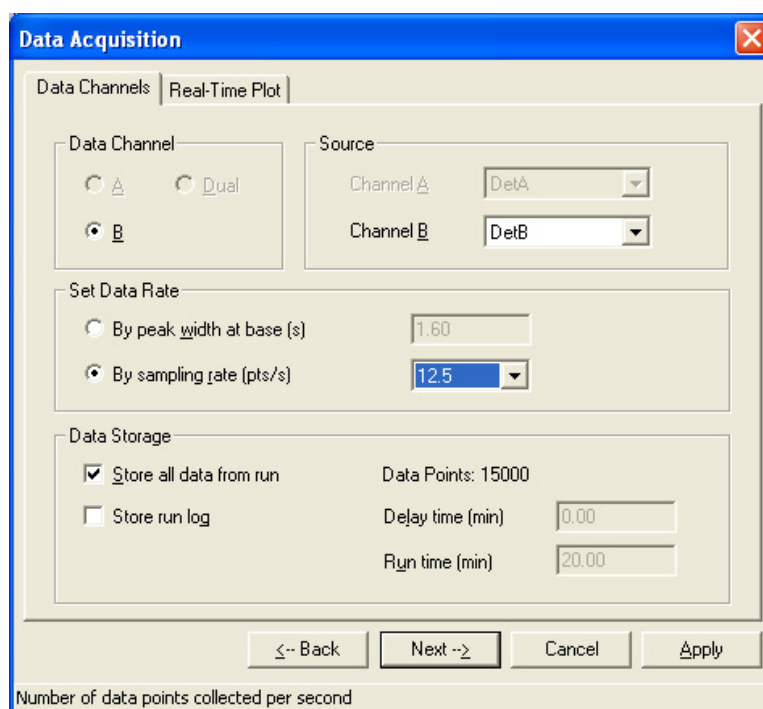


**Рис. 4.30.** Окно для краткого описания метода

Следующее окно Instrument Control рис. 4.33-4.36 позволяет настраивать такие параметры хроматографа, как: температурная программа инжектора и термостата, программу подачи газа-носителя в хроматографическую колонку, установки детектора, а также программировать выполнение различных событий во время выполнения анализа. В этом окне выполняются действия аналогичные действиям, описанным в разделе «Установка метода при помощи собственного интерфейса хроматографа».

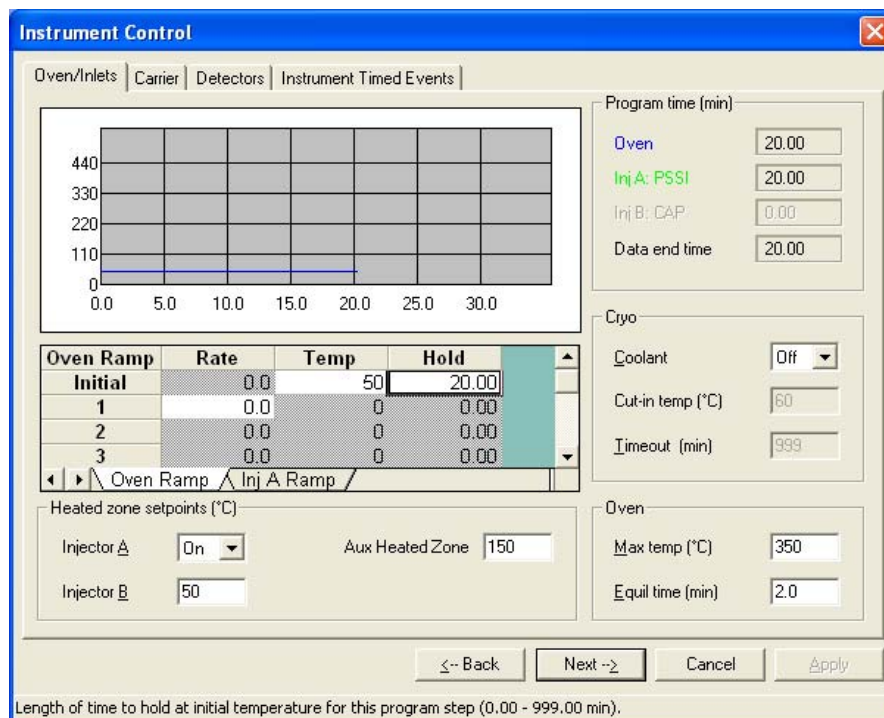


**Рис. 4.31.** Окно для записи параметров хроматографа

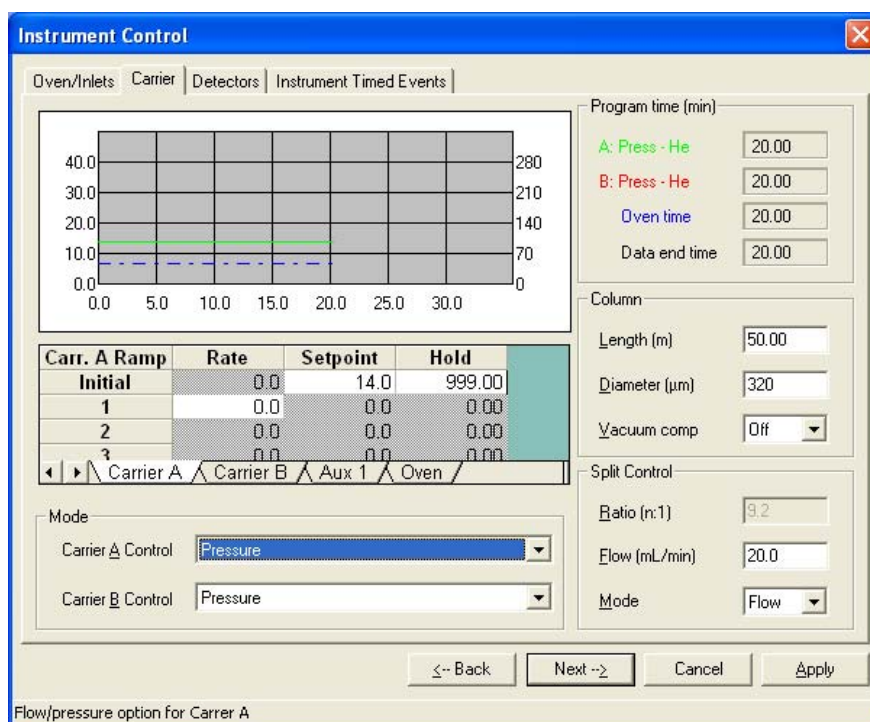


**Рис. 4.32.** Окно настройки сбора данных

Во вкладке Oven/Inlets (рис. 4.33) устанавливаются программы работы инжектора и термостата. Поле Oven Ramp позволяет устанавливать температурную программу термостата, программа может содержать до 10 секций. Вкладка Injector Ramp позволяет устанавливать температурную программу для инжектора, которая также может содержать до 10 секций (способ установки температурной программы аналогичен способу, описанному в разделе «установка метода при помощи собственного



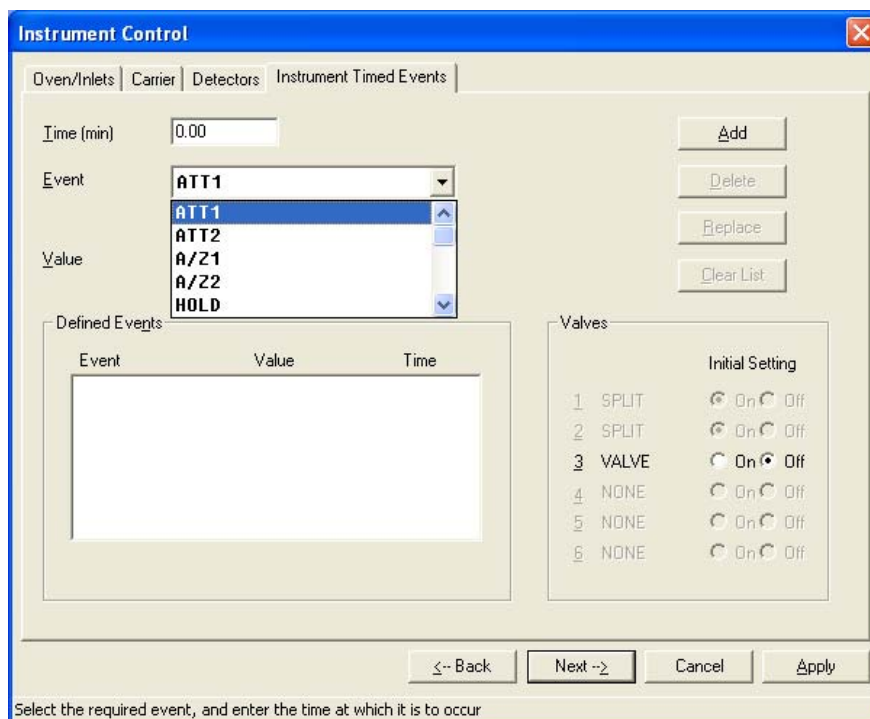
**Рис. 4.33.** Окно Instrument Control. Настройка программы инжектора и термостата хроматографа



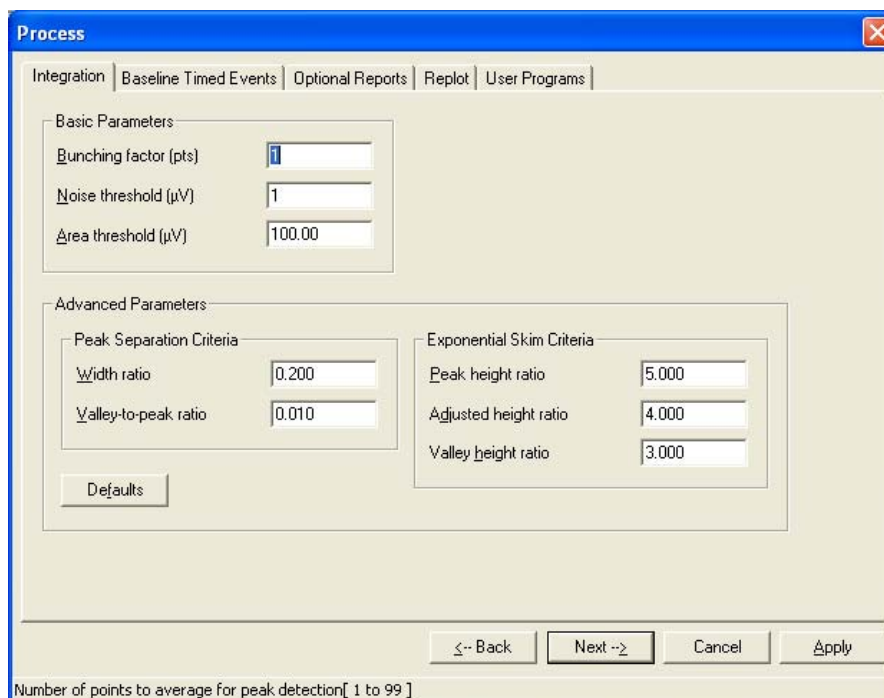
**Рис. 4.34.** Окно Instrument Control. Настройка программы подачи газа-носителя в колонку

интерфейса хроматографа»). В поле Program time показана суммарная длительность программ инжектора и термостата. Поле Cryo для хроматографа Clarus 600 неактивно, поскольку он не снабжен крио-термостатом. В поле Oven устанавливается максимальная рабочая температура термостата, которая определяется максимальной рабочей температурой установленных в хроматографе колонок. Например, в хроматографе установлено две колонки Elite Plot Q (максимальная рабочая температура 250°C) и Elite

Molsieve (максимальная рабочая температура 350°C), в этом случае максимальную рабочую температуры термостата следует установить равной 250°C. Также в поле Aux Heated Zone можно установить нагрев вспомогательной зоны



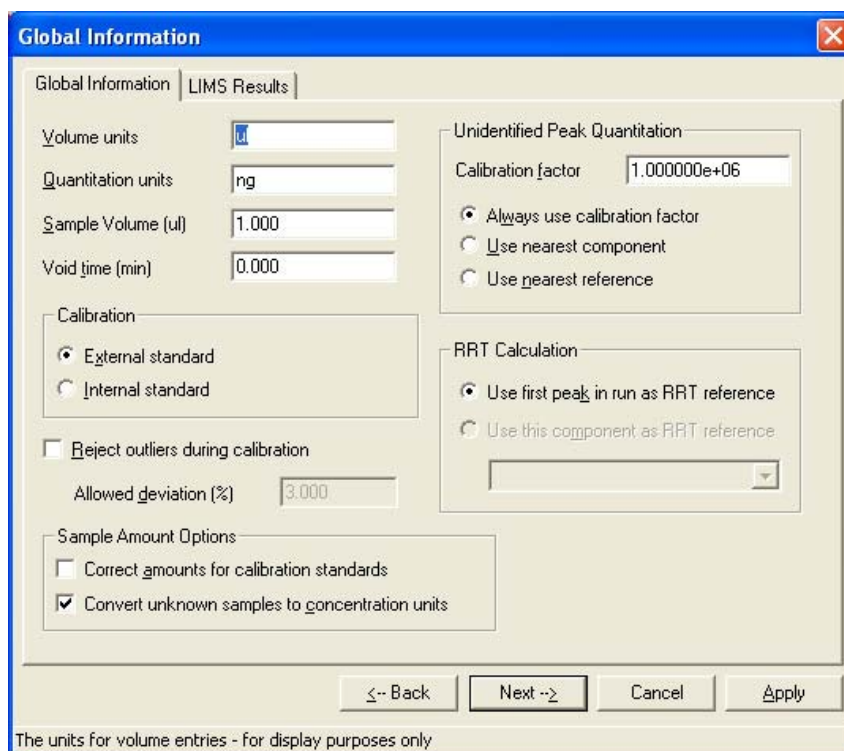
**Рис. 4.36.** Окно Instrument Control. Программирование событий



**Рис. 4.37.** Окно настройки параметров обработки хроматограммы

Вкладка Carrier (рис. 4.34) позволяет настраивать программу подачи газа носителя в хроматографическую колонку. В поле Carrier A и Carrier B устанавливается программа





**Рис. 4.38.** Окно установки параметров для проведения количественного анализа

газа-носителя для инжектора А и инжектора В соответственно, программа может состоять из 10 сегментов. В поле Program time показана суммарная длительность программы подачи газа. В поле Column вводятся параметры хроматографической колонки (длина, внутренний диаметр и компенсация вакуума). В поле Split Control вводятся параметры разбавления пробы. Разбавление может регулироваться по соотношению потока газа носителя и потока дополнительного газа для разбавления (режим Ratio), либо величиной потока газа для разбавления (режим Flow). В поле Mode указывается режим контроля программы подачи газа-носителя: по давлению на входе в колонку (Pressure), по расходу (Flow) или же по линейной скорости газа-носителя (Linear velocity).

Во вкладке Detectors (рис. 4.34) устанавливаются параметры работы детектора. В поле Temp указывается температура корпуса детектора, в поле range – величина тока (4 – 160 мА, 3 – 120 мА, 2 – 80 мА, 1 – 40 мА), пропускаемого через филамент, Autozero – автообнулению базовой линии. Filament on/off – включение и выключение филамента. В поле Gases Ref(He) устанавливает величину потока газа-сравнения. В поле INT Attenuation задает величину ослабления сигнала, а поле Offset – сдвиг нулевой линии на указанный уровень.

Следующая вкладка Instrument Timed Events (рис. 4.36) используется для событий, происходящих в процессе выполнения хроматограммы. В качестве таких событий могут выступать открытие и закрытие различных клапанов, с помощью которых можно,

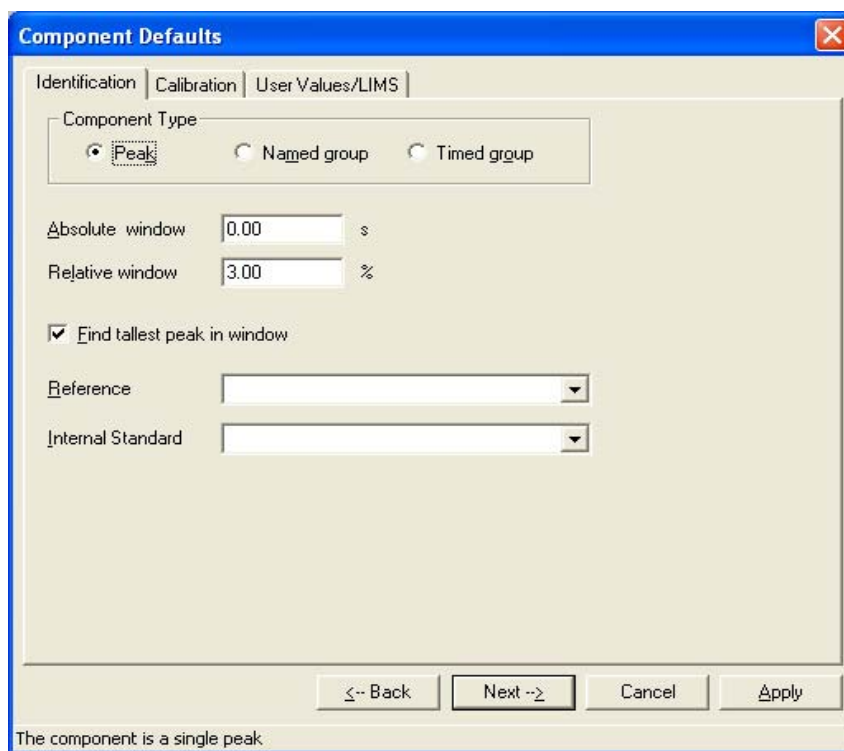
например, реализовывать отдув определенного компонента, выходящего из хроматографической колонки, для того, чтобы он не попал в детектор.

После настройки параметров хроматографа появляются окна рис. 4.37-4.41, в которых настраиваются параметры обработки хроматограммы. В окне Process устанавливаются параметры интегрирования и разделения пиков.

В следующем окне Global Information рис. 4.38 устанавливаются параметры для проведения количественного анализа, в частности единицы объема (в данном примере  $\mu\text{l}$ ), единицы массы и объем впрыскиваемой пробы. Калибровку можно проводить как по-внешнему, так и по внутреннему стандарту. Так же в данном окне можно ввести калибровочный фактор для пиков, которые не были идентифицированы.

В окне Component Defaults (рис. 4.39) вводятся настройки для поиска пика по умолчанию, в частности вводится абсолютная и относительная погрешность при поиске пика.

На следующем этапе настройки метода открывается окно Components, которое



**Рис. 4.39.** Окно настройки для поиска пиков

содержит вкладки Identification (рис. 4.40) и Calibration (рис. 4.41). Вкладка Identification служит для создания списка веществ, которые содержатся в разделяемой смеси, для каждого соединения требуется указать время удерживания (Retention time), а также абсолютную (Absolute window) и относительную (Relative window) погрешности при идентификации пика на хроматограмме. В случае если в диапазоне в указанном диапазоне



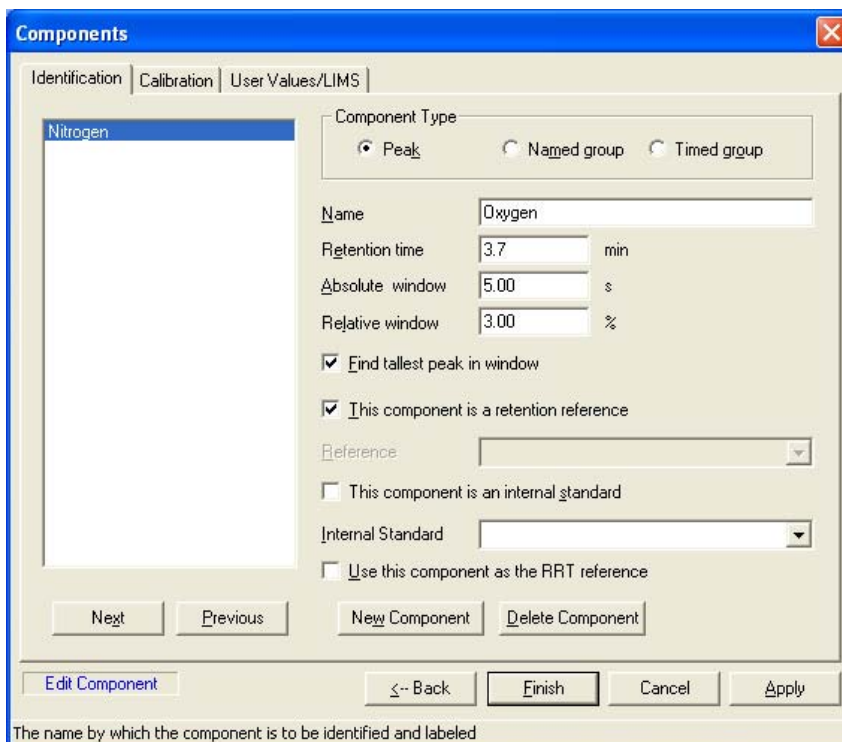


Рис. 4.40. Окно Components, вкладка Identification

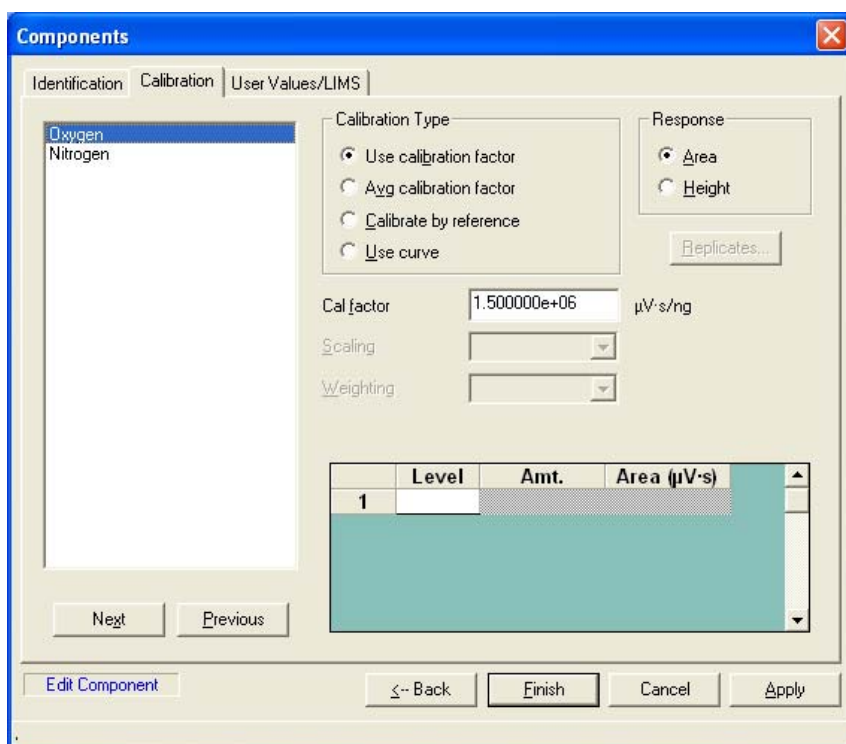
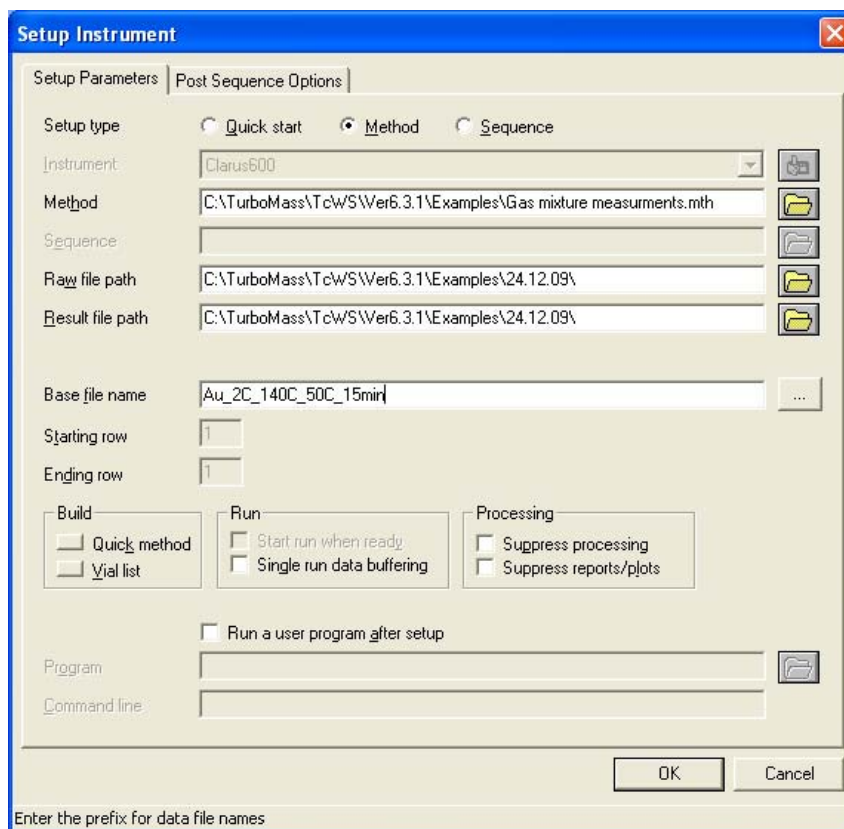


Рис. 4.41. Окно Components вкладка Calibration

найдется несколько пиков, программа идентифицирует самый большой пик данному веществу, в случае если поставлена галочка «Find tallest peak in window». Также вещество может использоваться репер, при определении времен удержания других соединений, для этого нужно поставить галочку «This component is a retention reference».

Во вкладке Calibration для каждого из компонентов смеси можно выбрать способ калибровки для проведения количественного анализа: калибровочный коэффициент



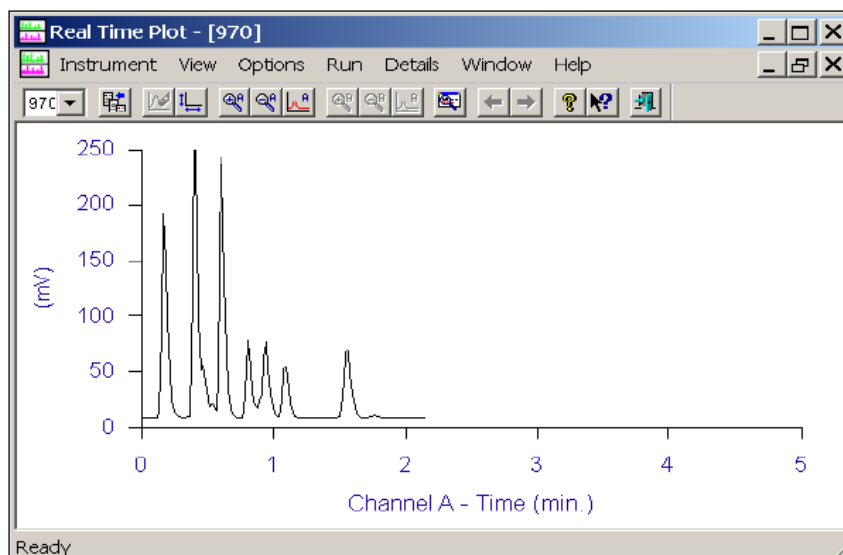
**Рис. 4.42.** Окно для загрузки метода в хроматограф

(Calibration factor), вычисление концентрации относительно репера (Calibrate by reference) или калибровочный график (Use curve). Так же можно выбрать какой параметр пика будет использоваться для количественного анализа: площадь пика или его высота.

После нажатия кнопки Finish хроматографический метод создан, перед использованием его необходимо сохранить, выбрав File → Save в окне Method Editor. Изменить настройки метода можно через основное меню окна Method Editor используя пункты меню: Instrument, Process и Components. После сохранения метод можно использовать.

Для того, чтобы начать анализ по созданному методу в окне TotalChrom Navigator необходимо нажать на кнопку Setup, после чего появится окно Setup Instrument (рис. 4.42). В поле setup type требуется выбрать Method, в поле Method указать путь к созданному методу, в поле Raw file path и Result file path путь к папке в которой будут сохраняться файлы с хроматограммой и файл с результатами. В поле Base file name – указать имя файл. После чего нажать кнопку ОК – хроматографический метод начнет загружаться в хроматограф.

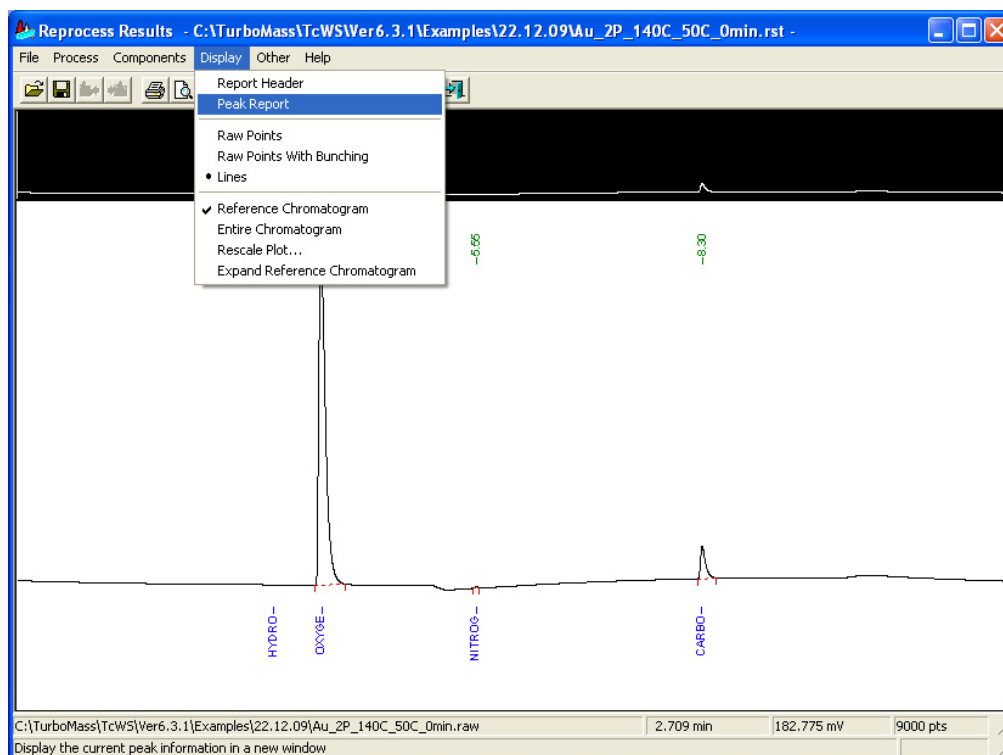
После того как хроматограф будет готов к выполнению анализа, на дисплее хроматографа появится Ready. Нажимать кнопку Start и инжектировать пробу в хроматограф (инжекция произойдет автоматически, если установлен автосемплер). В программе TotalChrom Navigator предусмотрена кнопка Real time plot, которая позволяет



**Рис. 4.43.** Окно Real Time Plot, для просмотра процесса сбора данных

отображать данные по мере их сбора интерфейсом. Нажатие кнопки приведет к открытию окна Real Time Plot (рис. 4.43), в котором также можно масштабировать получаемый график.

После завершения сбора данных хроматограмму можно обработать с использованием программы Reprocess Results. Для того чтобы запустить эту программу в окне TotalChrom Navigator нужно нажать кнопку Result. Окно программы Reprocess results показано на рис. 4.44. На хроматограмме каждый пик идентифицирован в соответствии с



**Рис. 4.44.** Окно программы Reprocess Results

данными, которые были введены в при создании метода в окне Components. Для того, чтобы получить полную информацию о пиках (рис. 4.45) в меню Display нужно выбрать пункт Peak Report. Программа выведет информацию о временах удерживания, площади, высоте пиков, а также о содержании вещества (в том случае, если в процессе создания метода был установлен калибровочный коэффициент).

Также программа Reprocess results позволяет распечатать отчет и файл информации об используемом методе. Для этого, в меню файл необходимо выбрать пункты Print Report и Print Method.

GAS SEPARATION_Report								
P...	ComponentName	Time [min]	Area[uV*sec]	Height[uV]	Area[%]		EL	RawAmount
1	Oxygen	3.672	677805.01	117010.13	93.17		BB	0.6778
2	Nitrogen	5.554	741.24	257.90	0.10		BB	0.0007
3	Carbon monoxide	8.295	48934.52	11854.80	5.73		BB	0.0489

**Рис. 4.45.** Информация о пиках

#### Установка метода и проведение анализа с использованием масс-детектора под управлением программы TurboMass

К проведению хроматографического анализа с использованием масс-детектора можно приступить только после того, как камера масс-спектрометра откачана до давления не менее  $2.5 \cdot 10^{-5}$  торр. Предварительная подготовка масс-спектрометра к анализу описана в разделе «Подготовка прибора к работе». После того, как система готова к работе можно создавать метод анализа. При проведении хроматографического анализа с использованием масс-спектрометрического детектора необходимо выполнить настройку масс-детектора, создать метод работы масс-детектора и хроматографа.

Параметры работы масс-детектора устанавливаются в окне Tune page рис. 4.46. В этом окне можно устанавливать следующие параметры: температуру трансферной линии, параметры ионного источника (энергия электронного пучка, потенциал репеллера и температуру ионного источника), параметры масс-детектора (энергию ионов, напряжение на фотоэлектронном умножителе). Для проведения рутинных анализов рекомендуется настроить данные параметры при помощи калибровки по стандартному веществу (октофторнафталина), для этого в меню Calibration нужно выбрать пункт Calibration Instrument.

После этого необходимо создать метод, по которому будет работать хроматограф. Для этого в основном окне программы TurboMass рис. 4.47 нужно нажать кнопку Inlet Editor, после чего откроется окно для создания метода хроматографа. Процедура создания метода в целом аналогична процедуре создания метода под управлением программы TotalChrom.

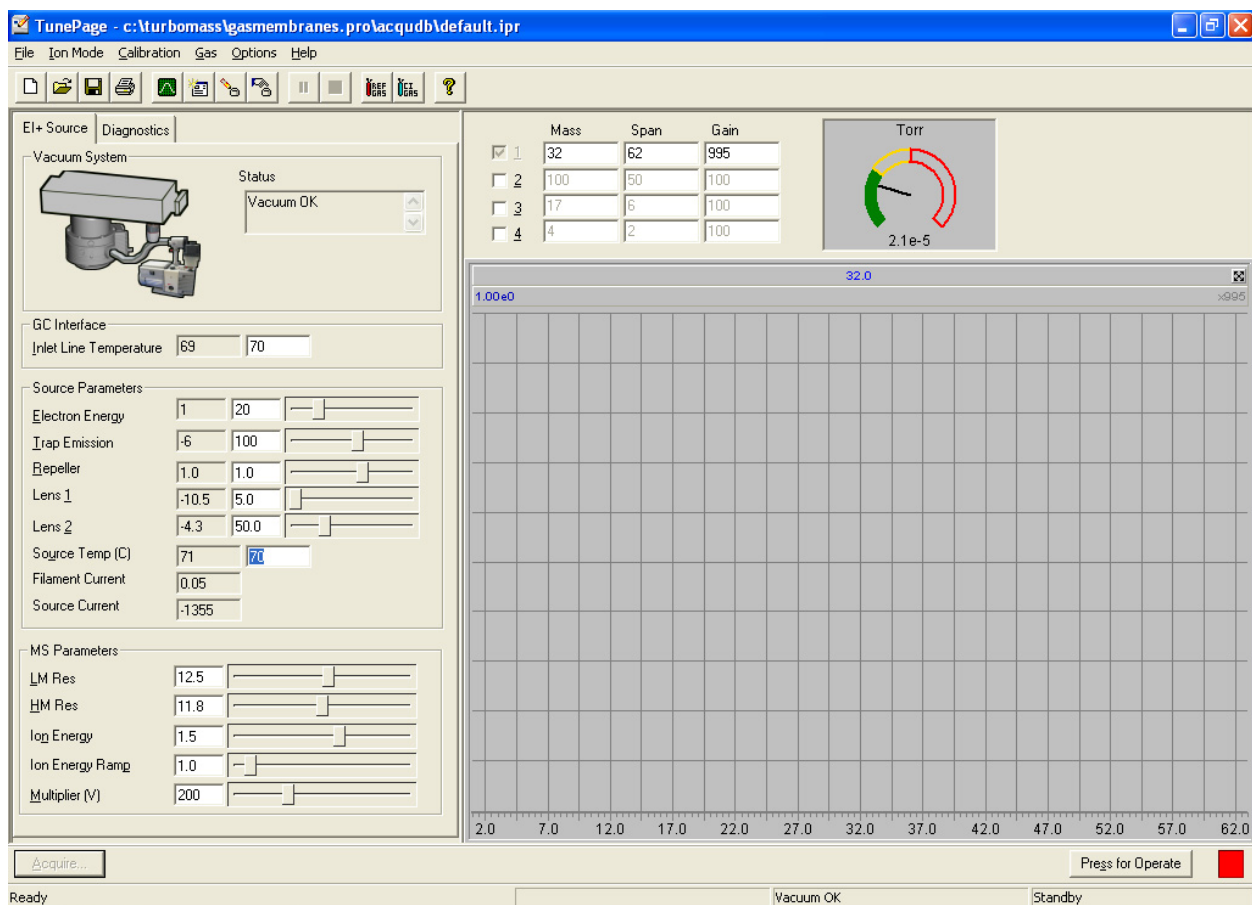


Рис. 4.46. Окно TunePage программы TurboMass

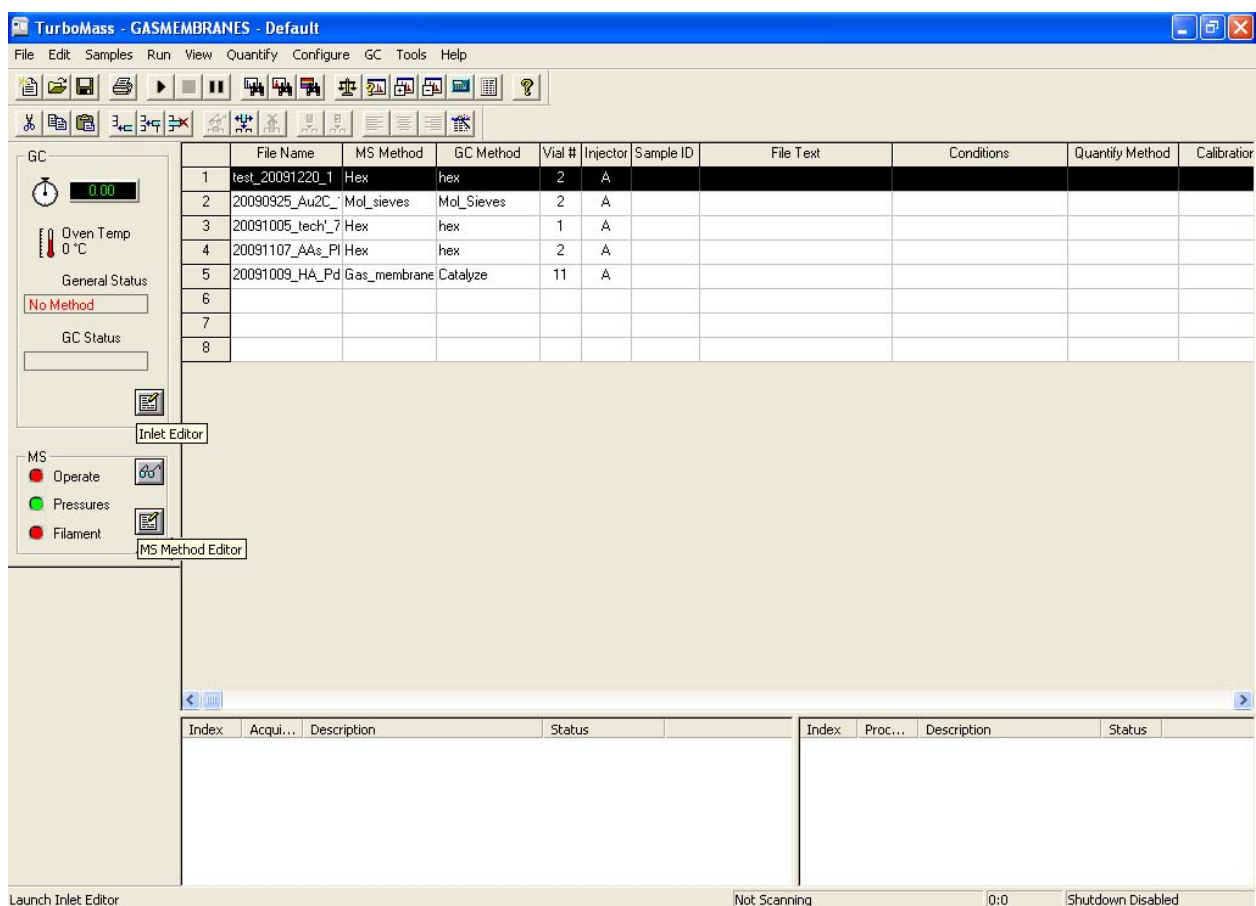


Рис. 4.47. Основное окно программы TurboMass

Для создания метода масс-спектрометра нужно нажать кнопку MS Method Editor в

окне программы TurboMass, после чего появится окно настройки метода масс-спектрометра рис. 4.48. В поле Mass (m/z) выбирается диапазон масс в котором проводится сканирование, в поле Time (Mins) – интервал работы масс-спектрометра, в поле Method – режим работы масс-спектрометра и формат записи данных. В поле Scan Duration – время на один скан по всей области m/z и время между сканированиями. После создания метода его необходимо сохранить

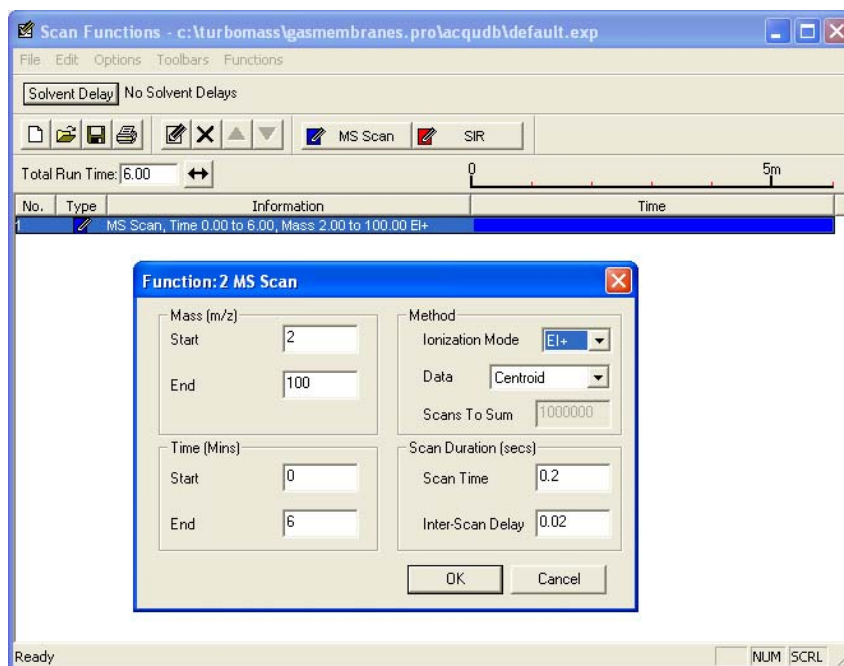


Рис. 4.48. Окно настройки метода масс-спектрометра

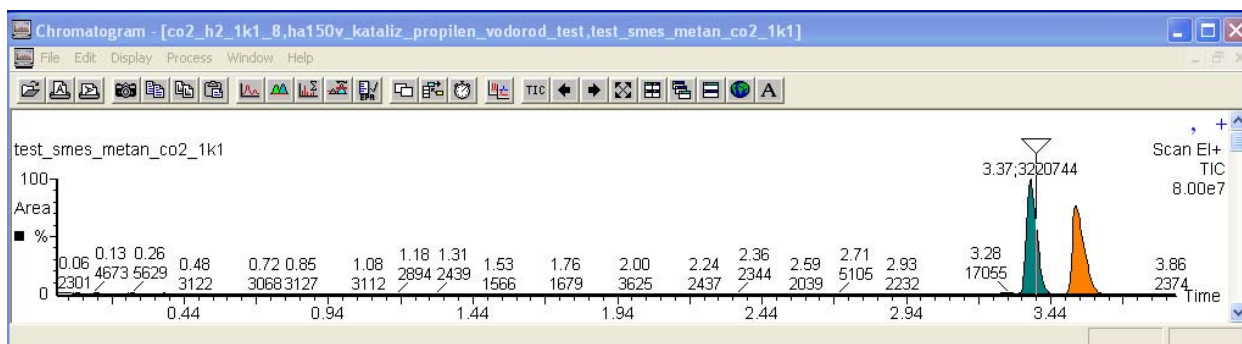


Рис. 4.49. Окно Chromatogram

После того, как все методы созданы, можно начать выполнение анализа. Для этого, в поле FileName нужно ввести имя файла, в полях MS method и GS method – название метода хроматографа и масс-спектрометра, после чего нужно нажать кнопку Start run для того, чтобы загрузить методы в хроматограф и масс-спектрометр. После того как хроматограф будет готов к выполнению анализа, на дисплее хроматографа появится Ready. Нажимать кнопку Start и инжестировать пробу в хроматограф (инжекция произойдет автоматически, если установлен автосемплер).



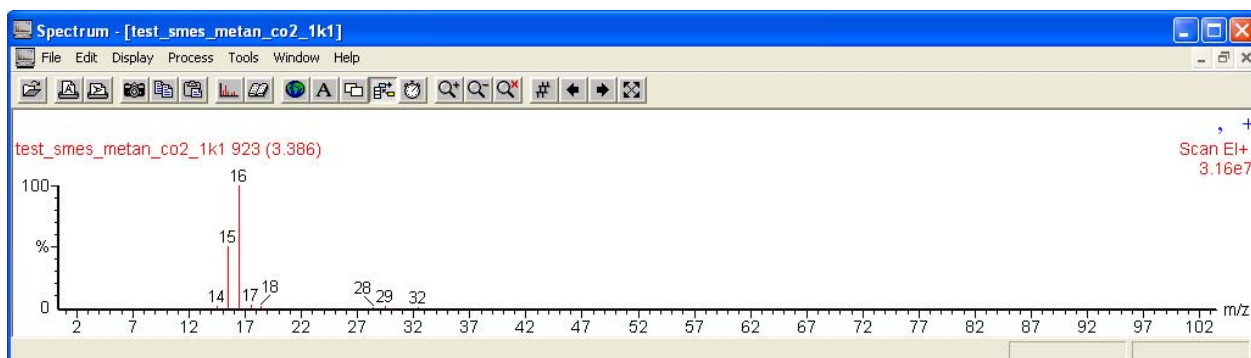


Рис. 4.50. Окно Spectrum

Для того, чтобы отображать данные по мере их сбора интерфейсом необходимо нажать кнопки View spectrum и View chromatogram в основном окне программы TurboMass. После нажатия этих кнопок откроются окна chromatogramm (рис. 4.49) и spectrum (рис. 4.50). В которых будет отображаться хроматограмма (зависимость суммарного ионного тока детектора от времени) и масс-спектр в указанной точке соответственно.

Для того чтобы вычислить площадь пиков на хроматограмме их нужно проинтегрировать, выбрав пункт Integrate в меню Process. Также можно построить хроматограмму только по одному из соотношений  $m/z$ , либо по выбранному диапазону  $m/z$ , для этого в меню Display нужно выбрать пункт Mass, и в открывшемся окне ввести

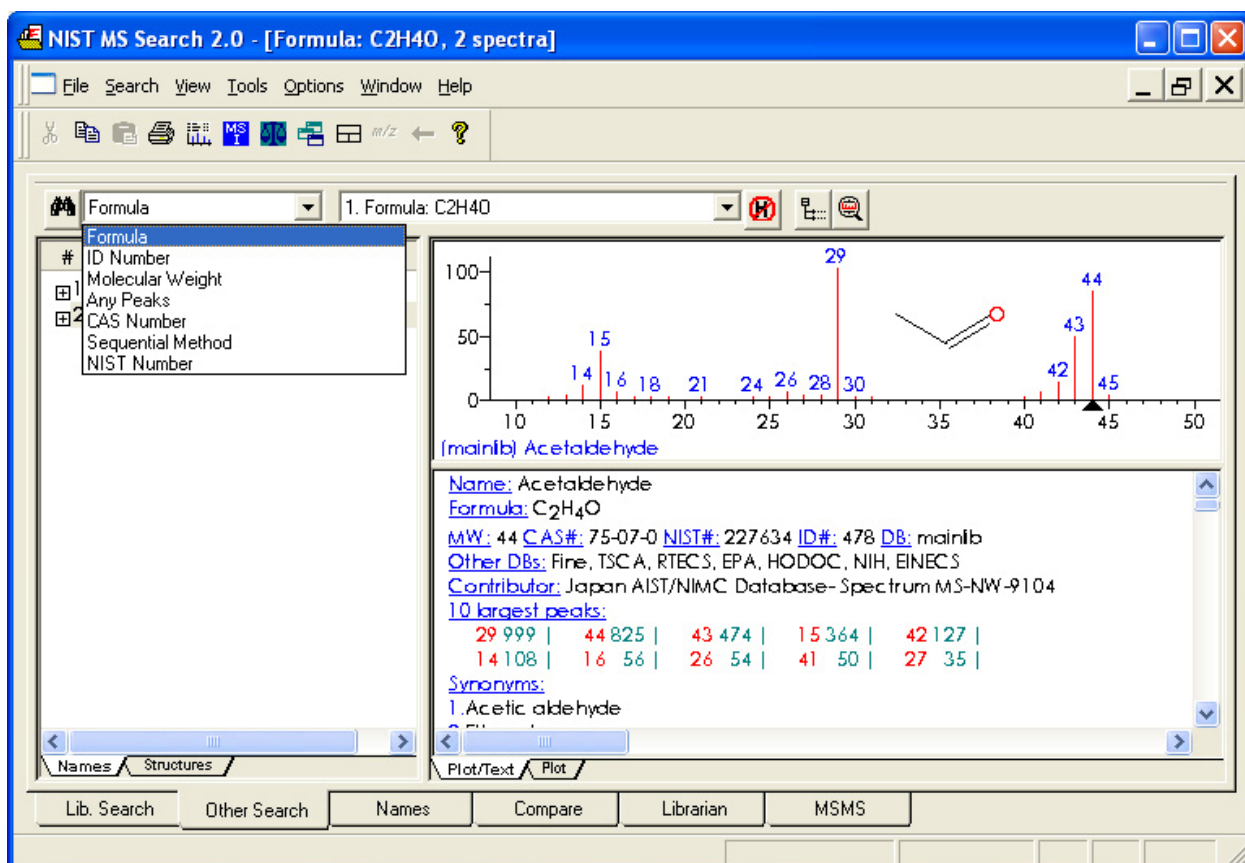


Рис. 4.51. Окно программы NIST MS Search v2.0

требуемую массу (или диапазон масс).

#### Идентификация соединений с использованием базы данных NIST Mass Spectral Database.

Для идентификации соединений можно использовать как библиотеку программы TurboMass, так и базу данных NIST. Запуск базы данных: Programs → NIST Mass Spectral Database → MS Search v2.0, окно программы показано на рис. 4.51. Данная программа позволяет проводить поиск по химической формуле соединений (Formula), по молекулярной массе (Molecular weight), по наличию в масс-спектре тех или иных пиков, а также по номеру вещества в базе данных NIST. Вещество можно идентифицировать после сравнения его масс-спектра с масс-спектром полученным в эксперименте.

### ***Пробоподготовка***

#### Подготовка порошковых катализаторов

Образец порошкового катализатора перетирается в агатовой ступке, затем из порошка спрессовывается таблетка. После чего таблетку снова измельчают в «порошок» и просеивают через сита 200 мкм и 100 мкм. От фракции, прошедшей через сито 200 мкм и задержанной ситом 100 мкм берут навеску образца и загружают в кварцевый реактор. При необходимости проводят восстановление или окисление образца в реакторе.

#### Подготовка мембранных катализаторов

Образец мембранного катализатора закрепляется в держателе, после чего производится проверка на герметичность его закрепления. При необходимости проводят восстановление или окисление образца в реакторе.



## **5. Список рекомендуемой литературы**

1. Я. И. Яшин, Е. Я. Яшин, А. Я. Яшин, Газовая хроматография, Транслит, Москва, 2008
2. Н.И. Царев, В.И. Царев, И.Б. Катраков ПРАКТИЧЕСКАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ Издательство Алтайского государственного университета Барнаул • 2000
3. К. И. Сакодынский, Аналитическая хроматография, Химия, Москва. 1993

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

---

**ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ**

**ПРИЛОЖЕНИЕ №1 К МЕТОДИЧЕСКОМУ ПОСОБИЮ:**

«Хроматография и хроматомасс-спектрометрия»

**СЕРТИФИКАЦИОННАЯ МЕТОДИКА**

Составил

Магистрант 2 г/о

*Петухов Дмитрий Игоревич*

Руководитель:

к. х. н., асс., А.А. Елисеев

**МОСКВА 2010**

## 6. Назначение метода

Настоящая методика устанавливает порядок выполнения измерений по определению следующих характеристик гетерогенного катализатора: степени конверсии, селективности, каталитической активности для катализаторов различного химического состава. Измерения проводятся методом газовой хроматографии.

Методика выполнения измерений предназначена для изучения катализаторов различного химического состава следующей

- Катализаторов окислительно-восстановительных (одноэлектронных) реакций, в том числе окисления, восстановления, гидрирования, дегидрирования (Типичные катализаторы данных процессов являются металлы и полупроводники).
- Катализаторов кислотно-основных (ионных) реакций, в том числе, каталитического крекинга, гидратации, дегидратации, гидролиза, реакции изомеризации, полимеризации и конденсации органических веществ (Типичные катализаторы этого класса – твердые тела, обладающие кислотными ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ , цеолиты) или основными ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) свойствами).
- Комплексные соединения, катализирующие, например, полимеризацию олефинов по Цинглеру-Натте на твердом  $\text{TiCl}_3$ .

по показателям: степень конверсии, каталитическая активность, частота оборотов (TOF), селективность.

Метод основан на хроматографическом разделении продуктов каталитической реакции на капиллярной колонке с последующим их анализом, с использованием, детектора по теплопроводности или масс-спектрометра:

- Степень конверсии определяется, как отношение концентрации реагента в данном эксперименте, к концентрации реагента в эксперимента, когда каталитическая реакция не протекает. Кроме того, степень конверсии может определяться как отношение концентрации продукта реакции в данном эксперименте, к концентрации продукта в опыте, когда отсутствуют (то есть в случае 100% конверсии).
- Каталитическую активность определяют как отношение скорости реакции, отнесенной к массе катализатора. В случае использования реактора идеального вытеснения, скорость реакции определяют, меняя скорость подачи реагентов и измеряя степень конверсии. Для определения скорости реакции, требуется взять такие значения скорости подачи реагентов, при которых степень конверсии не равна 100%.

Скорость реакции определяется по следующей формуле:

$$r = \frac{P \cdot \nu}{R \cdot T \cdot V_{\text{еакт.}}} \cdot \alpha \cdot C, \text{ где } r - \text{ скорость реакции в моль/}(\text{м}^3 \cdot \text{с}), P - \text{ давление в}$$

реакторе в Па,  $R$  – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(моль·К),  $T$  – температура в К,  $V_{\text{реакт}}$  – объем, занимаемый катализатором в  $\text{м}^3$ ,  $\nu$  - скорость подачи реагентов в  $\text{м}^3/\text{с}$ ,  $C$  – объемная доля реагента в исходной смеси,  $\alpha$  - степень конверсии. Для более точного определения скорости реакции, рекомендуется взять несколько точек с различным значением конверсии.

Каталитическую активность определяют по следующей формуле:  $A_m = \frac{r}{m}$ , где  $r$  – скорость реакции,  $m$  – масса катализатора.

- Частота оборотов (TOF), представляющее собой число каталитических актов на одном активном центре при данных температуре, давлении, соотношении реагентов и степени превращения. Частота оборотов, можно определить, как соотношение скорости реакции, к числу активных центров на поверхности катализатора. Следует отметить, что число активных центров необходимо оценивать отдельно, например, в случае платинового катализатора, число активных центров можно оценить методом импульсной адсорбции СО. Частота оборотов вычисляется по формуле:

$$\text{TOF} = \frac{r}{N}, \text{ где } r - \text{ скорость реакции, } N - \text{ количество активных центров на поверхности катализатора.}$$

- Селективность – отношение скоростей данной реакции к сумме скоростей всех реакций, протекающих на данном катализаторе в тех же условиях с участием реагентов. Селективность определяется по формуле:

$$S = \frac{r}{\sum r_i} = \frac{c}{\sum c_i}, \text{ где } r - \text{ скорость, интересующей нас реакции, а } \sum r_i - \text{ сумма}$$

скоростей всех реакций.  $c$  – концентрация интересующего нас продукта на выходе из реактора,  $c_i$  – суммарная концентрация всех продуктов каталитической реакции.

## 6.1 Показатели точности

Погрешность измерений ( $P=0.95$ ) соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

Таблица 1. Сведения об оценке показателей точности МВИ

Наименование показателей и единиц измерений	Оценка показателя воспроизводимости	Оценка показателя правильности*	Оценка показателя точности
	$\sigma_R$ , отн. %	$\pm \Delta_c$ , отн. %	$\pm \Delta$ , отн. %

Степень конверсии	5	4	5
Скорость реакции	7	3	6
Каталитической активности	3	5	3
Селективность	10	8	5

\*границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики с принятой вероятностью  $P=0,95$

Для измерений показателя воспроизводимости, показателя правильности и показателя точности был взят стандартный образец катализатора окисления оксида углерода КО-10 ТУ 38,401192-92 на котором было проведено измерение степени конверсии, скорости реакции, каталитической активности и селективности в реакции окисления угарного газа в атмосфере с высоким содержанием водорода – состав газовой смеси 75%  $H_2$ , 1%  $O_2$ , 1%  $CO$ , и 23%  $He$ . Калибровка хроматографа проводилась по аттестованным газовым смесям с различным содержанием  $CO$ .

## 6.2 Условия измерений

При выполнении измерений необходимо соблюдать следующие условия:

6.3 Температура окружающего воздуха 15-30°C

6.4 Атмосферное давление 700-770 мм. рт. ст.

6.5 Относительная влажность воздуха 20-80%

6.6 Напряжение электрической сети 220±10В

## 6.3 Образцы для измерений

Использован стандартный образец катализатора окисления оксида углерода КО-10 ТУ 38,401192-92.

Контрольный анализ стандартного катализатора окисления оксида углерода КО-10 проводят 1 раз в месяц, а также после любых ремонтов, замен и перестановок оборудования.

## 6.4 Средства измерений, посуда, реактивы, вспомогательное оборудование, материалы

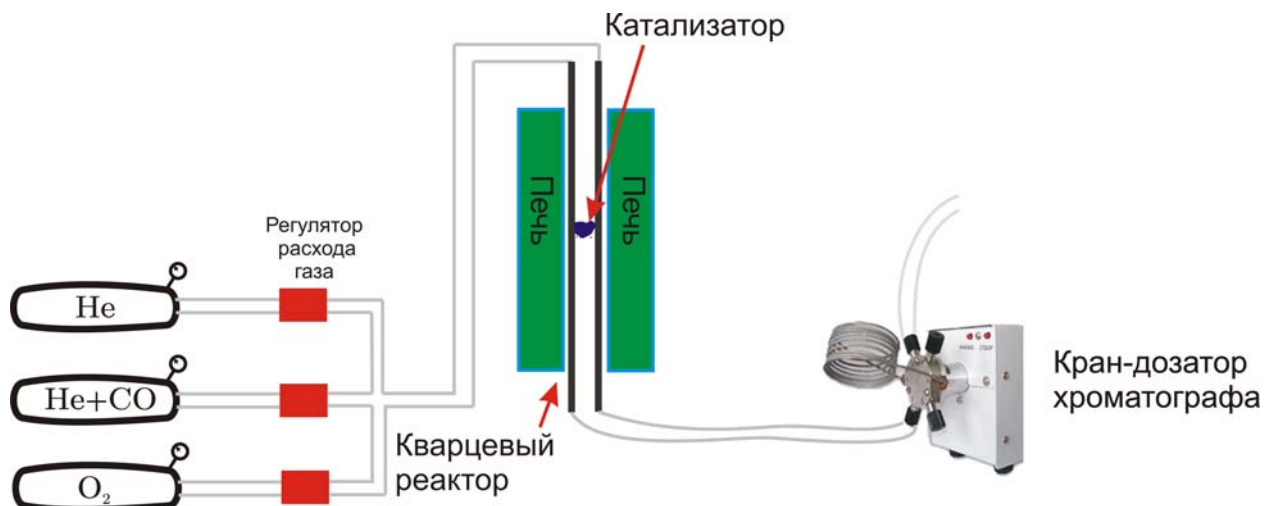
Измерение каталитической активности порошковых катализаторов проводят в кварцевом реакторе, схема установки в целом приведена на рисунке:

. При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, посуду, вспомогательное оборудование и материалы.

### 6.4.1 Средства измерения

Хромато-масс спектрометр Clarus 600 комплектуется двумя детекторами:

- Детектор по теплопроводности (ДТП) – универсальный детектор, позволяющий анализировать большинство соединений, в том числе газы, такие как кислород, азот и диоксид углерода. ДТП имеет очень большой динамический диапазон, что позволяет использовать его для анализа как высоких, так и низких концентраций.
- Масс-спектрометр Clarus 600s в качестве детектора. Масс-спектрометр оборудован турбомолекулярным насосом с производительностью 75 л/сек. Ионизация пробы осуществляется электронным ударом, диапазон детектируемых



Установка для измерения каталитической активности порошковых катализаторов

масс 1.0-1200.0 а.е.м., Анализ – квадрупольным масс-детектором.

Чувствительность масс-детектора: соотношение сигнал/шум для 1 пикаграмма октофторнафталина 150:1.

Данные детекторы обеспечивают довольно широкий диапазон детектируемых концентраций. Кроме того, хромато-масс спектрометр оборудован двумя инжекторами: нагреваемый инжектор со сбросом/без сброса и инжектором с программируемой температурой испарения. Термостат хроматографа позволяет задавать температуру от 25°C до 350°C с точностью 0,05°C. Хроматографические колонки – сменяемые. Для ввода газовой пробы используется трехходовой кран-дозатор.

#### 6.4.2 Вспомогательное оборудование, посуда

5.2.1 Ступка агатовая, пестик.

5.2.2 Пресс-форма

5.2.3 Пресс гидравлический с давлением до 15 тонн.

5.2.4 Набор металлических сит (квадратные ячейки с размером 100 и 200 мкм).

#### 6.4.3 Реактивы

5.3.1 Гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты (не менее 99.9999%) марки «60» ТУ 0271-001-45905715-02.

5.3.2. Реагенты, предназначенные для измерения каталитической активности: Не, смесь 10% СО в Не и О<sub>2</sub>.

### **Требования по безопасности**

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования промышленной безопасности в соответствии с действующими инструкциями при работе с электрооборудованием по ГОСТ 12.1.019-79, баллонами со сжатыми и сжиженными газами по ГОСТ 1586-84.

## **6.5 Требования к квалификации персонала**

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие специальное высшее образование, имеющие навыки работы в лаборатории «Хроматография», прошедшие краткосрочное (двухнедельное) обучение на данном приборе и прошедшие инструктаж по безопасности выполняемых работ.

## **6.6 Подготовка и выполнение измерений**

### **6.6.1 Подготовка прибора**

Подготовку прибора Clarus 600 к работе проводят согласно «Руководству оператора»

### **6.6.2 Подготовка пробы**

Образец порошкового катализатора перетирается в агатовой ступке, затем из порошка спрессовывается таблетка. После чего таблетку снова измельчают в «порошок» и просеивают через сита 200 мкм и 100 мкм. От фракции, прошедшей через сито 200 мкм и задержанной ситом 100 мкм берут навеску образца и загружают в кварцевый реактор. При необходимости проводят восстановление или окисление образца в реакторе.

### **6.6.3 Калибровка хроматографа**

Перед измерением каталитической активности образцов требуется предварительная калибровка хроматографа, с целью построения калибровочного графика. Для этого, через систему смешения газов, подключенную к петле хроматографа, пропускают несколько газовых смесей с известными концентрациями реагентов (либо продуктов, если конверсия будет определяться по площади пика продуктов). После чего строят калибровочный график зависимости интенсивности пика реагента (или продукта) от его концентрации.

### **6.6.4 Проведение измерений**

Через кварцевый реактор с образцом начинают пропускать газовую смесь реагентов. В программе управления хроматографом TotalChrom Workstation (ver. 6.3.1) создают метод для проведения анализа, который включает в себя:

- 1) Температурную программу работы термостата

- 2) Температурную программу работы инжектора
- 3) Программу управления давлением (объемной (мл/мин) или линейной (см/с) скоростью) газа-носителя
- 4) Степень разбавления инжестируемой пробы гелием
- 5) Настройки детектора по теплопроводности (температуру детектора, поток газа сравнения, ток нити накаливания, аттенюацию сигнала)
- 6) Времена удерживания компонентов смеси

Анализ данных концентрации веществ в смеси после прохождения катализатора проводят исходя из площадей пиков, соответствующих веществам, и предварительно построенной калибровочной зависимости.

#### **6.6.5 Формирование отчета**

Программа управления хроматографом TotalChrom Workstation (ver. 6.3.1) позволяет сформировать первичный отчет, который содержит следующие данные:

- 1) Метод, по которому проводилось измерение
- 2) Концентрации каждого из веществ, детектированных на хроматограмме (требуется указание коэффициента связи между интенсивностью пика и концентрацией вещества, рассчитанного из градуировочного графика)

После чего требуется рассчитать степень конверсии, каталитическую активность и «частота оборотов» образца по нескольким точкам (полученным при разной температуре или разном содержании реагентов).

#### **6.7 Обработка результатов измерений**

Результаты измерений рекомендуется обрабатывать в соответствии с приложением В.

#### **6.8 Оформление результатов измерений**

Результаты измерений оформляют записью в рабочем журнале, где указывается:

- Дата выполнения измерений
- Название образца
- Название метода, по которому проводился анализ
- Реакция, на которой производилось измерение каталитической активности
- Зависимость степени конверсии от температуры (времени или концентрации реагентов), каталитическую активность (при максимальной конверсии).



**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

---

**ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ**

**ОТЧЕТ ПО ПРИБОРНОМУ СПЕЦПРАКТИКУМУ:**

«Хроматография и хроматомасс-спектрометрия»

Составил

**Магистрант 2 г/о**

**Петухов Дмитрий Игоревич**

Руководитель:

к. х. н., асс., А.А. Елисеев

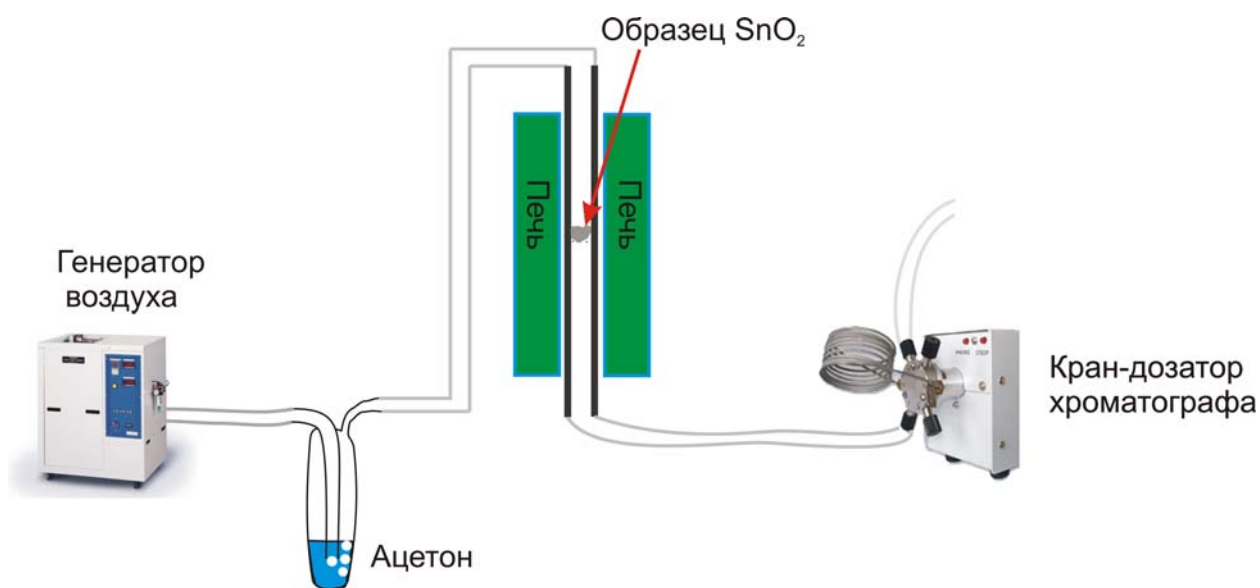
**МОСКВА 2010**

## 7. Примеры исследования образцов.

За рабочий период методом хроматомасс-спектрометрии было проведено исследование продуктов взаимодействия ацетона с поверхностью сенсорных материалов ( $\text{SnO}_2$  допированный  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), каталитической активности мембранных катализаторов Pt/анодный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Методом хроматографии с использованием детектора по теплопроводности проведено исследование каталитической активности системы  $\text{Au/TiO}_2$  в реакции окисления угарного газа в атмосфере, содержащей 10%  $\text{O}_2$ , и в атмосфере, содержащей 75%  $\text{H}_2$  и 1%  $\text{O}_2$ .

### 7.1 Исследование продуктов взаимодействия ацетона с поверхностью $\text{SnO}_2$ допированного $\text{La}_2\text{O}_3$ .

В рамках выполнения приборного практикума было проведено исследование взаимодействия ацетона с поверхностью сенсорных материалов на основе  $\text{SnO}_2$  в атмосфере сухого воздуха. Для этого была собрана специальная установка, схема которой представлена на рис. 7.1.

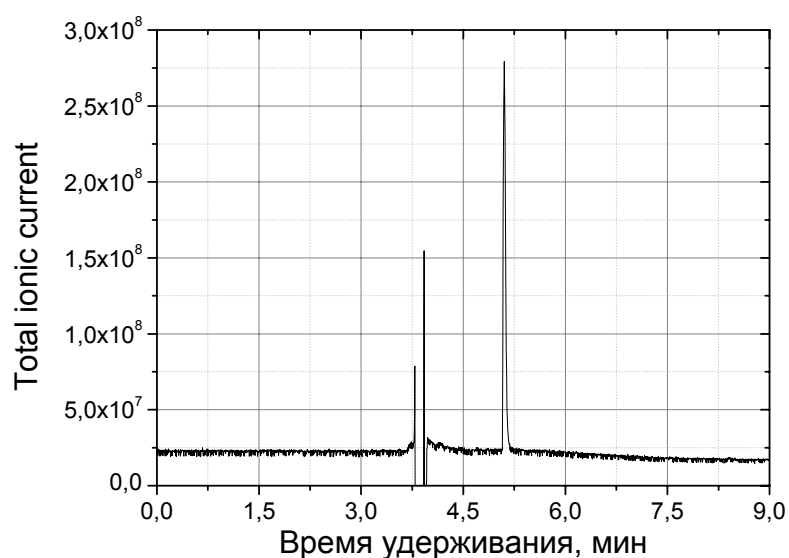


**Рис. 7.1.** Схема экспериментальной установки для исследования продуктов взаимодействия ацетона с поверхностью сенсорных материалов на основе  $\text{SnO}_2$

Образец модифицированного  $\text{SnO}_2$  помещался в кварцевый реактор, после чего, через него пропусклся воздух, насыщенный парами ацетона, температура образца оксида олова варьировалась от 100 до 200°C. Анализ проводился на хроматографической колонке "Витохром-М" Витокап - Al -0.2 (фаза SE-30). Для измерений были использованы следующие параметры хроматографа и масс-спектрометра:

Температурная программа инжектора	260°C в течение 9 минут
-----------------------------------	-------------------------

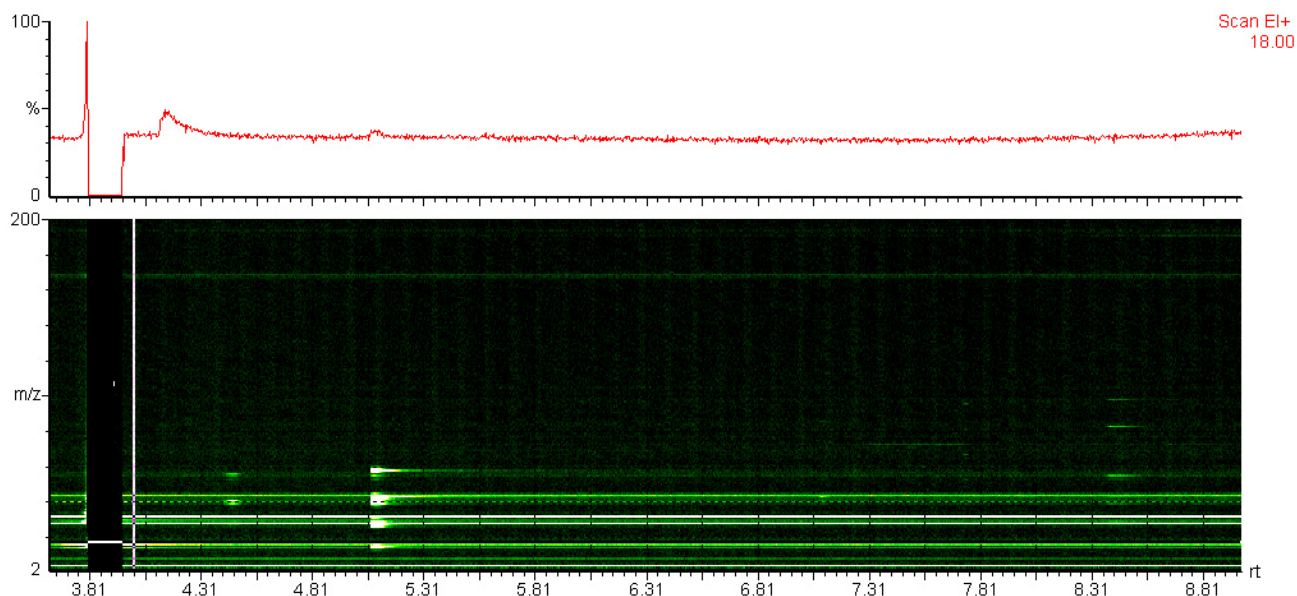
Температурная программа термостата	40°C в течение 4 минут Нагрев до 240°C со скоростью 40°C/мин
Поток газа-носителя	1 мл/мин
Степень разбавления	10
Энергия электронов	30
Температура ионного источника	100°C
Потенциал репеллера	1,0
Напряжение на ФЭУ	350



**Рис. 7.2.** Вид хроматограммы продуктов взаимодействия ацетона с поверхностью SnO<sub>2</sub> (режим суммарного ионного тока - TIC)

Типичный вид хроматограммы продуктов взаимодействия ацетона с поверхностью SnO<sub>2</sub> показан на рис. 7.2, однако, следует отметить, что на данной хроматограмме не удастся обнаружить пиков, соответствующих продуктам взаимодействия, на хроматограмме присутствуют пик, связанный с выходом воздуха (время удерживания 3.88 мин, на время выхода воздуха из колонки филамент отключался для того, чтобы избежать его окисления) и пик, соответствующий выходу ацетона (время удерживания 5.10 мин). Поскольку нами не были обнаружены пики, соответствующие продуктам взаимодействия, в режиме суммарного ионного тока (TIC), дальнейшая идентификация продуктов проводилась в режиме картирования (рис. 7.3) по одной оси соотношение  $m/z$ , до другой время удерживания, либо по хроматограммам для определенных соотношений  $m/z$ .

На рис. 7.3 видна серия пиков, времена удерживания и соотношения  $m/z$  для которых приведены в таблице 7.1



**Рис. 7.3.** Представление данных в режиме картирования. Продукты взаимодействия ацетона с поверхностью  $\text{SnO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  при температуре  $100^\circ\text{C}$  после 5 минут в атмосфере паров ацетона.

Таблица 7.1 времена удерживания и соотношения  $m/z$  для продуктов взаимодействия ацетона с поверхностью  $\text{SnO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  при температуре  $100^\circ\text{C}$  после 5 минут в атмосфере паров ацетона

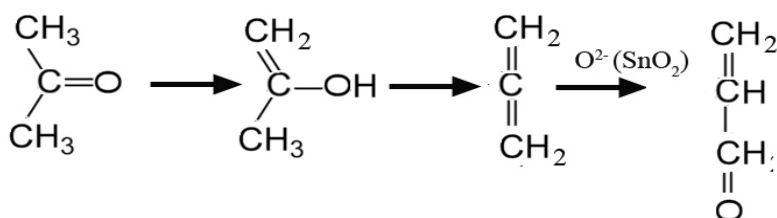
Время удерживания, мин	$m/z$	Вероятное соединение
4.16	17; 18	$\text{H}_2\text{O}$
4.46	39; 41; 53; 55; 56	2-бутен $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ $\text{H} \quad \text{CH}_3$ либо, акролеин $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$
5.10	15; 27; 39; 43; 55; 58	ацетон $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$
7.63	53; 67; 95; 96;	2-метилен-4-пентаналь $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$ либо 2,4-диметилфуран $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$
8.46	53; 55; 83; 98	3-пентен-2-он $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

Появление 2-метилен-4-пентаналь и 3-пентен-2-она можно объяснить как результат протекания альдольно-кетоновой конденсации.

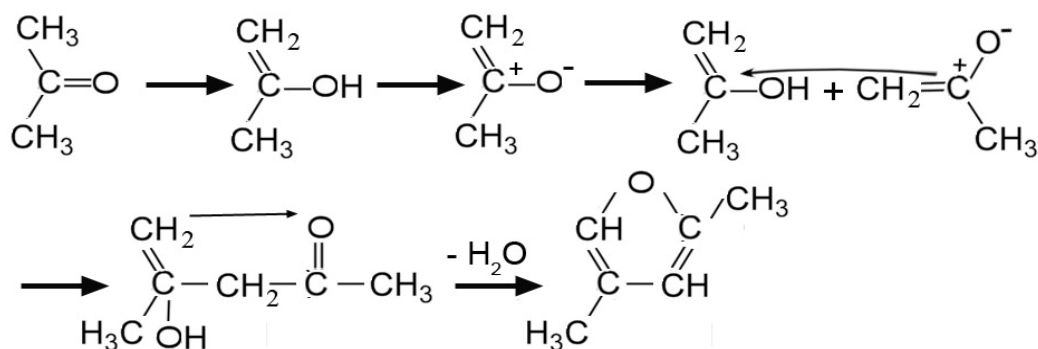
После 30 минут нахождения образца  $\text{SnO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  в атмосфере паров ацетона происходит полная адсорбция ацетона на поверхности образца, в результате того, что весь кислород хемосорбированный на поверхности израсходовался на реакции окисления ацетона. В результате чего, на хроматограмме не наблюдается выхода каких-либо компонентов, кроме воздуха (время удержания 3.88) рис. 7.4. Поверхность материала довольно легко регенерируется путем отжига в течение 10 минут в токе воздуха при температуре  $350^\circ\text{C}$ .

По данным проведенных измерений установлено, что в диапазоне температур от  $100^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$  в качестве продуктов взаимодействия ацетона с поверхностью  $\text{SnO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  в качестве продуктов образуются акролеин, 2,4-диметилфуран и 3-пентен-2-он. Механизм образования данных соединений следующий:

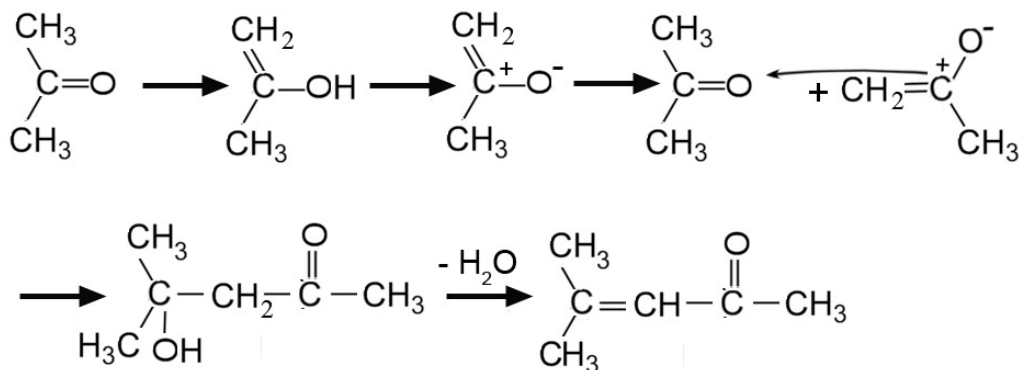
Механизм образования акролеина:

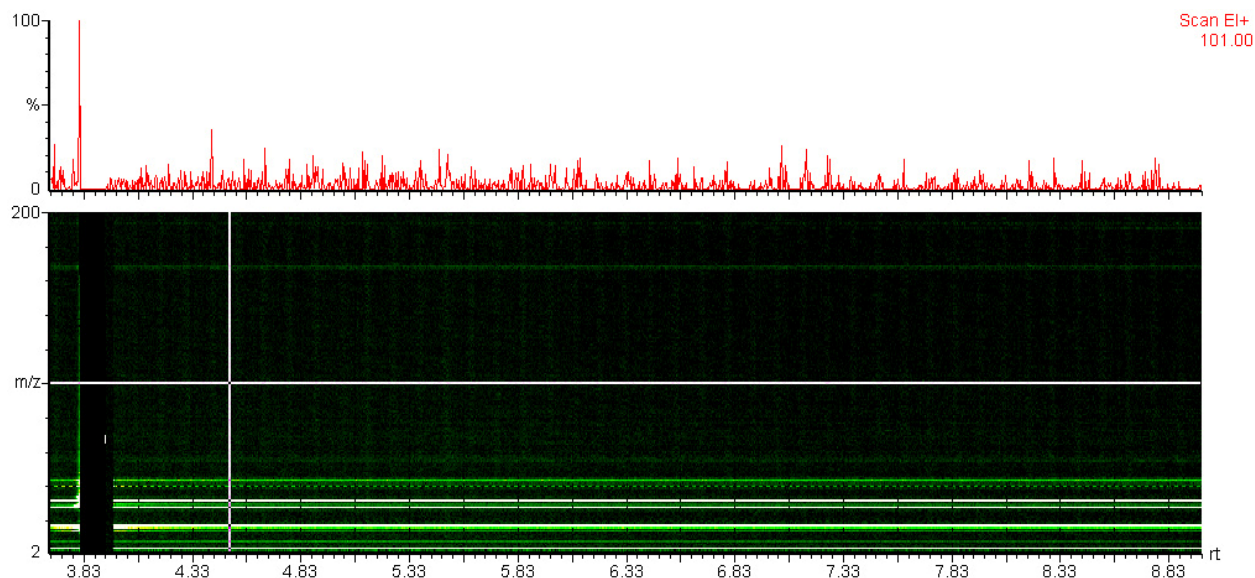


Механизм образования 2,4-диметилфурана:

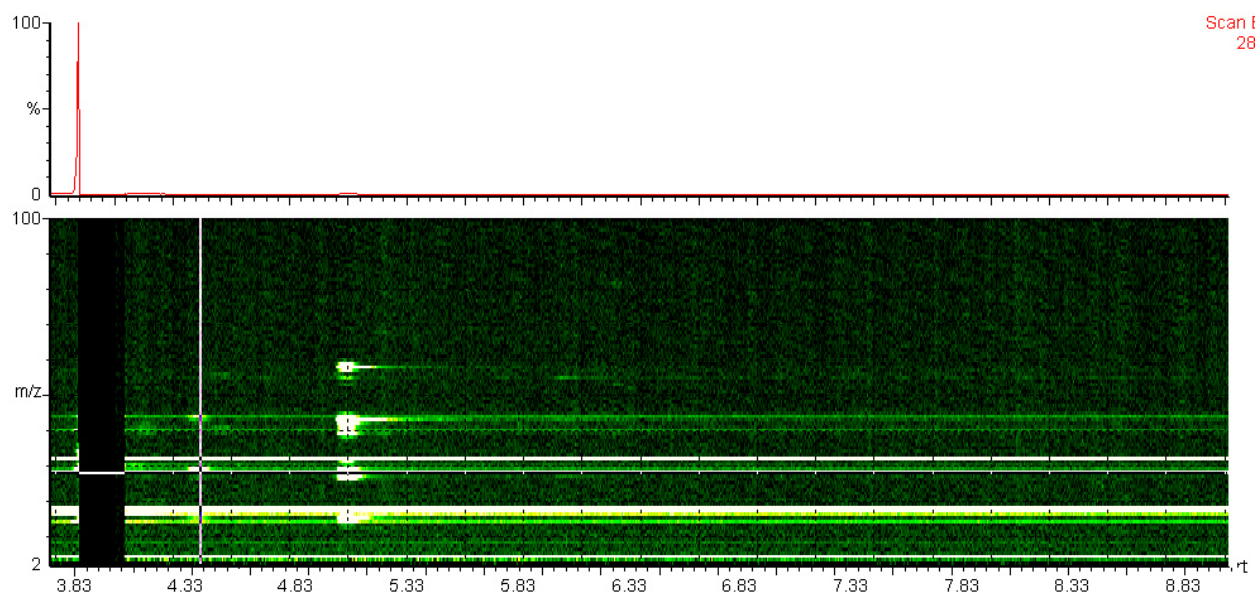


Механизм образования 3-пентен-2-она





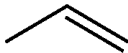

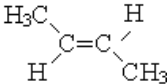
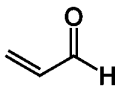
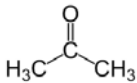
**Рис. 7.4.** Представление данных в режиме картирования. Продукты взаимодействия ацетона с поверхностью  $\text{SnO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  при температуре  $100^\circ\text{C}$  после 30 минут в атмосфере паров ацетона.



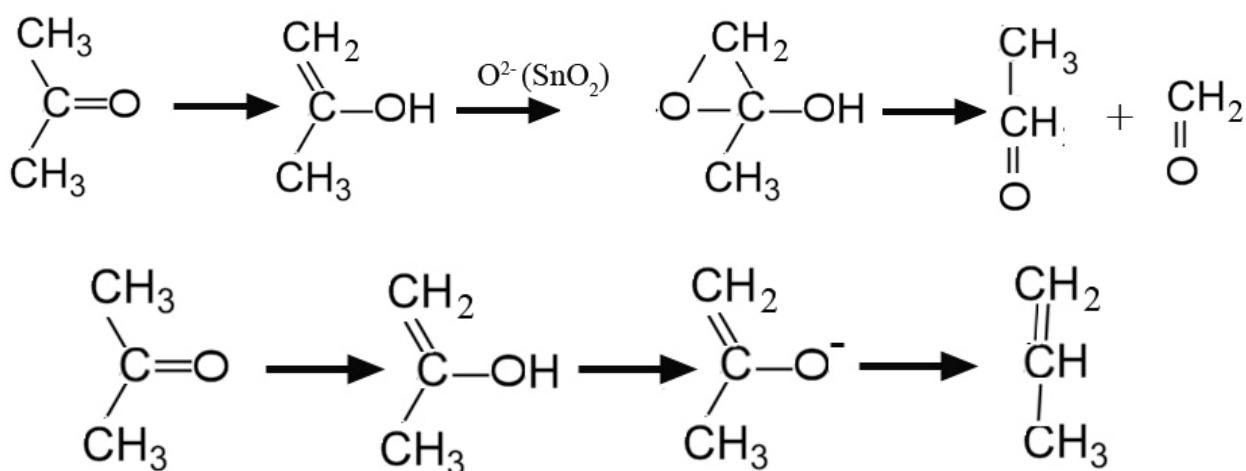
**Рис. 7.5.** Представление данных в режиме картирования. Продукты взаимодействия ацетона с поверхностью  $\text{SnO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  при температуре  $250^\circ\text{C}$  после 5 минут в атмосфере паров ацетона.

На рис. 7.5 представлено картирование для продуктов взаимодействия ацетона с поверхностью  $\text{SnO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  при температуре  $250^\circ\text{C}$ . Времена удерживания и соотношения  $m/z$  для каждой группы пиков приведены в таблице 7.2. Следует отметить отсутствие продуктов альдольно-кетоновой конденсации, таких как 2,4-диметилфуран и 3-пентен-2-он, кроме того, появляются такие продукты взаимодействия как пропен и ацетальдегид. Изменение состава образующихся соединений свидетельствует об изменении механизма взаимодействия ацетона с поверхностью  $\text{SnO}_2$  при повышении температуры.

Таблица 7.2 времена удержания и соотношения  $m/z$  для продуктов взаимодействия ацетона с поверхностью  $\text{SnO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  при температуре  $250^\circ\text{C}$  после 5 минут в атмосфере паров ацетона

Время удерживания, мин	$m/z$	Вероятное соединение
4.11	27; 39; 41;	пропен 
4.16	17; 18	$\text{H}_2\text{O}$
4.36	29; 44	ацетальдегид 
4.46	39; 41; 53; 55; 56	2-бутен  либо, акролеин 
5.10	15; 27; 39; 43; 55; 58	ацетон 

Механизм образования ацетальдегида и пропена следующий:



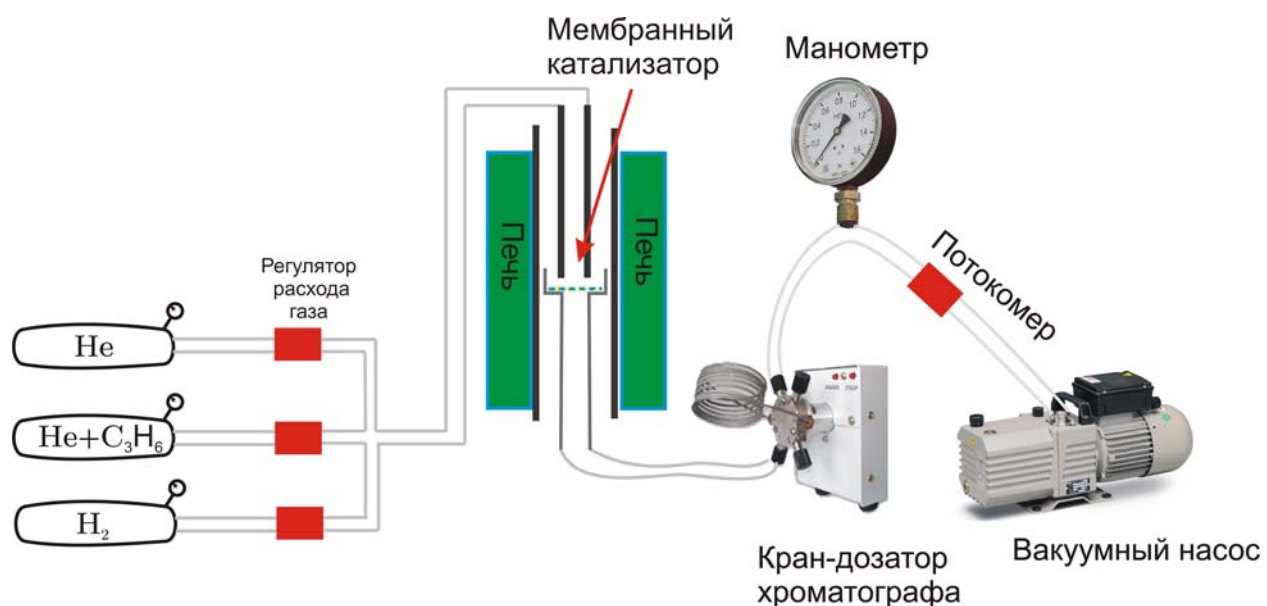
Также необходимо отметить, что после 30 минут нахождения образца  $\text{SnO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  в атмосфере паров ацетона, как и в предыдущем случае, происходит полная адсорбция ацетона на поверхности образца.

Нами были определены продукты и механизмы взаимодействия ацетона с поверхностью  $\text{SnO}_2$ , установлено изменение механизма взаимодействия при повышении температуры выше  $200^\circ\text{C}$



## 7.2 Исследование каталитической активности мембранных катализаторов Pt/анодный- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Для исследования каталитической активности мембранных катализаторов Pt/анодный- $\text{Al}_2\text{O}_3$  была сконструирована специальная установка, схема которой показана на рис. 7.6. Перед измерением мембрана газоплотно зажималась в держатель при помощи витонтовых колец, в процессе измерения за мембраной поддерживалось давление 0,7 атм. Измерение каталитической активности мембранных катализаторов проводилось на модельной реакции гидрирования пропилена. Интерес к проточным мембранным катализаторам вызван тем, что их использование позволяет увеличить конверсию в каталитической реакции за счет интенсификации контактов между реагентами и частицами катализатора, нанесенными на стенки пор мембраны. Было проведено исследование активности мембранных катализаторов с различным содержанием платины.



**Рис. 7.6.** Установка для измерения каталитической активности мембранных катализаторов

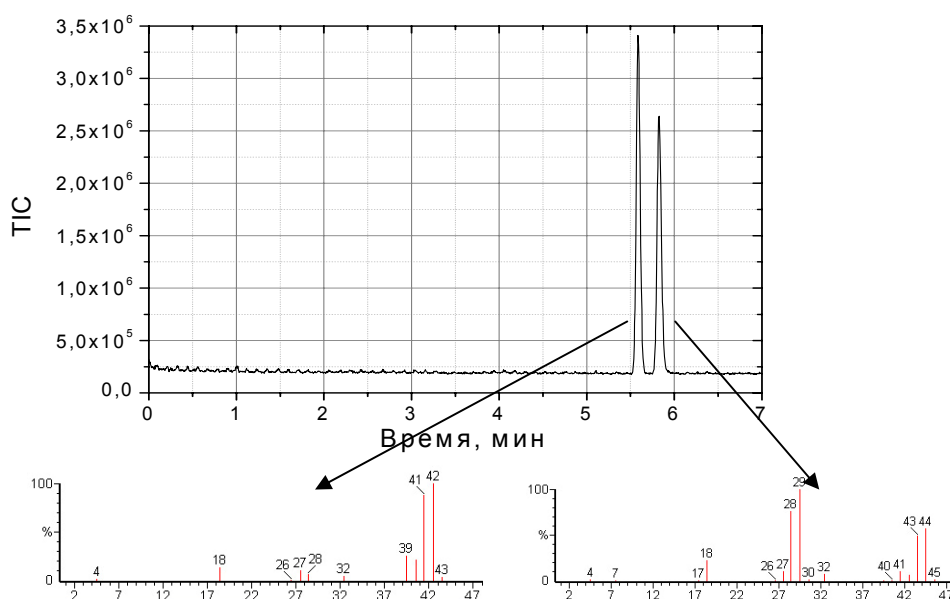
Мембраны анодного оксида алюминия были синтезированы методом анодного окисления алюминия в щавелевой кислоте при напряжении 150В (диаметр пор 170 нм), после чего была удалена алюминиевая подложка и барьерный слой, для того, чтобы сделать мембраны проницаемыми. Нанесение платины осуществлялось методом пропитки мембраны по влагоемкости с последующим отжигом при температуре 300°C.

Измерения каталитической активности проводили на смеси 3% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 3% H<sub>2</sub>, остальное He. Температура варьировалась от 25°C до 170°C. Измерение проводилось с использованием масс-спектрометрического детектора и хроматографической колонки



Elite PlotQ. Для измерений были использованы следующие параметры хроматографа и масс-спектрометра:

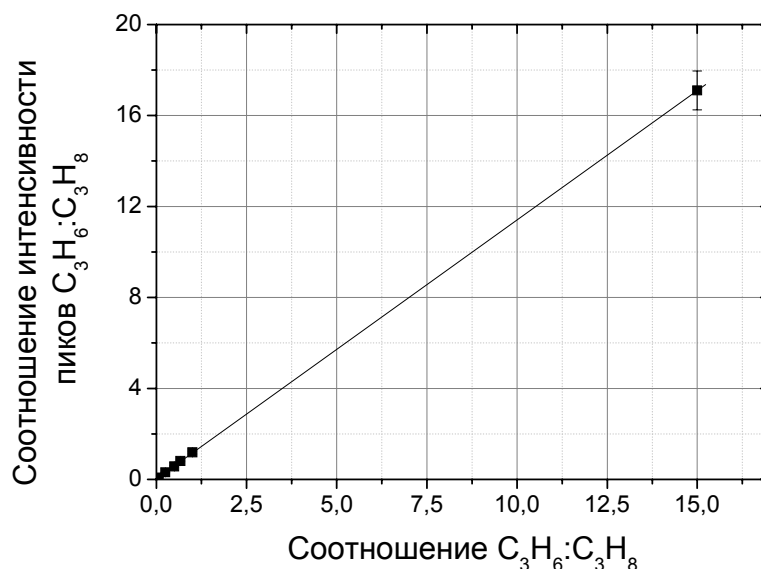
Температурная программа инжектора	170°C в течение 7 минут
Температурная программа термостата	120°C в течение 7 минут
Поток газа-носителя	1 мл/мин
Степень разбавления	100
Энергия электронов	30
Температура ионного источника	100°C
Потенциал репеллера	1,0
Напряжение на ФЭУ	200



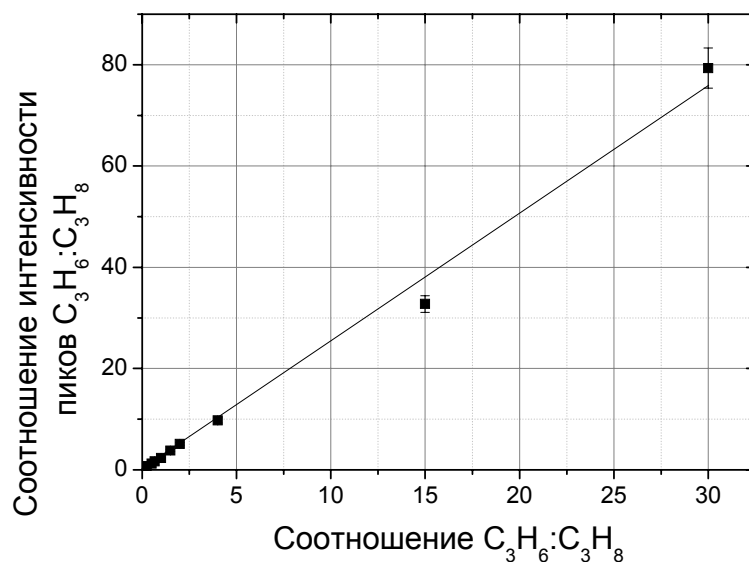
**Рис. 7.7.** Типичный вид хроматограммы смеси газов после прохождения через мембранный катализатор

Степень конверсии рассчитывалась из соотношения площадей пиков  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$ . Типичный вид хроматограммы смеси газов после прохождения через мембранный катализатор представлен на рис. 7.7, время удерживания пропилена – 5.58 мин, пропана – 5.83.

Для определения степени конверсии была проведена калибровка по соотношению интенсивности пиков в режиме суммарного ионного тока (TIC) и в режиме  $m/z=41$  для пропилена и  $m/z = 44$  для пропана (калибровка в определенных  $m/z$  является более точной для низких содержаний пропилена и пропана), для различных соотношений  $C_3H_6:C_3H_8$ , которая представлена на рис. 7.8 и 7.9.

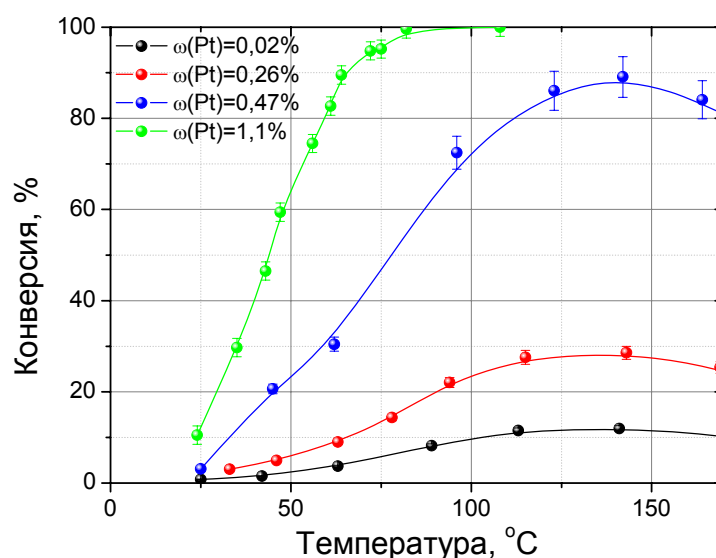


**Рис. 7.8.** Калибровочная зависимость для соотношения интенсивностей пиков  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$  в режиме суммарного ионного тока



**Рис. 7.9.** Калибровочная зависимость для соотношения интенсивностей пиков  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$  в режиме  $m/z=41$  для пропилена и  $m/z=44$  для пропана

Далее с использованием калибровочной зависимости для каждой температуры и каждого мембранного катализатора была рассчитана степень конверсии. На рис. 7.10. показана зависимость степени конверсии для различных мембранных катализаторов от температуры. Видно, что увеличение содержания платины в катализаторе приводит к увеличению степени конверсии. Однако необходимо отметить, что увеличение содержания платины приводит к уменьшению потока реагентов через мембрану, поэтому для корректного сравнения необходимо провести расчет каталитической активности.

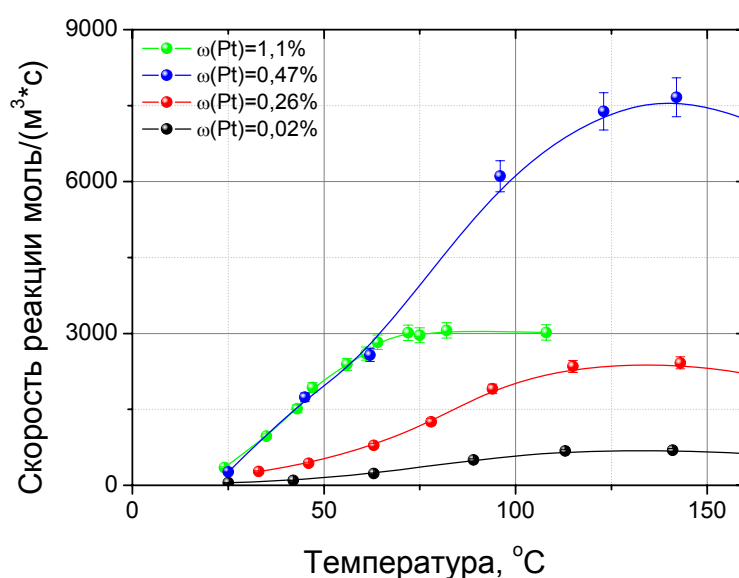


**Рис. 7.10.** Зависимость конверсии от температуры для различных катализаторов

Для вычисления каталитической активности необходимо провести предварительные вычисления скорости реакции. Вычисление скорости реакции проводили по следующей формуле:

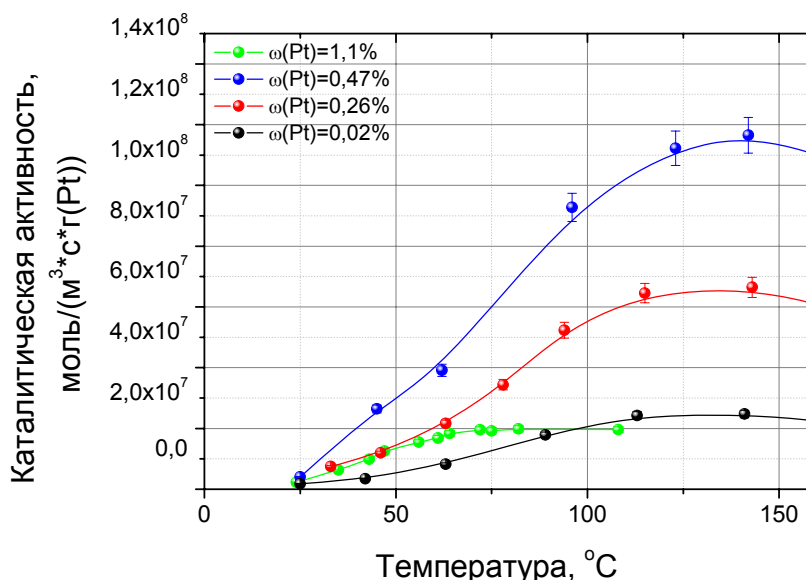
$$r = \frac{P \cdot v}{R \cdot T \cdot V_{\text{эакт.}}} \cdot \alpha \cdot C, \text{ где } r - \text{ скорость реакции в моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}), P - \text{ давление на входе в}$$

реактор (Па),  $R$  – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(моль·К),  $T$  – температура в К на входе в реактор,  $V_{\text{реакт}}$  – объем мембраны в  $\text{м}^3$ ,  $v$  – поток реагентов через мембрану в  $\text{м}^3/\text{с}$ ,  $C$  – объемная доля реагента в исходной смеси,  $\alpha$  – степень конверсии. Ранее нами было установлено, что при проникновении газа через макропористые мембраны оксида



**Рис. 7.11.** Зависимость скоростей реакции от температуры для различных катализаторов.

алюминия разделение компонентов по молекулярным массам практически не происходит, поэтому объемную долю пропилена в газовой смеси, проходящей через поры мембранного катализатора, брали равной объемной доле пропилена в исходной смеси. Зависимость скоростей реакции от температуры для различных катализаторов представлена на рис. 7.11.



**Рис. 7.12.** Зависимость каталитической активности различных катализаторов от температуры

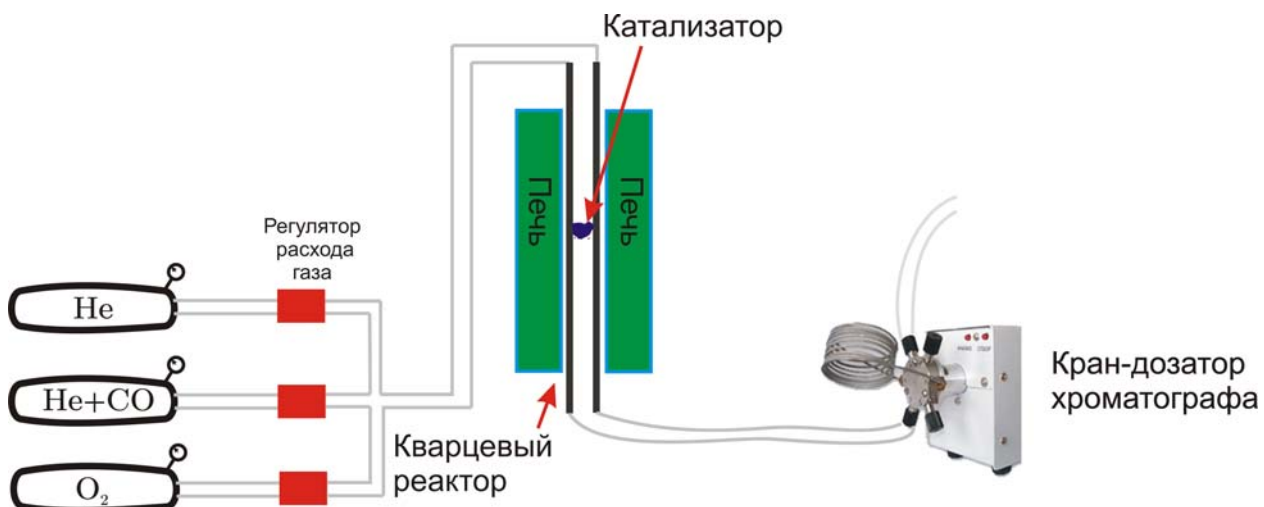
После расчета скоростей реакции можно вычислить каталитическую активность, как отношение скорости реакции к массе катализатора (в данном случае к массе платины в образце):

$A_m = \frac{r}{m}$ . Зависимость каталитической активности мембранных катализаторов от температуры приведена на рис. 7.12. Установлено, что наибольшей каталитической активностью обладает образец с содержанием платины 0,47%, что обусловлено тем, что проницаемость мембраны с содержанием платины 1,1% почти в 2 раза ниже, чем у мембраны с содержанием платины 0,47%.

## 6.8 Исследование каталитической активности системы $\text{Au/TiO}_2$

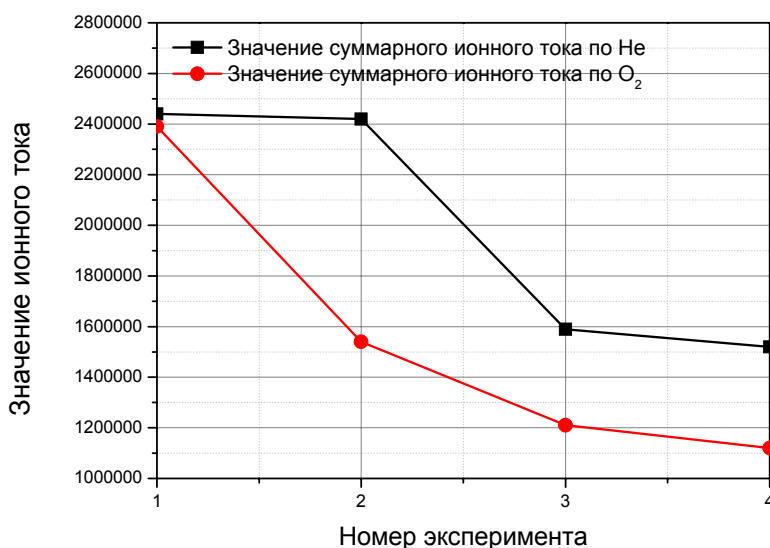
Для исследования каталитической активности системы  $\text{Au/TiO}_2$  была собрана установка, схема которой представлена на рис. 7.13. Измерения каталитической активности проводили на модельной реакции окисления угарного газа. Система  $\text{Au/TiO}_2$  интересна поскольку позволяет проводить окисление  $\text{CO}$  уже при комнатной температуре, кроме того возможно селективное окисление угарного газа в присутствии водорода. Были исследованы образцы полученные пропиткой раствором  $\text{HAuCl}_4$  оксида титана Degussa

P25 и мезопористого оксида титана, а также, мезопористого оксида титана, пропитанного раствором комплекса  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3\text{OH}](\text{NO}_3)_3$ .



**Рис. 7.13.** Установка для измерения каталитической активности порошковых катализаторов

Образец катализатора прессовался в таблетку, после чего таблетка размалывалась и просеивалась через сита с ячейками 100 и 200 мкм. Отбиралась фракция, прошедшая через сита с ячейкой 200 мкм и не прошедшая через сито с ячейкой 100 мкм. После этого брали навеску 50 мг образца и помещали её в реактор, перед проведением измерений



**Рис. 7.14** Зависимость ионного тока для He и O<sub>2</sub> от номера эксперимента

каталитической активности катализатор восстанавливали в токе H<sub>2</sub> при температуре 140°C.

После восстановления через образец пропусклась смесь с содержанием 0,5% CO, 10% O<sub>2</sub> и 89,5% He. Температура варьировалась в пределах от 25°C до 200°C. На первом этапе нами была предпринята попытка измерения образцов с использованием масс-детектора и колонки Elite PlotQ. Степень конверсии рассчитывалась как соотношение

площади пика  $\text{CO}_2$  в данном опыте, к площади пика  $\text{CO}_2$  в опыте с максимальной конверсией.

Установки хроматографа:

Температурная программа инжектора	170°C в течение 7 минут
Температурная программа термостата	120°C в течение 7 минут
Поток газа-носителя	1,3 мл/мин
Степень разбавления	250

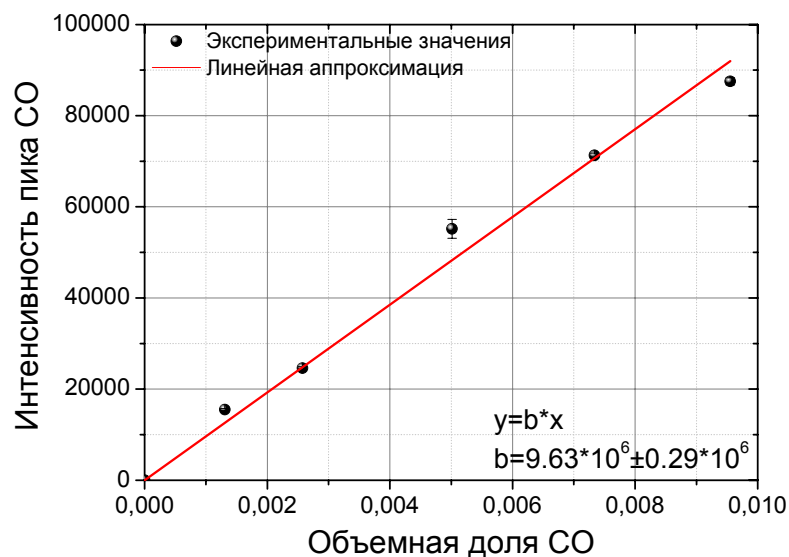
Однако, нами было обнаружено, что при каждой последующей съемке ионный ток по  $m/z = 4$  уменьшается, также происходило значительное уменьшение интенсивности пика с  $m/z = 32$  рис. 5.14. И если по  $m/z = 32$  может происходить изменения значения ионного тока, связанные с тем, что кислород участвует в реакции окисления  $\text{O}_2$ , то изменения ионного тока для He происходить не должно, т. к. гелий с постоянной скоростью поступает из колонки в масс-детектор. Данный факт может быть связан с окислением филамента при выходе из колонки зоны, содержащей кислород. В связи с этим нами было принято решение проводить дальнейшие измерения с использованием детектора по теплопроводности, который не чувствителен к наличию кислорода.

Для дальнейших экспериментов по измерению каталитической активности, нами была выбрана хроматографическая колонка Elite MolSieve (наполнитель – молекулярные сита, которая позволяет разделять легкие газы, такие как (водород, метан, кислород, азот, аргон, угарный газ).

Для измерений была использованы следующие параметры хроматографа:

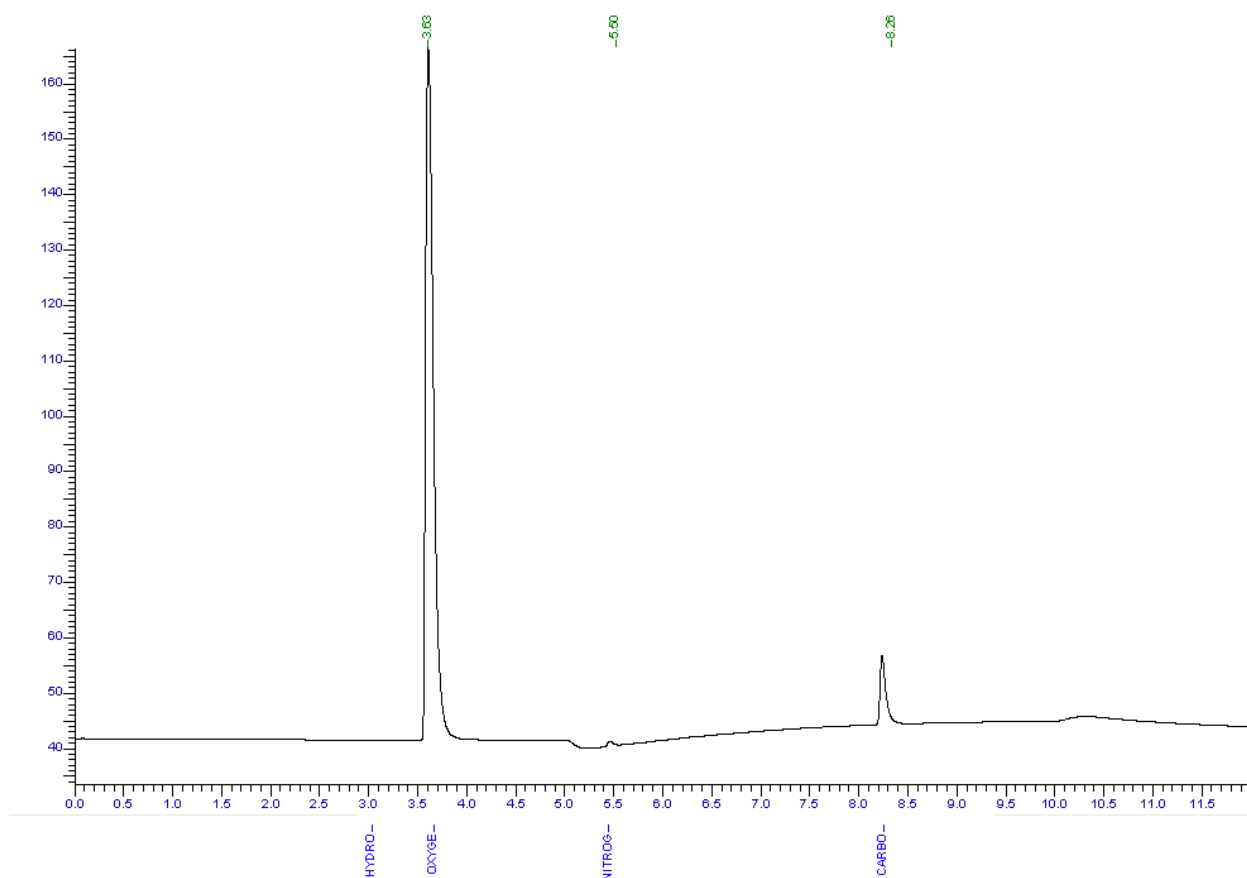
Температурная программа инжектора	140°C в течение 12 минут
Температурная программа термостата	50°C в течение 5 минут Нагрев до 250°C со скоростью 40°C/мин. Выдержка в течение 2 минут при 250°C
Поток газа-носителя	1,3 мл/мин
Поток газа, для разбавления пробы	90 мл/мин
Температура детектора	130°C
Ток накала нити филамента	120 мА
Аттенюация	В 16 раз

Температурная программа термостата включала в себя линейный нагрев до 250°C и выдержку при этой температуре в течение 2 минут, это было сделано для того, чтобы избежать необратимой адсорбции  $\text{CO}_2$  и воды, которые могут необратимо адсорбироваться в колонке. Нагрев до высоких температур приводит к десорбции этих соединений из колонки.



**Рис. 7.15** Калибровочный график для содержания CO.

Перед проведением измерений, была проведена калибровка хроматографа по смесям, содержащим различное количество CO. Состав газовой смеси задавался путем регулирования потоков различных газов через потокомеры, зависимость содержания CO в газовой смеси от установок потокомеров представлена в таблице 7.3.

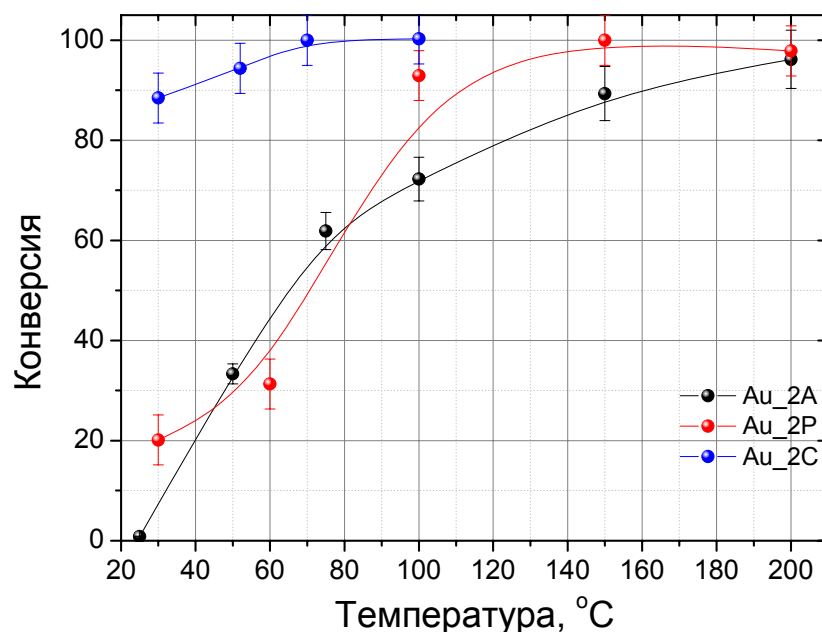


**Рис. 7.16.** Типичный вид хроматограммы смеси газов, прошедших через катализатор

Таблица 7.3. Зависимость содержания CO от установок потокомеров

Поток (He+CO), мл/мин	k	Поток(He), мл/мин	k	Поток (O <sub>2</sub> ), мл/мин	K	Содержание CO, об. %
0,93	1,35	60,00	1,41	10,20	0,98	0,0013
1,85	1,35	60,00	1,41	10,20	0,98	0,0026
3,70	1,35	60,00	1,41	10,20	0,98	0,0520
5,55	1,35	60,00	1,41	10,20	0,98	0,0073
7,40	1,35	60,00	1,41	10,20	0,98	0,0096

Для дальнейших исследований нами была построена калибровочная зависимость интенсивности пика CO от его объемного содержания рис. 5.15. Для расчета конверсии в каждом эксперименте нами была использована эта калибровочная зависимость, из интенсивности пика рассчитывалась объемная доля CO в газе, прошедшем через катализатор, после чего конверсия рассчитывалась как отношение объемных долей CO в смеси, прошедшей через катализатор и объемной доли CO в исходной газовой смеси. Типичный вид хроматограммы смеси газов, прошедших через катализатор, представлен на рис. 5.16. Времена удерживания: кислород – 3.7 мин, CO – 8,21 мин.

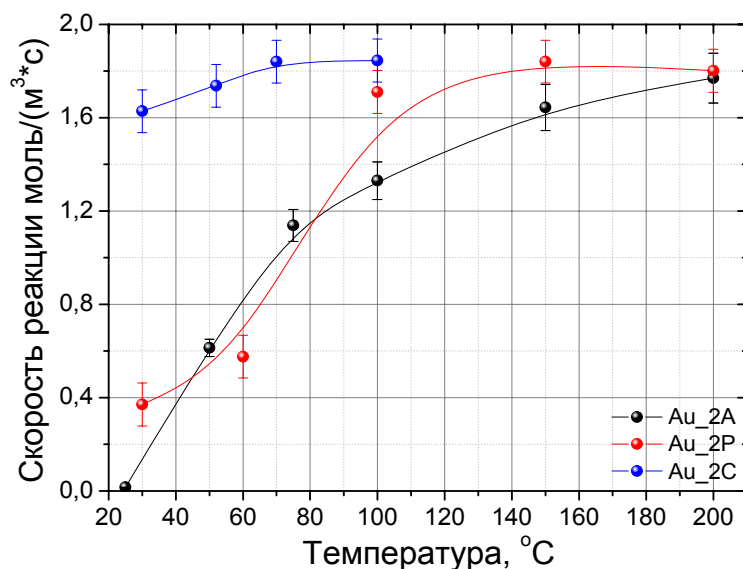


**Рис. 7.17.** Зависимость степени конверсии от температуры

Была измерена зависимость степени конверсии от температуры для образцов полученные пропиткой раствором  $\text{HAuCl}_4$  оксида титана Degussa P25 (Au\_2P) и мезопористого оксида титана (Au\_2C), а также, мезопористого оксида титана, пропитанного раствором комплекса  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3\text{OH}](\text{NO}_3)$  (Au\_2A)<sub>3</sub> (рис. 7.17).

Установлено, что для образца Au\_2C 100% конверсия наблюдается уже при температуре 70°C, в то время как для образцов Au\_2P и Au\_2A полная наблюдается при температуре 150-200°C. Следует отметить, что содержание золота в различных образца разное, поэтому для более корректного сравнения образцов необходимо вычислить их каталитическую активность. Для вычисления каталитической активности необходимо





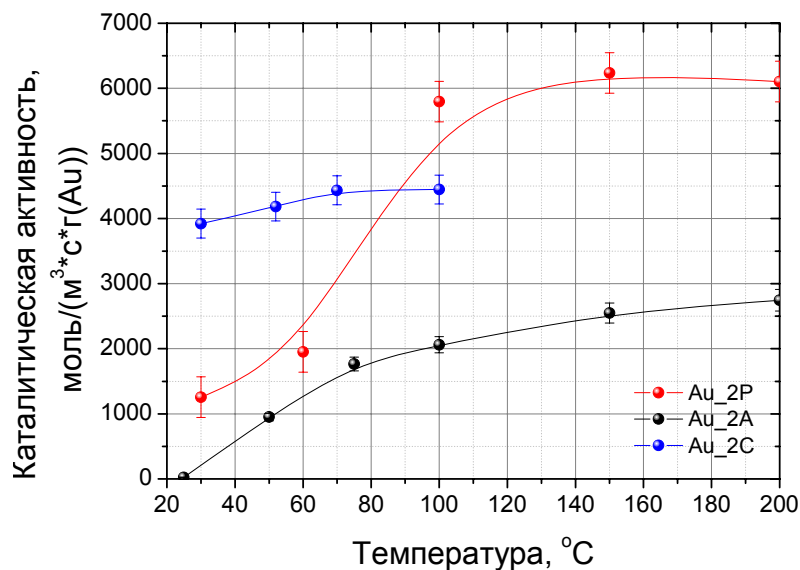
**Рис. 7.18.** Зависимость скоростей реакции от температуры для различных катализаторов.

провести предварительные вычисления скорости реакции. Вычисление скорости реакции проводили по следующей формуле:

$$r = \frac{P \cdot v}{R \cdot T \cdot V_{\text{реакт}}} \cdot \alpha \cdot C, \text{ где } r - \text{ скорость реакции в моль/(м}^3 \cdot \text{с)}, P - \text{ давление на входе в}$$

реактор (Па),  $R$  – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(моль·К),  $T$  – температура в К на входе в реактор,  $V_{\text{реакт}}$  – объем, занимаемый катализатором в м<sup>3</sup>,  $v$  – скорость подачи реагентов в м<sup>3</sup>/с,  $C$  – объемная доля реагента в исходной смеси,  $\alpha$  – степень конверсии. Зависимость скоростей реакции от температуры для различных катализаторов представлена на рис. 7.18.

После расчета скоростей реакции можно вычислить каталитическую активность, как отношение скорости реакции к массе катализатора (в данном случае к массе золота в



**Рис. 7.19.** Зависимость каталитической активности различных катализаторов от температуры

образце):  $A_m = \frac{r}{m}$ . Содержание золота в различных образцах, вычисленное по данным масс-спектро스코пии с индуктивно связанной плазмой, приведено в табл. 5.4. Масса навески образца, загруженная в реактор, равнялась 50 мг.

Таблица 7.4. Содержание золота в различных образцах катализатора.

Название образца	Массовая доля Au, %	Масса Au
Au_2P	0,59	295 мкг
Au_2C	0,83	415 мкг
Au_2A	1,29	645 мкг

Зависимость каталитической активности образцов от температуры приведена на рис. 7.19. Установлено, что наибольшей каталитической активностью обладает образец Au\_2C, полученный путем пропитки мезопористого оксида кремния  $\text{HAuCl}_4$  с последующим восстановлением в токе водорода при  $140^\circ\text{C}$ .

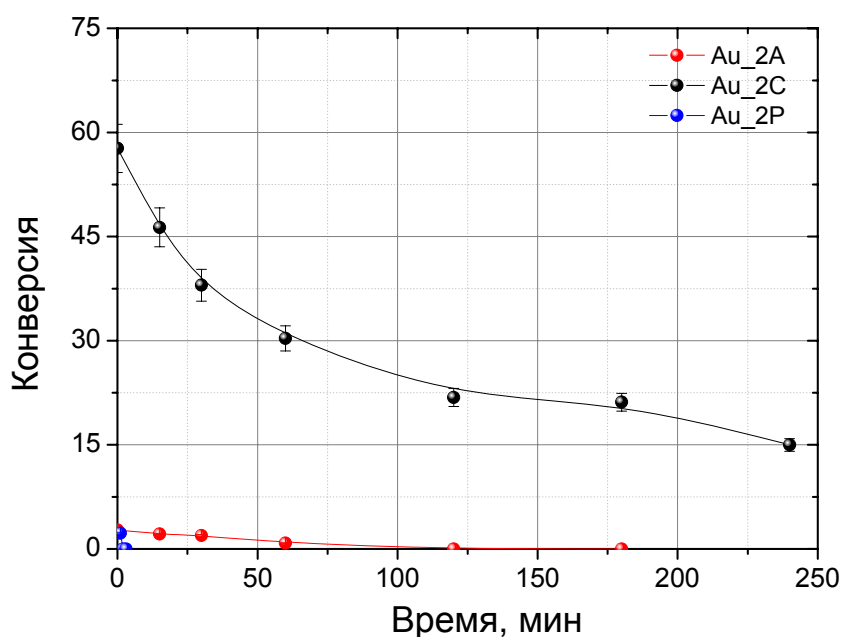
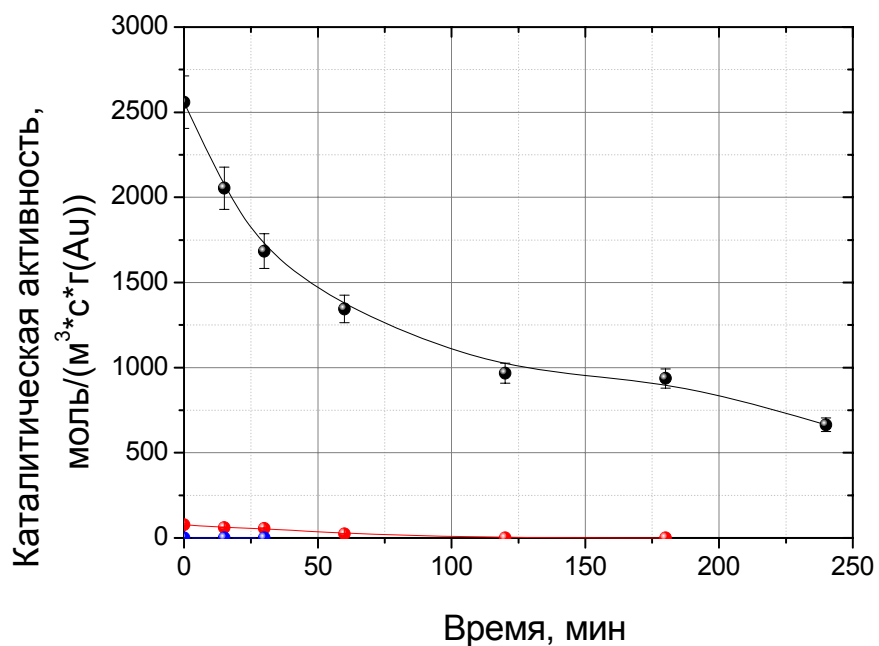


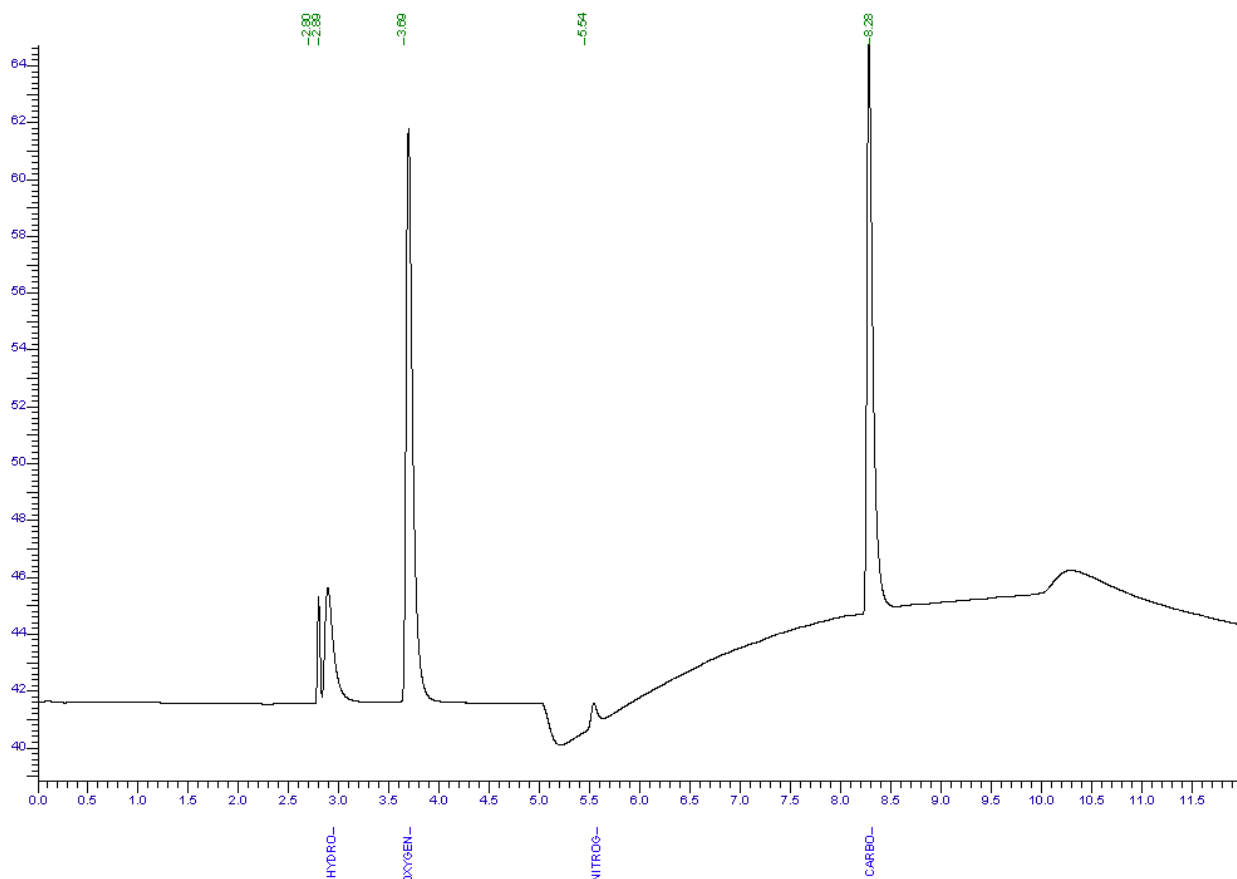
Рис. 7.20. Зависимость степени конверсии от времени для различных катализаторов

Другой важной характеристикой катализатора является его стабильность. Для изучения стабильности были проведены измерения зависимости каталитической активности образцов Au\_2C, Au\_2P и Au\_2A от времени, при температуре  $50^\circ\text{C}$  в той же атмосфере, что использовалась для измерения зависимости каталитической активности от температуры. На рис. 7.20 и 7.21 приведена зависимость конверсии и каталитической активности от времени работы. Видно, что с увеличением времени работы для всех катализаторов происходит значительное снижение каталитической активности. Следует отметить, что наименьшей устойчивостью обладает образец, полученный пропиткой



**Рис. 7.21.** Зависимость каталитической активности от времени

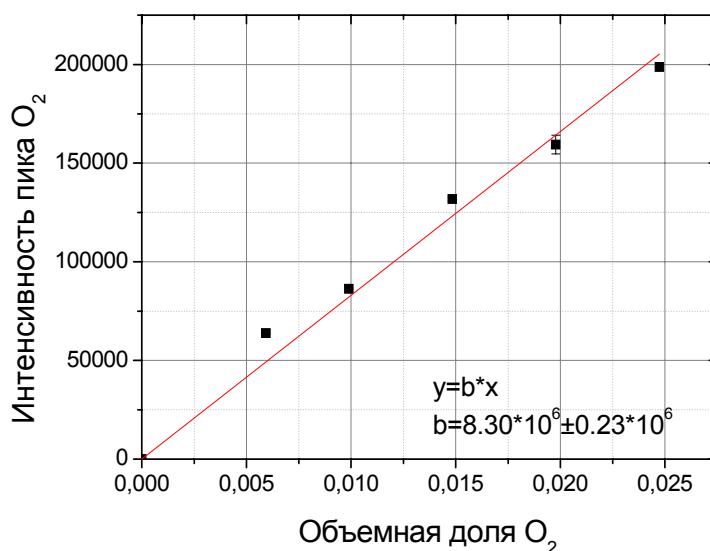
HAuCl<sub>4</sub> оксида титана Degussa P25, конверсия уменьшается до 0 после 15 минут использования. Наибольшей стабильностью обладает образец, полученный пропиткой мезопористого оксида титана раствором HAuCl<sub>4</sub>, снижение степени конверсии в 4 раза за 4 часа. Уменьшение каталитической активности может быть связано с неполной



**Рис. 7.22.** Типичный вид хроматограммы смеси газов (He, CO, H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>), прошедших через катализатор

десорбцией CO с активных центров, либо с образование карбонатов на границе раздела каталитически-активная частица золота/оксид титана.

Одной из практически важных задач, для решения которой могут использоваться катализаторы Au/TiO<sub>2</sub>, является задача селективного окисления угарного газа в газовых смесях с большим содержанием водорода. Это может использоваться с целью очистки водорода для топливных элементов: одним из наиболее распространенных методов синтеза водорода является паровая конверсия метана, однако в ходе проведения этой реакции образуется CO, который является каталитическим ядом для платинового катализатора топливного элемента.



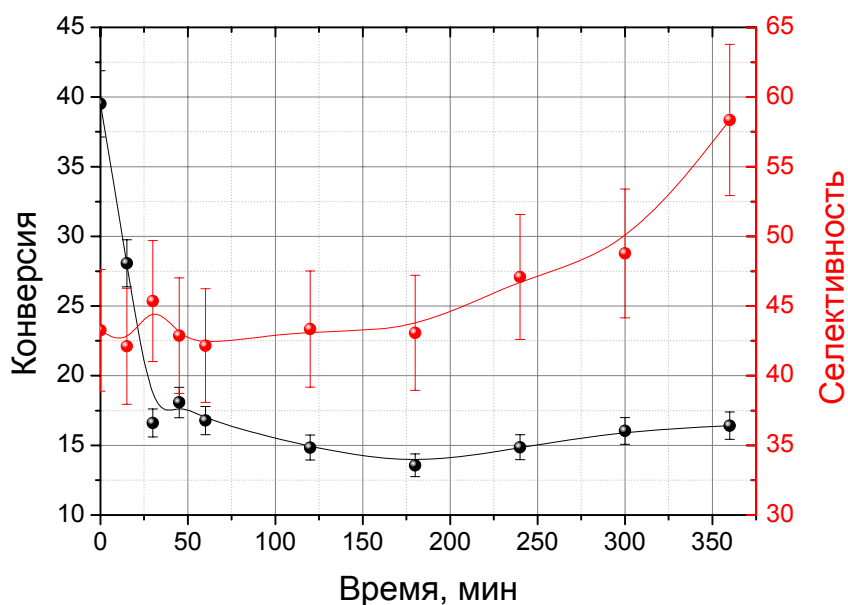
**Рис. 7.23** Калибровочный график для содержания O<sub>2</sub>.

Нами была изучена возможность применения катализатор Au/TiO<sub>2</sub> для дожига CO в атмосфере с высоким содержанием водорода. Исследовалась зависимость каталитической активности и селективности образца Au\_2C в газовой смеси 75% H<sub>2</sub>, 1% O<sub>2</sub>, 1% CO, и 23% He. На рис. 7.22 показан вид хроматограммы смеси газов H<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> и He после прохождения катализатора. Следует отметить, что провал в базовой линии при выходе водорода связан с тем, что водород обладает большей теплопроводностью по сравнению с He. Пик водорода нельзя использовать для оценки селективности катализатора, поэтому нами была проведена дополнительная калибровка хроматографа по смесям с различным содержанием кислорода. Состав газовой смеси задавался путем регулирования потоков различных газов через потокоммеры, зависимость содержания O<sub>2</sub> в газовой смеси от установок потокоммеров представлена в таблице 7.5.

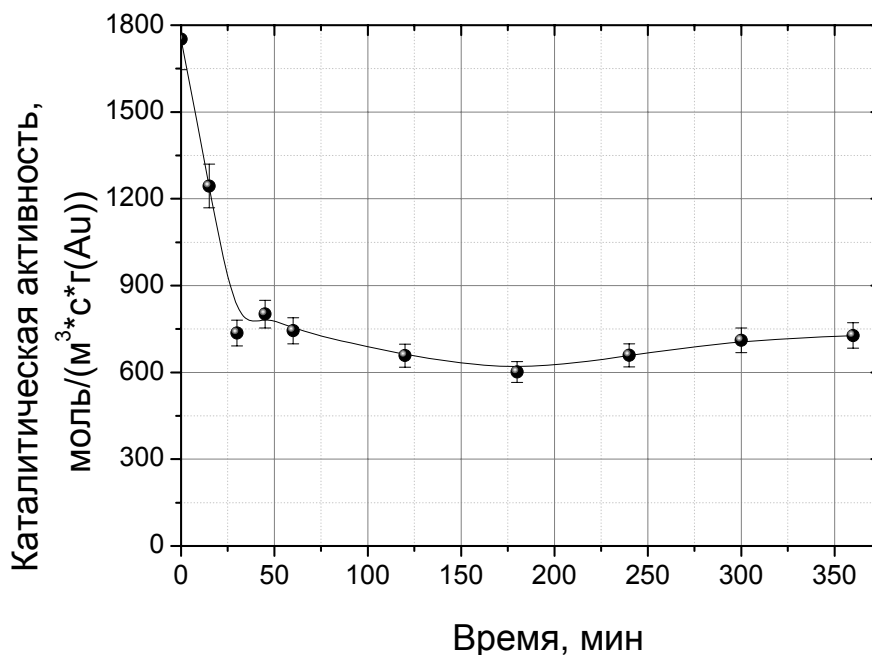
*Таблица 7.5. Зависимость содержания O<sub>2</sub> от установок потокоммеров*

Поток (He+CO), мл/мин	k	Поток(He), мл/мин	k	Поток (O <sub>2</sub> ), мл/мин	k	Поток (H <sub>2</sub> ), мл/мин	k	Содержание O <sub>2</sub> , об. %
7,40	1,35	10,00	1,41	0,60	0,98	75,00	1	0,0059

7,40	1,35	10,00	1,41	1,00	0,98	75,00	1	0,0099
7,40	1,35	10,00	1,41	1,50	0,98	75,00	1	0,0148
7,40	1,35	10,00	1,41	2,00	0,98	75,00	1	0,0198
7,40	1,35	10,00	1,41	2,50	0,98	75,00	1	0,0247



**Рис. 7.24.** Зависимость степени конверсии и селективности от времени для катализатора Au<sub>2</sub>C



**Рис. 7.25.** Зависимость каталитической активности от времени работы.

Для дальнейших исследований нами была построена калибровочная зависимость интенсивности пика O<sub>2</sub> от его объемной доли рис. 7.23. Селективность рассчитывалась как отношение объемной доли кислорода, которая расходовалась на окисление CO (на окисление двух молекул CO требуется одна молекула кислорода), к общему изменению объемной доли кислорода. Зависимость степени конверсии окисления угарного газа и

селективности катализатора от времени работы при 50°C приведена на рис. 7.24. Зависимость каталитической активности от времени работы приведена на рис. 7.25. Таким образом, можно сделать вывод, что катализатор Au\_2C обладает довольно хорошей стабильностью каталитической активности в восстановительной атмосфере и позволяет проводить дожиг СО с довольно высокой селективностью.

## 8. Список исследованных образцов и копия лабораторного журнала

Исследованные образцы	Полученные результаты	Режим съемки
Продукты взаимодействия ацетона с поверхностью $\text{SnO}_2$ допированного $\text{La}_2\text{O}_3$	Проведена идентификация продуктов взаимодействия ацетона с поверхностью $\text{SnO}_2$ допированного $\text{La}_2\text{O}_3$ . Установлены следующие продукты взаимодействия: Пропен, вода, ацетальдегид, акролеин, 2-метилен-4-пентаналь, либо 2,4-диметилфуран, 3-пентен-2-он	Хромато-масс спектроскопия Температурная программа инжектора - $260^\circ\text{C}$ в течение 9 минут Температурная программа термостата - $40^\circ\text{C}$ в течение 4 минут; Нагрев до $240^\circ\text{C}$ со скоростью $40^\circ\text{C}/\text{мин}$ Поток газа-носителя - 1 мл/мин Степень разбавления - 10 Энергия ионизации - 30 Температура ионного источника - $100^\circ\text{C}$ Потенциал репеллера - 1,0 Напряжение на ФЭУ – 350 Хроматографическая колонка "Витохром-М" Витокап - Al -0.2
Мембранные катализаторы Pt/анодный- $\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием платины. Модельная реакция – гидрирование пропилена. Также проведена предварительная калибровка по смесям с различным соотношениям $\text{C}_3\text{H}_6:\text{C}_3\text{H}_8$	Измерена степень конверсии, а также активность мембранных катализаторов с различным содержанием платины от температуры	Хромато-масс спектроскопия Температурная программа инжектора - $170^\circ\text{C}$ в течение 7 минут Температурная программа термостата - $120^\circ\text{C}$ в течение 7 минут Поток газа-носителя - 1 мл/мин Степень разбавления - 100 Энергия электронов - 30 Температура ионного источника - $100^\circ\text{C}$ Потенциал репеллера - 1,0 Напряжение на ФЭУ – 200 Хроматографическая колонка Elite PlotQ
Катализаторы $\text{Au}/\text{TiO}_2$ , полученные нанесением золота из растворов $\text{HAuCl}_4$ и $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3\text{OH}](\text{NO}_3)_3$ на мезопористый оксид титана и коммерчески доступный образец оксида титана Degussa P25 с последующим восстановлением. В качестве	Наибольшей активностью обладает образец $\text{Au}/\text{TiO}_2$ полученный пропиткой мезопористого $\text{TiO}_2$ с последующим восстановлением в атмосфере $\text{H}_2$ при температуре $140^\circ\text{C}$ . Установлено, что для всех	Хроматография. Температурная программа инжектора - $140^\circ\text{C}$ в течение 12 минут Температурная программа термостата - $50^\circ\text{C}$ в течение 5 минут Нагрев до $250^\circ\text{C}$ со скоростью $40^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Выдержка в течение 2 минут

<p>модельной реакции использовалась реакция окисления CO в атмосфере с содержанием кислорода 10%, и в атмосфере с содержанием 1% O<sub>2</sub> и 75% H<sub>2</sub></p> <p>Проведена предварительная калибровка по смесям с различным содержанием CO и O<sub>2</sub></p>	<p>катализаторов степень конверсии со временем уменьшается. Для образца полученного пропиткой мезопористого TiO<sub>2</sub> раствором [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> исследована каталитическая активность и селективность окисления CO в присутствии H<sub>2</sub>.</p>	<p>при 250°C</p> <p>Поток газа-носителя - 1,3 мл/мин</p> <p>Поток газа, для разбавления пробы - 90 мл/мин</p> <p>Температура детектора - 130°C</p> <p>Ток накала нити филамента - 120 мА</p> <p>Аттенюация - В 16 раз</p> <p>Хроматографическая колонка Elite MolSieve</p>
---	--	--

Название хроматограммы: *acetone\_77f - acetone\_101f*

Дата съемки *30.09.2009 - 28.10.2009*

Оператор *D. Tchernyshov*

Name of method:

Parameters of MS and GS

GS Interline					
Inlet Line Temperature					
Source Parameters					
Electron Energy	30				
Trap Emission	100				
Repeller	10				
Lens 1	50				
Lens 2	50				
Source	100				
Filament Current					
Source Current					
MS Parameters					
LM Res	12,5				
HM Res	11,8				
Ion Energy	15				
Ion Energy Ramp	10				
Multiplayer	350				
Параметры хроматографической колонки					
Длина	30 м				
Внутренний диаметр	0,25 мм				
Максимальная рабочая температура	250 °C				
GS Parameters					
Name of method:					
Oven Ramp (параметры печи)			Inj Ramp (параметры инжектора)		
Rate	Temp	Hold	Rate	Temp	Hold
—	40	4 min	—	260 °C	9 min
40 °C/min	240				
Carrier (газ-носитель)			Split (разбавление)		
Rate	Setpoint	Hold	Ratio	10	
—	1 мм/мин	9 min	Aux	1 psig	

*Взаимодействие аэтона с поверхностью SnO<sub>2</sub> допированного Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*



Название хроматограммы: **HA\_Pt -**

Дата съемки **02.11.2008 - 30.11.2008** **C3H8 - calibration**

Оператор **D. Tanyuk**

Name of method:

Parameters of MS and GS

GS Interline					
Inlet Line Temperature					
Source Parameters					
Electron Energy			30		
Trap Emission			100		
Repeller			10		
Lens 1			50		
Lens 2			50		
Source			100		
Filament Current					
Source Current					
MS Parameters					
LM Res			12,5		
HM Res			11,8		
Ion Energy			1,5		
Ion Energy Ramp			1,0		
Multiplayer			200		
Параметры хроматографической колонки					
Длина			30 м		
Внутренний диаметр			0,32 мм		
Максимальная рабочая температура			250 °C		
GS Parameters					
Name of method:					
Oven Ramp (параметры печи)			Inj Ramp (параметры инжектора)		
Rate	Temp	Hold	Rate	Temp	Hold
—	170 °C	7 min	—	170 °C	7 min
Carrier (газ-носитель)			Split (разбавление)		
Rate	Setpoint	Hold	Ratio	250	
—	1,0 ml/min	7 min	Aux		

Исследование каталитической активности  
мембраны конденсаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным  
содержанием Pt.

TotalChrom Method File Method embedded in C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 6hours.rst

Printed by : tcprocess on: 12/24/2009 7:16:58 PM  
 Created by : tcprocess on: 12/23/2009 7:48:46 PM  
 Edited by : tcprocess on: 12/23/2009 7:48:46 PM  
 Number of Times Edited : 0

Number of Times Calibrated : 0

Description:

### Instrument Conditions

Packed Column GC -  
 Instrument : Clarus600  
 Column : MolSieve  
 Column Length : 30  
 Carrier Gas : He  
 Flow Rate : 5 ml/min  
 Temperature : 50C  
 Injection Temp.: 140  
 Detector 1 :  
 Detector 2 : TCD  
 Notes :

### Instrument Control Method

Instrument Name : Clarus600  
 Instrument Type : PE AutoSystem GC

### Channel Parameters

Data will be collected from channel B  
 Delay Time : 0.00 min  
 Run Time : 12.00 min  
 Sampling Rate : 12.5000 pts/s

	Channel A	Channel B
Signal Source	DetA	DetB
Analog Output	INT	INT
Attenuation	0	-2
Offset	5.0 mV	5.0 mV

### Carriers Parameters

Carrier A control : PFlow - He  
 Initial Setpoint : 5.0

Initial Hold : 12.00 min

Carrier B control : Press - He  
 Initial Setpoint : 0.0

Initial Hold : 0.00 min

### Auxiliary Pneumatics

Number	Type	Setpoint
1		0.0
2		0
3		0
4		0

### Valve configuration and settings

Valve 1 : SPLIT On  
 Valve 3 : VALVE Off  
 Valve 5 : NONE

Valve 2 : SPLIT On  
 Valve 4 : NONE  
 Valve 6 : NONE

### Detector Parameters

	Detector A	Detector B
Detector	NONE	TCD+R
Range	1	3
Time Constant	200	200
Autozero	ON	OFF
Polarity		POS
Filament Voltage or Bead Power	ON	ON

### Heated Zones

Injector A:  
 Setpoint : ON

12/24/2009 7:16:58 PM Method: Method embedded in C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140  
PROX 50C 6hours.rst

Injector B:  
Setpoint : OFF

Detector A : 0°C  
Detector B : 130°C  
Auxiliary (AUX) : 130°C

#### Oven Program

Cryogenics : Off  
Initial Temp : 50°C  
Initial Hold : 5.00 min  
Ramp 1 : 40.0 0/min to 250°, hold for 2.00 min

Total Run Time : 12.00 min  
Maximum Temp : 350°C  
Equilibration Time : 1.0 min

#### Timed Events

There are no timed events in the method

#### Real Time Plot Parameters

	Pages	Offset (mV)	Scale (mV)
Channel B	1	0.000	1000.000

#### Processing Parameters

Bunch Factor : 1 points  
Noise Threshold : 15 µV  
Area Threshold : 76.00 µV

#### Peak Separation Criteria

Width Ratio : 0.200  
Valley-to-Peak Ratio : 0.010

#### Exponential Skim Criteria

Peak Height Ratio : 5.000  
Adjusted Height Ratio : 4.000  
Valley Height Ratio : 3.000

#### Baseline Timed Events

No baseline timed events

#### Optional Reports

No report format files given

#### Optional Report Plot Parameters

Plot Number	1	2	3	4	5
Generate this plot	No	No	No	No	No
Start plot at end of delay time	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Start Time					
End Time					
Scale Type	Vertical Scaling	Vertical Scaling	Vertical Scaling	Vertical Scaling	Vertical Scaling
Scale Factor	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Full Scale					
Offset					

#### Annotated Replot Parameters

Offset & Scale determined automatically  
Draw baselines  
Include timed event annotations

Scale Factor : 1.000000  
Number of Pages : 1  
Plot Title : Chromatogram  
X-Axis Label : Time [min]  
Y-Axis Label : Response [mV]  
Orientation : Landscape  
Retention Labels : Top of Plot  
Component Labels : Actual Time  
Start Time : 0.00  
End Time : 12.00

12/24/2009 7:16:58 PM Method: Method embedded in C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140  
PROX 50C 6hours.rst

### User Programs

No user programs will be executed

### Global Sample Information

Default Sample Volume : 1.000 ul  
Quantitation Units : ng  
Void Time : 0.000 min  
Correct amounts during calibration : No  
Convert unknowns to concentration units : Yes  
Reject outliers during calibration : No

An External Standard calibration will be used

Unknown peaks will be quantitated using a response factor of 1.000000e+06

First peak will be relative retention reference

### Component Information

#### Hydrogen

Component Type : Single Peak Component  
Retention Time : 3.100 min  
Search Window : 10.00 s, 3.00 %  
Reference Component : Oxygen  
Find peak closest to expected RT in window  
Quantitation will be done using response factor = 1.000000e+06

#### User Values

Label :  
Value 1 : 0.000000  
Value 2 : 0.000000  
Value 3 : 0.000000  
Value 4 : 0.000000  
Value 5 : 0.000000

#### Oxygen

Component Type : Single Peak Component  
Retention Time : 3.680 min  
Search Window : 3.00 s, 3.00 %  
This component is a reference  
Find largest peak in window  
Quantitation will be done using response factor = 1.000000e+06

#### User Values

Label :  
Value 1 : 0.000000  
Value 2 : 0.000000  
Value 3 : 0.000000  
Value 4 : 0.000000  
Value 5 : 0.000000

#### Nitrogen

Component Type : Single Peak Component  
Retention Time : 5.550 min  
Search Window : 5.00 s, 3.00 %  
Reference Component : Oxygen  
Find largest peak in window  
Quantitation will be done using response factor = 1.000000e+06

#### User Values

Label :  
Value 1 : 0.000000  
Value 2 : 0.000000  
Value 3 : 0.000000  
Value 4 : 0.000000  
Value 5 : 0.000000

#### Carbon monoxide

Component Type : Single Peak Component  
Retention Time : 8.280 min  
Search Window : 5.00 s, 3.00 %  
Reference Component : Oxygen  
Find largest peak in window  
Quantitation will be done using response factor = 1.000000e+06

12/24/2009 7:16:58 PM Method: Method embedded in C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140  
PROX 50C 6hours.rst

User Values

Label :  
Value 1 : 0.000000  
Value 2 : 0.000000  
Value 3 : 0.000000  
Value 4 : 0.000000  
Value 5 : 0.000000

Calibration Replicate Lists

Component : Hydrogen

This component has no calibration levels

Component : Oxygen

This component has no calibration levels

Component : Nitrogen

This component has no calibration levels

Component : Carbon monoxide

This component has no calibration levels

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 12/24/2009 7:14:13 PM
Operator	: tcprocess	Sample Name	:
Sample Number	:	Study	:
AutoSampler	: NONE	Rack/Vial	: 0/0
Instrument Name	: Clarus600	Channel	: B
Instrument Serial #	: None	A/D mV Range	: 1000
Delay Time	: 0.00 min	End Time	: 12.00 min
Sampling Rate	: 12.5000 pts/s		
Sample Volume	: 1.000000 ul	Area Reject	: 0.000000
Sample Amount	: 1.0000	Dilution Factor	: 1.00
Data Acquisition Time	: 12/23/2009 1:33:59 PM	Cycle	: 1

Raw Data File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2C-140 PROX 50C 0min.raw  
 Result File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2C-140 PROX 50C 0min.rst [Editing in Progress]  
 Inst Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2C-140 PROX 50C 0min.raw  
 Proc Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2C-140 PROX 50C 0min.rst [Editing in Progress]  
 Calib Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2C-140 PROX 50C 0min.rst [Editing in Progress]  
 Report Format File: C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments.rpt  
 Sequence File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2C-140 PROX 50C 0min.seq  
 Noise Threshold : 15 Area Threshold : 76  
 Bunch Factor : 1 Multiplier : 1.0000  
 Divisor : 1.0000 Addend : 0.0000

User1 :  
 User2 :  
 User3 :  
 User4 :  
 User5 :  
 User6 :  
 User7 :  
 User8 :  
 User9 :  
 User10 :

Total number of peaks detected : 6

#### Instrument Conditions

##### Packed Column GC -

Instrument : Clarus600  
 Column : MolSieve  
 Column Length : 30  
 Carrier Gas : He  
 Flow Rate : 5 ml/min  
 Temperature : 50C  
 Injection Temp.: 140  
 Detector 1 :  
 Detector 2 : TCD  
 Notes :

## GAS SEPARATION\_Report

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Cal. Range	Volt Range	BL	Raw Amount
1		1.655	3.07	2.70	0.00			MM	0.0000
2		2.794	8723.99	4045.58	5.55			BV	0.0087
3	Hydrogen	2.883	26497.57	4299.51	16.85			VB	0.0265
4	Oxygen	3.694	59983.01	12955.86	38.14			BB	0.0600
5	Nitrogen	5.545	3782.82	1026.71	2.41			BB	0.0038
6	Carbon monoxide	8.297	58260.58	14060.48	37.05			BB	0.0583
			157251.03	36390.85	100.00				0.1573

#### Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 12/24/2009 7:13:49 PM
Operator	: tcprocess	Sample Name	:
Sample Number	:	Study	:
AutoSampler	: NONE	Rack/Vial	: 0/0
Instrument Name	: Clarus600	Channel	: B
Instrument Serial #	: 665N7072403	A/D mV Range	: 1000
Delay Time	: 0.00 min	End Time	: 12.00 min
Sampling Rate	: 12.5000 pts/s		
Sample Volume	: 1.000000 ul	Area Reject	: 0.000000
Sample Amount	: 1.0000	Dilution Factor	: 1.00
Data Acquisition Time	: 12/23/2009 1:50:02 PM	Cycle	: 1

Raw Data File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 15 min.raw  
 Result File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 15 min.rst [Editing in Progress]  
 Inst Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 15 min.raw  
 Proc Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 15 min.rst [Editing in Progress]  
 Calib Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 15 min.rst [Editing in Progress]  
 Report Format File: C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments.rpt  
 Sequence File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2c-140 PROX 50C 15 min.seq  
 Noise Threshold : 15 Area Threshold : 76  
 Bunch Factor : 1 Multiplier : 1.0000  
 Divisor : 1.0000 Addend : 0.0000

User1 :  
 User2 :  
 User3 :  
 User4 :  
 User5 :  
 User6 :  
 User7 :  
 User8 :  
 User9 :  
 User10 :

Total number of peaks detected : 5

#### Instrument Conditions

##### Packed Column GC -

Instrument : Clarus600  
 Column : MolSieve  
 Column Length : 30  
 Carrier Gas : He  
 Flow Rate : 5 ml/min  
 Temperature : 50C  
 Injection Temp.: 140  
 Detector 1 :  
 Detector 2 : TCD  
 Notes :

## GAS SEPARATION\_Report

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Cal. Range	Volt Range	BL	Raw Amount				
1		2.797	7086.89	3782.60	4.03			BV	0.0071				
2	Hydrogen	2.888	22720.13	4025.50	12.93			VB	0.0227				
3	Oxygen	3.696	73626.85	16159.78	41.89			BB	0.0736				
4	Nitrogen	5.548	3067.09	870.73	1.74			BB	0.0031				
5	Carbon monoxide	8.294	69274.72	16836.37	39.41			BB	0.0693				
			175775.69	41674.98	100.00								

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 12/24/2009 7:13:24 PM
Operator	: tcprocess	Sample Name	:
Sample Number	:	Study	:
AutoSampler	: NONE	Rack/Vial	: 0/0
Instrument Name	: Clarus600	Channel	: B
Instrument Serial #	: 665N7072403	A/D mV Range	: 1000
Delay Time	: 0.00 min	End Time	: 12.00 min
Sampling Rate	: 12.5000 pts/s		
Sample Volume	: 1.000000 ul	Area Reject	: 0.000000
Sample Amount	: 1.0000	Dilution Factor	: 1.00
Data Acquisition Time	: 12/23/2009 2:05:58 PM	Cycle	: 1

Raw Data File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2c-140 PROX 50C 30 min.raw

Result File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 30 min.rst [Editing in Progress]

Inst Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2c-140 PROX 50C 30 min.raw

Proc Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 30 min.rst [Editing in Progress]

Calib Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 30 min.rst [Editing in Progress]

Report Format File: C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments.rpt

Sequence File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2c-140 PROX 50C 30 min.seq

Noise Threshold : 15

Area Threshold : 76

Bunch Factor : 1

Multiplier : 1.0000

Divisor : 1.0000

Addend : 0.0000

User1 :  
 User2 :  
 User3 :  
 User4 :  
 User5 :  
 User6 :  
 User7 :  
 User8 :  
 User9 :  
 User10 :

Total number of peaks detected : 5

Instrument Conditions

Packed Column GC -

Instrument : Clarus600

Column : MolSieve

Column Length : 30

Carrier Gas : He

Flow Rate : 5 ml/min

Temperature : 50C

Injection Temp.: 140

Detector 1 :

Detector 2 : TCD

Notes :

## GAS SEPARATION\_Report

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Cal. Range	Volt Range	BL	Raw Amount
1		2.796	6763.52	3729.68	3.35			BV	0.0068
2	Hydrogen	2.887	21723.86	3945.58	10.75			VB	0.0217
3	Oxygen	3.694	90197.77	19804.03	44.63			BB	0.0902
4	Nitrogen	5.548	3099.25	877.03	1.53			BB	0.0031
5	Carbon monoxide	8.294	80306.25	19470.84	39.74			BB	0.0803
			202090.66	47827.16	100.00				0.2021

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found



Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 12/24/2009 7:14:38 PM
Operator	: tcprocess	Sample Name	:
Sample Number	:	Study	:
AutoSampler	: NONE	Rack/Vial	: 0/0
Instrument Name	: Clarus600	Channel	: B
Instrument Serial #	: 665N7072403	A/D mV Range	: 1000
Delay Time	: 0.00 min	End Time	: 12.00 min
Sampling Rate	: 12.5000 pts/s		
Sample Volume	: 1.000000 ul	Area Reject	: 0.000000
Sample Amount	: 1.0000	Dilution Factor	: 1.00
Data Acquisition Time	: 12/23/2009 2:37:43 PM	Cycle	: 1

Raw Data File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2c-140 PROX 50C 1 h.raw  
 Result File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 1 h.rst [Editing in Progress]  
 Inst Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2c-140 PROX 50C 1 h.raw  
 Proc Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 1 h.rst [Editing in Progress]  
 Calib Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 1 h.rst [Editing in Progress]  
 Report Format File: C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments.rpt  
 Sequence File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2c-140 PROX 50C 1 h.seq  
 Noise Threshold : 15 Area Threshold : 76  
 Bunch Factor : 1 Multiplier : 1.0000  
 Divisor : 1.0000 Addend : 0.0000  
 User1 :  
 User2 :  
 User3 :  
 User4 :  
 User5 :  
 User6 :  
 User7 :  
 User8 :  
 User9 :  
 User10 :  
 Total number of peaks detected : 5  
 Instrument Conditions  
 Packed Column GC -  
 Instrument : Clarus600  
 Column : MolSieve  
 Column Length : 30  
 Carrier Gas : He  
 Flow Rate : 5 ml/min  
 Temperature : 50C  
 Injection Temp.: 140  
 Detector 1 :  
 Detector 2 : TCD  
 Notes :

## GAS SEPARATION\_Report

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Cal. Range	Volt Range	BL	Raw Amount
1		2.795	6558.16	3705.73	3.29			BV	0.0066
2	Hydrogen	2.887	21465.90	3915.73	10.78			VB	0.0215
3	Oxygen	3.694	88447.15	19445.46	44.42			BB	0.0884
4	Nitrogen	5.548	2481.91	727.40	1.25			BB	0.0025
5	Carbon monoxide	8.292	80145.04	19480.23	40.25			BB	0.0801
			199098.16	47274.56	100.00				0.1991

### Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 12/24/2009 7:15:00 PM
Operator	: tcprocess	Sample Name	:
Sample Number	:	Study	:
AutoSampler	: NONE	Rack/Vial	: 0/0
Instrument Name	: Clarus600	Channel	: B
Instrument Serial #	: 665N7072403	A/D mV Range	: 1000
Delay Time	: 0.00 min	End Time	: 12.00 min
Sampling Rate	: 12.5000 pts/s		
Sample Volume	: 1.000000 ul	Area Reject	: 0.000000
Sample Amount	: 1.0000	Dilution Factor	: 1.00
Data Acquisition Time	: 12/23/2009 3:29:41 PM	Cycle	: 1

Raw Data File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 2 hours.raw  
 Result File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 2 hours.rst [Editing in Progress]  
 Inst Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 2 hours.raw  
 Proc Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 2 hours.rst [Editing in Progress]  
 Calib Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 2 hours.rst [Editing in Progress]  
 Report Format File: C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments.rpt  
 Sequence File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2c-140 PROX 50C 2 hours.seq  
 Noise Threshold : 15 Area Threshold : 76  
 Bunch Factor : 1 Multiplier : 1.0000  
 Divisor : 1.0000 Addend : 0.0000

User1 :  
 User2 :  
 User3 :  
 User4 :  
 User5 :  
 User6 :  
 User7 :  
 User8 :  
 User9 :  
 User10 :  
 Total number of peaks detected : 5

## Instrument Conditions

## Packed Column GC -

Instrument : Clarus600  
 Column : MolSieve  
 Column Length : 30  
 Carrier Gas : He  
 Flow Rate : 5 ml/min  
 Temperature : 50C  
 Injection Temp.: 140  
 Detector 1 :  
 Detector 2 : TCD  
 Notes :

## GAS SEPARATION\_Report

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Cal. Range	Volt Range	BL	Raw Amount
1		2.798	6492.87	3698.19	3.19			BV	0.0065
2	Hydrogen	2.890	21434.71	3922.52	10.52			VB	0.0214
3	Oxygen	3.694	91571.67	20100.41	44.94			BB	0.0916
4	Nitrogen	5.543	2260.68	680.71	1.11			BB	0.0023
5	Carbon monoxide	8.284	82009.81	19913.87	40.25			BB	0.0820
			203769.75	48315.70	100.00				0.2038

## Missing Component Report

Component	Expected Retention (Calibration File)
-----------	---------------------------------------

All components were found

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 12/24/2009 7:15:18 PM
Operator	: tcprocess	Sample Name	:
Sample Number	:	Study	:
AutoSampler	: NONE	Rack/Vial	: 0/0
Instrument Name	: Clarus600	Channel	: B
Instrument Serial #	: 665N7072403	A/D mV Range	: 1000
Delay Time	: 0.00 min	End Time	: 12.00 min
Sampling Rate	: 12.5000 pts/s		
Sample Volume	: 1.000000 ul	Area Reject	: 0.000000
Sample Amount	: 1.0000	Dilution Factor	: 1.00
Data Acquisition Time	: 12/23/2009 4:31:18 PM	Cycle	: 1

Raw Data File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2c-140 PROX 50C 3 hours.raw

Result File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 3 hours.rst [Editing in Progress]

Inst Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2c-140 PROX 50C 3 hours.raw

Proc Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 3 hours.rst [Editing in Progress]

Calib Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 3 hours.rst [Editing in Progress]

Report Format File: C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments.rpt

Sequence File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2c-140 PROX 50C 3 hours.seq

Noise Threshold : 15

Area Threshold : 76

Bunch Factor : 1

Multiplier : 1.0000

Divisor : 1.0000

Addend : 0.0000

User1 :

User2 :

User3 :

User4 :

User5 :

User6 :

User7 :

User8 :

User9 :

User10 :

Total number of peaks detected : 5

Instrument Conditions

Packed Column GC -

Instrument : Clarus600

Column : MolSieve

Column Length : 30

Carrier Gas : He

Flow Rate : 5 ml/min

Temperature : 50C

Injection Temp.: 140

Detector 1 :

Detector 2 : TCD

Notes :

## GAS SEPARATION\_Report

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Cal. Range	Volt Range	BL	Raw Amount
1		2.791	6491.49	3710.67	3.15			BV	0.0065
2	Hydrogen	2.884	21571.82	3941.56	10.45			VB	0.0216
3	Oxygen	3.688	93034.52	20421.95	45.09			BB	0.0930
4	Nitrogen	5.540	1995.35	604.47	0.97			BB	0.0020
5	Carbon monoxide	8.290	83241.11	20099.16	40.34			BB	0.0832
			206334.27	48777.80	100.00				0.2063

Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 12/24/2009 7:15:37 PM
Operator	: tcprocess	Sample Name	:
Sample Number	:	Study	:
AutoSampler	: NONE	Rack/Vial	: 0/0
Instrument Name	: Clarus600	Channel	: B
Instrument Serial #	: 665N7072403	A/D mV Range	: 1000
Delay Time	: 0.00 min	End Time	: 12.00 min
Sampling Rate	: 12.5000 pts/s		
Sample Volume	: 1.000000 ul	Area Reject	: 0.000000
Sample Amount	: 1.0000	Dilution Factor	: 1.00
Data Acquisition Time	: 12/23/2009 5:34:30 PM	Cycle	: 1

Raw Data File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2C\_140 PROX 50C 4 hours.raw  
 Result File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2C\_140 PROX 50C 4 hours.rst [Editing in Progress]  
 Inst Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2C\_140 PROX 50C 4 hours.raw  
 Proc Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2C\_140 PROX 50C 4 hours.rst [Editing in Progress]  
 Calib Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2C\_140 PROX 50C 4 hours.rst [Editing in Progress]  
 Report Format File: C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments.rpt  
 Sequence File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2C\_140 PROX 50C 4 hours.seq  
 Noise Threshold : 15 Area Threshold : 76  
 Bunch Factor : 1 Multiplier : 1.0000  
 Divisor : 1.0000 Addend : 0.0000

User1 :  
 User2 :  
 User3 :  
 User4 :  
 User5 :  
 User6 :  
 User7 :  
 User8 :  
 User9 :  
 User10 :  
 Total number of peaks detected : 5

#### Instrument Conditions

Packed Column GC -  
 Instrument : Clarus600  
 Column : MolSieve  
 Column Length : 30  
 Carrier Gas : He  
 Flow Rate : 5 ml/min  
 Temperature : 50C  
 Injection Temp.: 140  
 Detector 1 :  
 Detector 2 : TCD  
 Notes :

## GAS SEPARATION\_Report

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Cal. Range	Volt Range	BL	Raw Amount
1		2.790	6470.02	3709.58	3.16			BV	0.0065
2	Hydrogen	2.882	21636.01	3948.94	10.57			VB	0.0216
3	Oxygen	3.686	92985.04	20390.51	45.42			BB	0.0930
4	Nitrogen	5.538	1661.80	522.62	0.81			BB	0.0017
5	Carbon monoxide	8.287	81986.49	19874.38	40.04			BB	0.0820
			204739.35	48446.03	100.00				0.2047

#### Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 12/24/2009 7:16:06 PM
Operator	: tcprocess	Sample Name	:
Sample Number	:	Study	:
AutoSampler	: NONE	Rack/Vial	: 0/0
Instrument Name	: Clarus600	Channel	: B
Instrument Serial #	: 665N7072403	A/D mV Range	: 1000
Delay Time	: 0.00 min	End Time	: 12.00 min
Sampling Rate	: 12.5000 pts/s		
Sample Volume	: 1.000000 ul	Area Reject	: 0.000000
Sample Amount	: 1.0000	Dilution Factor	: 1.00
Data Acquisition Time	: 12/23/2009 6:35:29 PM	Cycle	: 1

Raw Data File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 5 hours.raw  
 Result File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 5 hours.rst [Editing in Progress]  
 Inst Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 5 hours.raw  
 Proc Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 5 hours.rst [Editing in Progress]  
 Calib Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from  
 C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au\_2c-140 PROX 50C 5 hours.rst [Editing in Progress]  
 Report Format File: C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments.rpt  
 Sequence File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au\_2c-140 PROX 50C 5 hours.seq  
 Noise Threshold : 15 Area Threshold : 76  
 Bunch Factor : 1 Multiplier : 1.0000  
 Divisor : 1.0000 Addend : 0.0000

User1 :  
 User2 :  
 User3 :  
 User4 :  
 User5 :  
 User6 :  
 User7 :  
 User8 :  
 User9 :  
 User10 :  
 Total number of peaks detected : 5

#### Instrument Conditions

##### Packed Column GC -

Instrument : Clarus600  
 Column : MolSieve  
 Column Length : 30  
 Carrier Gas : He  
 Flow Rate : 5 ml/min  
 Temperature : 50C  
 Injection Temp.: 140  
 Detector 1 :  
 Detector 2 : TCD  
 Notes :

## GAS SEPARATION\_Report

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Cal. Range	Volt Range	BL	Raw Amount
1		2.790	6428.75	3704.61	3.18			BV	0.0064
2	Hydrogen	2.883	21381.28	3911.18	10.57			VB	0.0214
3	Oxygen	3.687	92268.71	20272.16	45.61			BB	0.0923
4	Nitrogen	5.538	1354.28	437.33	0.67			BB	0.0014
5	Carbon monoxide	8.285	80861.40	19705.44	39.97			BB	0.0809
			202294.42	48030.72	100.00				0.2023

#### Missing Component Report

Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

```

Raw Data File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au_2c-140 PROX 50C 6hours.raw
Result File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au_2c-140 PROX 50C 6hours.rst [Editing in Progress]
Inst Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from
C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au_2c-140 PROX 50C 6hours.raw
Proc Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from
C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au_2c-140 PROX 50C 6hours.rst [Editing in Progress]
Calib Method : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments from
C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\23.12.2009\Au_2c-140 PROX 50C 6hours.rst [Editing in Progress]
Report Format File: C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Gas mixture measurments.rpt
Sequence File : C:\TurboMass\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Au_2c-140 PROX 50C 6hours.seq
Noise Threshold : 15                      Area Threshold : 76
Bunch Factor    : 1                      Multiplier       : 1.0000
Divisor         : 1.0000                 Addend          : 0.0000
User1           :
User2           :
User3           :
User4           :
User5           :
User6           :
User7           :
User8           :
User9           :
User10          :
Total number of peaks detected : 5
Instrument Conditions
Packed Column GC -
Instrument      : Clarus600
Column         : MoISieve
Column Length  : 30
Carrier Gas    : He
Flow Rate      : 5 ml/min
Temperature    : 50C
Injection Temp.: 140
Detector 1     :
Detector 2     : TCD
Notes         :

```

Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Cal. Range	Volt Range	BL	Raw Amount
1		2.791	6477.30	3714.08	3.16			BV	0.0065
2	Hydrogen	2.883	21615.33	3949.93	10.56			VB	0.0216
3	Oxygen	3.687	94890.09	20793.43	46.35			BB	0.0949
4	Nitrogen	5.539	1241.12	400.60	0.61			BB	0.0012
5	Carbon monoxide	8.285	80497.59	19544.42	39.32			BB	0.0805
			204721.43	48402.46	100.00				0.2047

All components were found