



Термодесорбционные трубки

Предназначены для сорбирования и последующей термической десорбции летучих органических соединений из газообразных, жидких или твердых образцов.

Предметом определения могут быть соединения в широком диапазоне молекулярных масс и летучести - от ацетилена и фреонов - до фталатов, бенз(а)пирена и линейных насыщенных углеводородов вплоть до C₄₀.

Объекты анализа - воздух, полимеры, краски, лекарственные препараты, образцы текстиля и некоторые пищевые продукты.

Термодесорбция является одной из стадий пробоподготовки при определении летучих соединений методом газовой хроматографии и ГХ-МС. Метод термодесорбции отличается простотой, надежностью и воспроизводимостью и обеспечивает очень низкие пределы обнаружения целевых соединений.

Метод термодесорбции обладает рядом преимуществ по сравнению с экстракцией растворителями и способен обеспечивать почти 100% извлечение аналита из образца по сравнению с 30-80% извлечения методом жидкостной экстракции. При этом выигрыш по пределу обнаружения может составлять 1000 раз.

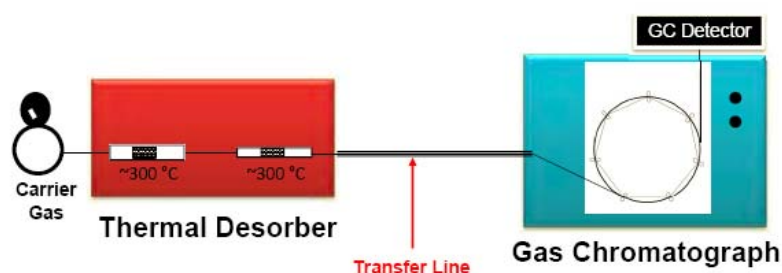
Трубки с сорбентами могут применяться многократно, при этом нет необходимости работы с токсичными растворителями, которые также могут служить источниками дополнительных примесей мешающих последующему ГХ определению целевых соединений.

Метод термодесорбции является необходимой стадией пробоподготовки регламентируемой большим количеством международных стандартов по анализу атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны, такими как EN ISO 16017, ISO 16000-6, EN 14662 (14), ASTM D6196, US EPA TO-15 (канистры) TO-17 (сорбционные патроны), NIOSH 2549, руководство Британского Агенства по охране окружающей среды в отношении состава и количества газов, выделяющихся со свалок (LFGH 04), а также руководства Американского Агенства по охране окружающей среды в отношении соединений, способствующих образованию приземного озона.

К достоинствам метода термодесорбции относится возможность его автоматизации.

Концентрирование летучих соединений из воздуха может быть осуществлено непосредственно на месте отбора проб путём аспирации воздуха через патроны с различными сорбентами. Подлежащие анализу материалы могут затем подвергаться термодесорбции, с последующим сбором и анализом испаряющихся целевых компонентов.

Для отбора проб воздуха применяются специальные пластиковые мешки или в вакуумированные канистры. Затем содержащиеся в воздухе в виде примесей соединения концентрируются на сорбентах, помещённых в сорбционные трубки или сорбционные патроны или нанесённых на какие-либо поверхности, с которых их легко десорбировать нагреванием, сфокусировать в виде узких зон и перенести в газовый хроматограф для последующего анализа.



Для термодесорбции выбор правильного адсорбента и условия аспирации имеют решающее значение для достижения наилучших результатов при последующем газохроматографическом анализе.

Идеальная адсорбционная трубка должна улавливать и удерживать целевые соединения в течение всего периода отбора проб и обеспечивать полную десорбцию аналита без его термического разложения. Скорость высвобождения должна быть максимально быстрой, чтобы свести к минимуму время анализа и обеспечить наиболее эффективное разделение. Стабильные адсорбенты обеспечивают наилучшие пределы обнаружения, сводя к минимуму вероятность того, что продукты разложения помешают количественному определению.

К параметрам адсорбентов относятся их химическая природа, размер (Mesh Size), площадь поверхности, температурный лимит.

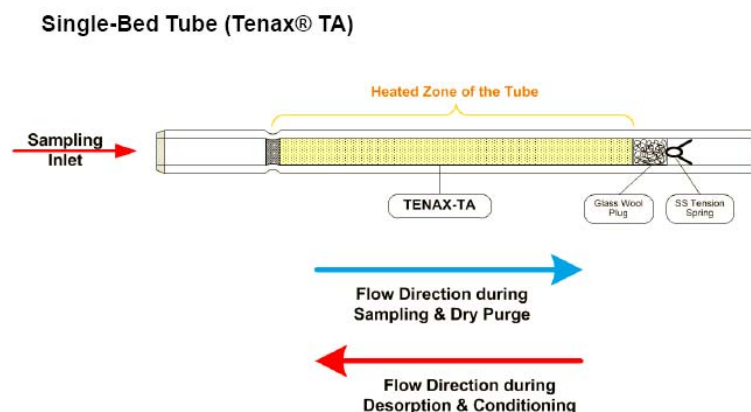
Условия аспирации образцов определяются такими критериями как Объем образца (Sample Volume), Расход (flow rate) и линейная скорость (linear velocity), обратное давление (back pressure), Влажность.



Компания Supelco предлагает большой ассортимент термодесорбционных трубок, обеспечивающих превосходные результаты.

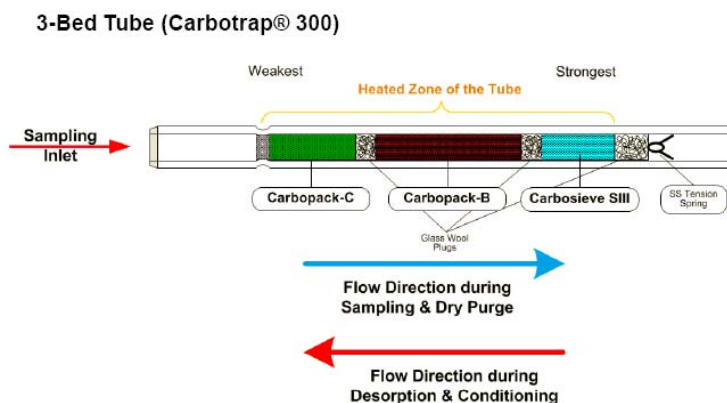
Однослойные термодесорбционные трубки

Заполнены сорбентом одного вида, например, Tenax TA.



Многослойные термодесорбционные трубки

Поскольку ни один адсорбент не способен улавливать и эффективно высвобождать все соединения, многие термодесорбционные трубки Carbotrap™ содержат более одного адсорбента. Несколько слоев адсорбентов позволяют анализировать более широкий спектр соединений за одну пробу. В многослойных адсорбционных трубках адсорбенты располагаются в порядке возрастания адсорбционной способности от входа образца к выходу образца. Самые большие молекулы в образце захватываются первым слоем адсорбента. Меньшие молекулы захватываются последующими, более сильными слоями. Чтобы избежать проталкивания аналитов через слишком сильный адсорбент, поток десорбции всегда направлен в направлении, противоположном потоку сбора проб.



Конструкция

Конструкция термодесорбционной трубки и ее содержимое имеют решающее значение для эффективной работы системы мониторинга воздуха. Заготовки стеклянных трубок изготавливаются с жесткими допусками для обеспечения стабильной производительности от партии к партии. Для идентификации каждая из трубок Carbotrap™ снабжается уникальным номером.

Трубки для термодесорбции чаще всего изготавливаются из стекла или нержавеющей стали со стеклянной ватой, проволочной сеткой или стеклянными фриттами для удерживания адсорбентов на месте. Длина и наружный диаметр трубки зависят от выбранного инструмента. Пробирки с большим внутренним объемом (внутренний диаметр I.D. 4 мм или более) обычно используются для отбора проб, так как они вмещают относительно большие слои адсорбентов. Аналитические результаты могут быть улучшены за счет использования пробоотборной трубки с меньшим внутренним диаметром. (I.D. 1-2 мм), тем самым «сфокусировав» образец в меньший объем. Последующая десорбция из трубки меньшего внутреннего диаметра к хроматографической колонке обеспечивает более высокую линейную скорость десорбционного потока через трубку, ускоренную доставку образца в колонку в гораздо более узкой полосе.



Пустые трубки

Специально очищенные и силанизированные стеклянные трубки помечаются стрелкой, указывающей направление потока пробы. Такие трубки можно использовать для анализа воздуха - пользователь самостоятельно заполняет их разными комбинациями адсорбентов. Кроме того, пустые аспирационные трубки с внутренним диаметром 4 мм можно использовать для наполнения твердой пробой (грунт, пластик и т.п.) для последующего термозэкстракционного анализа. Также доступны пустые сорбционные трубки с внутренним диаметром 1 мм и 2 мм.

Для улавливания высокочувствительных соединений рекомендуется использовать адсорбирующие трубки с фриттой на входе, а не заглушку из стекловаты. Фритта будет удерживать адсорбент на месте без адсорбции или разложения аналитов, в то время как заглушки из стекловаты могут адсорбировать или разлагать чувствительные соединения.

Поддерживаемые термодесорберы

Supelco предлагает предварительно упакованные пробоотборные трубки из нержавеющей стали и со стекловолокном, полностью совместимые с термодесорберами DANI, Markes, OI Analytical и Shimadzu.

Каждая стеклянная термодесорбционная трубка снабжена уникальным числовым штрих-кодом. Каждая трубка из нержавеющей стали имеет высококачественную маркировку и уникальный номер. Термодесорбционные трубки предварительно кондиционированы, проверены на качество и готовы к использованию с эксклюзивным контейнером для хранения TDS³. Также доступны уплотнения с латунными фитингами.

Трубки для термодесорберов Teledyne Tekmar AEROTrap 6000

Supelco предлагает трубки из стекла и нержавеющей стали для инструментов Teledyne Tekmar. Предварительно упакованные трубки термически кондиционированы и проверены на фоновые уровни и противодавление. Трубки с наружным диаметром ¼ дюйма запечатаны в эксклюзивный контейнер для хранения TDS3[™], а трубки с наружным диаметром ½ дюйма запаиваются в стеклянную тару для хранения.

Трубки для термодесорберов Gerstel

Supelco предлагает предварительно упакованные термодесорбционные трубки из нержавеющей стали и стекла, полностью совместимые с прибором Gerstel. Каждая трубка подвергается термообработке, а партия проверяется на противодавление и фон. Предварительно упакованные трубки запечатаны в эксклюзивные контейнеры для хранения TDS3[™]. Все предварительно упакованные стеклянные пробоотборные трубки имеют на входе стеклянную фритту, которая повышает их эффективность, и снабжены индивидуальным номером. Трубки из нержавеющей стали используют экраны из нержавеющей стали как на входе, так и на выходе, чтобы обеспечить безопасность слоев адсорбента во время использования. Каждая трубка из нержавеющей стали включает два экрана из нержавеющей стали.

Трубки для термодесорберов CDS/DYNATHERM

Supelco предлагает полную линейку как заполненных, так и пустых термодесорбционных трубок.

С полным ассортиментом термодесорбционных трубок и другой продукции Supelco для отбора и пробоподготовки газообразных образцов можно ознакомиться в каталоге

A Complete Line of Products for Air Monitoring



ATIS Adsorbent Tube Injector System

Supelco ATIS - это устройство пробоподготовки для сорбционных трубок.

При помощи двух дополнительных аксессуаров может также использоваться для ввода образцов в водной или твердой матрице. Система ATIS использует метод мгновенного испарения образца и его переноса непрерывным потоком инертного газа в адсорбционную трубку. Канал инжектора камеры изготовлен из стекла и нержавеющей стали. Калибровочный стандарт вводят шприцем через сменную септу в центре инъекционной стеклянной камеры, которую нагревают при помощи твердотельного термостата.

Особенности и преимущества

- Позволяет вводить калибровочные стандарты в трубки с адсорбентом для калибровки аналитической системы;
- Позволяет вводить суррогаты и соединения для мониторинга системы в трубки с адсорбентом до или после отбора проб;
- Удаляет влагу из сорбционных трубок перед анализом (сухая очистка)
- Можно подсоединить мешок для отбора проб воздуха к выходному отверстию ATIS, чтобы испарить стандарты калибровки.

Парообразование.

Устройство ATIS совместимо с Термодесорбционными трубками 1/4 дюйма или 6 мм o.d.. В комплект входят переходники Luer/Hose Barb для подсоединения различных трубок для десорбции растворителя. Нагревательная платформа обеспечивает нагрев термодесорбционных трубок от температуры окружающей среды до 120°C.

Диапазон расхода инертного газа - от 0 до 100 мл/мин.

Комплект ATIS включает в себя стеклянную посуду для инъекций, регулятор постоянного расхода с двухпозиционным клапаном, источник нагрева, запасные части, а также все необходимые фитинги и трубки. Для работы необходимо подключить устройство к регулируемому источнику азота или гелия.

ATIS Purge and Trap/Humidifier Module

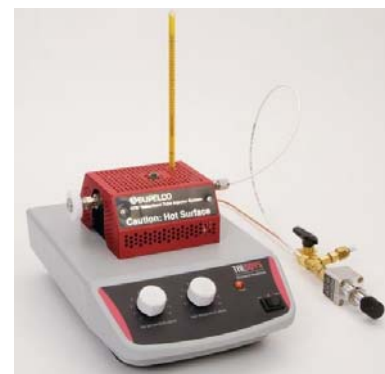
отдельный модуль, который позволяет пропускать через сорбционную трубку водные пробы при температуре окружающей среды. Этот модуль также можно использовать для создания динамического увлажненного потока газа-носителя для добавления калибровочных стандартов. Модуль продувки и улавливания включает стеклянную посуду для продувки и улавливания, а также отдельный регулятор потока, который позволяет пользователю устанавливать отдельную скорость продувочного (влажного) потока независимо от скорости сухого потока. Модуль продувки и ловушки подходит для стандартных виал с резьбой на 22 мл, что упрощает подготовку проб.

ATIS Extraction Glassware with Micro Connector

Устройство ATIS можно использовать для термической десорбции ЛОС из твердого образца в сорбционную трубку. Отверстие в стеклянной экстракционной камере позволяет поместить в нее твердые образцы диаметром до 13 мм и длиной до 76 мм. Экстракционная стеклянная камера просто вставляется в нагревательный блок ATIS. Два типа стеклянные соединения доступны.

Информация для заказа

- 28521-U ATIS Adsorbent Tube Injector System
- 28522-U ATIS Purge and Trap/Humidifier Module
- 28523-U ATIS Extraction Glassware with Micro Connector



Humidifier Module



Extraction Glassware



Типы адсорбентов используемых в термодесорбционных трубках

К сорбентам предъявляются следующие требования: Способность удерживать и высвобождать интересующие соединения, Способность выдерживать высокие температуры до 300°C, Низкий уровень фона, Низкое содержание металла, Гидрофобность, Постоянный размер сетки, Постоянная плотность, Низкая усадка, Низкий размер мелких осколков.

Площадь поверхности: дает общее представление о силе адсорбента, но не дает полной картины. Другие характеристики, такие как размер пор, форма пор и пористость, также могут играть роль в способности адсорбента удерживать и выделять различные соединения. Общее правило: чем выше значение площади поверхности, тем сильнее адсорбент. Однако когда площадь поверхности составляет >800 м²/г, становятся более важными размер и форма пор.

Размер пор:

- Макропоры: > 50 нм в диаметре
- Мезопоры: диаметром от 2 до 50 нм.
- Микропоры: диаметр < 2 нм

Пористые полимеры

Тенакс®-ТА

- Самый популярный адсорбент, используемый в термодесорбции.
- Максимальная температура: 350 °С
- Рекомендуемая температура десорбции: 300 °С.
- Рекомендуемая температура кондиционирования: 320 °С.
- Метанол не задерживается (хорошо для добавления в пробирки жидких калибровочных стандартов).
- Гранулированный – желтовато-коричневый цвет
- Площадь поверхности: 35 м²/г
- Гидрофобный



Тенакс®-ТА

PoraPak™-N, Chromosorb®-106, HayeSep®-D

- Относительно низкие максимальные температуры: 225-290 °С
- Рекомендуемая температура десорбции: 200 °С.
- Рекомендуемая температура кондиционирования: 210 °С.
- Обычно имеет более высокий фоновый уровень, чем другие адсорбенты.
- Сферический – светло-желтого цвета.
- Площадь поверхности: от 500 до 800 м²/г
- Гидрофобный



PoraPak™-N

Графитизированная сажа

Carbotrap® и CarboPack™

- Максимальная температура: 400 °С
- Рекомендуемая температура десорбции: 330 °С.
- Рекомендуемая температура кондиционирования: 350 °С.
- Метанол не удерживается большинством из них
- Зернистый — матово-серый/черный цвет
- Площадь поверхности: от 5 до 240 м²/г
- Предназначен для удержания и высвобождения соединений со средней и большой молекулярной массой.
- Гидрофобный
- Высокая чистота — низкий фон



Carbotrap® и CarboPack™

Адсорбционная сила графитированных саж увеличивается прямо пропорционально площади поверхности

- CarboPack F 5 м²/г
- CarboPack C 10 м²/г
- CarboPack Y 24 м²/г
- CarboPack B 100 м²/г
- CarboPack Z 220 м²/г
- CarboPack X 240 м²/г

Отличие сорбентов Carbotrap от CarboPack состоит только в размере частиц.

- Carbotrap = 20/40 mesh
- CarboPack = 40/60, 60/80, 80/100, и 100/120 mesh.

Mesh Size	(mm)	Example
20	0.850	• Large
40	0.425	•
60	0.250	•
80	0.180	•
100	0.150	•
120	0.125	• Small



Углеродные молекулярные сита

Carbosieve® и Carboxen®

- Максимальная температура: 400 °С
- Рекомендуемая температура десорбции: 330 °С.
- Рекомендуемая температура кондиционирования: 350 °С.
- Удерживает Метанол
- Сферический (*Carbosieve-G гранулированный)
- Блестящий/тускло-черный цвет
- Высокая площадь поверхности от 400 до 1500 м²/г
- Предназначен для удержания и высвобождения соединений с малой молекулярной массой.

В указанном ниже списке адсорбционная сила углеродных молекулярных сит увеличивается в направлении сверху вниз:

- Carboxen-1016 (75 м²/г)
- Carbosieve-G (1160 м²/г)
- Carboxen-1012 (1500 м²/г)
- Carboxen-564 (400 м²/г)
- Carboxen-1000 (1200 м²/г)
- Carboxen-1001 (500 м²/г)
- Carboxen-569 (485 м²/г)
- Carboxen-1003 (1000 м²/г)
- Carboxen-1018 (675 м²/г)
- Carbosieve-SIII (975 м²/г)
- Carboxen-1021 (1160 м²/г)



Carbosieve® и Carboxen®

Другие адсорбенты

- Стекланные шарики 5 м²/г («хороший предварительный фильтр»)

Редко используется для термодесорбции:

- Нефтяной уголь
- Кокосовый уголь
- Силикагель
- Молекулярные сита (цеолиты)

Правильный выбор размера частиц сорбента (Mesh size) к внутреннему диаметру сорбционной трубки

Меш - внесистемная единица измерения размеров ячеек проволочных сеток (сит), а также размера частиц сыпучих тел. Меш указывает на количество отверстий сетки на 1 линейный дюйм (25,4 мм). При расчёте фактического размера отверстий необходимо учитывать диаметр (или калибр) проволоки. Для частиц меш обозначает, то что они проходят через сито с соответствующим размером отверстий.

Mesh Size	(mm)	Example
20	0.850	• Large
40	0.425	•
60	0.250	•
80	0.180	•
100	0.150	•
120	0.125	• Small

$$\text{Ratio} = \frac{\text{Particle Size (mm)}}{\text{Tube I.D. (mm)}}$$

Наилучшее соотношение между размером частиц в мм и внутренним диаметром трубки находится в диапазоне от 0.10 до 0.25 (зеленая зона).

Mesh Size	Tube ID			
	1 mm	2 mm	4 mm	5 mm
10	2.00	1.00	0.50	0.40
20	0.85	0.43	0.21	0.17
40	0.43	0.21	0.11	0.09
60	0.25	0.13	0.06	0.05
80	0.18	0.09	0.05	0.04
100	0.15	0.08	0.04	0.03

Mesh Size is too large >0.26 - Channeling may occur
Mesh Size is within range >0.10 <0.25 - Optimum Ratio
Mesh Size is smaller than required <0.10 - Excessive back pressure

При значении этого показателя >0.26 (Желтая зона) молекулы целевых соединений «проскакивают» между неплотно упакованными частицами сорбента, что делает его неэффективным. При значении показателя <0,10 (серая зона) сорбент оказывается слишком плотно упакован и это вызывает чрезмерное противодавление при прокачке газа через его слой.



Скорость потока (Flow Rate) и объем образца (Sample Volume)

Линейная скорость (Linear Velocity) - Скорость, с которой молекулы проходят через адсорбент. Линейная скорость пропорциональна внутреннему диаметру трубки: чем меньше диаметр – тем выше значение линейной скорости при одинаковых значениях объемного расхода (Volumetric Flow Rate)

Velocity	TUBE ID				
	1 mm	2 mm	3 mm	4 mm	5 mm
@ 10 cm/sec	2 mL/min	8 mL/min	17 mL/min	30 mL/min	47 mL/min
@ 20 cm/sec	4 mL/min	15 mL/min	34 mL/min	60 mL/min	94 mL/min

Слишком быстро - молекулам не хватает времени для взаимодействия
Слишком медленно – вероятно возникновение обратной диффузии.

$$F_c = \pi(r^2)(u)(\epsilon)(60)$$

где

F_c = Скорость потока / tube flow rate (mL/min)

r = Радиус трубки / tube radius (cm)

u = Линейная скорость / linear velocity (cm/sec)

ϵ = межчастичная пористость адсорбента, упакованного в трубку / interparticle porosity.

Для типичных трубок для отбора проб значение $\epsilon = 0,4$.

Типичные значения такого параметра как Скорость потока пробы (Sampling Flow Rates) находятся в диапазоне от 10 до 250 мл/мин. Обычно образцы прокачиваются через термодесорбционные трубки со скоростью 50 мл/мин.

Рекомендованные значения Объема образца (Sample Volumes):

Single Bed Tubes с гидрофобным адсорбентом - 1 - 10 литров;

Multi-Bed Tubes с наполнителем Carbon Molecular Sieve 1 - 5 литров;

Multi-Bed Tubes с гидрофильным адсорбентом - 0.5 - 1 литров.

Объем образца = Скорость потока (Flow Rate) x Время аспирации.

Проблемы с влажностью

Проблемы во время отбора проб:

- Водяной пар может удерживаться адсорбентом.
- Может блокировать доступные участки адсорбента.
- Может (в некоторых случаях) замещать соединения.

Проблемы во время анализа:

- Водяной пар может изменить коэффициент разделения потока во время десорбции.
- Могут возникнуть проблемы с хроматографическим разделением.
- Может задуть пламя ПИД детектора.
- Снижает вакуум МС детектора.

Силикагель является гидрофильным и удерживает около 40% воды от собственного веса. Поэтому силикагель обычно не используется как сорбент для термической десорбции.

Некоторые адсорбенты более гидрофобны, чем другие.

Тепак, Carborack и Carbotrap очень гидрофобны и вода практически не будет задерживаться на них при отборе проб во влажных условиях.

Углеродные молекулярные сита по-прежнему классифицируются как гидрофобные.

При высокой влажности некоторое количество воды задерживается, но связь с водой слабая. Его можно удалить при температуре окружающей среды с помощью сухой продувки перед анализом.



Относительная гидрофобность сорбентов

Стеклянные шарики, крафитизированная углеродная сажа и пористые полимеры являются очень гидрофобными.

В указанном ниже списке гидрофильность и способность удерживать воду увеличивается в направлении сверху вниз:

Carboxen-1016
Carboxen-569, 1001, 1003
Carboxen-563
Carboxen-564
Carboxen-1000
Carboxen-1012
Carboxen-1018, 1021, Carbosieve G & SIII

Silica Gel, Mole Sieve 5x, 13x

Сухая продувка перед анализом

Суть сухой продувки заключается в том, чтобы позволить достаточному количеству (сухого) газа пройти через термодесорбционную трубку и унести пары воды. Однако, слишком интенсивная сухая продувка может фактически начать проталкивать интересующие соединения через сорбент.

Рекомендуемые объемы сухой продувки:

- Для адсорбентов Tenax и Carbotrap(s) обычно требуется только 0,25 литра, независимо от уровня влажности.
- Для адсорбентов Carbosieve и Carboxen(s) могут потребовать от 0,5 до 3 литров, в зависимости от уровня абсолютной влажности.

Практичный способ определения объема сухой продувки

1. Перед отбором проб взвесьте трубку с адсорбентом и запишите ее вес.
2. После отбора проб повторно взвесьте пробирку. Если разница больше 1 мг - требуется сухая продувка.
3. Продуйте пробирку чистым азотом или гелием со скоростью ~50 мл/мин.
4. После того, как продувки 0,5 литрами газа, снимите пробирку и повторно взвесьте ее.
5. Повторяйте каждые 0,5 л до тех пор, пока разница масс сорбционной трубки до и после отбора пробы не будет в пределах 1 мг.

Большинство ГХ систем могут обрабатывать < 1 мг (1 мкл) воды, если термический десорбер разделяет часть образца.