

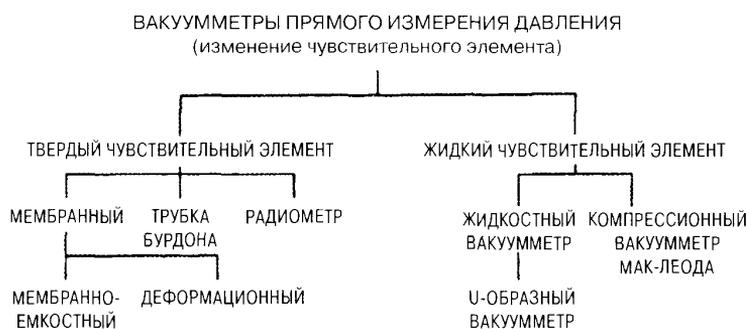
Московский физико-технический институт
(Государственный университет)
Департамент молекулярной и биологической физики

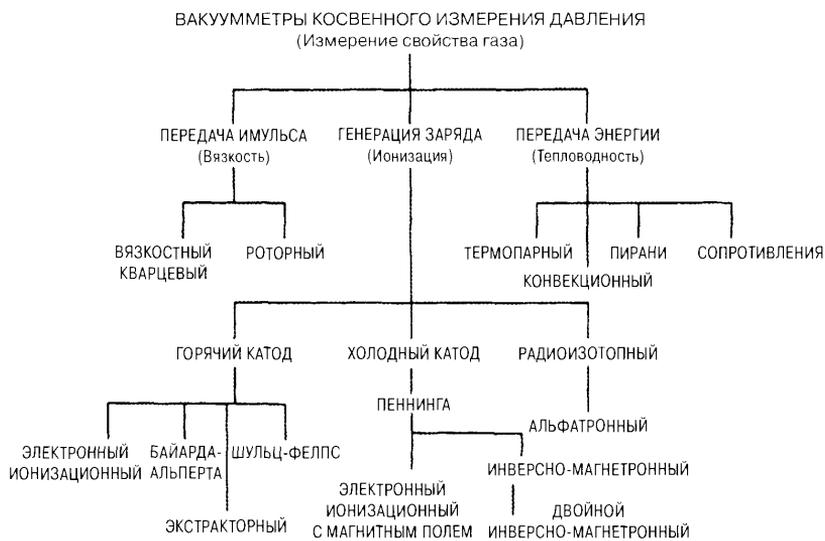
Физические методы исследования

Лекция 7

Вакуумные измерения

г. Долгопрудный, 30 марта 2017г.





Кинетические манометры

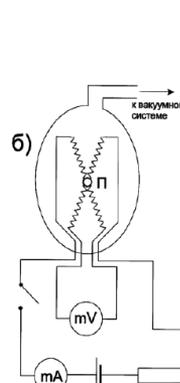
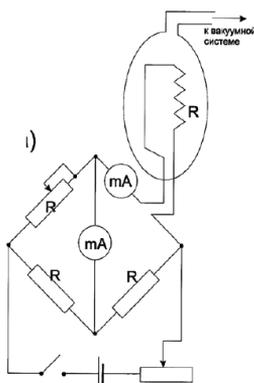
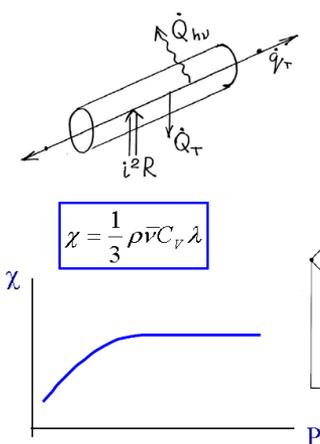
Тепловые

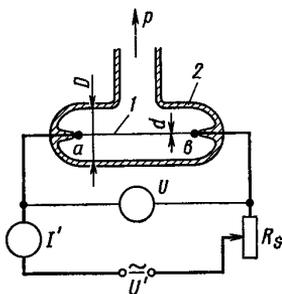
- конвекционные
- теплоэлектрические



$$Ra = \frac{H^3 \beta g \Delta T}{\nu a}$$

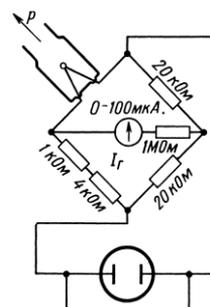
$$\beta = -\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P, \quad a = \frac{\chi}{c_p \rho}$$





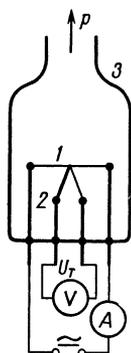
Манометр сопротивления

Мерой давления является напряжение или ток в проволоке (а - б). 1 - проволока, нагреваемая током I под напряжением U , 2 - баллон; R_s - реостат для стабилизации тока ($R_s \gg R$)



Термисторный вакуумный манометр

В качестве измерительного датчика можно использовать термисторный элемент, температурный коэффициент сопротивления которого составляет несколько сотых (на один порядок величины больше, чем для металлов). Термистор изготавливается из спеченного порошка полупроводниковых оксидов (например, оксидов марганца, никеля, титана, магния, железа, меди) в форме тонкой палочки или бусинки.



Термопарные манометры

В термопарных манометрах тепловое состояние чувствительного элемента определяется при помощи термоэлемента (термопары). Чувствительный элемент состоит из проволочного сопротивления 1, через которое проходит нагревающий ток I , и из термопары 2, спай которой соприкасается, например, с серединой этой проволоки.

Чувствительным элементом в манометрах сопротивления служит проволока, помещенная в цилиндрическом сосуде сопротивление проволоки R значительно меньше сопротивления реостата R_s , то протекающий по ней ток создает на зажимах чувствительного элемента напряжение: $U=IR$

выделяет мощность:

$$P = UI = I^2R = \frac{U^2}{R}$$

Сопротивление R является линейной функцией температуры:

$$R = R_0[1 + \beta(T - T_0)]$$

Мощность, отводимая от чувствительного элемента, может быть представлена формулой

$$P = P_T + P_{изл} + P_{крепл}$$

$$P_T = \{\alpha \Lambda_T \Phi(p)\} \cdot A \cdot (T - T_0)$$

α - Коэффициент аккомодации

$\Phi(p)$ - функция давления газа

A - площадь поверхности чувствительного элемента

$$\Phi(p) = \frac{\Psi \cdot p}{\Psi + p}$$

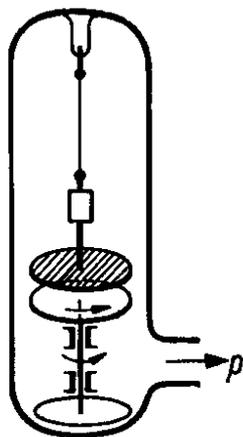
При $p \gg \Psi$, т. е. в вязкостных условиях ($\lambda_0 \ll D$), имеем $\Phi(p) \sim \Psi$ и, следовательно, теплопроводность не зависит от давления

При $p \ll \Psi$, т. е. в вязкостных условиях ($\lambda_0 \gg D$), имеем $\Phi(p) \sim p$ т.е. теплопроводность пропорциональна давлению

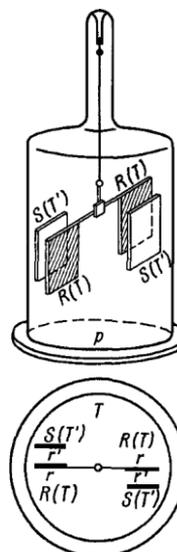
$$P_{изл} \cong \sigma \cdot \epsilon (T^4 - T_0^4) A$$

$$P_{крепл} \cong \alpha \cdot (T - T_0) \frac{A_{эл}}{L_{эл}}$$

Кинетомолекулярные и термомолекулярные манометры

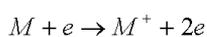


Кинетомолекулярный манометр
Ленгмюра-Дэзмана



Термомолекулярный манометр
Гёде

Ионизационный манометр Принцип действия



$$\frac{d[M^+]}{dt} = kn_e n = \sigma v \cdot n_e n = \sigma n \frac{j_e}{e}$$

$$j_e = n_e e v \Rightarrow n_e = \frac{j_e}{e v}$$

$$i_+ = e \cdot \frac{d[M^+]}{dt} S l \quad i_- = j_e S$$

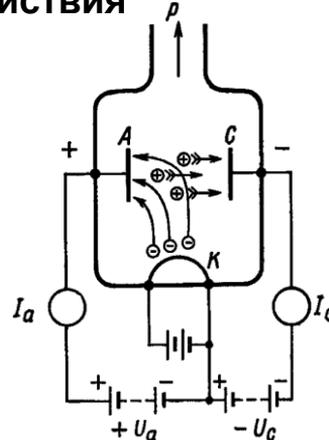
$$i_+ = \sigma \cdot n j_e S l = \sigma \cdot n l \cdot i_-$$

$$i_+ \ll i_-$$

$$\sigma \cdot n l \ll 1$$

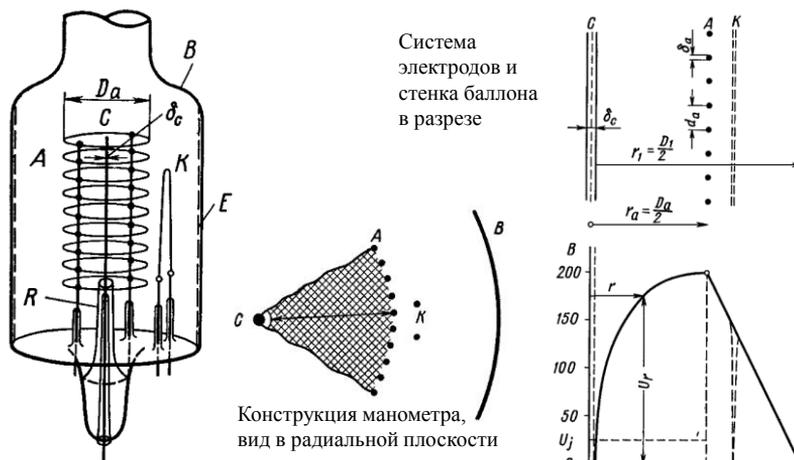
$$n \ll \frac{1}{\sigma \cdot l} \sim 10^{14} \frac{1}{\text{см}^3}$$

$$P < 10^{-3} \text{ Торр}$$



А – анод, К – Катод,
С- коллектор ионов (имеет отрицательный потенциал)

Ионизационный манометр Манометр Баярда-Альперта

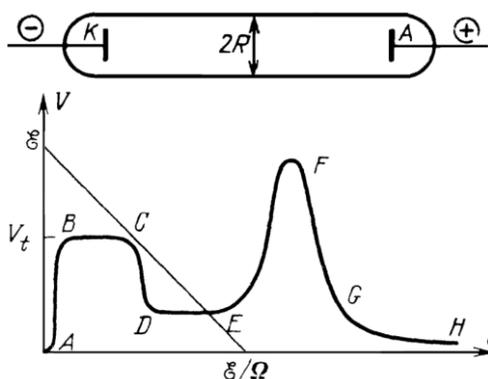


Манометр Баярда-Альперта с внутренним коллектором

B – стеклянный баллон, K – катод, A – анод,
 C – коллектор, R – рукав, E – проводящий слой



Тлеющий разряд

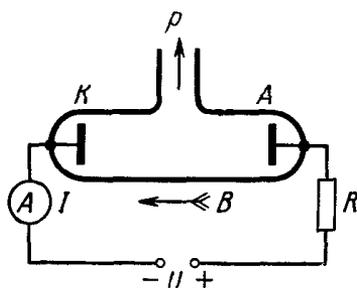


VAX разряда между электродами в широком диапазоне токов и нагрузочная прямая

A - область несамостоятельного разряда, BC – темный таудсендовский разряд, DE – нормальный тлеющий разряд, EF – аномальный тлеющий разряд, FG - переход в дугу, GH – дуга

Тлеющий разряд – это самоподдерживающийся разряд с холодным катодом, испускающим электроны в результате вторичной эмиссии, главным образом под действием положительных ионов. Его отличительным признаком является существование вблизи катода слоя определенной толщины с большим положительным объемным зарядом, сильным полем у поверхности и значительным падением потенциала: 100–400 В (и более). Оно называется катодным падением. Толщина слоя катодного падения обратно пропорциональна плотности (давлению) газа.

Манометры с холодным катодом



$$I = \frac{\pi e}{4kT} N_e L_j d_0^2 \alpha_{\text{эфф}} p \exp\left[-\frac{U_j d_0}{kTE}\right]$$

где e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура газа, N_e – количество электронов, выходящих из катода в единицу времени, d_0 – эффективный диаметр молекулы, p – давление, U_j – потенциал ионизации газа, E – напряженность электрического поля, L_j – путь ионизации.

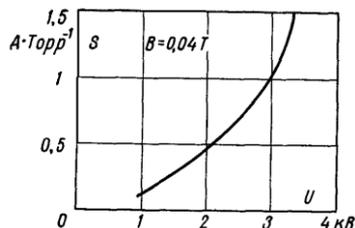
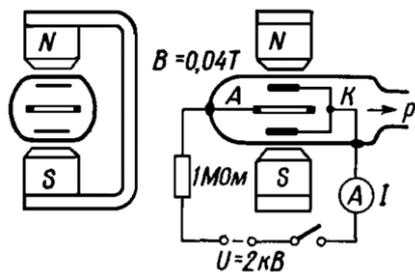
Устройство модельного электроразрядного манометра с холодным катодом

A – анод, K – холодный катод, R – сопротивление в цепи питания, которое предотвращает переход в режим дугового разряда

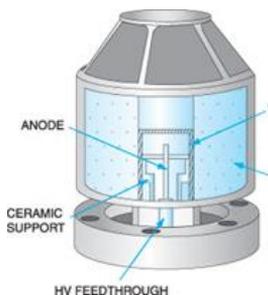
В манометрах с неконтролируемым источником ионов ток, характеризующий величину давления, одновременно вызывает ионизацию и поддерживает разряд в газе. Действие таких манометров основано на самоподдерживающемся (самостоятельном) разряде, возникающем в результате действия электрического поля, которое возникает при поддержания высокого напряжения между двумя электродами: холодными катодом и анодом. Ток I , проходящий в цепи этих электродов является функцией давления $I=f(P)$.

Размещение манометра в магнитном поле позволяет повысить степень ионизации газа.

Магнитный электроразрядный манометр с холодным катодом

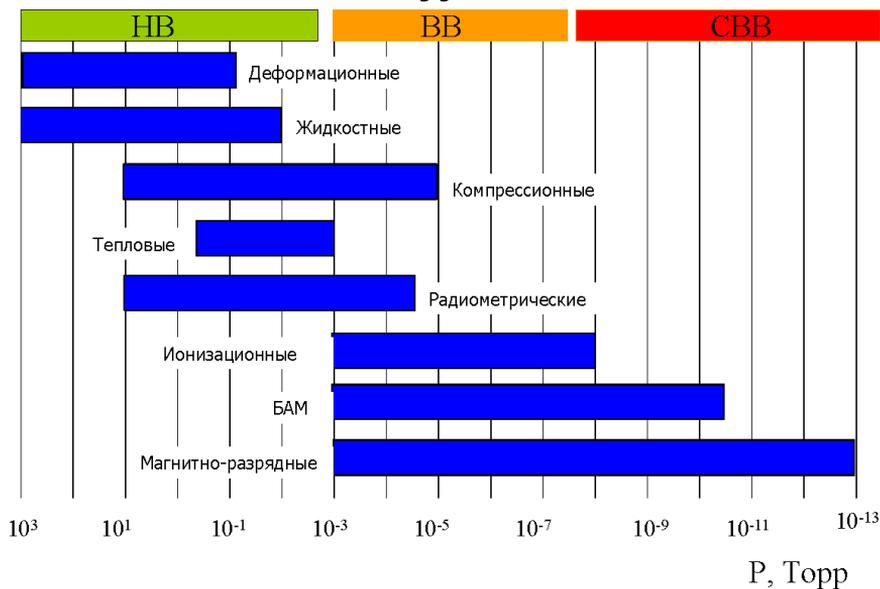


Зависимость чувствительности S магнитного электроразрядного манометра от напряжения U при $B = 0,04$ Т.

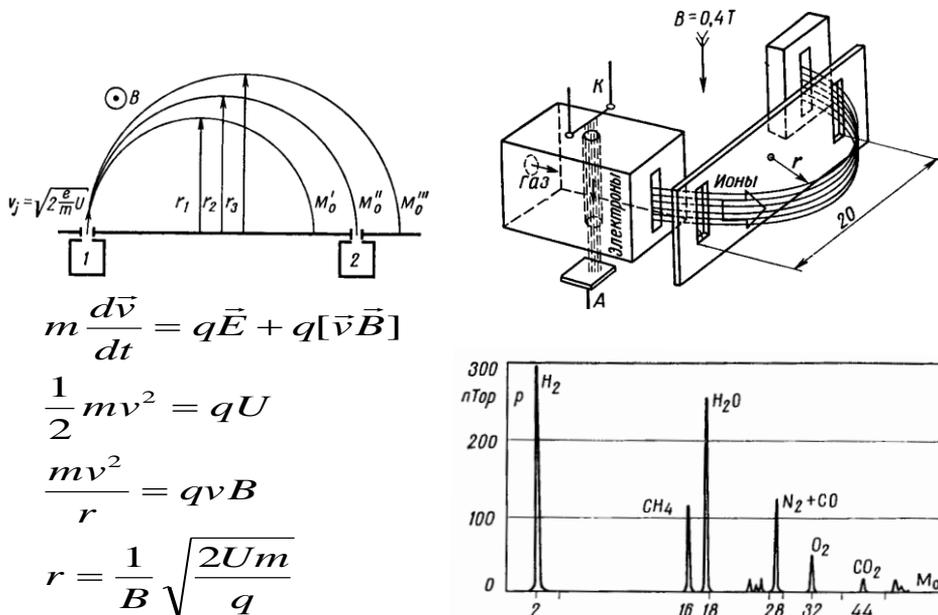


In the CCGs the ionizing electrons are part of a self-sustaining discharge. However, since the CCG has no (thermionic emission) filament, the discharge is initiated by stray field emission or external events (cosmic rays or radioactive decay). At low pressures, this can take minutes and CCGs are usually switched on at high pressure. Once started, the gauge's magnetic field constrain the electrons in helical paths, giving them long path lengths and a high probability of ionizing the residual gas. The ions are collected and measured to determine the gas pressure.

Применение манометров для измерения вакуума



Измерение парциальных давлений



Московский физико-технический институт
 Департамент молекулярной и биологической
 физики
 Физические методы исследования

Лекция 7

Хроматография. Введение

г. Долгопрудный, 30 марта 2017г.

16

План

1. История возникновения и развития хроматографии
2. Принцип хроматографического анализа
3. Физические явления, происходящие в хроматографической колонке. Сорбция и десорбция
4. Основные уравнения теории удерживания на примере газовой хроматографии
5. Эффективность разделения и разрешение хроматографического анализа
6. Техника эксперимента в газовой хроматографии
7. Детекторы в газовой хроматографии
8. Принципы жидкостной хроматографии
9. Градиентная жидкостная хроматография. Аффинная жидкостная хроматография
10. Двумерная хроматография
11. Применения жидкостной и газовой хроматографии

Литература

- Франкевич Е.Л. Физические методы исследования. Учебное пособие /М.: МФТИ ч.1 (1986), ч.2 (1978), ч.3 (1980).
- Д.В. Сивухин. Общий курс физики, т.2
- Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии. Под. Ред. А. Хеншен, К.-П. Хупе, Ф. Лотшпайх, В. Вельтер, М.: Мир, 1988
- Максимычев А.В. Адсорбционная газовая хроматография. Учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2009г.
- В.А. Винарский. Хроматография. Курс лекций. Минск, 2003г.

Родился М. С. Цвет 14 мая 1872 года в небольшом итальянском городе Асти.

Мать – итальянка Мария Де Дорочца – приемная дочь в семье известных русских писателей Жемчужниковых (участников группы русских писателей, публиковавшихся под псевдонимом Козьма Прутков).

Отец – Семен Николаевич Цвет, уроженец г. Чернигова – видный государственный служащий.

Окончил Женевский университет (физико-математический факультет, диссертация «Исследование физиологии клетки. Материалы к познанию движения протоплазмы, плазматических мембран и хлоропластов»), в нем начал свои научные исследования и в 24-летнем возрасте, в 1896 году, получил степень доктора ботаники.

С 1900 года М. С. Цвет в России:

в Петербурге в Ботанической лаборатории Академии Наук
в Казанском университете (1901 – магистерская диссертация)
в Варшавском университете

1903 г. доклад «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу»

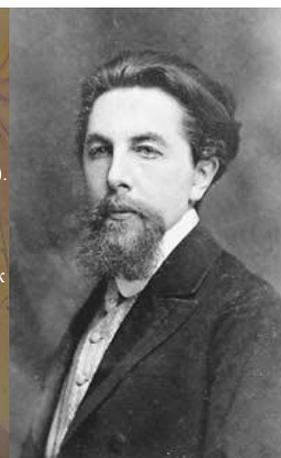
в Варшавском политехническом институте.

в Московском университете

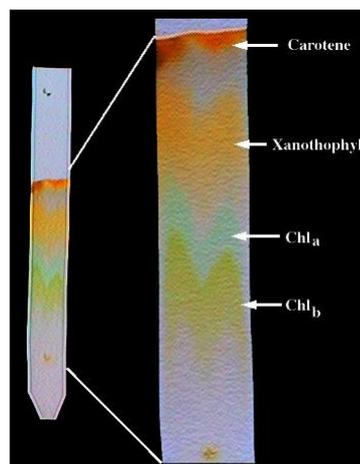
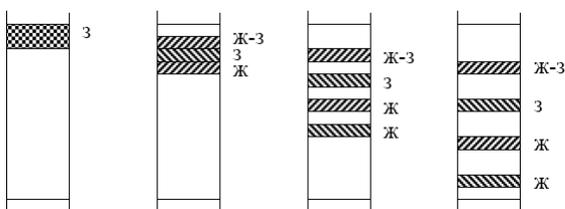
в Нижнем Новгороде

в Тартусском университете.

Умер М. С. Цвет в Воронеже 26 июня 1919 года



Михаил Семенович Цвет
Mihail Tsvet
(14.05.1872 - 26.06.1919)

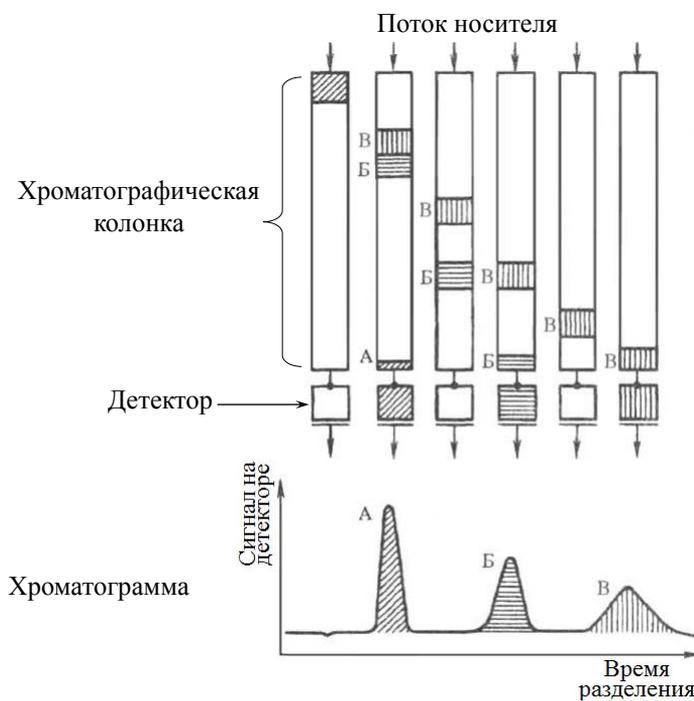


С.Э. Шноль про эксперимент М.С. Цвета: «Он взял стеклянную трубку, наполнил ее порошком мела и на верхний слой налил немного спиртового экстракта листьев»

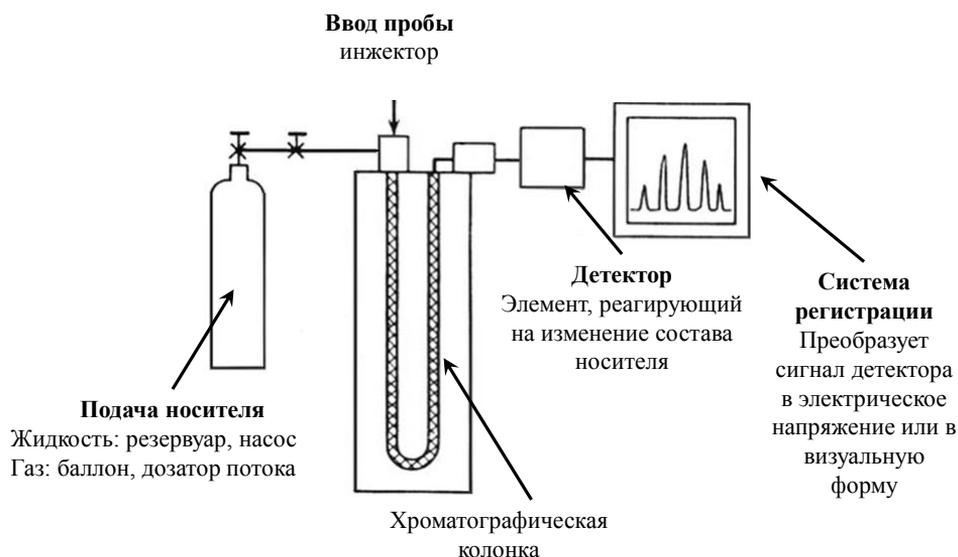
Экстракт был буро-зеленого цвета, и такого же цвета стал верхний слой меловой колонки. А затем М.С. начал по каплям лить сверху в трубку с мелом чистый спирт. Капля за каплей очередная порция растворителя элюировала пигменты с крупинок мела, которые перемещались вниз по трубке. Там свежие крупинки мела адсорбировали пигменты и в свою очередь отдавали их новым порциям растворителя. В силу несколько разной прочности адсорбции (легкости элюции) увлекаемые подвижным растворителем разные пигменты двигались по меловой колонке с разной скоростью и образовывали однородные окрашенные полосы чистых веществ в столбике мела. Это было прекрасно. Ярко-зеленая полоса, полоса чуть желтее зеленого — это два вида хлорофиллов — и яркая желто-оранжевая полоса каротиноидов. М.С. назвал эту картину хроматограммой».

Хроматография – физический метод анализа и исследования веществ и смесей, основанный на разделении компонентов за счет распределения их при перемещении через слой неподвижной фазы потоком подвижной фазы

Основа хроматографии – дифференциальная миграция, т.е. разделение за счет различных скоростей перемещения различных молекул



Устройство хроматографа



Виды хроматографии

Адсорбционная (молекулярная) хроматография	На различии сорбируемости на сорбенте различных компонент разделяемой смеси
Хемосорбционная хроматография	За счет образования водородной связи, проявления химического сродства и др.
Распределительная хроматография	На разной растворимости компонентов смеси в неподвижной фазе
Ионообменная хроматография	На различии констант ионообменного равновесия между неподвижной фазой и компонентами разделяемой смеси
Лигандообменная хроматография	За счет образования координационных связей разделяемых органических молекул с катионами металлов в привитых на поверхности адсорбента группах (лигандах)
Ситовая (эксклюзионная) хроматография	По размеру молекул
Аффинная хроматография	За счет образования прочного комплекса только одним из разделяемых компонентов с привитой специфической группой неподвижной фазы