

Адсорбционная газовая хроматография

Описание лабораторной работы

**ФМБФ
2009**

Содержание.

Введение.....	3
1. Теория хроматографического разделения.....	3
1.1. Изотерма сорбции	3
1.2. Время удерживания и высота эквивалентной теоретической тарелки.....	5
1.3. Формирование хроматографического пика.....	6
1.4. Продольная диффузия и ширина пика	8
1.5. Уравнение Ван-Деемтера.....	10
1.6. Дополнительные замечания.....	10
2. Экспериментальная часть.....	11
2.1. Устройство хроматографа.....	11
2.2. Выполнение работы.....	14
2.3. Экспериментальные задачи.....	15
2.4. Обработка экспериментальных данных.....	15
3. Контрольные вопросы и задания.....	16
Список литературы.....	17

Введение.

Хроматография – динамический сорбционный метод разделения смесей веществ, основанный на многократном перераспределении вещества между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая (подвижная фаза) непрерывно перемещается вдоль неподвижной фазы. Первая работа по хроматографии опубликована М. Цветом в 1903 г. [1].

Подвижной фазой (ПФ) называют поток жидкости или газа, перемещающий компоненты разделяемой смеси вдоль неподвижной фазы. **Неподвижная фаза – (НФ)** твердый сорбент или несмешивающаяся с подвижной фазой жидкость, на которой осуществляется сорбционное удерживание компонентов смеси. Разделение смеси происходит из-за того, что скорости движения различных компонентов вдоль колонки неодинаковы из-за различного времени пребывания в связанном с НФ состоянии. Время пребывания в связанном состоянии, в свою очередь, зависит от энергии связи молекул с поверхностью (**теплоты адсорбции**).

С помощью газовой хроматографии можно выполнять качественное и количественное определение компонентов в широком наборе органических и неорганических смесей газов, жидкостей, твердых тел, давление пара которых при температуре колонки находится в диапазоне 10^{-3} – 1 Торр. Температура колонки может поддерживаться постоянной или изменяться в диапазоне от комнатной до ~ 500 °С. Метод газовой хроматографии пригоден для анализа и высококипящих соединений, которые могут быть химически превращены в летучие производные для последующего газохроматографического анализа. (Пример – превращение металлического урана в летучее соединение UF_6).

В начале 1960-х годов появились работы, в которых газохроматографическому анализу подвергались не сами жидкие или твердые объекты, а газовая фаза над ними. Этот метод получил название «**парофазный анализ**» и стал применяться при исследовании летучих соединений, выделяющихся из пищевых продуктов, для контроля вредных веществ в воде, в полимерных и биологических материалах. Дозирование газа вместо жидкости или твердого тела значительно расширяет возможности газовой хроматографии.

Наиболее ответственной операцией, определяющей достоверность парофазного анализа, является ввод в хроматограф газа или пара, находящегося в равновесии с конденсированной фазой. Воспроизводимые условия достигаются при установлении равновесия между исследуемым образцом и газовой фазой, что требует поддержания постоянной температуры образца. Серьезное внимание нужно уделять тому, чтобы вводимый пар не сорбировался и не конденсировался в соединительных трубках.

В данной работе метод парофазного анализа используется для измерения теплоты адсорбции воды и углеводородов на твердом носителе, для определения неизвестного компонента в смеси углеводородов и для изучения влияния параметров разделения на разрешающую способность хроматографического метода анализа.

1. Теория хроматографического разделения.

1.1. Изотерма сорбции.

В данной лабораторной работе используется метод **газо-адсорбционной хроматографии**, в котором ПФ находится в газообразном (парообразном) состоянии, а НП представляет собой твердый адсорбент. Физической основой ГАХ является адсорбция молекул из газовой фазы на поверхности твердого тела. При описании хроматографического разделения используется предположение о равновесном распределении анализируемых молекул между ПФ и НФ в любой момент времени. Уравнение, связывающее (при постоянной температуре) поверхностную концентрацию адсорбированных молекул n_s с их объемной концентрацией n в ПФ, называется **изотермой сорбции**.

Получим выражение для изотермы сорбции в простейших предположениях. В условиях равновесия скорость адсорбции w_a равна скорости десорбции молекул с поверхности w_d :

$$w_a = w_d \quad (1)$$

Величины w_a и w_d имеют размерность $1/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. Предположим, что каждая молекула, столкнувшись с поверхностью, обязательно прилипает к ней (вероятность «отскока» равна нулю). Тогда

$$w_a = k_a \cdot n = \frac{n v_T}{4}, \quad (2)$$

где k_a – константа скорости адсорбции, v_T – средняя тепловая скорость молекул. Процесс десорбции можно рассматривать как мономолекулярную реакцию разрыва химической связи, энергия которой равна теплоте адсорбции Q . В этом случае

$$w_d = k_d \cdot n_s = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \cdot n_s, \quad (3)$$

где k_d – константа скорости десорбции, $k_0 \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$, k – постоянная Больцмана, T – температура. Из равенства $w_a = w_d$ в условиях равновесия получаем:

$$\frac{n_s}{n} = \frac{k_a}{k_d} = \frac{v_T}{4} \cdot \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \quad (4)$$

($\tau_0 = 1/k_0$ – характерное время колебания адсорбированной молекулы). Из соотношения (4) следует, что поверхностная концентрация адсорбированных молекул прямо пропорциональна их концентрации в газовой фазе:

$$n_s = \chi n, \quad (5)$$

величина χ носит название константы Генри и измеряется в см (система CGS). Уравнение (5) носит название **изотермы Генри**. Из соотношения (5) следует, что поверхностная концентрация адсорбированных молекул может возрастать неограниченно при увеличении давления (концентрации n) над поверхностью. В действительности, любая поверхность обладает конечной адсорбционной емкостью, определяемой количеством центров сорбции на поверхности. В качестве центров сорбции выступают области выхода дислокаций, границы зерен и другие дефекты поверхности кристалла. В некоторых случаях каждый атом, находящийся на поверхности, является центром адсорбции, в этом случае предельная поверхностная концентрация адсорбата может достигать $n_s \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Конечность числа связывающих центров на твердой поверхности учитывается в модели Ленгмюра. В этой модели предполагается, что молекулы могут адсорбироваться только на свободных центрах, а десорбция происходит с занятых мест связывания. Вводится понятие **степени заполнения** поверхности θ как отношения заполненных мест связывания n_s к полному числу центров адсорбции n_{lim} :

$$\theta = \frac{n_s}{n_{lim}}$$

Уравнение **изотермы сорбции Ленгмюра** получается из условия равенства скоростей сорбции и десорбции, которое достигается при равновесии:

$$\frac{dn_s}{dt} = k_a n(1 - \theta) - k_d n_{lim} \theta = 0, \quad (6)$$

откуда для степени заполнения получаем выражение:

$$\theta = \frac{k_a n}{k_a n + k_d n_{lim}} = \frac{1}{1 + \frac{B}{n}}, \quad (7)$$

где B обозначает комбинацию констант $B = \frac{k_d}{k_a} n_{lim}$.

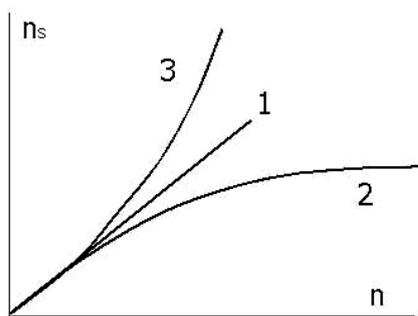


Рис. 1. Наблюдаемые изотермы сорбции: 1) изотерма Генри, 2) изотерма Ленгмюра, 3) изотерма полислойной адсорбции.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции Генри, Ленгмюра, а также вид изотермы при многослойной сорбции молекул. В последнем случае на каждом адсорбционном центре может связываться больше одной молекулы и процесс адсорбции в этом случае представляет собой конденсацию объемной фазы адсорбата на поверхности. На практике линейная изотерма сорбции (5) обычно наблюдается лишь на начальных стадиях процесса адсорбции, когда степень заполнения адсорбционных центров невелика ($\theta \ll 1$).

Адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности твердого тела существенно зависят от величины энергии Q , называемой **теплотой адсорбции**. Теплота адсорбции определяется вкладом различных типов взаимодействий, которые реализуются между молекулами адсорбата и адсорбента. Притяжение нейтральных молекул друг к другу обусловлено силами Ван-дер-Ваальса, между полярными молекулами имеется диполь-дипольное взаимодействие, ион-дипольное взаимодействие имеет место между полярной молекулой и нескомпенсированным зарядом поверхности, полярная молекула может поляризовать нейтральную молекулу и взаимодействовать с наведенным диполем. Наиболее прочная связь образуется в том случае, когда перераспределение электронов между поверхностными и адсорбируемыми атомами приводит к образованию химической связи. Это явление называется **хемосорбцией**, величина Q при хемосорбции имеет порядок величины 100 кДж/моль. Связывание с поверхностью, при котором энергия адсорбции не превышает нескольких десятков кДж/моль, принято относить к **физической адсорбции**.

Теплота адсорбции определяет время пребывания адсорбированной молекулы в связанном состоянии на поверхности и играет ключевую роль в процессе хроматографического разделения.

1.2. Время удерживания и высота эквивалентной теоретической тарелки.

В процессе хроматографического разделения анализируемая смесь молекул переносится потоком газа-носителя вдоль колонки в составе ПФ. В качестве газа-носителя используют инертные газы (He, N₂ и др.), которые практически не связываются с поверхностью хроматографической колонки. Для простоты будем рассматривать сорбцию молекул на внутренней поверхности цилиндрической колонки длиной L радиуса r .

Время пребывания молекулы в хроматографической колонке t_1 (называемое **временем удерживания**) складывается из времени движения t_0 в ПФ и времени неподвижного пребывания t_s в НФ:

$$t_1 = t_0 + t_s, \quad (8)$$

Вводя формально коэффициент μ , равный отношению времен t_s и t_0 :

$$\mu \equiv t_s / t_0, \quad (9)$$

получим

$$t_1 = t_0 (1 + \mu). \quad (10)$$

Физический смысл введенного коэффициента μ становится ясен из рассмотрения интегральных скоростей сорбции и десорбции молекул на поверхности. Для цилиндрической трубки длиной L и радиуса r количество молекул M в НФ составляет:

$$M = 2\pi\rho Ln_s \quad (11)$$

в ПФ находятся G молекул

$$G = \pi\rho^2 Ln \quad (12)$$

Из равенства средних скоростей сорбции и десорбции получаем:

$$G/t_0 = M/t_s = M/(t_1 - t_0). \quad (13)$$

Выражая t_1 из соотношения (13) и подставляя выражения для M и G , получим

$$t_1 = t_0 (1 + M/G) = t_0 (1 + 2n_s/\rho n). \quad (14)$$

Сравнение выражений (14) и (10) показывает, что введенный формально коэффициент μ с точностью до форм-фактора $2/\rho$ равен коэффициенту Генри χ .

Эффективное разделение веществ методом хроматографии достигается при условии достаточно сильной адсорбции, поэтому обычно $\mu \gg 1$ и из (10) следует приближенное равенство:

$$t_1 \sim t_0 \mu. \quad (15)$$

Соотношение (15) показывает связь между временем удерживания и константой Генри. Обозначая линейную скорость газа-носителя v_0 , для времени пребывания молекул в ПФ получаем:

$$t_0 = L/v_0. \quad (16)$$

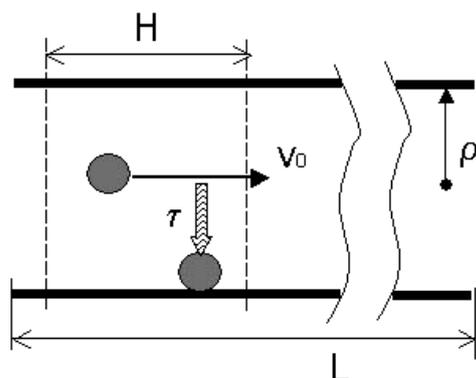


Рис. 2. Иллюстрация понятия высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ)

Важнейшим понятием, используемым в хроматографии, является **высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ)**. ВЭТТ равна длине участка хроматографической колонки, на котором успевает установиться адсорбционно-десорбционное равновесие между молекулами в ПФ и НФ (рис. 2). Полагая, что время установления равновесия τ определяется временем диффузии молекул из объема к поверхности, получим оценку:

$$\tau \sim \rho^2/D, \quad (17)$$

где D – коэффициент диффузии в ПФ. Рассматриваемый процесс получил название **поперечной диффузии**, т.к. диффузионный поток в этом случае направлен по нормали к вектору скорости v_0 . Если ввести обозначение H для ВЭТТ, то:

$$H = v_0\tau, \quad (18)$$

а количество теоретических тарелок r в колонке длиной L , составит

$$r = L/H. \quad (19)$$

1.3. Формирование хроматографического пика

Вещество, вводимое в поток ПФ на входе в колонку, образует на выходе из колонки **хроматографический пик**, регистрируемый детектором. Процесс формирования хроматографического пика удобно рассматривать в рамках дискретной модели [2], разбив длину колонки L на отрезки длины H (рис. 2) и предполагая, что напуск газа-носителя происходит порциями, заполняющими отрезки колонки длиной H . Напуск первой порции газа, содержащего сорбируемые молекулы, приведет к заполнению объема и установлению адсорбционно-десорбционного равновесия в первой тарелке. Вводя вероятность p нахождения молекулы в ПФ, можем записать:

$$p = \frac{t_0}{t_1} = \frac{t_0}{t_0 + t_s} = \frac{1}{1 + \mu}. \quad (20)$$

Вероятность нахождения молекулы в НФ при этом составит $(1 - p) = \mu/(1 + \mu)$. Ввод следующей порции чистого газа-носителя в первую тарелку переместит молекулы, находящиеся в ПФ, во вторую тарелку, в которой они равновесно распределятся между ПФ и НФ. В то же самое время молекулы, связанные на НФ первой тарелки, будут участвовать в установлении нового адсорбционно-десорбционного равновесия, поскольку напуск чистого газа-носителя приведет к нарушению распределения между ПФ и НФ, установившегося на первом шаге.

Многократный напуск газа-носителя реализует для сорбируемых молекул последовательность бинарных испытаний, в которой каждое испытание имеет два исхода: анализируемая молекула может оказаться либо в газовой фазе, либо быть связанной с НФ. В этом случае вероятность обнаружения молекулы в ПФ должна описываться биномиальным распределением [3]. Биномиальное распределение позволяет рассчитать вероятность $P_n(r)$ того, что в серии из n испытаний «желаемое» событие произойдет r раз, если вероятность его в единичном испытании равна p .

$$P_n(r) = C_n^r p^r (1 - p)^{n-r}, \quad (21)$$

где $C_n^r = \frac{n!}{r!(n-r)!}$, а величина p дается соотношением (20). «Желаемым» событием в

случае хроматографического эксперимента является пребывание молекулы в ПФ после прохождения с потоком газа-носителя r тарелок, т.к. в этом случае молекула будет зарегистрирована детектором на выходе из колонки. Для типичных условий хроматографирования выполняются соотношения: $p = const \ll 1$, $n \gg r \gg 1$. Выполнение первого условия прямо следует из соотношения (20), второе означает, что эффективное разделение достигается при большом числе теоретических тарелок и для прохождения сорбируемых молекул через колонку необходимо продуть объем газа-носителя, значительно превышающий объем колонки (что также является следствием (20)).

Дискретное биномиальное распределение (21) переходит в непрерывное распределение Гаусса в пределе при $n \rightarrow \infty$ и $p = const$ [3], в этих условиях соотношение (21) принимает вид:

$$P_n(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \exp\left[-\frac{(pn - r)^2}{2r}\right]. \quad (22)$$

Функция (22) имеет вид колоколообразного пика с максимумом при

$$n_{max} = r/p, \quad (23)$$

в качестве ширины пика Δn обычно берут расстояние между точками, в которых значение функции уменьшается в \sqrt{e} раз по сравнению с максимальным; легко убедиться, что

$$\Delta n = \frac{2\sqrt{r}}{p}. \quad (24)$$

В реальном эксперименте определяются временные характеристики: время удерживания вещества, ширина хроматографического пика, поэтому в соотношениях (22 – 24) необходимо сделать замену переменной $n \rightarrow t$. Примем во внимание, что в рамках дискретной модели время заполнения одной ВЭТТ потоком газа составляет t_0/r , поэтому напуск n порций газа происходит за время

$$t = n \cdot \frac{t_0}{r}. \quad (25)$$

В этом случае соотношение (23) (с учетом (20)) принимает вид:

$$t_{max} = \frac{r}{p} \cdot \frac{t_0}{r} = t_0(1 + \mu). \quad (26)$$

Таким образом, введенное нами ранее время удерживания t_1 характеризует время выхода максимума хроматографического пика. Ширина пика (24), выраженная в единицах времени, составляет

$$\Delta t = \frac{t_0}{r} \cdot \frac{2\sqrt{r}}{p} = \frac{2}{\sqrt{r}} \cdot t_0(1 + \mu). \quad (27)$$

Последнее соотношение показывает, что увеличение числа теоретических тарелок приводит к сужению хроматографических пиков. При движении вдоль колонки распределение концентрации должно становиться все более узким, т.к. задействуется большее количество тарелок (см. (27)), при этом максимум распределения продвигается по колонке со скоростью

$$v_1 = \frac{L}{t_1} = \frac{L}{t_0(1 + \mu)} = \frac{v_0}{1 + \mu}. \quad (28)$$

Уменьшению ширины пика препятствует процесс диффузии, влияние которого будет рассмотрено ниже.

Получим условие, при выполнении которого два близких хроматографических пика окажутся разрешенными. В простейшем виде условие состоит в том, что расстояние между максимумами должно быть не меньше половины суммы ширин пиков:

$${}_1t_{\max} - {}_2t_{\max} \geq 1/2 \cdot (\Delta t_1 + \Delta t_2). \quad (29)$$

(Индексы 1 и 2 нумеруют пики). Проводя очевидные преобразования, получим:

$$t_0(1 + \mu_1) - t_0(1 + \mu_2) \geq \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{r}} \cdot t_0[(1 + \mu_1) + (1 + \mu_2)]$$

$$(\mu_1 - \mu_2) \geq \frac{1}{\sqrt{r}}(2 + \mu_1 + \mu_2).$$

Поскольку $\mu_1, \mu_2 \gg 1$, последнее выражение можно переписать в приближенном виде:

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \geq \frac{1}{\sqrt{r}}. \quad (30)$$

Физическая содержательность соотношения (30) определяется тем, что коэффициент μ непосредственно связан с константой Генри, которая зависит от теплоты адсорбции Q молекулы на данной поверхности (см. (4)). По сути, формула (30) определяет минимальное различие в величинах Q , которое может быть зарегистрировано хроматографическим методом при заданном числе тарелок r .

Используя общее определение [4], разрешающую способность R хроматографического метода выразим как $R = t/\delta t$, что с учетом (26) и (27) может быть записано в виде:

$$R = \frac{t_{\max}}{\Delta t} = \frac{\sqrt{r}}{2}. \quad (31)$$

Согласно (31), разрешающая способность хроматографической колонки увеличивается с возрастанием r . Соотношения (17 – 19) показывают, что число теоретических тарелок r определяется длиной колонки L , скоростью газа-носителя v_0 , коэффициентом диффузии молекул D в ПФ и радиусом хроматографической колонки ρ :

$$r \approx \frac{LD}{v_0 \rho^2}. \quad (32)$$

Из выражения (32) следует, что число тарелок (и разрешающая способность) может неограниченно возрастать при $L \rightarrow \infty$, и $\rho, v_0 \rightarrow 0$. На практике, однако, это не так.

1.4. Продольная диффузия и ширина пика

Неограниченному сужению хроматографического пика препятствует процесс диффузии вещества в направлении вдоль колонки (т.н. **продольная диффузия**).

Формирование пика приводит к неоднородному распределению концентрации молекул, что служит движущей силой продольной диффузии, результатом которой является **диффузионное уширение** пика. Получим оценку для ширины хроматографического пика Δt_{dif} , определяемой продольной диффузией.

Решение диффузионного уравнения в одномерном случае показывает, что если в начальный момент времени концентрация вещества в точке $x = 0$ составляла C_0 , то в момент времени t распределение концентрации $C(x)$ будет иметь гауссову форму:

$$C(x) = C_0 \exp\left(-\frac{x^2}{4D^*t}\right), \quad (33)$$

где D^* - эффективный коэффициент диффузии в хроматографической полосе. Вклад в величину D^* дает диффузия молекул в ПФ, характеризуемая коэффициентом диффузии D , и диффузия молекул в НФ, для описания которой введем коэффициент диффузии D_S . Эффективная величина D^* представляет собой сумму D и D_S , взвешенную по вкладам соответствующих процессов:

$$D^* = pD + (1-p)D_S \approx pD = \frac{D}{1+\mu} \approx \frac{D}{\mu}. \quad (34)$$

В уравнении (34) учтено, что $D_S \ll D$, а для выражения p использовано соотношение (20). Если определить ширину пика на выходе из хроматографической колонки Δx_{dif} как расстояние между точками, в которых значение функции (33) уменьшается в \sqrt{e} раз по сравнению со значением в максимуме, то

$$\Delta x_{dif} = 2\sqrt{2D^*t_1} = 2\sqrt{\frac{2D}{\mu} \cdot t_0\mu} = 2\sqrt{2Dt_0}. \quad (35)$$

Отсюда для диффузионной ширины пика, выраженной в единицах времени, получаем:

$$\Delta t_{dif} = \frac{\Delta x_{dif}}{v_1} = \frac{2\mu}{v_0} \sqrt{2Dt_0}. \quad (36)$$

Разрешающая способность хроматографической колонки, лимитируемая диффузионным уширением, составит при этом

$$R_{dif} = \frac{t_{\max}}{\Delta t_{dif}} = \frac{t_0(1+\mu)v_0}{2\mu\sqrt{2Dt_0}} \approx \frac{v_0}{2} \sqrt{\frac{t_0}{2D}}, \quad (37)$$

а поскольку $t_0 = L/v_0$, то (37) можно переписать в виде:

$$R_{dif} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Lv_0}{2D}}. \quad (38)$$

В реальном эксперименте вклад в ширину пика вносят и адсорбционное (27) и диффузионное (36) уширения, в итоге разрешающая способность хроматографической колонки R_{ch} должна быть выражена как

$$R_{ch} = \frac{t_{\max}}{\Delta t + \Delta t_{dif}}. \quad (39)$$

Подставим величины Δt и Δt_{dif} из формул (27) и (36) соответственно в выражение для величины, обратной R_{ch} :

$$\frac{1}{R_{ch}} = \frac{\frac{2}{\sqrt{r}}t_0(1+\mu) + \frac{2\mu}{v_0}\sqrt{2Dt_0}}{t_0(1+\mu)} = \frac{2}{\sqrt{r}} + \frac{2}{v_0} \sqrt{\frac{2D}{t_0}} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{r}} + \sqrt{\frac{2D}{Lv_0}}\right). \quad (40)$$

Выражая r из соотношения (32), и подставляя в (40), получим

$$\frac{1}{R_{ch}} = \frac{2}{\sqrt{L}} \cdot \left(\sqrt{\frac{v_0\rho^2}{D}} + \sqrt{\frac{2D}{v_0}} \right). \quad (41)$$

1.5. Уравнение Ван-Деемтера

Уравнение (41) дает зависимость разрешающей способности хроматографической колонки от параметров, которые могут варьироваться в эксперименте. Наибольший интерес представляет зависимость от скорости потока газа-носителя, поскольку скорость регулируется наиболее просто. На практике пользуются обычно не соотношением (41), а эквивалентным ему уравнением, которое связывает ВЭТТ со скоростью потока ПФ. Качественные соображения, которые позволяют получить вид зависимости $H(v_0)$, состоят в следующем. ВЭТТ обратно пропорциональна числу теоретических тарелок: $H \sim 1/r$, между числом тарелок и разрешающей способностью (см. (31)) имеется соотношение $R^2 \sim r$, что в результате дает $H \sim 1/R^2$. Используя формулу (41), получаем:

$$H \sim \left(\sqrt{\frac{v_0 \rho^2}{LD}} + \sqrt{\frac{2D}{Lv_0}} \right)^2 = Av_0 + \frac{B}{v_0} + C. \quad (42)$$

Соотношение (42), выраженное через константы A , B и C , носит название **уравнения Ван-Деемтера**. Уравнение Ван-Деемтера отражает немонотонный характер зависимости ВЭТТ от скорости потока газа-носителя (рис. 3). Наличие минимума функции $H(v_0)$ означает, что существует оптимальная скорость v_0 , при которой в данной хроматографической колонке достигается наибольшая разрешающая способность.

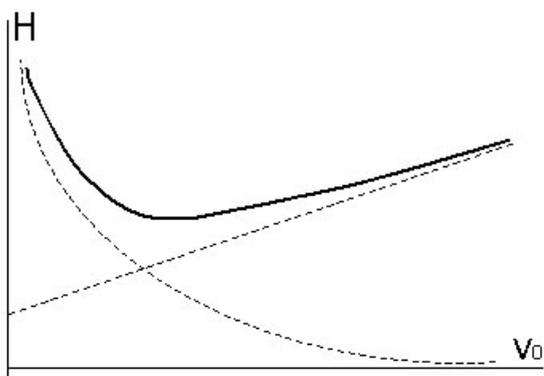


Рис. 3. Зависимость ВЭТТ от скорости потока газа носителя, описываемая уравнением Ван-Деемтера (42).

1.6. Дополнительные замечания

Гауссова форма хроматографического пика (22) получена в предположении, что изотерма сорбции линейна. Экспериментально наблюдаемые пики часто оказываются асимметричными (рис. 4) из-за отклонения адсорбции от закона Генри.

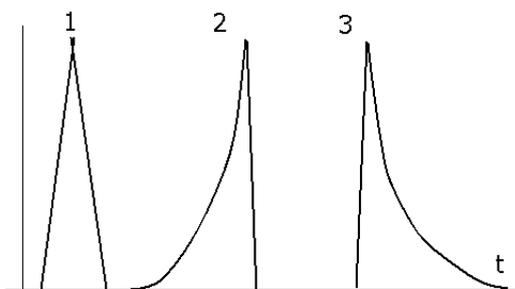


Рис. 4. Основные формы хроматографических пиков: 1) гауссова форма, 2) пик с «хвостом», 3) пик с размытым передним фронтом.

Связь между формой пика и видом изотермы сорбции может быть получена из рассмотрения скорости движения хроматографического пика в зависимости от концентрации анализируемых молекул в ПФ. Согласно (28) скорость движения пика равна $v_1 \approx v_0/\mu$, поэтому

$$\frac{dv_1}{dn} = -\frac{v_0}{\mu^2} \cdot \frac{d\mu}{dn} \equiv -\alpha \frac{d\chi}{dn}, \quad (43)$$

где α - положительная константа. Если изотерма адсорбции имеет вид выпуклой кривой (см. 2 на рис. 1), то $d\chi/dn < 0$ и $dv_1/dn > 0$ согласно (43); в этом случае вершина пика будет двигаться быстрее и пик приобретет форму кривой 2 на рис. 4. Если изотерма адсорбции имеет вид вогнутой кривой (см. 3 на рис. 1), то $d\chi/dn > 0$ и $dv_1/dn < 0$; в этом случае вершина пика будет «отставать», и пик будет двигаться «хвостом» вперед (кривая 3 на рис. 4).

В хроматографии широко используется понятие **приведенного времени удерживания** t^* , которое определяется как $t^* = t_1 - t_0$. На примере эфиров жирных кислот Джеймс и Мартин [5] эмпирически установили, что между логарифмом приведенного времени удерживания t^* и числом атомов углерода N в молекуле существует линейная зависимость:

$$\ln t^* = a + bN, \quad (44)$$

где a и b – постоянные, зависящие от условий анализа. Позднее аналогичные (44) зависимости были обнаружены для гомологических рядов других органических веществ.

2. Экспериментальная часть

2.1. Устройство хроматографа.

Основными этапами хроматографического эксперимента являются введение анализируемой смеси в разделительную колонку, разделение смеси при прохождении через колонку и детектирование компонентов на выходе из колонки. Устройство и работу отдельных узлов прибора рассмотрим на примере газового аналитического хроматографа «ЦВЕТ – 800», который используется в данной работе.

Процесс разделения осуществляется в **хроматографической колонке**, через которую протекает газ-носитель, образующий ПФ. Наиболее широко используются два типа колонок – насадочные и капиллярные. **Насадочная** (набивная) колонка представляет собой круглую металлическую трубку с внутренним диаметром 2-6 мм длиной 0,5-5 м, заполненную зернами адсорбента. **Капиллярная** колонка обычно представляет собой кварцевый капилляр длиной от нескольких метров до ~200 м с внутренним диаметром от нескольких микрометров до десятков мкм. Для улучшения разделения на внутреннюю стенку капилляра обычно наносят тонкий слой специально подобранной жидкой фазы, стенка капилляра с нанесенным слоем жидкости играет роль ПФ.

В данной работе используется стальная насадочная колонка длиной 2 м диаметром 3 мм, заполненная порапакком. Порапак представляет собой неполярный сорбент, химическая структура которого приведена на рис. 5. Порапак устойчив при температурах ниже 250⁰С. Колонки находятся в воздушном термостате, который поддерживает заданную температуру с точностью ± 5 К или изменяет температуру по линейному закону с регулируемой скоростью. Как показывает соотношение (14), время удерживания вещества в колонке пропорционально константе Генри, которая экспоненциально зависит от теплоты адсорбции Q . Если теплоты адсорбции разделяемых веществ сильно различаются, то при изотермическом режиме разделения времени анализа может оказаться неприемлемо большим. В этом случае используют программируемый нагрев колонок, что позволяет сократить время эксперимента вследствие аррениусовской температурной зависимости константы Генри (см. (4)).

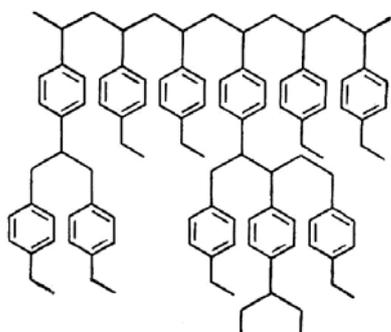


Рис. 5. Структурная формула порапака.

Колонка непрерывно продувается потоком **газа-носителя**, в качестве которого используется гелий. На рис. 6 приведена схема устройства хроматографа, из которой можно видеть, что гелий из баллона через редуктор поступает в блок подготовки газов (БПГ). Назначение БПГ – поддерживать стабильный заданный объемный расход газа-носителя, который измеряется в мл/мин. Цифровой индикатор БПГ позволяет контролировать соответствие заданного и текущего значения расхода. Погрешность регулируемого БПГ расхода не превышает 1 мл/мин. Непостоянство скорости газа-носителя приводит к погрешностям в определении времен удерживания (26) и ширины пиков (42).

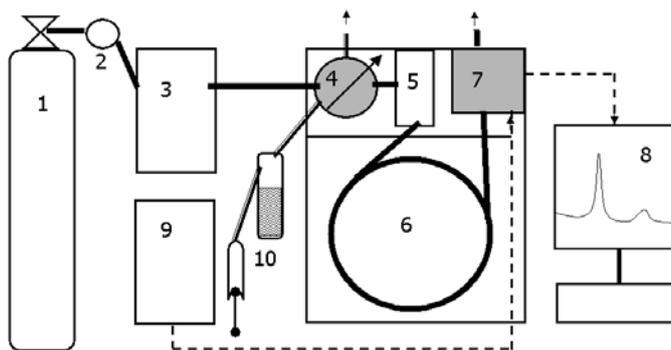


Рис. 6. Блок-схема хроматографа: 1) баллон с газом-носителем, 2) редуктор, 3) блок подготовки газов (БПГ), 4) кран-дозатор, 5) испаритель, 6) колонка в термостате, 7) детектор, 8) управляющий компьютер, 9) блок питания детектора (БПД), 10) система парофазного ввода пробы (шприц, сосуд с парами).

Ввод анализируемой пробы в поток газа-носителя производится с помощью **дозировочного устройства**. Важнейшее требование к дозирующему устройству – постоянство объема вводимой пробы. В качестве дозирующих устройств в хроматографе «ЦВЕТ – 800» могут применяться микрошприц или дозирующий кран. При выполнении данной работы используется дозирующий кран (рис. 7), обеспечивающий точность дозы на уровне 1%. Кран содержит дозирующую петлю объемом 0,5 см³, через которую исходно в положении «ОТБОР» продувается поток анализируемого вещества. Поворотом крана в положение «АНАЛИЗ» (рис. 7) заполненная газом петля вводится в поток газа-носителя, который вносит анализируемую пробу в колонку.

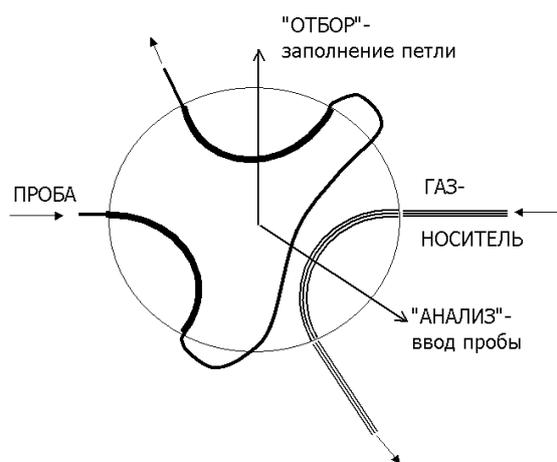


Рис. 7. Схема поворотного крана-дозатора с дозирующим объемом в виде трубки, установленной на вращающейся втулке.

Перед попаданием в колонку проба проходит через **испаритель 5** на рис. 6. Назначение испарителя – перевод в парообразную форму жидких образцов. Во избежание конденсации вещества в испарителе его температуру поддерживают обычно на 30-50 К выше, чем температуру колонки.

Для регистрации анализируемых молекул в потоке газа-носителя на выходе из колонки используется **детектор**. Детектор представляет собой устройство, которое преобразует изменение того или иного физического свойства ПФ, обусловленное

присутствием анализируемых молекул, в электрический сигнал. На практике применяется множество различных типов детекторов. Хроматограф «ЦВЕТ – 800» укомплектован детектором по теплопроводности (ДТП), пламенно-ионизационным детектором и детектором электронного захвата, при выполнении данной работы используется наиболее универсальный ДТП, называемый также **катарометр**. Принцип действия ДТП основан на сравнении теплопроводностей чистого газа-носителя и анализируемого вещества.

Чувствительным элементом ДТП является спираль, изготовленная из вольфрамовой проволоки диаметром 20 мкм, сопротивление спирали при температуре 20 °С составляет $30 \pm 0,2$ Ом. Спираль нагревается протекающим постоянным током величиной ~100 мА, который поддерживается БПД (позиция 9 на рис. 6). Температура проволоочки определяется балансом джоулева тепла и теплоотвода через окружающий газ при фиксированной температуре стенок. Изменение состава газа приводит к изменению его теплопроводности, температура спирали меняется, что приводит к изменению падения напряжения на ней. Изменение падения напряжения является выходным сигналом ДТП. Этот принцип измерения реализован в ДТП в виде мостовой схемы, приведенной на рис. 8.

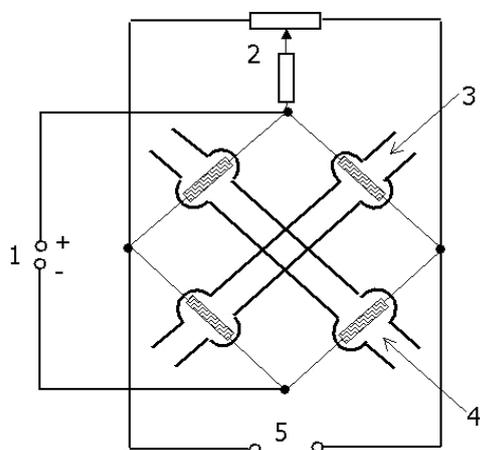


Рис. 8. Пневмоэлектрическая схема ДТП: 1) питание моста от БПД, 2) установка нуля, 3) чистый газ-носитель (сравнительный поток), 4) ПФ из колонки (измерительный поток), 5) сигнал детектора.

Наибольшая чувствительность ДТП достигается в том случае, когда два плеча моста включены в сравнительную газовую линию и обдуваются чистым газом-носителем (позиция 3 на рис. 8), а два других плеча образуют измерительную линию, в которую подается поток газа из хроматографической колонки (позиция 4 на рис. 8). Среднеквадратическое значение флуктуационного шума ДТП данной конструкции не превышает $5 \cdot 10^{-7}$ В.

При фиксированной скорости потока газа-носителя сигнал ДТП (разбаланс моста) пропорционален текущей концентрации анализируемого вещества в ПФ. Проинтегрировав показания ДТП по времени, можно получить величину, пропорциональную **количеству** анализируемого вещества в исследуемой пробе. Анализ площадей пиков на хроматограмме сложной смеси позволяет, после соответствующей калибровки, судить о соотношении компонентов в смеси. Интегрирование сигналов (определение площади пиков) и другие операции обработки данных, а также управление режимом работы прибора осуществляется **программой** сбора и обработки хроматографических данных «**Цвет-Аналитик**».

Более подробное описание теории, методики эксперимента и приборов, применяемых в хроматографии, можно найти в литературе [6-14].

2.2. Выполнение работы.

ВНИМАНИЕ! Строго следовать указанному порядку включения и выключения установки. Во избежание повреждения детектора, включать БПД, лишь убедившись в наличии потока газа-носителя.

Подготовка хроматографа к работе (позиции указаны по рис. 6)

1. Открыть вентиль на баллоне 1 с газом-носителем (гелий), установить на редукторе 2 давление 4 атм.
2. Включить кнопку «Сеть» блока подготовки газов 3, задать расход газа-носителя 30 мл/мин в используемой второй линии (ГН 2) и убедиться по цифровому индикатору, что фактический расход соответствует заданному. При необходимости подстройки текущего расхода использовать регулятор давления «Газ-носитель», переключенный в режим «Гелий». Убедиться, что горит индикатор питания клапанов ГН 2.
3. Включить компьютер 8, запустить программу «Цвет-Аналитик». Используя закладку «ПРИБОР», установить температуры колонок «ТК», испарителей «ТИ1» и «ТИ2», детектора «ТД» и промежуточной камеры «ТПК» в градусах Цельсия, а также длительность анализа в секундах. **Температуры испарителя и детектора должны быть выше температуры колонки на 30 °С.**
4. Включить питание аналитического блока 6 (термостат колонок, испарители, детектор).
5. Включить блок питания детектора 9, установить ток накала нити 100 мА.
6. Дождаться установления заданных температур всех узлов (зеленый немигающий цвет индикаторов на экране).
7. Переключить систему регистрации на второй канал, связанный с ДТП. Запустить анализ кнопкой «+» на панели инструментов и визуально контролировать дрейф нулевой линии. Выделить участок кривой двумя курсорами и с помощью кнопки на панели инструментов измерить величины дрейфа и шума. Результаты измерений выводятся на закладке «СПЕЦИАЛЬНЫЕ». Хроматограммы удовлетворительного качества получаются, если дрейф не превышает 2 мВ/час, а среднее квадратическое отклонение шума $\leq 5 \cdot 10^{-3}$ мВ.
8. С помощью системы паровозного ввода 10 и крана дозатора 4 ввести анализируемую пробу в колонку. В промежутках между вводами проб система паровозного напуска должна непрерывно продуваться воздухом от микрокомпрессора.
9. По окончании заданного времени анализа система автоматически определяет параметры пиков. Эту операцию целесообразно проводить вручную, используя для удаления и выделения пиков панель инструментов и курсоры. Параметры выделенных пиков приводятся на закладке «ПИКИ». Занести полученные данные в лабораторный журнал.
10. По окончании анализа образцов, измерить величину шума и дрейф нулевой линии на выбранном участке хроматографической кривой. Занести данные в журнал.

Выключение установки.

ВНИМАНИЕ! Прекращать продувку газа носителя только после отключения тока накала нити детектора.

1. Выключить блок питания детектора 9.
2. Отключить питание аналитического блока 6.
3. Выйти из программы «Цвет-Аналитик» и выключить компьютер.
4. Выключить блок подготовки газов 3.
5. Закрыть вентиль на баллоне 1 с газом-носителем.

2.3. Экспериментальные задачи.

1. Идентификация хроматографических пиков в пробе воздуха и определение теплоты адсорбции воды на сорбенте.

Получить хроматограмму пробы воздуха при температуре колонки 100 °С. На хроматограмме обнаруживаются три пика: CO₂, H₂O и смесь N₂ и O₂, которая не разделяется на порпаке. Для идентификации пиков проанализировать пробы паров чистой воды и воды, насыщенной CO₂. Получить хроматограммы проб воздуха при нескольких значениях температуры колонки в диапазоне 100 - 160 °С.

2. Определение химической чистоты и состава вещества, применяемого в качестве бытового горючего.

При температуре 160 °С получить хроматограммы индивидуальных углеводородов: пентана, гексана, гептана. Заполнить пробирку 10 парофазного ввода смесью равных объемов C₅H₁₂, C₆H₁₄ и C₇H₁₆, шприц заполнить анализируемым горючим. Получить хроматограмму смеси паров известных углеводородов и анализируемого горючего.

3. Проверка уравнения Ван-Деемтера.

При температуре 180 °С получить хроматограммы бинарной смеси бензола и циклогексана при различном расходе газа-носителя в диапазоне 7 – 60 мл/мин.

2.4. Обработка экспериментальных данных.

1. Определить времена удерживания t_1 для воды при различной температуре. Используя соотношения (4) и (14) получить теоретическую зависимость величины

$\ln\left(\frac{t_1 - t_0}{t_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}}\right)$ от обратной температуры. Построить экспериментальную зависимость

указанной величины как функцию ($1/T$) и по графику определить теплоту адсорбции H₂O. В качестве t_0 принять время удерживания N₂ и O₂, которые можно считать несорбирующимися компонентами.

2. На примере пентана, гексана, гептана проверить справедливость соотношения (44) для предельных углеводородов. Дать теоретическое объяснение наблюдаемой зависимости. Установить, сколько индивидуальных веществ содержится в бытовом горючем. Нанести пики горючего на зависимость $\ln t^*(N)$ для известных углеводородов и сделать вывод о химическом составе бытовой углеводородной смеси.

3. Согласно (31) определить разрешающую способность колонки по второму пику при каждом значении расхода газа-носителя. Найти количество теоретических тарелок и ВЭТТ в каждом эксперименте. Построить зависимость ВЭТТ от расхода газа-носителя. Определить оптимальный расход, соответствующий минимуму ВЭТТ.

4. Сравнивая приведенные времена удерживания воды и предельных углеводородов при температуре 160 °С, оценить теплоты адсорбции углеводородов. Обсудить причины отличия в энергии адсорбции.

5. Сравнивая теплоты адсорбции углеводородов, оценить вклад СН₂-группы в теплоту адсорбции. Обсудить природу сил адсорбционного взаимодействия.

6. Сравнить разрешающую способность, определенную по пику воды и по пику углеводорода. Обсудить причины отличия.

7. На основании анализа зависимости ВЭТТ от расхода газа-носителя оценить эффективный радиус r для потока газа в колонке, заполненной сорбентом.

8. Исходя из формы хроматографического пика, представить качественный вид изотермы сорбции для воды и для углеводородов.

9. Пользуясь результатами измерения шума и данными таблицы 1, оценить минимальную обнаружимую концентрацию одного из исследованных в п.2 углеводородов.

Таблица 1. Температура кипения ($T_{\text{кип}}$), теплота испарения ($\Delta H_{\text{исп}}$) и плотность при комнатной температуре (d) предельных углеводородов.

Углеводород	Формула	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/моль}$	$d, \text{г/см}^3$
Метан	CH_4	-161,5	8,18	
Этан	C_2H_6	-88,6	14,70	
Пропан	C_3H_8	-42,1	18,77	
Бутан	C_4H_{10}	-0,5	22,39	
Пентан	C_5H_{12}	36,1	25,77	0,626
Гексан	C_6H_{14}	69,0	28,85	0,659
Гептан	C_7H_{16}	98,4	31,69	0,684
Октан	C_8H_{18}	125,7	34,57	0,702
Нонан	C_9H_{20}	150,8	37,76	0,718
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	174,1	39,75	0,730
Циклогексан	C_6H_{12}			
Бензол	C_6H_6			

Для воды при 20°C $\Delta H_{\text{исп}} = 44,2 \text{ кДж/моль}$.

На практике используются также эмпирические соотношения между $\Delta H_{\text{исп}}$ и $T_{\text{кип}}$:

$$\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} = 89,12 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$$

$$\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} = 36,61 + 19,14 \cdot \lg T_{\text{кип}} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$$

3. Контрольные вопросы и задания

1. Какие физические процессы лежат в основе хроматографии?
2. Назовите типы применяемых хроматографических колонок.
3. Укажите характерные величины Q для физической и химической адсорбции.
4. Оценить время жизни адсорбированной молекулы на поверхности сорбента при комнатной температуре для двух случаев: 1) теплота адсорбции $Q = 20 \text{ кДж/моль}$; 2) $Q = 100 \text{ кДж/моль}$. Какой из случаев отвечает физической сорбции, а какой - хемосорбции?
5. Дать обоснование известному в хроматографии эмпирическому правилу Гиддингса: время удерживания удваивается при уменьшении температуры колонки на 30°C .
6. Какие величины связывает константа Генри?
7. Соотношением каких величин определяется качественный вид (кривые 2, 3 на рис. 1) изотермы сорбции?
8. Является ли температурная зависимость константы равновесия адсорбции на твердой поверхности монотонной или экстремальной?
9. Дайте определение понятий «полное время удерживания» и «приведенное время удерживания».
10. Какова зависимость времени удерживания от температуры?
11. Используя экспериментальные данные для воды, оценить минимальные различия в теплоте адсорбции, при которых пики двух веществ будут разрешены.
12. Дайте определение понятия ВЭТТ.
13. Как соотносится число теоретических тарелок в случае бензола и циклогексана при одинаковых условиях эксперимента?
14. Какая информация может быть получена из анализа хроматограммы?
15. Формирование сосредоточенного в пространстве хроматографического пика противоречит закону возрастания энтропии – объяснить парадокс.
16. Укажите основные процессы, определяющие ширину хроматографического пика.

17. Сравнить температурную зависимость коэффициента диффузии молекул в газовой фазе и коэффициента поверхностной диффузии адсорбированных молекул.
18. Какие величины связывает уравнение Ван-Деемтера?
19. На хроматограмме имеются неразрешенные пики. Как изменить условия эксперимента для улучшения разрешения?
20. Время удерживания неприемлемо велико. Как изменить условия эксперимента, чтобы уменьшить его?
21. Зависит ли от температуры оптимальная скорость газа-носителя v_0^* , при которой достигается минимальная ВЭТТ?
22. Задана оптимальная скорость газа-носителя v_0^* . Как в этом случае можно изменить условия эксперимента для увеличения разрешающей способности хроматографической колонки?
23. Качественно изобразить зависимость числа n теоретических тарелок для данной колонки от скорости газа-носителя.
24. При возрастании молекулярной массы разделяемых однотипных веществ для получения максимальной разрешающей способности следует увеличивать или уменьшать скорость газа-носителя?
25. Корпус детектора по теплопроводности имеет температуру $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. До какой температуры при этом следует нагревать измерительную нить с точки зрения оптимизации погрешности измерений?
26. Нить детектора по теплопроводности нагрета до температуры $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Будет ли чувствительность детектора различаться по отношению к молекулам воды и бензола?
27. Учитывая только процессы теплопередачи, оценить время отклика детектора по теплопроводности.
28. Как изменится вид хроматограммы при увеличении флуктуаций температуры колонки?
29. В пробирку для парофазного ввода налита смесь предельных углеводородов (равные объемы). Пользуясь таблицей 1 определить, каково будет соотношение площадей наблюдаемых пиков?
30. При нагреве колонки в хроматограмме обнаружены пики веществ, которых заведомо не могло быть в анализируемой смеси. Объяснить наблюдаемый факт.
31. Обсудить преимущества, которые дает сочетание хроматографии с другими известными Вам физическими методами исследования вещества.

Список литературы

1. Цвет М.С. Хроматографический адсорбционный анализ. Избранные работы. Ред. А.А. Рихтер, Т.А. Красносельская. М.: Изд-во АН СССР, 1946.
2. Франкевич Е.Л. Физические методы исследования. Учебное пособие. Долгопрудный, МФТИ, 1978.
3. Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 1. Учет погрешностей при обработке результатов измерений. М.: МФТИ, 2003.
4. Максимычев А.В. Физические методы исследования. 1. Погрешности измерений. М.: МФТИ, 2006.
5. James A.T., Martin A.J.P. Biochemistry Journal (1952) V.50, No.5, P.679.
6. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г., Карцова Л.А., Зенкевич И.Г., Калмановский В.И., Каламбет Ю.А. Практическая газовая и жидкостная хроматография. Изд-во СПб университета, 1998.
7. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа: М.: Мир, 1989.
8. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию М.: Мир, 1970.
9. Препаративная газовая хроматография (ред. Березкин В.Г., Сакодынский К.И.) М.: Мир, 1974.

10. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М., Высшая школа” 1975.
11. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию М.: Химия, 1990.
12. Джеффри П., Киппинг П. Анализ газов методами газовой хроматографии. М. Мир, 1976
13. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Буров А.Н., Волков С.И., Зельвенский В.Ю. Приборы для хроматографии. М. Машиностроение, 1973.
14. Иванова В.И. Цикл лекций. Газохроматографический анализ. Новочебоксарск, 2005.