

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Лабораторный спецпрактикум

Издательство "Самарский университет"
1996

В лабораторном спецпрактикуме "Хроматографические измерения" приведены классические и оригинальные методики хроматографических измерений для целей практического анализа и физико-химических исследований. Он предназначен для студентов, специализирующихся в области физической и аналитической химии, а также дипломников и аспирантов.

Составители Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Платонов И.А., Кудряшов С.Ю., Авдеев С., Ревинская Е.В.

Отв. редактор доц. Онучак Л.А.

Работа № 1

ИЗГОТОВЛЕНИЕ НАСАДОЧНОЙ КОЛОНКИ

Цель работы. Изготовить насадочную колонку для газожидкостной хроматографии, включая нанесение неподвижной жидкости на поверхность твердого носителя, заполнение колонки сорбентом и ее кондиционирование.

Краткое теоретическое введение

Важнейшим элементом хроматографических приборов является хроматографическая колонка. Колонки изготавливаются в виде полых трубок, заполненных сорбентом (насадочные колонки) или покрытых изнутри тонким слоем неподвижной жидкой фазы (капиллярные открытые колонки).

В зависимости от области применения колонки делятся на аналитические (внутренний диаметр, $d_{\text{вн}}=2-6$ мм), капиллярные ($d_{\text{вн}}<2$ мм).

Длина насадочных колонок колеблется от 0,5 до 5,0 м. Обычно используются прямые U- и W-образные или спиральные колонки.

Порядок выполнения работы

1. Изготовление сорбента

1.1. Определяют внутренний объем трубки колонки $V_k = Ld_{\text{вн}}^2/4$, где L - длина колонки, см; $d_{\text{вн}}$ - внутренний диаметр колонки, см.

1.2. Берут навеску твердого носителя (диатомитовый кирпич, глина, хромосорб, хроматон, целит и т.д.) по объему равную $1,5 V_k$.

1.3. Берут навеску неподвижной жидкой фазы (по заданию преподавателя) 15 % масс. от веса твердого носителя $g_{\text{жж}} = 0,15g_{\text{тн}}$, где $g_{\text{жж}}$ - вес неподвижной жидкой фазы, г; $g_{\text{тн}}$ - вес твердого носителя, г.

1.4. Неподвижную жидкую фазу растворяют в летучем растворителе (ацетон, хлороформ, хлористый метилен, гексан и т.д.) и помещают в круглодонную колбу, в которую затем высыпают твердый носитель. Количество растворителя должно быть таким, чтобы весь носитель был погружен в жидкость.

1.5. Колбу нагревают на песочной бане при постоянном перемешивании содержимого колбы для полного удаления растворителя.

Следует проявлять особую осторожность при перемешивании сорбента, чтобы избежать разрушения частиц и образования участков, не покрытых жидкостью.

2. Заполнение колонки сорбентом

2.1. Перед заполнением взвешивается пустая колонка с заглушками из стеклоткани или медной проволоки.

2.2. Колонку заполняют изготовленным сорбентом. Рекомендуется заполнять выпрямленную колонку, находящуюся в вертикальном положении, причем для уплотнения слоя постоянно постукивать по колонке деревянной палочкой. Сорбент подают в колонку из воронки небольшими порциями. Снизу колонку закрывают заглушкой и подсоединяют к вакуум-наосу. Заполнение ведут до тех пор, пока уровень сорбента в воронке не перестанет понижаться. После этого второй конец колонки также закрывают заглушкой и взвешивают для определения веса сорбента в колонке.

3. Кондиционирование колонки

Изготовленная колонка устанавливается в термостат колонок хроматографа типа Цвет-100. Вход колонки присоединяют к источнику газа-носителя. Устанавливают расход на выходе из колонки $V_a = 15-20$ см³/мин. Температура термостата колонок около 160°C (на 20-30% выше температуры анализа). При этих условиях колонку кондиционируют не менее трех часов. Выход колонки свободный (сброс в атмосферу)-

4. Основные характеристики колонки и сорбента занести в таблицу-

Характеристики колонки и сорбента	Длина колонки, см	Внутренний диаметр, см	Количество сорбента в колонке, г			Свойства неподвижной жидкой фазы		
			Вес сорбента	Вес тв. носителя	Вес неподвижной жидкости	Молекулярная масса	Плотность ρ_{420} , г/см ³	Мак. рабочая температура, °C
1. Колонка	+	+	+					
1.1. Твердый носитель (название, тип, зернист)				+				
1.2. Неподвижная жидкая фаза (название, полярность)					+	+	+	+

Плотность неподвижной жидкой фазы при температуре колонки T определяют по уравнению:

$\rho_T = \rho_4^{20} - K_p (T - 20)$, где T - рабочая температура колонки, °С; K_p - температурный коэффициент неподвижной жидкой фазы (уточнить у преподавателя).

Вопросы для отчета по работе.

1. Неподвижная жидкость. Влияние природы неподвижной жидкости на селективность процесса хроматографирования. Бинарные сорбенты. Классификация неподвижных фаз. Хроматографическая полярность. Факторы полярности Роршнайндера и Мак-Рейнольдса. Влияние природы НЖФ на размытие полос. Число теоретических тарелок при бесконечном увеличении времени удерживания веществ близкого строения. Количество НЖФ. Методы нанесения на твердый носитель. Летучесть неподвижной жидкости.

2. Твердый носитель. Назначение твердого носителя. Природа твердого носителя. Модифицирование носителей. Размер зерен сорбента. Плотность набивки.

3. Адсорбент. Свойства и природа адсорбентов. Модифицированные адсорбенты. Газо-жидкостно-адсорбционная хроматография.

4. Хроматографические колонки. Материал, размеры и форма колонок. Аналитические, капиллярные и препаративные колонки.

5. Влияние температуры колонки на селективность и эффективность хроматографического процесса. Изотермическая хроматография и хроматография с программированием температуры колонки.

6. Влияние природы газа-носителя на качество разделения веществ. Неидеальность газовой фазы при повышении давления. Барохроматография. Флюидная хроматография.

Литература

Вигдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: СГУ, 1993. С. 20-39.

Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд, перераб. и доп. М.: Химия, 1990. С. 64-67, 74-119, 121-127, 133-143.

Работа №2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ УДЕРЖИВАНИЯ НЕСОРБИРУЮЩЕГОСЯ ГАЗА И ДОЛИ ОБЪЕМА КОЛОНКИ, ЗАНИМАЕМОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ

Цель работы. Определить различными методами время удерживания несорбирующегося газа t_0 , сравнить полученные величины с расчетной; на основании полученных данных рассчитать долю объема колонки, занимаемую газовой фазой.

Краткое теоретическое введение

При расчете абсолютных, относительных и интерполяционных величин удерживания (кроме линейного индекса удерживания и его аналогов) требуется знать время удерживания несорбирующегося вещества t_0 , т.е. время, проходящее от момента ввода несорбирующегося (находящегося только в газовой фазе) вещества в колонку до момента, соответствующего регистрации на хроматограмме максимума пика несорбирующегося вещества (см. рис. 1).

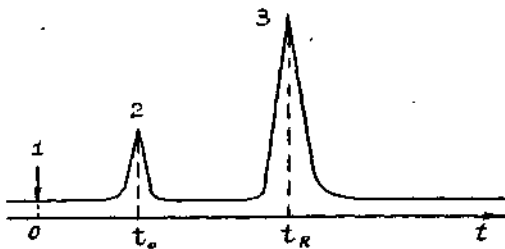


Рис. 1. Хроматограмма сорбирующегося и несорбирующегося вещества.

1 - ввод пробы, 2 - несорбирующееся вещество, 3 - сорбирующееся вещество.

детектором обычно вводят метан, а при работе с катарометром выбор вещества зависит от применяемого газа-носителя (это может быть любой перманентный газ, кроме газа-носителя);

2) ввод в поток газа-носителя, содержащего примесь фиксируемого детектором вещества, пробы чистого газа-носителя; при этом содержание примеси в газе-носителе должно быть мало, а сама примесь, сорбируемая неподвижной фазой, не должна изменять ее сорбционные свойства, то фиксируется по максимуму "отрицательного" пика чистого газа-носителя (см. рис.2);

На практике значение t_0 может быть определено следующими методами:

1) непосредственный ввод в колонку вещества, сорбируемостью которого в данных условиях можно пренебречь. Необходимо, чтобы детектор был чувствителен к выбранному веществу, поэтому при работе с пламенно-ионизационным

3) косвенные методы, основанные на соотношении:

$$\lg t'_R = a + bn_c \quad (1),$$

справедливом для ряда гомологов (n_c - число атомов углерода в молекуле сорбата, t'_R - приведенное время удерживания).

В случае трех последовательных гомологов (например, нормальных парафинов) 1, 2 и 3 соотношение (1) может быть приведено к виду

$$\sigma_r = \frac{t_{R3} - t_0}{t_{R2} - t_0} = \frac{t_{R2} - t_0}{t_{R1} - t_0} \quad (2),$$

откуда

$$t_0 = \frac{t_{R1}t_{R2} - t_{R3}^2}{t_{R1} + t_{R3} - 2t_{R2}} \quad (3)$$

Графический метод определения t_0 основан на том, что зависимость (2) представляет собой уравнение прямой, проходящей через

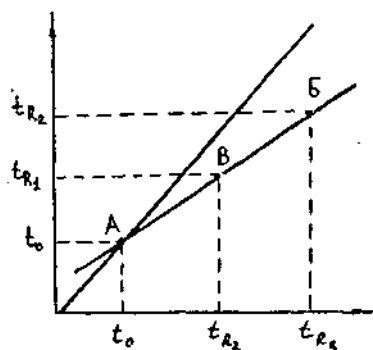


Рис. 3. График для расчета времени удерживания несорбирующегося газа.

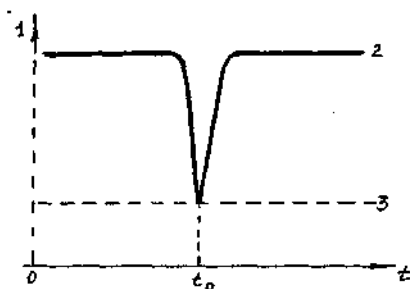


Рис. 2. Хроматограмма инертного газа, вводимого в газ-носитель с примесью 1 - ввод пробы, 2 - нулевая линия на газе-носителе с примесью, 3 - нулевая линия на чистом газе-носителе

точки с координатами $(t_{R2}; t_{R1})$, $(t_{R3}; t_{R2})$, $(t_0; t_0)$ (см. рис. 3). Последняя точка лежит на биссектрисе координатного угла, т.о. величина t_0 определяется как координата точки пересечения биссектрисы с прямой БВ.

4) Непосредственной вычисление доли объема колонки, занимаемой газом, и величины t_0 .

Объем пустой колонки вычисляется по формуле:

$$W_k = LS \quad (4),$$

где L - длина колонки;

$$S = \frac{\pi d^2}{4} \quad \text{- сечение колонки.}$$

Для колонки, заполненной сорбентом,

$$W_k = W_r + W_{ж} + W_n \quad (5),$$

где W_r , $W_{ж}$ и W_n - объемы, занимаемые газом, неподвижной жидкой фазой и твердым носителем.

Если известен процент пропитки Π и масса сорбента в колонке g_c , то легко вычислить массы неподвижной фазы и твердого носителя g и g_n :

$$g_n = g_c \frac{100}{\Pi + 100} \quad (6)$$

$$g = g_c \frac{\Pi}{\Pi + 100} \quad (7)$$

Если ρ_n - истинная плотность носителя, а $\rho_{ж}$ - плотность неподвижной фазы при температуре анализа, то

$$W_{ж} = \rho_{ж} g \quad (8),$$

$$W_n = \rho_n g_n \quad (9).$$

Подставим в формулу (5) формулы (1), (8), (9) и, разделив правую и левую части на W_k , получим (с учетом (6) и (7))

$$1 = \alpha + g_c \frac{\Pi \rho_{ж} + 100 \rho_n}{L \cdot S (\Pi + 100)}, \quad \text{где}$$

$$\alpha = \frac{W_r}{W_k} \quad \text{- доля объема колонки, занимаемая газом.}$$

Таким образом,

$$\alpha = 1 - g_c \frac{\Pi \rho_{ж} + 100 \rho_n}{L \cdot S (\Pi + 100)} \quad (10)$$

Величина t_0 может быть определена по формуле:

$$t_0 = \frac{L \cdot S \cdot \alpha}{V_{\alpha} \cdot j} \quad (11),$$

где V_{α} - объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки:

$$V_{\alpha} = V_{\alpha(p)} \frac{P_0 - P_{H_2O}}{P_0} \cdot \frac{T_k}{T_p} \cdot \frac{Z_k}{Z_p} \quad (12)$$

$V_{\alpha(p)}$ - расход, измеренный мыльно-пленочным расходомером,
 P_0 - атмосферное давление,

P_{H_2O} - давление насыщенных паров воды при $T=T_p$,

Z_k, Z_p - сжимаемость газа-носителя в колонке и расходомере, при

$P_{вх} \approx 3-4$ атм

$$\frac{Z_k}{Z_p} \approx 1$$

T_k, T_p - температура колонки и расходомера (в момент измерения колонка находится в термостате при $T=T_k$, а расходомер - при $T=T_p$).

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_{вх}/P_0)^2 - 1}{(P_{вх}/P_0)^3 - 1} \quad \text{- фактор градиента давления;}$$

($P_{вх} \approx P_0 + P_{изб}$) - давление на входе в колонку, P_0 - атмосферное давление).

Порядок выполнения работы

1. Работа проводится на хроматографе "Цвет-100" с пламенно-ионизационным детектором. Используется колонка, для которой известны длина (100 см), внутренний диаметр (3 мм), масса сорбента (g_c) и процент пропитки твердого носителя неподвижной жидкой фазой (П) (плотность неподвижной фазы $\rho_{ж}$ и истинную плотность носителя ρ_0 уточнить у преподавателя). Температура колонки 120-150°C, температура испарителя - 180-200°C, расход газа-носителя (азота) 15-20 мл/мин.

2. Измерение расхода газа-носителя.

Установить колонку в хроматограф, присоединив ее к выходу испарителя. Вывести наружу стальной капилляр, присоединив его ко второму концу колонки. Установить приблизительно требуемый расход газа-носителя. После того, как в термостате установится требуемая температура, измерить расход газа-носителя мыльню-пленочным расходомером (отрегулировать его, если это необходимо). По манометру, установленному на входе в колонку, определить избыточное давление $P_{изб}$, соответствующее измеренному расходу $V_{\alpha(p)}$. V_{α} вычислить по формуле (12). Охладить термостат колонок, убрать капилляр, свободный конец колонки присоединить к входу детектора; снова установить в термостате требуемую температуру.

3. Вычислить α и t_0 по формулам (10) и (11).

4. Определение t_0 различными методами.

4.1. Если допустить, что при выбранных условиях эксперимента практически несорбирующимся веществом можно считать пропан, то t_0 можно определить как время удерживания пропана. Пробу пропана вводят в хроматограф медицинским шприцем не менее 5 раз, объем

пробы - не более 0,5-1 см³. t_0 вычисляют как среднее арифметическое полученных значений времени удерживания пропана.

4.2. Определение t_0 по результатам анализа последовательных гомологов *n*-парафинов и *n*-спиртов. Для анализа готовят смеси не менее 5 сорбатов, принадлежащих к каждому из гомологических рядов. Анализируют каждую из смесей не менее 5 раз, вычисляют среднее значение времени удерживания каждого сорбата. Точки с соответствующими координатами наносят на график (см. рис. 3), методом наименьших квадратов проводят 2 прямые, соответствующие гомологическим рядам *n*-спиртов и *n*-парафинов.

Поскольку значение t_0 не зависит от выбора гомологического ряда, по временам удерживания представителей которого строится график, обе прямые должны пересечься с биссектрисой в одной точке, координаты которой соответствуют значению t_0 .

Для расчета t_0 по формуле (3) используют все возможные комбинации трех последовательных гомологов исследуемых рядов. t_0 вычисляют как среднее арифметическое полученных величин.

4.3. Для определения t_0 по времени удерживания чистого газа-носителя, вводимого в поток газа-носителя с примесью, в линию газа-носителя с помощью тройника врезают источник примеси (сосуд с *n*-пентаном):

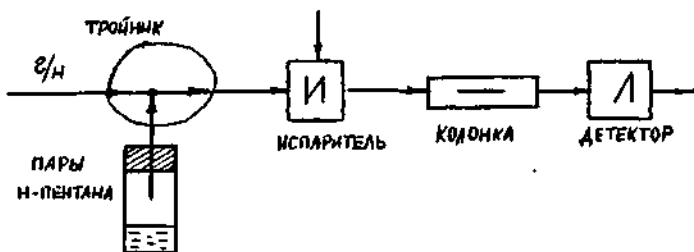


Рис. 4. Принципиальная схема хроматографа для определения t_0 по времени удерживания чистого газа-носителя, вводимого в поток газа-носителя с примесью

Газ-носитель захватывает пары пентана, выносит их через испаритель в колонку и далее в детектор. После того, как установится определенный постоянный уровень сигнала детектора, в испаритель вводят пробу газа-носителя или воздуха. Фиксируют время регистрации максимума "отрицательного" пика. Анализ повторяют не менее 5

раз. t_0 вычисляют как среднее арифметическое полученных значение времени удерживания чистого газа-носителя.

5. На основании полученных данных вычислить α , воспользовавшись формулой (11).

6. Полученные значения t_0 и α занести в таблицу.

Наименование	Расчет по формуле			По анализу пропана	Графический метод по анализу гомологов и -спиртов и н-парафинов	По анализу газа-носителя в потоке газа-носителя с примесью
	(10)	(11)	(3)			
Доля объема колонки, занимаемая газом α . Время удерживания несорбирующегося газа, t_0	+					
		+	+	+	+	+

7. Сопоставить полученные значения t_0 , объяснить причины различий между значениями t_0 , полученными различными методами. Сопоставить расчетное и экспериментальные значения α .

Вопросы для отчета по работе

1. Хроматографический процесс. Хроматограмма. Время удерживания (сорбирующегося и несорбирующегося вещества). Факторы, влияющие на значение времени удерживания. Доля объема колонки, занимаемая газовой фазой.

2. Методы определения t_0 (границы применимости, достоинства и недостатки).

3. Вычисления с использованием t_0 (определение соответствующих величин удерживания).

Литература

Вигдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: СГУ, 1993. С. 23-25, 47, 50-53.

Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд, перераб. и доп. М.: Химия, 1990. С. 38-45, 50-53, 67-75, 97-101, 108-113, 119-121, 127-132.

Работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОПРАВОЧНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ДЕТЕКТОРА ПО ГРАДУИРОВОЧНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ДЛЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ СИГНАЛОВ.

Цель работы. Построить градуировочную характеристику хроматографа, используя относительные хроматографические сигналы. Определить поправочные коэффициенты детектора для отдельных компонентов смеси. Оценить погрешность измерения.

Краткое теоретическое введение

Поправочные коэффициенты детектора разделяются на абсолютные, используемые при количественной интерпретации хроматограмм методом абсолютной градуировки (по абсолютным хроматографическим сигналам) и относительные, определяемые по отношению к стандартному веществу сравнения (бензол, бутан и др.), которые используются при количественной интерпретации хроматограмм методами Внутреннего стандарта, двойного внутреннего стандарта, добавки, методом "метка-стандарт", внутренней нормализации и т.д.

Если в качестве определяющего параметра выбрана площадь пика Q (представительный сигнал), то поправочный коэффициент чувствительности детектора к ***i*-тому** компоненту относительно стандарта (K_i) слабо зависит от условий разделения.

K_i определяют различными методами:

- 1) по результатам анализа бинарных смесей ***i*-того** компонента и стандарта с различными концентрациями;
- 2) по анализу смеси компонента i и стандарта с фиксированными концентрациями на разных размерах пробы от минимальной до максимальной, когда колонка еще не перегружается, т.е. $\rho_{0,5} = \text{const}$;
- 3) методом совокупных измерений при анализе m - смесей с различными концентрациями компонентов p . Число независимых переменных коэффициентов - коэффициенты $K_1, K_2, K_3, \dots, K_p$. Число уравнений, связывающих эти переменные - m . $m \geq p$;
- 4) метод контролируемой внутренней нормализации

$$\frac{\sum K_i Q_i}{K_{ст} Q_{ст}} r_{ст} + C_x = 1 \text{ или } \frac{K_x}{K_{ст}} = \left(1 - \frac{\sum K_i Q_i}{K_{ст} Q_{ст}} r_{ст} \right) / \frac{Q_x}{Q_{ст}} r_{ст}$$

5) определение K_i с использованием двух детекторов, для одного из которых эти коэффициенты известны

$$K_{отн_i}^{(1/2)} = \frac{K_i^{(1)}}{K_i^{(2)}} = \frac{Q_{ст}^{(1)} \cdot Q_i^{(2)}}{Q_{ст}^{(2)} \cdot Q_i^{(1)}}$$

6) графический метод определения K_i с использованием комплексной хроматографической информации в форме индексов удерживания и чувствительности.

В зависимости от вида коэффициента K_i могут определяться мольные, массовые и объемные концентрации компонентов смеси. Соотношения между мольным K_m , массовым K_b и объемным $K_{об}$ поправочными коэффициентами чувствительности имеют вид:

$$K_{bi} / K_{mi} = M_i / M_{ст},$$

$$K_{bi} / K_{оби} = \rho_i / \rho_{ст},$$

$$K_{mi} / K_{оби} = \rho_i \cdot M_{ст} / \rho_{ст} \cdot M_i,$$

где M_i и $M_{ст}$, ρ_i и $\rho_{ст}$ - молекулярные массы и плотности соответственно i - того компонента и стандарта.

Очевидно, если пары веществ по своим свойствам приближаются к свойствам идеальных газов, то $\rho_i / \rho_{ст} = M_i / M_{ст}$ и $K_{mi} = K_{оби}$.

Рассмотрим подробнее градуировку хроматографа по смесям i -того компонента и стандарта с использованием относительных хроматографических сигналов.

По результатам анализа $m \geq 5$ смесей различных концентраций методом наименьших квадратов определяются $K_i/K_{ст}$ по формуле (1) и формуле (2):

$$\frac{C_i}{r_{ст}} = \frac{K_i Q_i}{K_{ст} Q_{ст}} \quad (1)$$

$$\frac{C_i}{r_{ст}} = a_i + \frac{K_i}{K_{ст}} \frac{Q_i}{Q_{ст}} \quad (2)$$

$$\left(\frac{K_i}{K_{ст}} \right)_{(1)} = \frac{\sum_i^m (C_i / r_{ст}) \left(Q_i / Q_{ст} \right)}{\sum_i^m \left(Q_i / Q_{ст} \right)^2} \quad (3)$$

$$\left(\frac{K_i}{K_{c\tau}}\right)_{(2)} = \frac{m \sum_i (C_i/r_{c\tau}) (\overline{Q_i/Q_{c\tau}}) - \sum_i (\overline{Q_i/Q_{c\tau}})^2 \cdot \sum_i (C_i/r_{c\tau})}{m \sum_i (\overline{Q_i/Q_{c\tau}})^2 - \left[\sum_i (\overline{Q_i/Q_{c\tau}}) \right]^2} \quad (4)$$

$$a_i = \frac{\sum_i (C_i/r_{c\tau}) - (K_i/K_{c\tau})_{(2)} \sum_i (\overline{Q_i/Q_{c\tau}})^2}{m} \quad (5),$$

где m - число градуировочных смесей,

$$\left(\frac{\overline{Q_i}}{Q_{c\tau}}\right) = \sum_i \frac{Q_i}{Q_{c\tau}} / n$$

где n - число последовательных анализов;

$(\overline{Q_i/Q_{c\tau}})$ - среднее арифметическое из n анализов.

Оценка дисперсии градуировочного коэффициента чувствительности для формулы (1), $S_{K_i(1)}^2$ определяется по формуле:

$$S_{K_i(1)}^2 = \frac{\delta_{i(1)}^2}{\sum_i (\overline{y_i})^2} \cdot \frac{m}{m-1} \quad (6),$$

где $\delta_{i(1)}^2$ - остаточная сумма квадратов,

$C_i/r_{c\tau}$ - значение концентраций на входе,

$(K_i/K_{c\tau})(\overline{Q_i/Q_{c\tau}})$ - значение концентраций на выходе хроматографа.

$\overline{y_i}$ - хроматографический сигнал,

$\overline{y_i} = \left(\frac{\overline{Q_i}}{Q_{c\tau}}\right)$ - среднее из n анализов.

$$\delta_{i(1)}^2 = \sum_i \left[\frac{C_i}{r_{c\tau}} - \left(\frac{K_i}{K_{c\tau}}\right)_{(1)} \left(\frac{\overline{Q_i}}{Q_{c\tau}}\right) \right]^2 \quad (7);$$

Для формулы (2)

$$S_{K_{i(2)}}^2 \cong \frac{\delta_i^2(2)}{\sum_i \left(\frac{\bar{Q}_i}{Q_{c\tau}} \right)^2} \cdot \frac{m}{m-1} \quad (8),$$

$$\text{где } \delta_{i(2)}^2 = \sum_i \left[\frac{C_i}{r_{c\tau}} - \left(a_i + \frac{K_i}{K_{c\tau}}(2) \frac{\bar{Q}_i}{Q_{c\tau}} \right) \right]^2 \quad (9).$$

остаточная сумма квадратов по (2).

Относительная погрешность измерения $K_i/K_{c\tau}$ при доверительной вероятности $P=0,95$ определяется по формуле

$$\Delta \left(\frac{K_i}{K_{c\tau}} \right)_{(1)} = 2 \sqrt{\left(\frac{S_{K_{i(1)}}}{(K_i/K_{c\tau})_{(1)}} \right)^2 + \frac{\Delta_{np}^2}{3}} \quad (10) \text{ и}$$

$$\Delta \left(\frac{K_i}{K_{c\tau}} \right)_{(2)} = 2 \sqrt{\left(\frac{S_{K_{i(2)}}}{(K_i/K_{c\tau})_{(2)}} \right)^2 + \frac{\Delta_{np}^2}{3}} \quad (11),$$

где Δ_{np} - относительная погрешность приготовления градуировочных смесей.

Порядок выполнения работы

1. Градуировка хроматографа.

1.1. Приготавливают пробу № 1, содержащую компонент i (например, n -спирт) и стандартное вещество сравнения (n -парафин) в отдельном пузырьке. Для этого на аналитических весах взвешивают пустой пузырек (m_0), затем добавляют исследуемый компонент i (m_0+m_i) и стандартное вещество ($m_0+m_i+m_{c\tau}$).

$$C_{i(1)} = \frac{m_i}{m_i + m_{c\tau}} \approx 0,7$$

1.2. Анализ приготовленной пробы № 1 проводят на хроматографе типа "Цвет" с пламенно-ионизационным детектором. Колонка (длина 100 см, диаметр 0,3 см, заполнена соответствующим сорбентом по заданию преподавателя). Температура термостата колонок 120°C. Температура испарителя 180-200°C. Объем вводимой пробы от минимальной (определяется чувствительностью детектора) до максимальной - 1 мкл, когда колонка еще не перегружена ($\mu_{0,5} = \text{const}$). Газ-носитель - азот. Расход газа-носителя соответствует $V_a(\text{опсг})$.

1.3. Проводят не менее $n=8-10$ последовательных анализов приготовленной пробы № 1 по п. 1.1.

1.4. После анализа пробы № 1 по п. 1.3. в пузырек добавляют некоторое количество стандарта $m_{\text{ст}(2)}$, чтобы $C_{i(2)} \approx 0,6$.

$$m_{\text{ст}(2)} = \frac{C_{i(1)}(m_{n,p1} - m_0)(1 - 0,6)}{0,6}$$

Приготовленную пробу № 2 анализируют по п. 1.3. Затем готовят пробу № 3 с концентрацией $C_{i(3)} \approx 0,5$

$$m_{\text{ст}(3)} = \frac{C_{i(2)}(m_{n,p2} - m_0)(1 - 0,5)}{0,5}$$

и анализируют по п. 1.3. Аналогично готовят пробу № 4 $C_{i(4)} \approx 0,4$, проводят анализы, затем готовят пробу № 5 с $C_{i(5)} \approx 0,3$ и анализируют по п. 1.3.

1.5. Измеряют по n значений относительных сигналов $Q_i/Q_{\text{ст}}$ для каждой из пяти проб. Результаты измерений заносят в таблицу 1.

1.6. Методом наименьших квадратов рассчитывают $K_i/K_{\text{ст}}$ (1) по формуле (3) для градуировки по уравнению (1) и $K_i/K_{\text{ст}}$ (2) по формуле (4) для градуировки по уравнению (2); a_i по (5); $S_{K_i(1)}^2$ по (6); $\delta_{i(1)}^2$ по (7); $S_{K_i(2)}^2$ по (8); $\delta_{i(2)}^2$ по (9).

2. Оценка погрешности определения поправочных коэффициентов чувствительности детектора.

2.1. $\Delta_{K_i/K_{\text{ст}}(1)}$ определяют по уравнению (10), а $\Delta_{K_i/K_{\text{ст}}(2)}$ - по уравнению (11). При доверительной вероятности $P=0,95$

$$\Delta_{n,p} = 1,1 \sqrt{\sum \Delta_{\text{взв}}^2 + \sum \Delta_{\text{ат}}^2}$$

где $\sum \Delta_{\text{взв}}^2$ - сумма квадратов относительных погрешностей взвешивания;

$\sum \Delta_{\text{ат}}^2$ - сумма квадратов относительных погрешностей аттестации i -компонента и стандарта.

2.1.2.

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta_{\text{взв}}^2 = & \left(\frac{0,0005}{m_0} \right)^2 + \left(\frac{0,0005}{m_0 + m_1} \right)^2 + \left(\frac{0,0005}{m_0 + m_1 + m_{c,v}} \right)^2 + \left(\frac{0,0005}{m_{a,p1}} \right)^2 + \\ & + \left(\frac{0,0005}{m_{a,p1} + m_{c,v(2)}} \right)^2 + \left(\frac{0,0005}{m_{a,p2}} \right)^2 + \left(\frac{0,0005}{m_{a,p2} + m_{c,v(3)}} \right)^2 + \left(\frac{0,0005}{m_{a,p3}} \right)^2 + \\ & + \left(\frac{0,0005}{m_{a,p3} + m_{c,v(4)}} \right)^2 + \left(\frac{0,0005}{m_{a,p4}} \right)^2 + \left(\frac{0,0005}{m_{a,p4} + m_{c,v(5)}} \right)^2; \end{aligned}$$

2.1.3. Сумму квадратов относительных погрешностей аттестации веществ i и стандарта принимают равной $\Sigma \Delta_{\text{ат}}^2 = 0,002$.

3. Измеренные величины сигналов и вычисленные значения занести в таблицу.

Таблица 1

Отношение концентраций $C_i/C_{\text{ст}}$	Выходной сигнал $(Q_i/Q_{\text{ст}})$	$\frac{C_i}{C_{\text{ст}}} \cdot \left(\frac{Q_i}{Q_{c,v}} \right)$	$\left(\frac{Q_i}{Q_{c,v}} \right)^2$	$\delta_{i(1)}^2$	$\delta_{i(2)}^2$	$\frac{K_i}{K_{\text{ст}}} (1)$	$\frac{K_i}{K_{\text{ст}}} (2)$	$\frac{\Delta K_i}{K_{\text{ст}}} (1)$	$\frac{\Delta K_i}{K_{\text{ст}}} (2)$
1 +	+	+	+	+	+				
2 +	+	+	+	+	+				
3 +	+	+	+	+	+				
4 +	+	+	+	+	+				
5 +	+	+	+	+	+				
Сумма	+	+	+	+	+	+	+	+	+

4. Полученные значения $\delta_{i(1)}^2$, $\delta_{i(2)}^2$, $\frac{\Delta K_i}{K_{\text{ст}}} (1)$, $\frac{\Delta K_i}{K_{\text{ст}}} (2)$ сравнить между

собой и объяснить причины их различия.

5. Построить график зависимости $C_i/C_{\text{ст}}$ от $(Q_i/Q_{\text{ст}})$.

Вопросы для отчета по работе

1. Поправочные коэффициенты чувствительности. Абсолютные и относительные коэффициенты чувствительности.

2. Коррелируемые и представительные сигналы. Выбор определяющего параметра пика для различных методов расчета хроматограмм.

3. Градуировка хроматографа по абсолютным, относительным и интерполяционным хроматографическим сигналам. Применение метода наименьших квадратов.

4. Основные методы определения поправочных коэффициентов чувствительности детектора относительно стандартного вещества.

5. Связь между мольными, массовыми и объемными коэффициентами чувствительности.

6. Относительная мольная чувствительность (ОМЧ) для детекторов по теплопроводности, плотности и пламенно-ионизационного детектора. Корреляционные Зависимости ОМЧ (обратная величина K_i) от числа углеродных атомов в молекулах сорбатов и других физико-химических свойств.

7. Основные метрологические характеристики хроматографического анализа.

Литература

КГольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990. С. 127-133, 215-219.

2. Вигдергауз М.С. Метрология количественных хроматографических измерений. Куйбышев: КГУ, 1989.

Работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОПРАВочНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ НЕИДЕНТИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕТЕКТОРОВ ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННОГО

Цель работы. Определить мольные поправочные коэффициенты неидентифицированных компонентов смеси для детекторов по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационного (ПИД), используя их сигналы из одного цикла анализа в виде относительного коэффициента чувствительности двух детекторов ($K_{отн\ ДТП\ ПИД}$). Оценить погрешность определения.

Краткое теоретическое введение

Известны различные методы определения концентраций неидентифицированных компонентов исследуемой смеси:

1. Метод внутренней нормализации для близких по физико-химическим свойствам веществ без использования поправочных коэффициентов чувствительности детектора

$$C_i = \frac{Q_i}{\sum Q_i},$$

где Q_i - площадь пика i - го компонента (представительный сигнал). В этом случае предполагается одинаковая чувствительность детектора к

анализируемым веществам (так называемый равночувствительный детектор). Подобным свойством обладает и ПИД. Для углеводородов с числом углеродных атомов в молекулах от 11 и выше, когда массовые коэффициенты чувствительности практически постоянны ($K_s \approx 1$).

2. Метод контролируемой внутренней нормализации для одного неидентифицированного компонента смеси

$$C_x = 1 - \frac{\sum K_i Q_i}{K_s Q_s} r_{cs}$$

где r_{cs} - отношение количества стандарта к количеству пробы (без стандарта).

3. Метод двойного внутреннего стандарта для близких по физико-химическим свойствам веществ и стандартов или метод добавки, метод "метка-сетка стандартов", когда

$$K_i / \sqrt{K_{c+1} \cdot K_{c+2}} \approx 1,0 \quad \text{и} \quad C_i = y_i \sqrt{\frac{r_{c+1} \cdot r_{c+2}}{y_{c+1} \cdot y_{c+2}}}$$

где y_i, y_{c+1} и y_{c+2} - хроматографические сигналы ($y = Q, h$ или $h \cdot I$).

4. Метод с использованием величин удерживания сорбатов на неполярной и полярной неподвижных фазах и корреляционной зависимости ОМЧ ($1/K_M$) от индекса чувствительности $J_{\text{ч}}$, например, для пламенно-ионизационного детектора ПИД, $1/K_M = a + bJ_{\text{ч}}$ (1), где a и b - коэффициенты гомологического ряда n -парафинов. Уравнение справедливо для любых сорбатов, принадлежащих к различным классам соединений. По результатам анализа на колонках с неполярной и полярной фазой, определяют принадлежность сорбатов к "углеводородам" и "неуглеводородам". По градуировке для n -парафинов (уравнение 1) для "углеводородов" определяют $K_M^{(\text{угл})}$, допуская, что $J_{\text{ч}} \approx J_i$ (при этом

$$t_{R_{2+1}} > t_{R_1} > t_{R_2} \quad \text{и} \quad 1/K_{2+1} > 1/K_1 > 1/K_2,$$

где J_i - линейный индекс удерживания.

Для "неуглеводородов" применяют прием последовательного поиска т.н. "предпочтительной пары" соседних гомологов стандартных веществ n -парафинов. Для этого вместо $J_{\text{ч}}$ в формуле (1) применяют сначала $(J_i - 1)$, затем $(J_i - 2)$, $(J_i - 3)$ и т.д.

Определяют значения $K_M^{(\text{неугл})}$ и соответствующие концентрации компонентов смеси методом внутреннего стандарта, включая и углеводородные компоненты.

$$C_1 = \frac{k_1 y_1}{k_s y_s} r_{cs}, \quad C_2 = \frac{k_2 y_2}{k_s y_s} r_{cs}, \quad C_n = \frac{k_n y_n}{k_s y_s} r_{cs}$$

Критерием правильности определения K_{μ} является равенство единице суммы вычисленных концентраций

$$\sum_i C_i \cong 1 \pm 5\%$$

5. Использование сигналов двух детекторов: ДТД (универсальный) и ПИД (селективный к количеству углеродных атомов в молекулах сорбатов). По результатам одного цикла анализа определяют относительный коэффициент чувствительности сорбатов для двух детекторов по формуле:

$$K_{отн, i}^{(1/2)} = \frac{K_{\mu}^{(1)}}{K_{\mu}^{(2)}} = \frac{K_{Вг}^{(1)}}{K_{Вг}^{(2)}} = \frac{y_{ст}^{(1)} \cdot y_i^{(2)}}{y_{ст}^{(2)} \cdot y_i^{(1)}} \quad (2),$$

где (1) - ДТД; (2) - ПИД.

Вычисленный $K_{отн, i}^{(1/2)}$ по формуле (2) назовем истинным, $K_{отн, i}^{(1/2) ист}$. $K_{отн, i}^{(1/2)}$ - не зависит от количества исследуемого сорбата и стандарта и является физико-химической характеристикой сорбата, связанной с формированием сигнала детекторов. Затем рассчитывают $K_{отн, i}^{(1/2) расч}$ по стандартным веществам сравнения (n-парафины), элюирующимся до и после i-го сорбата в неполярной фазе.

Анализ имеющихся литературных данных по K_{μ} для ДТД показал, что основная масса веществ, принадлежащих к самым различным классам соединений при хроматографировании на неполярном сорбенте имеют $J_{ч}^{(1)}=J_i$ или $(J_i - 1)$. Для ПИД при этих же условиях $J_{ч}^{(2)}=J_i$ или $(J_i - 1)$ только для углеводородов. Для других классов соединений (неуглеводородов), содержащих в молекулах атомы O, N, S, Cl и т.д., $J_{ч}^{(2)}=(J_i - 1)$ или $(J_i - 2)$, или $(J_i - 3)$, $(J_i - 4)$ и т.д.

$K_{отн, i}^{(1/2) ист} \geq 0,75$ для "углеводородов" и $K_{отн, i}^{(1/2) ист} \leq 0,75$ для "неуглеводородов". Расчетное значение $K_{отн, i}^{(1/2) расч}$ определяют по формуле:

$$K_{отн, i}^{(1/2) расч} = \frac{1}{K_{\mu}^{(2)}} \cdot \frac{1}{K_{\mu}^{(1)}} \quad (3),$$

$$\text{где } 1/K_{\mu}^{(1)} = \left(1/K_{Z+1}^{(1)} - 1/K_Z^{(1)} \right) m + 1/K_Z^{(1)} \quad (4)$$

$$\text{и } 1/K_{\mu}^{(2)} = \left(1/K_{Z+1}^{(2)} - 1/K_Z^{(2)} \right) m + 1/K_Z^{(2)} \quad (5),$$

а m - степень локализации $1/K_{\mu}$ между соседними гомологами стандартов $1 > m > 0$. Принимая $m=0,5$, по формулам (3-5) определяют $K_{отн, i}^{(1/2) расч}$

для углеводородных компонентов методом сравнения $K_{отн\ i}^{(1/2)расч}$ с $K_{отн\ i}^{(1/2)ист}$ ($\Delta K / K_{отн\ i}^{(1/2)ист} \leq 0,03$) при условии $J_{ч(1)}=J_i$ или $(J_i - 1)$ и $J_{ч(2)}=J_i$ или $(J_i - 1)$, $(J_i - 2)$. Для неуглеводородных компонентов с учетом того, что $J_{ч(1)}=J_i$ или $(J_i - 1)$, рассчитывают $1/K_{\mu}^{(1)}$ по формуле (4), $1/K_{\mu}^{(2)}$ - по формуле (5) при условиях последовательного поиска "предпочтительной пары" соседних гомологов стандартов, сначала для $J_{ч(2)}=(J_i - 1)$, затем $(J_i - 2)$, или $(J_i - 3)$, $(J_i - 4)$ и т.д. до тех пор, пока $\Delta K / K_{отн\ i}^{(1/2)ист} \leq 0,03$. После того, как выбраны "предпочтительные пары" соседних гомологов стандартов $(z; z+1)$; $(z-1; z)$; $(z-2; z-1)$ и т.д., между значениями ОМЧ которых находятся вычисленные ОМЧ исследуемых сорбатов, методом подбора m в формулах (4) и (5) (одновременно увеличивая или уменьшая m , определяют $1/K_{\mu}^{(1)}$ и $1/K_{\mu}^{(2)}$ и $K_{отн\ i}^{(1/2)расч}$ по формуле (3) до получения минимальной возможной величины $\Delta K / K_{отн\ i}^{(1/2)ист} \leq 0,003$.

Порядок выполнения работы

1. Анализ многокомпонентной смеси неидентифицированных веществ, содержащей стандартное вещество сравнения бензол, углеводородные (например, *n*-парафины, циклопарафины и др.) и неуглеводородные компоненты (спирты, кетоны, эфиры и т.д.).

1.1. Анализ проводят на хроматографе "Цвет-500" с двумя детекторами, включенными последовательно на выходе колонки (ДТП и ПИД соответственно). Колонка (длина 100 см, диаметр 0,3 см), заполнена неполярным сорбентом - апиезон L 15 % масс. на хроматоне. Температура термостата колонок - 120°C. Ток моста ДТП 80-90 мА. Газ-носитель - азот. Расход газа-носителя соответствует $V_{a(опер)}$. Объем вводимой пробы не более 0,5 мкл.

1.2. Проводят не менее $n=8+10$ последовательных анализов пробы. Измеряют n значений t_{Ri} и y_i , где $y_i=h_i$, Q_i , $h_i t_{Ri}$ или h_i^2 - хроматографические сигналы. Сравняют средние значения t_{Ri} из n анализов с t_{Rz} для *n*-парафинов, полученными при анализе смеси стандартов при тех же условиях. Вычисляют линейные индексы удерживания J_i для каждого исследуемого компонента.

Рассчитывают $\bar{K}_{отн\ i}^{(1/2)расч}$ по формуле (2) как среднее арифметическое из n анализов для каждого компонента при хроматографических сигналах $y=h, Q$ и $h t_R$ соответственно.

1.3. Определение "предпочтительной пары" соседних гомологов стандартов.

1.3.1. Для углеводородных компонентов.

По формулам (3), (4), и (5) определяют $K_{отн\ i}^{(1/2)расч}$, $1/K_{\mu}^{(1)}$ и $1/K_{\mu}^{(2)}$ при условии, что $J_{ч(1)}=J_i$ или $(J_i - 1)$ и $J_{ч(2)}=J_i$ или $(J_i - 1)$, $(J_i - 2)$. Критерием

оценки правильности выбора "предпочтительной пары" является неравенство $\delta_1 \leq 0,03$, где $K_{отн\ i}^{(1/2)расч}$ для $y_i=Q_i$.

$$\delta_i = \frac{K_{отн\ i}^{(1/2)расч} - \overline{K}_{отн\ i}^{(1/2)расч}}{\overline{K}_{отн\ i}^{(1/2)расч}} \quad (6),$$

Порядок операций следующий.

1) $J_{ч(1)}=J_i$ (в формуле (4) используют $ОМЧ^{(1)}$ для n -парафинов $1/K_{z+1}$ и $1/K_z$, $J_{ч(2)}=J_i$ (в формуле (5) используют $ОМЧ^{(2)}$ для n -парафинов $1/K_{z+1}$ и $1/K_z$). Рассчитывают $K_{отн\ i}^{(1/2)расч}$ и определяют δ_1 по формуле (6). Если $\delta_1 \leq 0,03$, то "пара" стандартов выбрана правильно. В случае, если $\delta_1 > 0,03$, выполняют следующий поиск.

2) $J_{ч(2)}=(J_i - 1)$, тогда в (5) используют $ОМЧ^{(2)}$ $1/K_z$ и $1/K_{z-1}$. Вычисляют δ_2 . Если $\delta_2 > 0,03$, то переходят к следующему шагу.

3) $J_{ч(1)}=(J_i - 1)$ и в (4) используют $ОМЧ^{(1)}$ $1/K_z$ и $1/K_{z-1}$, $J_{ч(2)}=J_i$ в (5) используют $1/K_{z+1}$ и $1/K_z$. Определяют δ_3 .

4) $J_{ч(2)}=(J_i - 1)$ или $(J_i - 2)$ и в (5) используют $1/K_z$ и $1/K_{z-1}$ или $1/K_{z-1}$ и $1/K_{z-2}$ определяют δ_4 и δ_5 .

Из вычисленных δ_{1-5} выбирают минимальную, которая будет отвечать $K_{отн\ i}^{(1/2)расч}$ для "предпочтительной пары" соседних гомологов стандартов.

1.3.2. Для неуглеводородных компонентов.

По формулам (3), (4) и (5) определяют $K_{отн\ i}^{(1/2)расч}$, $1/K_{M_i}^{(1)}$ и $1/K_{M_i}^{(2)}$ при условии, что $J_{ч(1)}=J_i$ или $(J_i - 1)$, а $J_{ч(2)}=(J_i - 1)$, или $(J_i - 2)$, или $(J_i - 3)$, $(J_i - 4)$ и т.д. Критерием оценки правильности выбора "предпочтительной пары" является величина δ из п. 1.3.1.

Порядок операций.

1) $J_{ч(1)}=J_i$; $J_{ч(2)}=J_i$, $\delta_1 \leq 0,03$.

2) $J_{ч(2)}=(J_i - 2)$, $\delta_2 \leq 0,03$.

3) $J_{ч(2)}=(J_i - 3)$, $\delta_3 \leq 0,03$.

δ определяют до получения минимального значения. Затем поступают аналогично п. 1.3.1.

4) $J_{ч(1)}=(J_i - 1)$ и $J_{ч(2)}=(J_i - 1)$; $\delta_4 \leq 0,03$.

5) $J_{ч(2)}=(J_i - 2)$, $\delta_5 \leq 0,03$.

6) $J_{ч(2)}=(J_i - 3)$, $\delta_6 \leq 0,03$ и т.д. Из вычисленных δ_{1-6} выбирают минимальную, которая будет соответствовать "предпочтительной паре" гомологов стандартов для $J_{ч}$ углеводородных компонентов.

1.4. Определение мольных поправочных коэффициентов чувствительности исследуемых компонентов для ДТП и ПИД относительно бензола.

1.4.1. В уравнениях (4) и (5) изменяют величину m , одновременно увеличивая или уменьшая ее в обоих уравнениях и определяют $K_{отн\ i}^{(1/2)расч}$, $1/K_{Мг}^{(1)}$ и $1/K_{Мг}^{(2)}$ по формуле (3) до получения минимально возможной величины δ_i по формуле (6) для каждого компонента пробы ($\delta_i \leq 0,003$).

2. Оценка погрешности определения мольных коэффициентов чувствительности.

2.1. Общую погрешность результата измерения мольных коэффициентов чувствительности $\Delta_{y,i}$, % определяют для каждого сигнала $y=h, Q, h_{tr}$ по формуле

$$\Delta_{y,i} = 1,1 \sqrt{\Delta_{K_{отн\ i}}^2 + \sum \Delta_{K_z}^2 + \delta_i^2} \cdot 100$$

где $\Delta_{K_{отн\ i}}$ - относительная случайная погрешность определения $K_{отн\ i}^{(1/2)расч}$ по формуле (2); $\sum \Delta_{K_z}^2$ - сумма квадратов относительных погрешностей определения ОМЧ n-парафинов для детекторов ДТП и ПИД; δ_i - минимальная относительная погрешность определения $K_{отн\ i}^{(1/2)расч}$ для выбранной "предпочтительной пары" соседних гомологов стандартов по формуле (6).

$$2.2. \quad \Delta_{K_{отн\ i}} = \frac{S_{\bar{a}_i}(P, f)}{\bar{a}_i},$$

где $S_{\bar{a}_i}$ - среднее квадратическое отклонение среднего арифметического значения сигнала

$$\bar{a}_i = \frac{\sum a_i}{n}; \quad a_i = \frac{y_{ст}^{(1)} \cdot y_i^{(2)}}{y_{ст}^{(2)} \cdot y_i^{(1)}}$$

$y=h, Q, h_{tr}$; $\Delta_{K_{отн\ i}}$ - определяют для каждого сигнала y ; $t(P, f)$ - критерий Стьюдента при $P = 95$ и $f=n-1$.

2.3. $\sum \Delta_{K_z}$ принимают 0,05.

3. Измеренные значения сигналов и вычисленные величины J , $K_{отн\ i}^{(1/2)расч}$, $1/K_{Мг}^{(1)}$, $1/K_{Мг}^{(2)}$, δ_i , $\Delta_{y,i}$ занести в таблицу 1.

Таблица 1

n	Детектор ДТП						Детектор ПИД						J _i
	h _i	Q _i	(hl) _i	h _{ср}	Q _{ср}	(hl) _{ср}	h _i	Q _i	(hl) _i	h _{ср}	Q _{ср}	(hl) _{ср}	
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
.													
.													
.													
n	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Продолжение Таблицы 1

n	K _{отн} ^{(1/2)ист} по (2)			1/K _н по (4) и (5)		δ _i по (6)	Δ _{у,д} по формуле п.2.1., %			Принадлежность i-того компонента к	
	h	Q	hl	ДТП	ПИД		h	Q	hl	"углеводородам"	"неуглеводородам"
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
2	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
3	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
.											
.											
.											
n	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
	+	+	+								
Среднее из n определений											

4. Полученные значения K_{отн}^{(1/2)ист} и Δ_{у,д} для хроматографических сигналов h_i, Q_i, (hl)_i сравнить между собой и объяснить причины их различия.

Вопросы для отчета по работе

1. Основные методы определения мольных поправочных коэффициентов чувствительности детектора относительно стандартного вещества.

2. Основные метрологические характеристики хроматографического анализа.

3. Основные методы количественного анализа неидентифицированных компонентов смеси.

4. Градуировка хроматографов по относительным сигналам. Применение метода наименьших квадратов.

5. Индекс чувствительности. Особенности зависимости ОМЧ от индекса чувствительности.

6. Относительный коэффициент чувствительности двух детекторов. Свойства и особенности. Область использования.

Литература

Вигдергауз М.С. Методология количественных хроматографических измерений. Куйбышев: КГУ, 1989.

Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд, перераб. и доп. М.: Химия, 1990. С. 127-145, 215-219".

Работа № 5

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ ВЕЩЕСТВА В АЗОТЕ ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы. Определить эффективный коэффициент диффузии паров гексана в азоте при элюировании гексана в пустой (без жидкой фазы) капиллярной колонке при различных скоростях газа-носителя, оценить коэффициент молекулярной диффузии гексана в азоте.

Краткое теоретическое введение

Основой физико-химических измерений, проводимых с помощью газовой хроматографии, является связь между значениями определяемых величин и параметрами хроматографических зон. Так, время удерживания максимума зоны компонента представляет собой функцию его коэффициента распределения (или адсорбции), что обеспечивает возможность определения многочисленных характеристик сорбционного процесса, а также свойств газообразных, жидких и твердых тел.

Существенное влияние на результаты хроматографического процесса оказывает поведение сорбата в газовой фазе. Если концентрация сорбата в данный момент времени в различных точках системы неодинакова, то с течением времени вследствие беспорядочного движения молекул оно будет стремиться к выравниванию, что в условиях хроматографии приводит к размытию хроматографической зоны. Количественно диффузионные процессы описываются законами Фика:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{первый закон Фика}) \quad (1),$$

J - диффузионный поток;
 D - коэффициент диффузии, характеризующий интенсивность диффузии;

$\frac{dc}{dx}$ - градиент концентрации.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{второй закон Фика}) \quad (2).$$

Из последнего уравнения следует, что в момент времени t распределение концентраций подчиняется уравнению:

$$C = C_{\max} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3)$$

(в начальный момент времени все молекулы сосредоточены в точке $x=0$). В ламинарно движущемся потоке характер протекания диффузионных процессов не меняется: максимум зоны перемещается со скоростью u , а координата x в уравнении (3) отсчитывается от положения максимума. Следует обратить внимание на то, что в данном случае тыл и фронт зоны размываются одинаково:

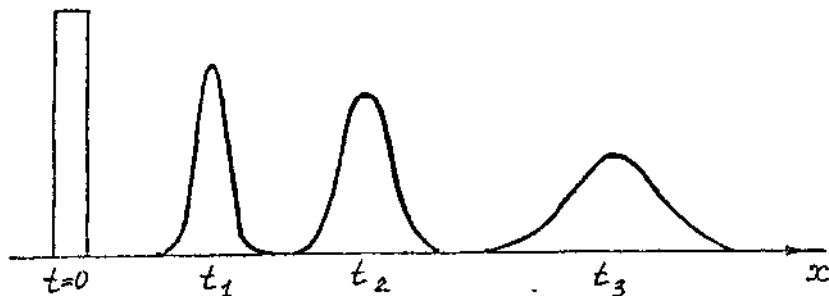


Рис. 5. Размытие полосы вещества при движении вдоль слоя сорбента
 x - длина слоя сорбента, t - время

Если диффузия сопровождается сорбцией, то при условии, что изотерма сорбции линейна, распределение концентраций описывается соотношением:

$$C = C_{\max} \exp\left(-\frac{x^2(\Gamma' + 1)}{4Dt}\right) \quad (4), \text{ где}$$

$\Gamma' = \Gamma \frac{x_1}{x}$ — частный коэффициент Генри (отношение емкостей фаз).

Соотношение (4) учитывает, что диффузия происходит только в газовой фазе (диффузией молекул в сорбированном состоянии можно пренебречь), т.е. только в течение времени

$$t = \frac{t_R}{1 + \Gamma'}, \text{ где } t_R - \text{общее время процесса (время удерживания).}$$

В общем случае размытие хроматографической зоны вызывается целым рядом факторов, однако, распределение концентраций (при линейной изотерме сорбции) близко к (4), если величину D заменить на эффективный коэффициент продольной диффузии $D_{\text{эф}}$. Удобно перейти от времени движения хроматографической зоны к расстоянию, которое она проходит вдоль сорбционного слоя. При этом интенсивность размытия будет характеризоваться величиной высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ). Величина ВЭТТ связана с эффективным коэффициентом диффузии соотношением:

$$H = \frac{2D_{\text{эф}}}{u} \quad (5), \text{ где}$$

u - скорость перемещения максимума зоны;

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{d\alpha_0/dc_r} = \frac{\alpha}{\Gamma_0} = \frac{\alpha/x}{\Gamma \frac{x_1}{x} + 1} = \frac{\alpha'}{\Gamma' + 1};$$

где $\Gamma_0 = \frac{a_0}{C_r} = \Gamma x_1 + x$ - общий коэффициент Генри;

$\alpha' = \frac{\alpha}{x}$ - истинная линейная скорость газа-носителя.

Учет основных факторов, влияющих на размытие полосы в капиллярной колонке, приводит к следующему уравнению ВЭТТ (уравнение Голея):

$$H = \frac{2D}{\alpha} + \frac{1 + 6\Gamma' + 11(\Gamma')^2}{96(1 + \Gamma')^2} \cdot \frac{d^2\alpha}{D} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\Gamma'}{(\Gamma' + 1)^2} \cdot \frac{d_f^2\alpha}{D_{**}} \quad (6),$$

где d - внутренний диаметр капилляра;

d_r - толщина пленки неподвижной жидкости;

$D_{ж}$ - коэффициент диффузии в жидкости,

α - линейная скорость газа-носителя.

Для случая элюирования сорбата в пустом капилляре, на стенках которого не происходит адсорбция, уравнение (6) упрощается:

$$H = \frac{2D}{\alpha} + \frac{d^2\alpha}{96D} \quad (7),$$

т.е. величина ВЭТТ оказывается зависящей только от диаметра капилляра, линейной скорости потока и коэффициента диффузии сорбата в газе-носителе (при условии, что процесс ввода пробы в колонку не приводит к дополнительному ее размытию).

Подставим в уравнение (7) величину H из уравнения (5):

$$\frac{2D_{эфф}}{\alpha} = \frac{2D}{\alpha} + \frac{d^2\alpha}{96D}$$

($u=\alpha$, т.к. сорбат только перемещается вдоль колонки, т.е. максимум зоны движется без запаздывания, определяемого сорбционными эффектами), откуда

$$D_{эфф} = D + \frac{d^2\alpha^2}{192D} = D + f(\alpha) \quad (8), \text{ т.е.}$$

$$D = \lim_{\alpha \rightarrow 0} D_{эфф} \quad (9).$$

Уравнение (8) содержит два члена, учитывающих две причины размытия зоны: продольную диффузию и диффузию вследствие параболического распределения скоростей по сечению капилляра (линейная скорость течения газа в капилляре максимальна у оси и практически равна 0 у стенок). Член, учитывающий продольную диффузию в первом приближении не зависит от линейной скорости, тогда как второй член оказывается пропорциональным квадрату линейной скорости.

Т.о. построив график зависимости $D_{эфф}$ от α , можно оценить значение коэффициента молекулярной диффузии сорбата в газе-носителе (экстраполировав график к $\alpha=0$ с учетом параболической зависимости $D_{эфф}$ от α в области малых значений линейных скоростей).

Для более точного определения коэффициента диффузии необходимо учесть влияние сорбционных эффектов, искажающих симметричное распределение концентрации сорбата в хроматографической зоне, зависимость ВЭТТ от величины пробы, влияние размытия зоны в узле ввода пробы и детекторе и т.д.

Для определения значения коэффициента диффузии вещества в бинарной газовой смеси имеется ряд эмпирических соотношений, из которых наиболее распространенным является уравнение Джилиленда:

$$D = \frac{4,3 \cdot 10^{-3} \cdot T^{3/2}}{P(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad (10),$$

где D - коэффициент диффузии компонента 1 в компоненте 2, $\text{см}^2/\text{с}$;

T - температура, К ;

P - давление газа, $\text{кгс}/\text{см}^2$;

V_1 и V_2 - мольные объемы компонентов при нормальных температурах кипения, $\text{см}^3/\text{моль}$;

M_1 и M_2 - молекулярные массы компонентов газовой смеси.

Порядок выполнения работы

1. Работа выполняется на хроматографе "Цвет-500М" при использовании капиллярной колонки в виде полый трубки известной длины L и внутреннего диаметра d . Температура колонки $50-100^\circ\text{C}$. Один конец колонки соединяется с узлом ввода пробы, имеющим малый объем (для уменьшения внеколоночного размытия зоны сорбата), другой конец - с пламенно-ионизационным детектором.

2. Через капиллярную колонку пропускается газ-носитель (азот), при этом фиксируется избыточное давление газа-носителя на входе в колонку $P_{\text{изб}}$. Абсолютное значение газа-носителя на входе в колонку $P_{\text{вх}}$ вычисляется по формуле

$$P_{\text{вх}} = P_{\text{атм}} + P_{\text{изб}}.$$

Эксперимент проводят при нескольких (не менее 8) значениях $P_{\text{вх}}$ в достаточно широком диапазоне.

3. Для каждого значения $P_{\text{вх}}$ определяется время удерживания несорбирующегося вещества t_0 по формуле:

$$t_0 = \frac{16\eta L^2}{r^2} \cdot \frac{2(P_{\text{вх}}^3 - P_{\text{атм}}^3)}{3(P_{\text{вх}}^2 - P_{\text{атм}}^2)^2}$$

где η - вязкость газа-носителя, $\text{Па}\cdot\text{с}$;

$r = d/2$ - радиус капилляра, см ;

L - длина капилляра, см ;

$P_{\text{вх}}$ и $P_{\text{атм}}$ - входное и атмосферное давление, Па .

Вязкость газа-носителя вычисляется по уравнению:

$$\eta = \eta_0 \frac{273 + C}{T + C} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2},$$

где $\eta_0 = 17 \cdot 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$ - вязкость азота при $T = 273 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ кгс}/\text{см}^2$,

T - температура опыта, К .

4. По вычисленным значениям t_0 определяется средняя линейная скорость газа-носителя:

$$\alpha = \frac{L}{t_0}$$

5. Поскольку эксперимент должен быть поставлен при условии ламинарности газового потока, для каждого значения $P_{вх}$ необходимо вычислить значение критерия Рейнольдса (поток ламинарен при $Re < Re_{кр} = 2320$)

$$Re = \frac{\alpha \cdot d \cdot \rho}{\eta}$$

где α - линейная скорость газа-носителя, м/с (см. п. 4);

d - диаметр капилляра, м;

ρ - плотность газа-носителя, кг/м³;

η - вязкость газа-носителя, Па·с (см. п. 3).

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0 P}{T P_0}, \quad \text{где}$$

$$\rho_0 = 1,25 \text{ кг/м}^3;$$

$$T_0 = 273 \text{ К};$$

$$P_0 = 10^5 \text{ Па};$$

$P = P_{атм}/j$ - среднее давление в колонке;

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_{вх}/P_{атм})^2 - 1}{(P_{вх}/P_{атм})^3 - 1} \text{ - фактор градиента давления.}$$

6. При каждом значении $P_{вх}$ (см. п. 2) проводят хроматографирование паров гексана. Пары гексана объемом 0,2-0,5 см³ вводят в узел ввода пробы медицинским шприцем. Проводят не менее трех анализов для каждого значения $P_{вх}$. Вследствие адсорбции гексана на стенках капилляра, во-первых, искажается форма хроматографического пика, во-вторых, время удерживания $t_R > t_0$.

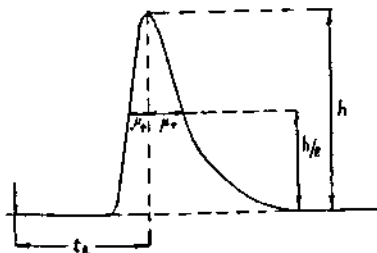


Рис. 6. Хроматограмма исследуемого вещества

Будем считать, что фронт пика размывается только за счет диффузионных процессов, а тыл - за счет диффузии и нелинейности изотермы сорбции (см. рис. 6), тогда, чтобы исключить из рассмотрения влияние сорбции, величину ВЭТТ будем вычислять по формуле:

$$H = \frac{L}{5,55 \left(\frac{t_R}{2\mu_\phi} \right)^2},$$

где t_R - время удерживания, с; μ_ϕ - ширина фронта пика на половине высоты, выраженная в единицах времени:

$$\mu_\phi (с) = \frac{\mu_\phi (мм)}{B} \cdot 3600,$$

B - скорость движения диаграммной ленты, мм/ч.

Для каждого значения $P_{вх}$ вычисляется среднее значение ВЭТТ;

$$\bar{H} = \frac{\sum H_i}{N},$$

N - число параллельных опытов.

7. Вычисляются значение эффективного коэффициента диффузии

$$D_{эфф} = \frac{\bar{H} \cdot \alpha}{2} \quad (см^2/с)$$

Строится график зависимости $D_{эфф} = f(\alpha)$ (По графику определить границы применимости уравнения (8) с квадратичным вторым членом, объяснить причины отклонения графика от указанной зависимости). Величина D оценивается экстраполяцией к $\alpha=0$.

8. Результаты эксперимента сводятся в таблицу:

$P_{вх} = \dots$ $\eta = \dots$ $L = \dots$ $d = \dots$ $T = \dots$

№	$P_{вх}, Па$	$t_0, с$	$\alpha, см/с$	j	$P, Па$	$\rho, кг/м^3$	Re	$t_{Ri}, с$	$\mu_{\phi i}, с$	$H_i, см$	$\bar{H}, см$	$D_{эфф}$
1												
2												

$D = \dots$

9. Определить $D_{\text{расч}}$ паров гексана в азоте по уравнению Джиллиленда, подставив в уравнение температуру колонки T , атмосферное давление $P_{\text{атм}}$, молекулярные массы гексана и азота, мольные объемы $V_{\text{N}_2}=31,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $V_{\text{C}_6\text{H}_{14}}=6 \cdot V_{\text{C}}+14 \cdot V_{\text{H}}$, где $V_{\text{C}}=14,8 \text{ см}^3/\text{атом}$, $V_{\text{H}}=3,7 \text{ см}^3/\text{атом}$.

10. Сравнить значение коэффициента диффузии, полученное газохроматографическим методом, с величиной $D_{\text{расч}}$. Объяснить причины их различия.

Вопросы для защиты отчета

1. Диффузия в газовой фазе. Законы Фика. Уравнение Эйнштейна. Уравнения Джиллиленда и Гиддингса.

2. Уравнения ВЭТТ для капиллярных колонок. Влияние продольной молекулярной диффузии и динамической диффузии на размытие хроматографических полос. Вид уравнения ВЭТТ для случая элюирования в пустой трубке.

3. Размытие хроматографических полос в случае насадочных и капиллярных колонок. Оптимальная и оптимальная практическая скорости газа-носителя. Хроматографический процесс при различных режимах течения газа через насадочную и капиллярную колонки.

4. Статистическая обработка результатов хроматографического анализа. Случайные и систематические погрешности. Повторяемость, сходимость и воспроизводимость результатов анализа.

Литература

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990. С. 22-25, 43-45, 50-53, 56, 67-70, 73-75.

2. Вигдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: СГУ, 1993. С. 12-15, 20-23.

3. Вигдергауз М.С., Егорова К.В. Физико-химические применения газовой хроматографии: Учебное пособие к спецкурсу. Куйбышев: КГУ, 1985. С. 5-6, 8, 10-11, 36-38, 54.

Работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ МЕТОДОМ ГАЗО-АДсорбЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы. Определить изотерму адсорбции пропана на алюмогеле при различных количествах вводимой пробы.

Краткое теоретическое введение

Адсорбция - концентрирование вещества (сорбата) на поверхности раздела фаз, вызванное физико-химическим взаимодействием сорбата и поверхности адсорбента.

Одной из наиболее распространенных теорий адсорбции является теория Ленгмюра. Чем активнее адсорбент, тем быстрее поверхность его покрывается мономолекулярным слоем сорбата и устанавливается адсорбционное равновесие между молекулами на поверхности и молекулами в газовой фазе.

Адсорбция в равновесном состоянии a зависит от температуры T , давления газа P , концентрации раствора C , от природы сорбата, природы и структуры адсорбента и увеличивается с ростом его поверхности. Зависимость между количеством вещества a , адсорбированного из газовой фазы и его концентрацией C в этой фазе при постоянной температуре выражается изотермой адсорбции. На рис. 7 представлены изотермы адсорбции.

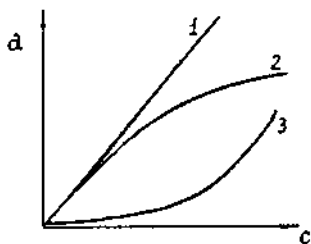


Рис. 7. Изотермы адсорбции
1 - линейная, 2 - выпуклая,
3 - вогнутая

В состоянии равновесия скорость адсорбции V_1 равна скорости десорбции V_2 . При этом $V_1=K_1C(1-\theta)$ и $V_2=K_2\theta$, где K_1 и K_2 - константы скорости, θ - доля занятых адсорбционных центров. Откуда уравнение изотермы Ленгмюра примет вид:

$$a = nbc / (1 + bc),$$

где $b=K_1/K_2$ - константа сорбционного равновесия;

$n=a/\theta$ - число активных центров на поверхности адсорбента.

При малых концентрациях a пропорционально C , что соответствует уравнению $a=b \cdot C$ или $a=\Gamma \cdot C$, где Γ - коэффициент Генри (кривая 1).

При больших концентрациях достигается насыщение адсорбента ($\theta \rightarrow 1$) (кривая 2).

Фазовые равновесия при высоких концентрациях сорбата изучают с помощью различных вариантов хроматографии. Наиболее распространенным является метод Глюкауфа, основанный на применении фронтального варианта хроматографии. Наряду с этим широко используют методы проявительной хроматографии, вакантохроматографии (предложена Жуховицким и Туркельтаубом), дифференциальной хроматографии и др.

Если адсорбированное количество вещества a отнести к 1 г сорбента, то

$$a = \frac{1}{g} \int_0^c V'_{R(C)} dc,$$

где g - масса адсорбента, г;

$V'_{R(C)}$ - приведенный удерживаемый объем, отвечающий равновесной концентрации сорбата в газовой фазе C .

Основой для определения изотермы является контур хроматографической зоны (полосы) при допущении, что он не искажается под влиянием диффузионных и кинетических факторов. Поскольку $V'_{R(C)}$ пропорционален $l_h - l_0$, где l_0 и l_h - расстояния на хроматограмме, отвечающие соответственно удерживанию несорбирующегося газа и концентрации сорбата C , то

$$a = \frac{1}{g} K \int_0^h (l_h - l_0) dh,$$

где K - градуировочный коэффициент, определяемый как отношение размера введенной пробы к площади полученного пика;

$h=C/K$ - отклонение пера регистратора, соответствующее концентрации C . Таким образом, изотерма адсорбции определяется графически как зависимость между площадью Q и соответствующим ей отклонением при регистрации h (рис. 8).

t_1 - время начала регистрации зоны сорбата, t_c - время, отвечающее концентрации сорбата C , t_2 - время начала продувки колонки чистым азотом (начало десорбции), t_3 - время "окончания" десорбции.

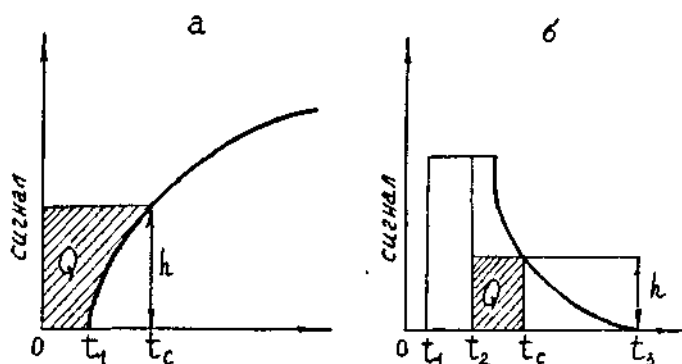


Рис. 8. Определение изотермы адсорбции по размытым передней (а) и задней (б) границам зоны при фронтальном методе хроматографирования

При определении изотермы адсорбции по результатам проявительного анализа зависимость между количеством адсорбированного вещества a_i , моль/г и концентрацией его в газовой фазе C_i , г/см³ [$a=f(c)$] или парциальным давлением P_i , Па [$a=f(P)$] можно установить с помощью следующих соотношений:

$$a_i = \frac{g \cdot Q_{\text{алс}}}{M \cdot g_{\text{алс}} \cdot Q};$$

$$C_i = \frac{g \cdot B}{Q \cdot V_a^*} h_i;$$

$$P_i = \frac{g \cdot B}{Q \cdot M \cdot V_a^*} RT \cdot h_i, \quad (1),$$

где g - масса исследуемого сорбата в анализируемой пробе, г;

M - молекулярная масса сорбата, г/моль;

$g_{\text{алс}}$ - масса адсорбента в колонке, г;

B - скорость движения диаграммной ленты, см/мин;

V_a^* - расход газа-носителя, приведенный к среднему давлению в колонке, см³/мин;

T - температура колонки, К;

$R=62,363 \cdot 10^3$ мм.рт.ст.·см³/моль·К - универсальная газовая постоянная;

a_i - адсорбция, моль/г адсорбента;

c_i - концентрация сорбата в газе-носителе, г/см³;

P_i - парциальное давление сорбата в газовой фазе, мм.рт.ст.;

Q - площадь пика сорбата, см²,

$$Q = \sum_{i=1}^n \Delta h_i \mu_i,$$

n - число полос, на которые разбит пик;

$Q_{\text{адс } i}$ - площадь адсорбции, см²,

$$Q_{\text{адс } i} = \sum_{k=1}^i \Delta h_k l_k ;$$

$$h_i = \sum_{k=1}^i \Delta h_k .$$

Для определения $Q_{\text{адс } i}$ и Q высоту хроматографического пика сорбата h делят на несколько полос (6-9), ширина i -той полосы равна Δh_i ,

$$h = \sum_{i=1}^n \Delta h_i .$$

Удобнее, если полосы будут одинаковой ширины, т.е. $\Delta h_i = h/n$, где n - число полос. Площадь пика сорбата Q представляет собой сумму площадей полос, ограниченных адсорбционной и десорбционной ветвями пика, а $Q_{\text{адс } i}$ - сумму площадей полос от первой до i -той, ограниченных десорбционной (изотерма сорбции выпуклая) или адсорбционной (изотерма сорбции вогнутая) ветвью пика и перпендикуляром к нулевой линии, проведенным в точке, соответствующей максимуму пика несорбирующегося компонента.

Порядок выполнения работы.

1. Хроматографирование пробы пропана, содержащей примеси этана и бутана, проводят на хроматографе "Цвет-500". Колонка (длина 1- 100 см, диаметр внутренний - $d_{\text{вн}}$ - 0,3 см). Температура колонки - 50-100°C. Колонка заполнена адсорбентом - окисью алюминия (для хроматографии) зернением 0,1-0,16 мм. Масса адсорбента в колонке $g_{\text{адс}}$, г (уточнить у преподавателя). Дозирование пробы производят газовым краном-дозатором со сменными калиброванными по объему дозами V_d от 0,5 до 2,0 см³. Расход газа-носителя (15-25 см³/мин). Детектор пламенно-ионизационный (ПИД).

2. Каждый студент группы выполняет анализ пробы пропана на своей дозе фиксированного объема. Перед началом эксперимента мильно-пленочным расходомером устанавливают необходимый расход газа-носителя V_a , измеряют соответствующее давление на входе в колонку и рассчитывают исправленный расход газа-носителя, приведенный к среднему давлению в колонке.

$$V_a^* = V_a \cdot \frac{3 \cdot (P/P_0)^2 - 1}{2 (P/P_0)^3 - 1},$$

где P и P_0 - давление на входе и выходе колонки соответственно.

Кран-дозатор устанавливают в положение "набор" пробы. Открывают вентиль баллончика с пропаном и продувают объем дозы не менее, чем 20-ти кратным объемом исследуемого газа. После чего кран-дозатор примерно на 10-15 секунд переводят в среднее положение, при котором давление газа в дозе выравнивается с атмосферным давлением для обеспечения воспроизводимого объема вводимой на анализ пробы. Затем переключают кран-дозатор в положение "анализ", и газ-носитель вытесняет пробу пропана в колонку для анализа.

На каждой дозе проводят два-три анализа. На рис. 9 представлена хроматограмма пропана, иллюстрирующая измерение сигналов и необходимых параметров хроматографических пиков для построения изотермы адсорбции. По результатам анализа измеряют времена удерживания этана t_{R1} , пропана t_{R2} и бутана t_{R3} и соответствующие им площади пиков Q_1 , Q_2 и Q_3 , применяя описанный выше метод графического интегрирования. Допускается определять Q_1 и Q_3 обычным методом, как произведение высоты пиков h_1 и h_3 на ширину полосы $\mu_{0.5(1)}$ и $\mu_{0.5(3)}$. На каждой хроматограмме отмечают начало анализа (ввод пробы).

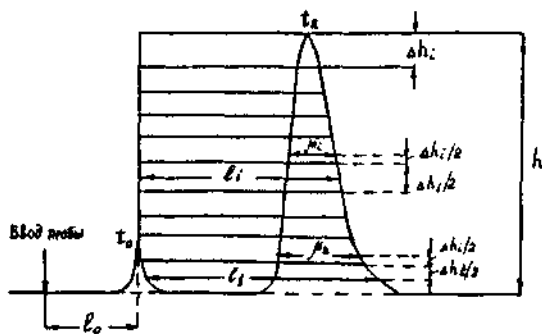


Рис. 9. Хроматограмма пропана, полученная методом газо-адсорбционной хроматографии.

t_R - время удерживания пропана, t_0 , l_0 - время удерживания и расстояние удерживания несорбирующегося вещества газа

3. Определение времени удерживания несорбирующегося газа.

Время удерживания несорбирующегося газа t_0 определяют расчетным путем, используя линейную зависимость логарифма приведенного времени удерживания t'_{R_i} и числом углеродных атомов Z в молекулах этана, пропана и бутана, принадлежащих к гомологическому ряду n-парафинов. $\lg(t_{R_i} - t_0) = a + b \cdot Z$. Для трех последовательных гомологов справедливо соотношение

$$\frac{t_{R_3} - t_0}{t_{R_2} - t_0} = \frac{t_{R_2} - t_0}{t_{R_1} - t_0},$$

откуда

$$t_0 = \frac{t_{R_1} \cdot t_{R_2} - t_{R_2}^2}{t_{R_1} + t_{R_3} - 2t_{R_2}}.$$

С учетом скорости движения диаграммной ленты V определяют расстояние l_0 на диаграмме в см от начала анализа до момента выхода несорбирующегося газ $l_0 = t_0 \cdot V$. Полученное значение l_0 переносят на одну из хроматограмм для определения суммарной площади адсорбции $Q_{\text{алс } i}$ и площади пика пропана Q_2 графическим интегрированием (см. рис. 9).

4. Определение массы пропана в дозируемом объеме пробы.

По результатам анализа п. 2 определяют методом внутренней нормализации объемную концентрацию пропана в пробе $\bar{C}_{0.62}$ (среднее из двух или трех анализов).

$$C_{0.62} = \frac{K_{0.62} Q_2}{\sum_i K_{0.6i} Q_i},$$

где $\sum K_{0.6i} Q_i = K_{0.61} Q_1 + K_{0.62} Q_2 + K_{0.63} Q_3$ для этана, пропана и бутана.

Объемные поправочные коэффициенты чувствительности ПИД относительно бутана ($K_{0.63} = 1,00$). Для этана $K_{0.61} = 2,00$, для пропана - $K_{0.62} = 1,33$. Рассчитав концентрацию пропана, определяют его массу в дозе

$$g = \frac{V_d \cdot C_{0.62} \cdot M}{22420},$$

где g - масса пропана в дозе, г; V_d - объем дозы, см³; M - молекулярная масса пропана, г/моль.

5. Результаты графического интегрирования, выполненные по хроматограммам пропана на различных дозах, а также величины a_i , C_i и P_i , рассчитанные по формулам (1) для различных количеств пропана в дозе, занести в отдельные таблицы.

Таблица 1

$$V_g = \dots \quad g = \dots$$

i	l_i , см	$l_i \Delta h_i$, см ²	$Q_{адс i}$, см ²	h_i , см	μ_i , см	$\mu_i \Delta h_i$, см ²	a_i , г/моль	C_i , г/см ³	P_i , мм.рт.ст.	P_i , Па
1.										
2.										
3.										
·										
·										
·										
n										

$$Q = \sum \mu_i \Delta h_i = \dots$$

По полученным данным для каждой массы пропана в дозе построить по две изотермы адсорбции: $a_i = f(C_i)$ и $a_i = f(P_i)$. Результаты сравнить между собой. Объяснить причины имеющихся различий.

Вопросы для отчета по работе

1. Газо-адсорбционная хроматография. Основные требования, предъявляемые к адсорбенту в газо-адсорбционной хроматографии. Влияние химической и геометрической структуры адсорбента на селективность и эффективность разделения. Природа адсорбентов. Модифицирование адсорбентов.

2. Адсорбция газа. Влияние различных факторов на величину адсорбции (температура, давление, концентрация, природа сорбата, природа и структура адсорбента). Уравнение изотермы адсорбции. Теории адсорбции. Уравнение изотермы Ленгмюра. Линейная, выпуклая и вогнутая изотермы. Влияние изотермы на форму проявления хроматографических зон сорбатов. Зависимость величины удерживания от количества вводимой на анализ пробы при нелинейной изотерме сорбции.

3. Методы исследования фазовых равновесий. Особенности определения изотерм адсорбции с применением различных вариантов хроматографии. Метод Глюкауфа фронтальная хроматография. Проявительная и вакантная хроматография.

4. Методы определения времени удерживания несорбирующегося газа. Графический метод. Количественная интерпретация хроматограмм методом внутренней нормализации.

Литература

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1990. С. 16-19, 26-28, 37-40, 45, 113-120, 181-182, 214, 288-290.

2. Вигдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: СГУ, 1993. С. 12-13, 50-52, 80, 127-130.

Работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ

Цель работы. Методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) определить коэффициент активности летучего органического соединения в неподвижной фазе в условиях бесконечного разбавления.

Теоретическое введение

Метод ГЖХ применяется для определения коэффициента активности γ_i^∞ растворенного вещества (сорбата) для данной комбинации неподвижная жидкая фаза - сорбат. Эти определения основаны на точном измерении объемов удерживания. Благодаря высокой чувствительности метода можно применять малые пробы сорбата, поэтому величины γ_i^∞ соответствуют значению раулевского коэффициента активности в условиях бесконечного разбавления раствора. Точный контроль и поддержание температуры позволяют исследовать влияние температуры на определяемую величину. Определение γ_i^∞ имеет самостоятельное физико-химическое значение с точки зрения изучения термодинамики растворов, особенно жидкокристаллических, свойства которых до настоящего времени изучены мало. Знание величин γ_i^∞ разделяемых сорбатов имеет большое значение и для практической газовой хроматографии, так как они входят в коэффициент селективности неподвижной фазы Херрингтона:

$$\sigma_H = \frac{t'_{R,A}}{t'_{R,B}} = \frac{\gamma_B^\infty}{\gamma_A^\infty} \cdot \frac{f_B^\circ}{f_A^\circ} \quad (1),$$

где $t'_{R,A}$, $t'_{R,B}$ - приведенные времена удерживания,

f_A° , f_B° - фугитивности чистых сорбатов при температуре колонки.

Если давление в газовой фазе мало, то давление пара растворенного вещества над реальным разбавленным раствором можно выразить

$$P_i = \gamma_i^\infty \cdot x_i P_i^\circ \quad (2),$$

где x_i - мольная доля растворенного вещества в жидком растворе.

Переходя от мольной доли к молярной концентрации можно показать, что отношение концентраций сорбата в жидкой и газовой фазе равно [1]:

$$\frac{C_i^*}{C_i^r} = \frac{\rho RT}{\gamma_i^\infty M P_i^\circ} \quad (3),$$

где ρ - плотность жидкой фазы, M - молекулярная масса растворителя (неподвижной фазы).

Отношение C^*/C^r представляет собой коэффициент распределения Γ . В газовой хроматографии показано, что $\Gamma = V_N/W_{ж}$, где V_N - эффективный удерживаемый объем сорбата, $W_{ж}$ - объем неподвижной жидкой фазы. Учитывая, что масса неподвижной жидкой фазы $g = W_{ж} \cdot \rho$, из (3) получим:

$$V_N = \frac{gRT}{\gamma_i^\infty M P_i^\circ} \quad (4),$$

или для удельного удерживаемого объема

$$V_s = \frac{V_N}{g} \cdot \frac{273,15}{T_c} = \frac{273,15 \cdot R}{M \gamma_i^\infty \cdot P_i^\circ} \quad (5),$$

где T_c - температура колонки, К.

Уравнение (5) позволяет рассчитать значения коэффициента активности i -того сорбата через его абсолютный удельный удерживаемый объем V_s , определяемый экспериментально методом ГЖХ:

$$\gamma_i^\infty = \frac{273,15 \cdot R}{M \cdot P_i^\circ \cdot V_s} \quad (6).$$

Для расчета значений γ_i^∞ часто используют величину мольного удерживания $V_{\text{мн}}$. Так как по определению

$$V_{\text{мн}} = \frac{V_N}{n} \cdot \frac{273,15}{T_c} \cdot \frac{1}{22410} \quad (7),$$

где n - число молей неподвижной жидкой фазы в колонке, 22410 см^3 - молярный объем идеального газа-носителя при температуре $273,15 \text{ К}$ и стандартном давлении 1 атм , то

$$V_{\text{мн}} = \frac{V_g \cdot M}{22410} \quad (8).$$

Заменяя в формуле (8) $22410 = R \cdot 273,15 / P_{\text{ст}}$, где $R = 82,06 \text{ см}^3 \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{К}$, получим

$$V_g = \frac{V_{\text{мн}} \cdot 273,15 \cdot R}{M \cdot P_{\text{ст}}} \quad (9).$$

Подставляя (9) в (6), получим:

$$\gamma_i^\infty = \frac{P_{\text{ст}}}{P_i^\circ V_{\text{мн}}} = \frac{1}{P_i^\circ V_{\text{мн}}} \quad (10),$$

т.к. $P_{\text{ст}} = 1 \text{ атм}$. Следует отметить, что формула (10) справедлива лишь в том случае, если давление насыщенного пара сорбата P_i° имеет размерность атм.

Значения γ_i^∞ , вычисленные по формулам (6) и (10), приближены, так как при выводе этих формул не учитывались неидеальность газовой фазы и влияние общего давления в колонке на равновесие жидкость-газ. Поэтому их можно применять для расчета γ_i^∞ только при небольших значениях среднего давления \bar{P} в колонке и легких газов-носителей (He, Ar).

Для теоретических исследований необходимы более точные значения коэффициентов активностей, скорректированные на нулевое давление в колонке. Обозначим его как $\gamma_{i,f}^\infty$. Теоретический анализ показывает, что определяемый на практике абсолютный удельный удержи-

васмый объем сорбата V_g более сложным образом связан с физико-химическими параметрами, характеризующими сорбционное равновесие в системе жидкость-газ [2]:

$$V_g = \frac{R \cdot 273,15}{\gamma_{i,f}^{\infty} M P_i^{\circ}} \exp \left[\frac{\bar{V}_{iL}^{\circ} - B_{ii}}{RT_C} \cdot P_i^{\circ} \right] \exp \left[\frac{2B_{im} - \bar{V}_{is}^{\infty}}{RT_C} \cdot P_0 \cdot j_3^4 \right] \quad (11),$$

где $\gamma_{i,f}^{\infty}$ - раулевский коэффициент активности сорбата при бесконечном разбавлении и при нулевом давлении в колонке; \bar{V}_{iL}° - молярный объем чистого жидкого сорбата при температуре колонки T_C и давлении P_i° ; \bar{V}_{is}^{∞} - парциальный молярный объем сорбата при бесконечном разбавлении в неподвижной фазе при температуре T_C ; B_{ii} - второй вириальный коэффициент сорбата при T_C , учитывающий парные взаимодействия сорбат-сорбат в неидеальной газовой фазе; B_{im} - второй смешанный вириальный коэффициент пары сорбат-газ-носитель при температуре T_C ; P_0 - давление на выходе из колонки; j_3^4 - фактор градиента давления, позволяющий усреднить давление в колонке, исходя из продолжительности пребывания в ней сорбата:

$$j_3^4 = \frac{3}{4} \cdot \frac{(P_1/P_0)^4 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1} \quad (13)$$

где $P_1 = (P_0 + P_{исб})$ - давление на входе в колонку.

Экспоненциальные члены уравнения (11) выражают коррекцию отклонений в поведении газовой фазы от уравнения состояния идеального газа и влияния давления на фугитивность жидкой фазы и коэффициент активности сорбата.

Таким образом истинное значение коэффициента активности $\gamma_{i,f}^{\infty}$, скорректированное на нулевое давление в колонке равно

$$\gamma_{i,f}^{\infty} = \frac{R \cdot 273,15}{V_g \cdot P_i^{\circ} M} \exp \left[\frac{\bar{V}_{iL}^{\circ} - B_{ii}}{RT_C} P_i^{\circ} \right] \exp \left[\frac{2B_{im} - \bar{V}_{is}^{\infty}}{RT_C} \cdot P_0 \cdot j_3^4 \right] \quad (14),$$

где предэкспоненциальный множитель представляет собой нескорректированное значение γ_i^{∞} .

Если $\bar{P} = P_0 \cdot j_3^4$ мало, то можно получить

$$\ln \gamma_{i,f}^{\infty} = \ln \gamma_i^{\infty} - \frac{P_i^{\circ} (B_{ii} - \bar{V}_{iL}^{\circ})}{RT_C} \quad (15)$$

Так как $\bar{V}_{iL} \ll B_{ii}$, то на практике чаще всего используется менее точная формула:

$$\ln \gamma_{i,f}^{\infty} = \ln \gamma_i^{\infty} - \frac{P_i^{\circ}}{RT_C} \cdot B_{ii} \quad (16),$$

где значения $\gamma_{i,f}^{\infty}$ скорректированы только с учетом парных взаимодействий сорбат-сорбат в газовой фазе.

Давление насыщенного пара чистого сорбата P_i° при температуре колонки T_C берут из справочных данных или рассчитывают с помощью уравнения Антуана [3]:

$$\ln P_i^{\circ} = A - \frac{B}{C + T} \quad (17),$$

где A, B, C - эмпирические константы этого уравнения.

Коэффициенты B_{ii} находят в справочных данных, либо рассчитывают по уравнениям, приведенным в [3] отдельно для полярных и неполярных сорбатов.

Для расчета $\gamma_{i,f}^{\infty}$ полярных и неполярных сорбатов по формуле (15), исходя из экспериментально найденных значений V_g , можно использовать специально разработанные на кафедре общей химии и хроматографии программы "gamma-p-pas" и "gamma-f-pas".

Порядок выполнения работы

Условия опыта:

Колонка: 1 или 2 м, заполненная 15 или 20 % полидиметилсилоксаном на хроматоне N-AW (отмытый кислотой) или на хроматоне AW HMDS (силанизированным). Необходимо рассчитать (по приготовлению) точную массу неподвижной жидкой фазы в колонке.

Температура колонки - 30°C.

Чувствительность и объем пробы подбирают экспериментально.

Скорость газа-носителя $V_a = V_{a,опт}$.

Сорбат: н-гексан.

Включают термостат колонки и устанавливают стабильный режим прибора. С помощью пенного расходомера, находящегося при ком-

натной температуре T_p , устанавливают расход газа-носителя (азота) не более 15-20 мл/мин. Фиксируют давление P_1 на входе в колонку ($P_1 = P_0 + P_{исб}$) и поддерживают его постоянным.

Определяют время удерживания несорбирующегося вещества t_0 (по метану или графически).

Определяют время удерживания сорбата t_R как среднее из 3-5 измерений.

С помощью барометра определяют атмосферное давление. Определяют комнатную температуру T_p .

С помощью справочника определяют давление паров воды при комнатной температуре T_p .

Рассчитывают значение абсолютного удельного удерживаемого объема по формуле [4]:

$$V_g = \frac{(t_R - t_0)V_a}{g} \cdot j_3^2 \cdot \frac{273,15}{T_p} \left(1 - \frac{P_w}{P_0}\right) \quad (17)$$

где V_a - объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки ($\text{см}^3/\text{с}$), определяемая с помощью пенного расходомера при комнатной температуре T_p , g - масса неподвижной жидкой фазы в колонке, P_0 - давление на выходе из колонки (атмосферное), P_w - давление паров воды при комнатной температуре, j_3^2 - фактор градиента давления:

$$j_3^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1} \quad (18)$$

Как правило, давление в этих формулах имеет размерность кПа.

Примечание: для более точных определений V_g массу неподвижной фазы в колонке необходимо определять гравиметрически по прокаливанию сорбата после завершения эксперимента, а эксперименты проводить в области оптимальных скоростей газа-носителя.

На основании рассчитанных по уравнению (17) значений V_g , рассчитывают γ_i^∞ сорбата по формуле (6). При расчетах принимают, что при 30°C для гексана $P_i^\circ = 25,112$ кПа, $R = 8314$ кПа·см³/моль·К. Молекулярную массу неподвижной фазы выяснить у преподавателя.

Более точные значения коэффициента активности гексана определяют по формуле (16). При расчетах принимают, что для гексана при 30°C $V_{ii}^\infty = 1833$ см³/моль. Сравнивают значения γ_i^∞ и $\gamma_{i,f}^\infty$.

Значения $\gamma_{i,f}^{\infty}$ сорбата на основании значений V_g можно также рассчитать по программе с помощью ПЭВМ.

Делают заключение о характере отклонений от идеальности в бинарном растворе сорбата-неподвижная фаза в условиях бесконечного разбавления.

Литература

1. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. С. 127.
2. Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. и др. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир, 1993. С. 172-180.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 60-62.
4. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1988. С. 116.

Работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА, ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ

Цель работы. На основании температурных зависимостей удерживания сорбата рассчитать стандартные значения энергии Гиббса ΔG_s° , энтальпии ΔH_s° и энтропии ΔS_s° газохроматографической сорбции.

Теоретическое введение

Процесс перехода сорбата из газообразной фазы в сорбированное состояние (жидкий раствор) при температуре колонки T_c характеризуется стандартной мольной энергией Гиббса

$$\Delta G_s^{\circ} = -RT_c \ln \frac{a_{is}}{a_{im}} = -RT_c \ln K_s, \quad (1)$$

где a_{is} , a_{im} - активности сорбата в неподвижной и подвижной фазах; K_s - термодинамическая константа сорбционного равновесия. Сочетая уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G_s^{\circ} = \Delta H_s^{\circ} - T_c \Delta S_s^{\circ} \quad (2)$$

с уравнением (1), можно получить известное соотношение

$$\ln K_s = -\frac{\Delta H_s^\circ}{RT_c} + \frac{\Delta S_s^\circ}{R}.$$

Таким образом, на основании температурной зависимости константы сорбционного распределения K_s возможен расчет стандартных мольных значений энтальпии ΔG_s° и энтропии ΔS_s° сорбции.

Анализ формул (1) и (2) показывает, что численные значения ΔG_s° , ΔH_s° и ΔS_s° зависят от того, какие выбраны стандартные значения вещества в обеих фазах хроматографической системы. Очевидно, что для однозначного определения стандартных термодинамических функций сорбции необходимо определять [1]:

- 1) способ выражения концентрации в обеих фазах;
- 2) стандартные концентрации (стандартное состояние) вещества в обеих фазах;
- 3) нормировку коэффициента активности в конденсированной фазе.

Сорбционное равновесие в системе жидкость-газ можно характеризовать различными константами [2, 3]. Если выбрать в качестве константы сорбционного равновесия величину мольного удерживания сорбата $V_{\text{м}}=1/K_1$ ($K_1=P/x$), то использование этой величины предусматривает, что количество сорбата в газовой фазе выражается в виде давления P , а в жидкой фазе - через мольную долю x . В качестве стандартного состояния в газовой фазе для сорбата выбирают состояние идеального газа при температуре колонки T_c и стандартном давлении $P_\alpha=1$ атм. В качестве стандартного состояния в жидкой фазе выбирают чистые жидкости (сорбат и неподвижная фаза) при температуре колонки. В этом случае нормировка раулевских коэффициентов активности соответствует симметричной системе отсчета ($\gamma_{i,s} \rightarrow 1$ при $x_{i,s} \rightarrow 1$).

Таким образом,

$$\Delta G_s^\circ = -RT_c \ln V_{\text{м}} = -RT_c \ln \frac{1}{\gamma_i^\infty P_i^\circ} \quad (3),$$

$$\Delta H_s^\circ = \frac{d(\Delta G_s^\circ / T_c)}{d(1/T_c)} \quad (4),$$

$$\Delta S_s^\circ = -\frac{d\Delta G_s^\circ}{dT_c} = \frac{(\Delta H_s^\circ - \Delta G_s^\circ)}{T_c} \quad (5).$$

При указанном способе выбора стандартного состояния определяемые на основании уравнений (3), (4) и (5) величины ΔG_s° , ΔH_s° и ΔS_s° представляют собой изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при переходе одного моля сорбата из состояния идеального газа при температуре колонки T_c и стандартном давлении 1 атм в состояние жидкого реального раствора с мольной долей x и коэффициентом активности γ_i^∞ . Так как объем вводимой пробы сорбата мал по сравнению с объемом неподвижной жидкой фазы, то определяемые термодинамические параметры принято считать предельными, соответствующими состоянию бесконечного разбавления сорбата в неподвижной жидкости.

Теоретический анализ показывает, что при использовании в качестве константы сорбционного равновесия величины $V_{\text{мм}}$, определяемой методом ГЖХ, термодинамические характеристики сорбции при образовании идеального жидкого раствора представляют собой изменение соответствующих функций конденсации сорбата при $P, T = \text{const}$. При образовании реального раствора сорбат-неподвижная фаза определенным вкладом в определяемые из экспериментальных данных стандартные термодинамические функции сорбции вносят избыточные величины смещения жидкого сорбата с неподвижной фазой.

Если в качестве константы сорбционного равновесия используется $V_{\text{мм}}$, то значение стандартной энтальпии ΔH_s° соответствует тепловому эффекту сорбции одного моля сорбата при указанном выше переходе ($P, T = \text{const}$).

В некоторых случаях точное значение молекулярной массы неподвижной фазы неизвестно (например, для некоторых полимерных неподвижных фаз или коллоидных систем). В этом случае в качестве константы сорбционного равновесия возможно использование абсолютного удельного удерживаемого объема V_g . Рассчитываемые на основании температурных зависимостей V_g термодинамические функции сорбции являются аналогами указанных выше величин. В частности, определяемая по наклону зависимости $\ln V_g - 1/T$ теплота сорбции при $V = \text{const}$ характеризует изменение внутренней энергии $\Delta U_s^\circ = Q_v$, см., например, [2].

Порядок выполнения работы

Условия опыта

Колонка длиной 1 м, заполненная 15 или 20 % неподвижной фазы на хроматоне AW HMDS. Необходимо знать точное содержание неподвижной жидкости в колонке.

Температура колонки варьируется в пределах 20-30°C.

Сорбат по выбору преподавателя.

По методике, приведенной в работе № 7, определяются значения V_g сорбата при нескольких температурах колонки (не менее трех). По формуле

$$V_{\text{мм}} = V_g \cdot M / 22410 \quad (6),$$

где M - молекулярная масса неподвижной жидкости, рассчитывают значения $V_{\text{мм}}$ при нескольких температурах.

Рассчитывают ΔG_g° при этих температурах (уравнение (4)).

Строят график $\ln V_{\text{мм}} = f(1/T_c)$. По тангенсу угла наклона линии определяют значение ΔH_g° , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат при нулевом значении $1/T_c$, определяют ΔS_g° .

Расчеты ΔH_g° и ΔS_g° можно проводить с помощью специальной программы "Термодin"

Примечание: при выполнении данной работы для получения линейной зависимости $\ln V_g - 1/T$ необходимо выбирать такой интервал температур, чтобы фазовое состояние неподвижной жидкости не изменялось.

Полученные значения ΔH_g° и ΔS_g° имеют отрицательный знак (процесс сорбции газа жидкостью экзотермический и сопровождается уменьшением энтропии системы).

Литература

1. Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. и др. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир, 1993. С. 172-180.
2. Вигдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: Самарский университет, 1993. С.46, 108-113.
3. Вигдергауз М.С. Хроматография как метод изучения химии растворов. Самара: Самарский университет, 1994.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗБЫТОЧНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СМЕШЕНИЯ СОРБАТА С НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ МЕТОДОМ ГЖХ

Цель работы. На основании экспериментально найденной температурной зависимости коэффициента активности сорбата рассчитать избыточные значения молярной энтальпии и молярной энтропии смешения жидкого сорбата с неподвижной жидкостью.

Теоретическое введение

Метод ГЖХ широко применяется для изучения термодинамики растворов [1]. Это связано с простотой аппаратного оформления процесса, точным контролем температуры, экспрессностью и малым расходом веществ. Важное значение имеет также возможность проведения опыта в условиях бесконечно разбавляемого раствора. Указанные преимущества приобретают особую ценность особенно при изучении растворов немезогенных веществ (сорбатов) в мезогенных (жидкокристаллических) неподвижных фазах. Для систем немезоген-мезоген метод ГЖХ является одним из основных методов изучения термодинамики межмолекулярных взаимодействий.

Так как

$$V_{\text{н.н.}} = \frac{1}{\gamma_i^{\infty} P_i^{\circ}} \quad (1),$$

то

$$\Delta G_s^{\circ} = RT_c \ln(\gamma_i^{\infty} P_i^{\circ}) = \Delta G_L^{\circ} + \Delta g \quad (2),$$

где $\Delta G_L^{\circ} = RT_c \ln P_i^{\circ}$ - энергия Гиббса конденсации 1 моля чистого сорбата при температуре колонки T_c ,

$\Delta g = RT_c \ln \gamma_i^{\infty}$ - избыточная свободная энергия смешения чистого жидкого сорбата с чистым растворителем при той же температуре. Другие избыточные термодинамические функции смешения можно рассчитать из соотношений [2]:

$$\Delta g = \Delta h - T_c \Delta s \quad (3),$$

или

$$\ln \gamma_i^\infty = \frac{\Delta h}{RT_c} - \frac{\Delta s}{R} \quad (4),$$

причем $\Delta h = \bar{H}_i - \bar{H}_{i,ид}$, $\Delta s = \bar{S}_i - \bar{S}_{i,ид}$, где \bar{H}_i и \bar{S}_i - парциальные энтальпия и энтропия i -того сорбата в реальном растворе ($\bar{H}_{i,ид} = \bar{H}_i^\circ$, где \bar{H}_i° - молярная энтальпия чистого i -того компонента).

Уравнение (4) показывает, что отклонение от идеальности связано в общем случае с действием энтальпийных и энтропийных факторов в растворе. Растворы, для которых $\Delta h=0$, а $\Delta s \neq 0$ называются атермальными. Другие способы классификации реальных растворов даны в [2].

Порядок выполнения работы

Условия опыта:

Колонка 1 м, заполненная 15 или 20 % неподвижной фазы на хроматоне AW HMDS (в качестве неподвижной фазы можно использовать полиметилсилоксан или полидиметилсилоксан).

Температура колонки варьируется в пределах 30-60°C.

Чувствительность и объем пробы подбирают экспериментально.

Скорость газа-носителя $V_\alpha \approx V_{\alpha \text{ опт}}$.

Сорбат - н-гексан.

Определяют значения $\gamma_{i,f}^\infty$ н-гексана в неподвижной фазе при нескольких температурах (не меньше трех), см. работу № 7.

Строят график зависимости $\gamma_{i,f}^\infty$ от обратной температуры $1/T_c$, где T_c - температура исследования, К.

Методом наименьших квадратов определяют значения избыточной молярной энтальпии Δh и энтропии Δs смешения сорбата с неподвижной фазой (Δh - кДж/моль, Δs - Дж/моль·К).

Делают заключение о вкладах энтальпийной и энтропийной составляющей в причину отклонений раствора сорбат-неподвижная фаза от идеальности.

Примечание. Для расчета A_h и A_s по методу наименьших квадратов можно использовать программу МНК МСАД.

Литература

1. Вигдергауз М.С. Хроматография как метод изучения химии растворов. Самара: Самарский университет, 1994.
2. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. М.: Химия, 1969. С. 243-239.

Работа № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМЕШАННОГО ВИРИАЛЬНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПАРЫ СОРБАТ-ГАЗ-НОСИТЕЛЬ

Цель работы. На основании зависимости абсолютного удельного удерживаемого объема V_g сорбата от среднего давления в колонке вычислить значение второго смешанного вириального коэффициента B_{im} пары сорбат-газ-носитель при температуре колонки.

Теоретическое введение

В работе № 7 было показано, что определяемое методом ГЖХ значение абсолютного удельного удерживаемого объема сорбата V_g зависит, в общем случае, от среднего давления в колонке $\bar{P} = P_0 j_3^4$ (см. формулу (11) работы № 7).

При логарифмировании этого уравнения и последующего преобразования получается уравнение [1]:

$$B_{im} = \frac{1}{2} \left\{ RT_c \left[\frac{\partial \ln V_g}{\partial (P_0 j_3^4)} \right]_{T_c} + \bar{V}_{is}^\infty \right\} \quad (1),$$

где \bar{V}_{is}^{∞} - парциальный молярный объем сорбата при бесконечном разбавлении в неподвижной фазе при температуре T_c .

Таким образом, если экспериментально найти зависимость $\partial \ln V_g / \partial (P_0 j_3^4)$ при $T_c = \text{const}$, то расчет V_{im} возможен, если известно из справочных данных значение \bar{V}_{im}^{∞} .

Обычно для разбавленных растворов в небольшом интервале ΔP принимают $\bar{V}_{is}^{\infty} \approx \bar{V}_{il}^{\circ}$.

Расчет V_{im} может быть произведен и на основании зависимости интерполяционных индексов удерживания (I или J) от давления [2].

Порядок выполнения работы

Условия опыта:

Колонка длиной 1 м, заполненная любой неподвижной фазой с известным количеством ее в колонке.

Температура колонки 303 К (сорбат - н-гексан) или 333 К (сорбат - циклогексан).

Интервал избыточных давлений на входе в колонку варьируется в пределах от 100 до 150 кПа (пределы изменения давления зависят от плотности набивки колонки, причем эксперименты необходимо проводить при $V_a > V_{a \text{ опт}}$).

По методике, приведенной в работе № 7, рассчитывают экспериментальные значения V_g (формула (17)) при $T_c = \text{const}$. Строят график зависимости $\ln V_g = f(P_0 j_3^4)$. Необходимо, чтобы наклон графика был отрицательным. Так, например, для пары циклогексан-азот $\partial \ln V_g / \partial (P_0 j_3^4) = -1,082 \cdot 10^{-4} \text{ (кПа)}^{-1}$ [1].

Экспериментально найденное значение $\partial \ln V_g / \partial (P_0 j_3^4)$ подставляют в уравнение (1). При расчете V_{im} учитывают, что для н-гексана $\bar{V}_{is}^{\infty} \approx \bar{V}_{il}^{\circ} = 132,08 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 303 К, а для циклогексана аналогичная величина равна 113,6 $\text{см}^3/\text{моль}$ при 333 К. Полученное значение V_{im} должно иметь отрицательный знак и иметь размерность $\text{см}^3/\text{моль}$.

Примечание. В некоторых случаях значение V_g в эксперименте с ростом \bar{P} (и, соответственно, скорости газового потока) может увеличиваться. Это происходит, как правило, в тех системах, где большой

вклад в суммарное удерживание вносит адсорбция на поверхности неподвижная фаза-газ. Поэтому в очень точных измерениях V_{im} необходимо изменять давление на входе и выходе из колонки симбатно друг другу для того, чтобы средняя скорость газового потока при всех \bar{P} оставалась постоянной.

Литература

1. Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. и др. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир, 1993. С. 178.
2. Внгдергауз М.С. Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: Самарский университет, 1993. С. 134-135.

СОДЕРЖАНИЕ

Работа № 1.	Изготовление насадочной колонки для физико-химических исследований	3
Работа № 2.	Определение времени удерживания несорбирующегося газа и доли объема колонки, занимаемой газовой фазой	6
Работа № 3.	Определение поправочных коэффициентов чувствительности детектора по градуировочным характеристикам относительных сигналов	12
Работа № 4.	Определение поправочных коэффициентов чувствительности неидентифицированных компонентов смеси с использованием детекторов по теплопроводности и пламенно-ионизационного	18
Работа № 5.	Изучение диффузии вещества в азоте газохроматографическим методом	25
Работа № 6.	Определение изотермы адсорбции методом газoadсорбционной хроматографии	33
Работа № 7.	Определение коэффициентов активности растворов	41
Работа № 8.	Определение стандартных значений энтальпии и энтропии газохроматографической сорбции	47
Работа № 9.	Определение избыточных термодинамических функций смешения сорбата с неподвижной фазой методом ГЖХ	51
Работа № 10.	Определение смешанного вирнального коэффициента пары сорбат-газ-носитель	53

Технический редактор Н.В.Бутырева
Компьютерная верстка, макет Н.В.Бутырева

ЛР № 020316 от 28.11.91г. Подписано в печать 27.12.96. Формат 60x84/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Объем 3,5 уч.-изд. л. Тираж 100 экз. Заказ №
Издательство "Самарский университет". 443011, г.Самара, ул.Акад. Павлова, 1.
Ризограф