

**Московский государственный университет им. М. В.Ломоносова
Химический факультет
кафедра физической химии**

С.Н. Ланин, А.И. Новоселов, С.А Батурова

**РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ ИЗ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ**

**методическая разработка для студентов 3 курса,
выполняющих лабораторные работы в практикуме
по физической химии**

**Утверждено методической комиссией
кафедры физической химии**

Москва 2005 год

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТЕРМ И ТЕПЛОТ АДсорбЦИИ ИЗ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ

1. Общие сведения

При оптимальных условиях (оптимальная скорость газа-носителя, одинаковые размер, форма и хорошая упаковка частиц сорбента, однородные и крупные поры сорбента, достаточно высокая температура колонки) реальные процессы в газо-хроматографической колонке приближаются к равновесным и могут быть описаны теорией идеальной равновесной хроматографии.

В этом случае процессы диффузии и массообмена не учитываются и хроматографическое поведение вещества сорбата определяется видом его межмолекулярными взаимодействиями типа сорбат-сорбент и сорбат-сорбат и отражаются видом его изотермы сорбции на поверхности сорбента.

Часто наблюдаемая асимметричность хроматографических пиков обусловлена отклонением вида равновесной изотермы адсорбции от линейной изотермы Генри [1-4].

2. Связь формы изотермы адсорбции с формой хроматографического пика

Основное уравнение теории равновесной хроматографии [1-3] связывает линейную скорость u_c перемещения вдоль колонки концентрации c вещества в газовой фазе с объемной скоростью газового потока F и с наклоном изотермы распределения dc_a/dc :

$$u_c = \frac{F}{\vartheta + \vartheta_a dc_a / dc} \quad (1)$$

Здесь ϑ и ϑ_a — объемы газовой фазы и адсорбционного слоя соответственно на единицу длины колонки, c - концентрация вещества в газовой фазе, c_a - концентрация его в адсорбционном слое.

Как видно из уравнения (1), скорость перемещения газа вдоль колонки зависит от формы изотермы распределения (адсорбции). Если изотерма линейная (подчиняется закону Генри), то производная dc_a/dc в уравнении (1) постоянна и все концентрации в газовой фазе передвигаются вдоль колонки с одной и той же постоянной скоростью u_c . В этом случае хроматографическая полоса запишется детектором в виде симметричного пика (рис. 1, а). При отклонении изотермы от закона Генри величина производной dc_a/dc в уравнении (1) изменяется с изменением концентрации c . Если изотерма адсорбции обращена выпуклостью к оси адсорбции (рис. 1, б), производная dc_a/dc уменьшается при увеличении концентрации c . В этом случае, как следует из уравнения (1), большие концентрации перемещаются с большей скоростью, чем малые концентрации, что приводит к обострению передней границы пика и к растягиванию задней границы. Наоборот, если изотерма адсорбции выпукла к оси концентраций (рис. 1, в), производная dc_a/dc с ростом c увеличивается. В этом случае малые концентрации будут перемещаться с большей скоростью, что приведет к растягиванию передней границы пика и к обострению задней границы.

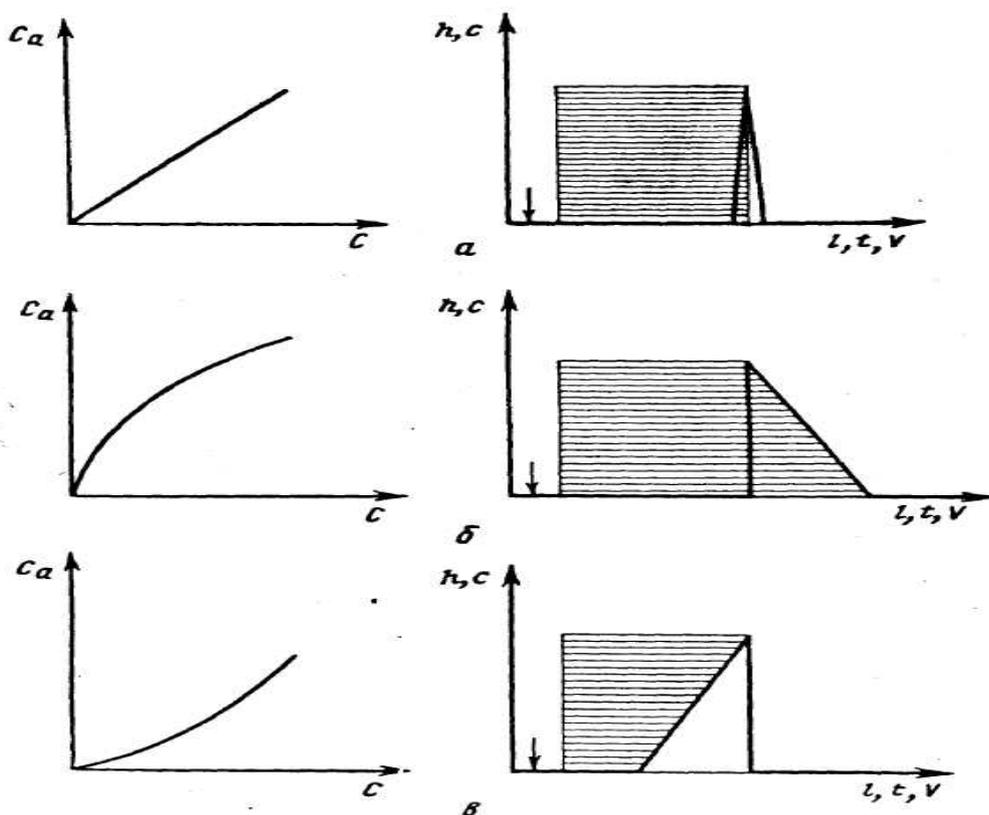


Рис. 1. Схематическое изображение изотерм адсорбции (слева) и соответствующих им хроматографических пиков (справа), заштрихованы площади, соответствующие адсорбции:
a - линейная изотерма адсорбции, симметричный пик; *б* - изотерма адсорбции, выпуклая к оси адсорбции, пик с острой передней границей и растянутой задней границей; *в* - изотерма адсорбции, выпуклая к оси концентрации, пик с растянутой передней границей и острой задней границей

3. Определение из хроматограммы величины адсорбции и равновесного давления

Из уравнения (1) вытекает следующая связь между исправленным удерживаемым объемом вещества-сорбата $V'_R = V_R - V_0$ (где V_R и V_0 - объемы удерживания вещества-сорбата и практически неадсорбирующегося вещества соответственно) и изотермой адсорбции:

$$V'_R = V_a \frac{dc_a}{dc} \quad (2)$$

где V_a - объем адсорбционного слоя в колонке. Отсюда следует, что

$$\tilde{n}_a = \frac{1}{V_a} \int V'_R dc \quad (3)$$

Переходя от концентрации c_a в объеме поверхностного слоя к величине адсорбции a , отнесенной к единице массы адсорбента, получаем

$$a = \frac{1}{g} \int V'_R dc \quad (4)$$

где g — вес адсорбента в колонке. Уравнение (4) позволяет найти величину a для разных значений c , т. е. изотерму адсорбции $a = f(c)$ или $a = f(p)$, где p — парциальное давление вещества (сорбата) в газе-носителе.

Для численного расчета изотермы в это уравнение необходимо ввести значения удерживаемого объема V'_R и концентрации c , выраженные через величины, регистрируемые в виде хроматограммы программой МультиХром в хроматографическом опыте. Поэтому показания детектора надо выразить в единицах концентрации. Для детектора по теплопроводности (см. [4]) интенсивность регистрируемого сигнала h пропорциональна c :

$$c = Kh \quad (5)$$

где K — постоянная величина (градуировочная константа детектора) для данного вещества-адсорбата и данного диапазона чувствительности детектора. Величину K можно быть определить из самих проявительных хроматограмм, вводя в колонку точно известную массу адсорбата m .

После выхода адсорбата из колонки

$$m = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} cd\vartheta \quad (6)$$

где v — объем протекающего через колонку газа-носителя, а пределы интегрирования соответствуют началу v_1 и концу v_2 элюирования пробы из колонки. Таким образом, учитывая выражение (5),

$$m = K \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} hd\vartheta \quad (7)$$

Обычно в хроматографическом эксперименте регистрируется не v , а время t , прошедшее от ввода в колонку пробы. Если объемная скорость газа-носителя при температуре колонки F , то

$$d\vartheta = Fdt \quad (8)$$

Подставляя это выражение в уравнение (7), получим

$$m = KF \int_{t_1}^{t_2} hdt = KFS_{ника} \quad (9)$$

где

$$S_{ника} = \int_{t_1}^{t_2} hdt \quad (10)$$

представляет площадь под всей выходной кривой проявительной хроматограммы адсорбата, т. е. площадь пика. Таким образом, градуировочная константа детектора равна

$$K = \frac{m}{S_{\text{пика}} F} \quad (11)$$

Для определения K в колонку вводят калиброванным микрошприцем разные количества (пробы) адсорбата, измеряют площади пиков и строят графики зависимости $S_{\text{пика}} F$ от m . Наклон этой кривой дает константу детектора K . Определение K следует проводить при той же температуре, при которой измеряется изотерма адсорбции. Объемную скорость газа-носителя (F) надо привести к температуре колонки (T)

$$F = F_{\text{изм}} \frac{T}{T_{\text{изм}}} \quad (12)$$

где $F_{\text{изм}}$ – объемная скорость газа-носителя, измеренная при температуре $T_{\text{изм}}$.

Для определения величины адсорбции a в формулу (4) подставляют выражения $dc = Kdh$ и $V'_R = F(t_c - t_0)$, где t_c — время удерживания адсорбата при его концентрации c в газовой фазе, t_0 — время удерживания неадсорбирующегося компонента, $(t_c - t_0)$ - время от момента выхода газа-носителя до момента выхода газа с концентрацией адсорбата c (т. е. до соответствующей интенсивности сигнала детектора h). Отсюда следует, что

$$a = \frac{KF}{g} \int_0^h (t_c - t_0) dh = \frac{KF}{g} S_{\text{adc}} \quad (13)$$

Здесь

$$S_{\text{adc}} = \int_0^h (t_c - t_0) dh \quad (14)$$

представляет площадь между осью h при $t=t_0$ и растянутым краем пика адсорбата. На рис. 1 показаны примеры определения этой площади для трех типов пиков: симметричных (а), с растянутым задним краем (б) и с растянутым передним краем (в). Заштрихована площадь S_{adc} , выражающая интеграл.

Подставляя выражение (11) для K в уравнение (13), получаем

$$a = \frac{m S_{\text{adc}}}{g S_{\text{пика}}} \quad (15)$$

Равновесная величине адсорбции a величина концентрации адсорбата в газе составляет

$$c = Kh = \frac{mh}{S_{\text{пика}} F} \quad (16)$$

а его парциальное давление

$$p = cRT = KhRT = \frac{mh}{S_{ника} F} RT \quad (17)$$

где $R=62,362 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{мм.рт.ст.}}{\text{мкмоль} \cdot \text{К}}$

Формулы (15) и (17) используются для определения величин a и p из хроматограммы в тех случаях, когда не производилась отдельная градуировка детектора

4. Экспериментальная часть

4.1. Порядок проведения опытов

а) Перед началом выполнения экспериментальной части работы занести в рабочий журнал условия эксперимента (табл.1).

Таблица 1. Условия эксперимента

Компоненты хроматографической системы (хромаографа)		
Компонент	Характеристика	Параметр и его значение
Детектор	Катарометр	Сила тока, I [мА]
Колонка	Стальная	Длина, l [м]
		Внутр. диаметр, $d_{вн} = 2$ мм
Неподвижная фаза		
Сорбент	Силикагель	Удельная поверхность, s [м ² /г]
		Фракция, d_r , [мм]
		Масса, g [г]
Температурный режим, °С		
Колонка		
Испаритель		
Подвижная фаза		
Газ-носитель	Гелий (или азот)	Объемная скорость, F , [см ³ /мин]
Сорбат		
Жидкость	Гептан	Молекулярная масса, M [г/моль]
		Объем пробы, $V_{пр}$ [мкл]
		Плотность, d [г/см ³]

б) Запуск программы **МультиХром** и регистрация хроматограмм

Регистрация и обработка хроматограмм проводится с помощью программного продукта **МультиХром** (система сбора и обработки хроматографических данных) **версии 1.52х**.

Для запуска программы *МультиХром* следует щелкнуть два раза левой клавишей мышки по соответствующей иконке (*МультиХром*) на экране монитора.

После успешного запуска программы следует выполнить следующие операции:

1. **Открытие и запуск программы измерения.** В верхнем ряду панели нажать (здесь и далее речь идет о левой кнопке мышки) кнопку “Измерение” и в открывшемся меню нажать кнопку “Открыть метод и запустить” (Рис. 2).

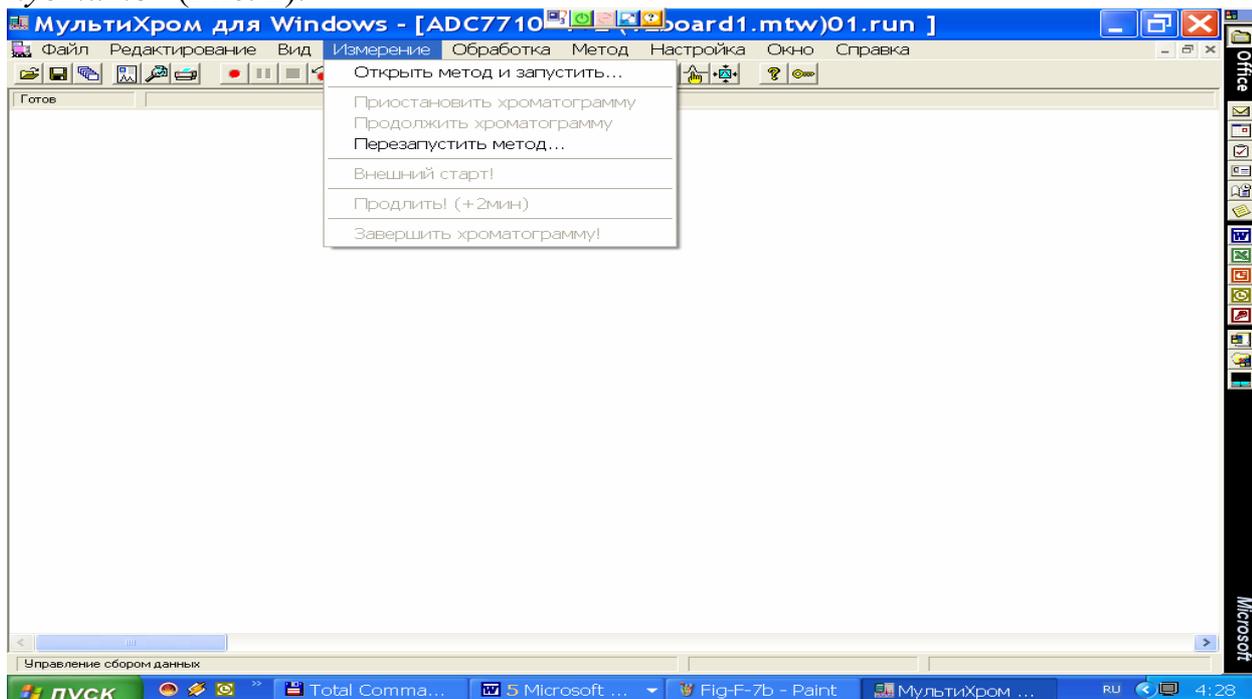


Рис. 2. Открытие меню “Измерение”

2. В открывшемся окне (Рис. 3) выбрать файл, соответствующий методу измерения (задает преподаватель), например “№5 Изотерма” и открыть его (щелкнуть 2 раза мышкой или нажать клавишу “открыть”).

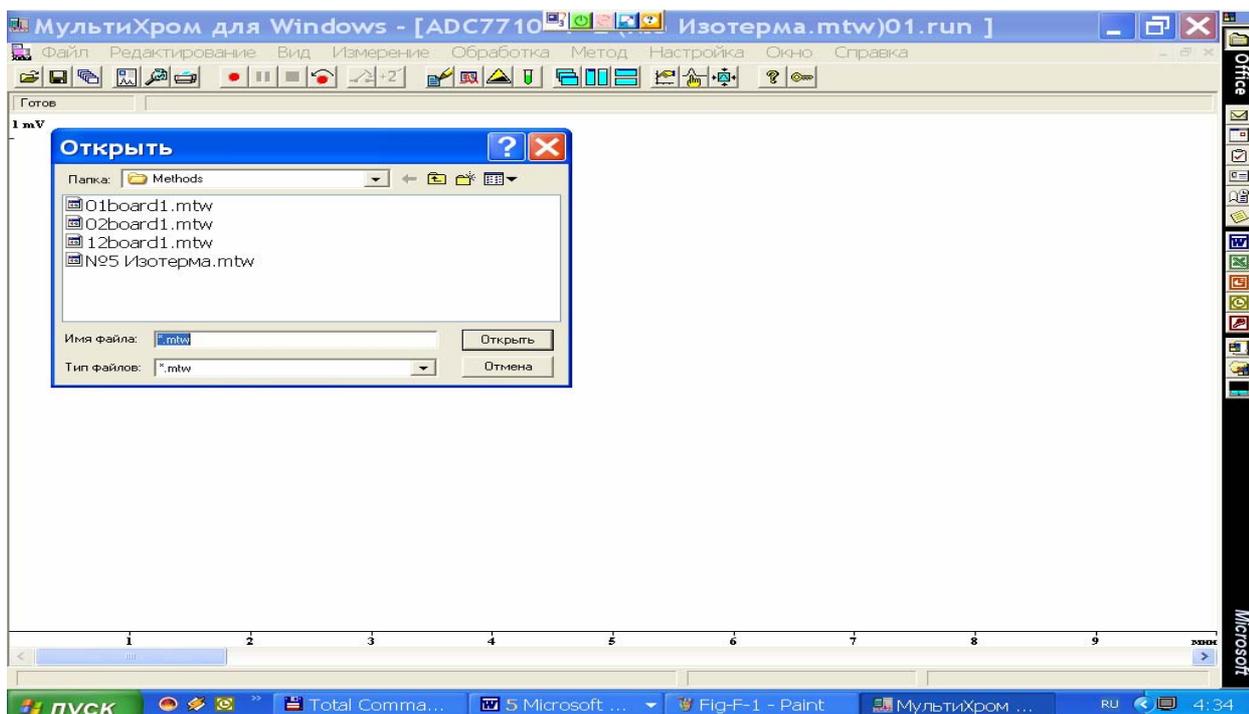


Рис. 3. Выбор файла, соответствующего методу измерения

3. После появления панели “Свойства: Запуск анализа” закрыть ее, нажав левую в нижней строчке клавишу “ОК” (рис. 4).

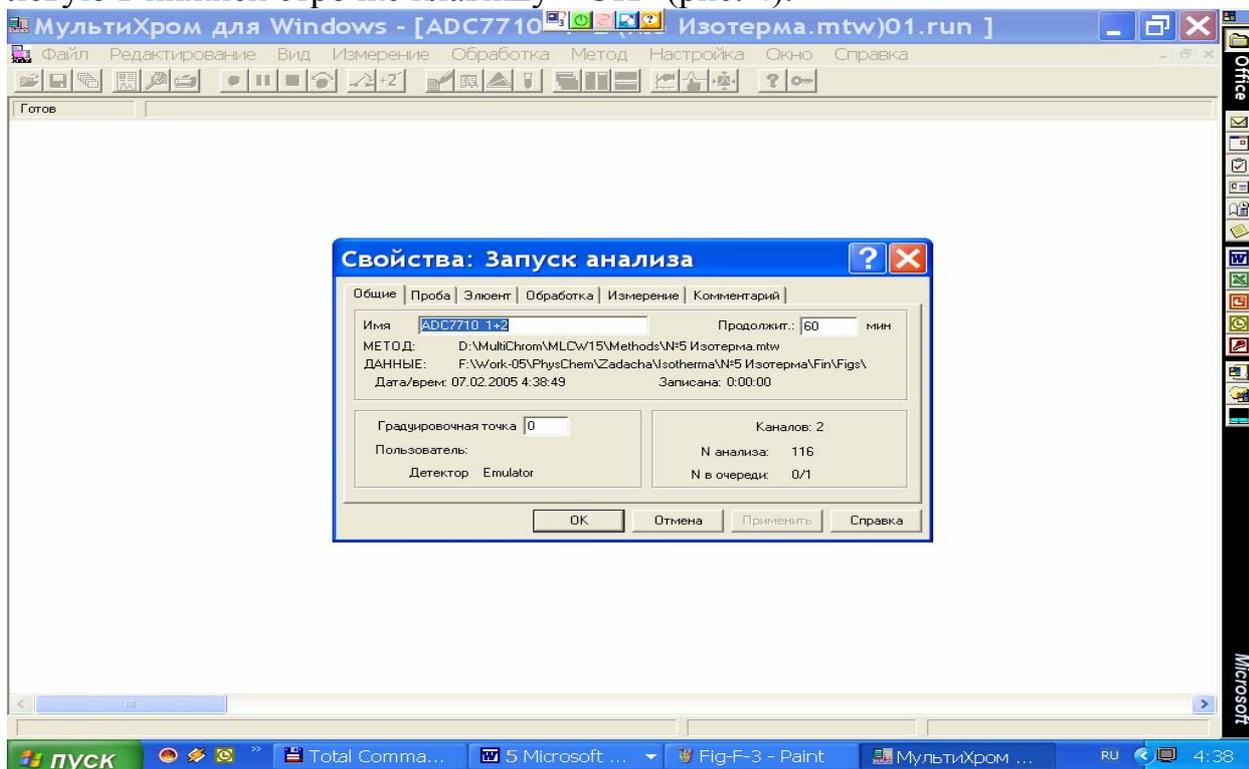


Рис. 4. Панель “Свойства: Запуск анализа”. Закрывается кнопкой “ОК”

4. Открытие и редактирование паспорта анализа. В верхнем ряду панели нажать кнопку “Метод” и в открывшемся меню нажать кнопку “Паспорт” (Рис. 5)

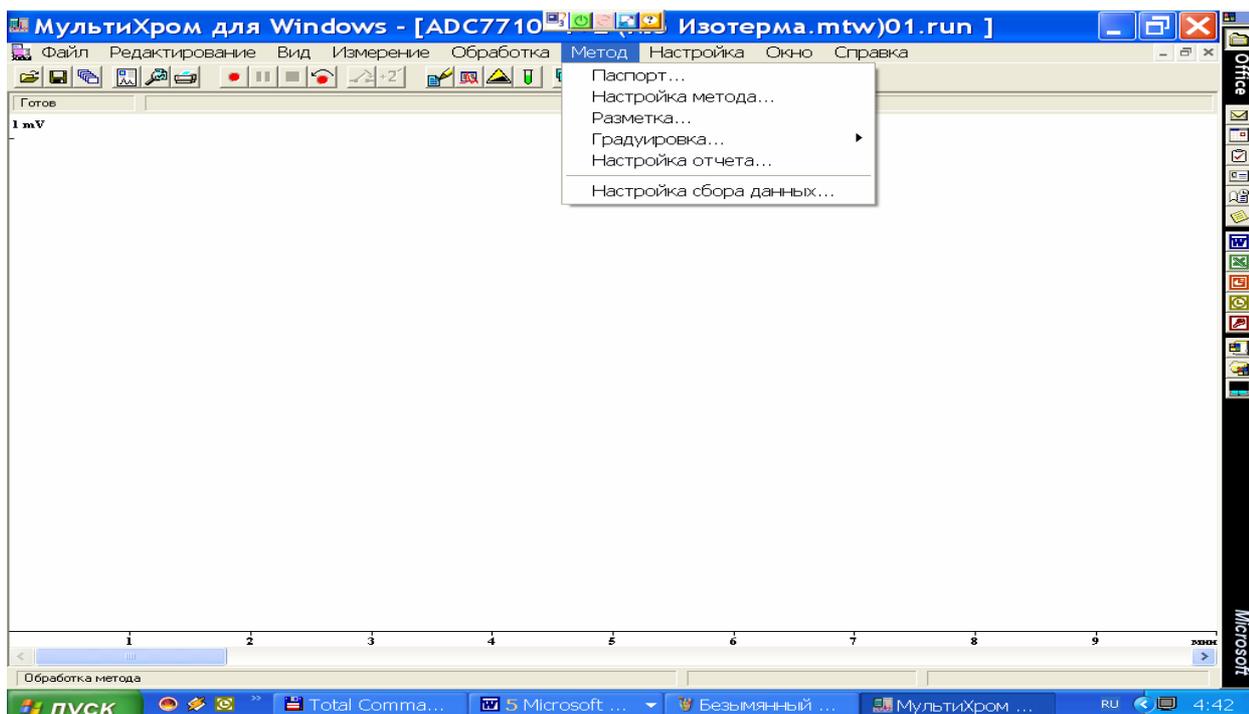


Рис. 5. Открытие панели “Свойства: Паспорт”

- После открытия панели “Свойства: Паспорт” (Рис. 6) нажать кнопку “Общие” (левую в верхней строке) и задать продолжительность анализа в минутах.

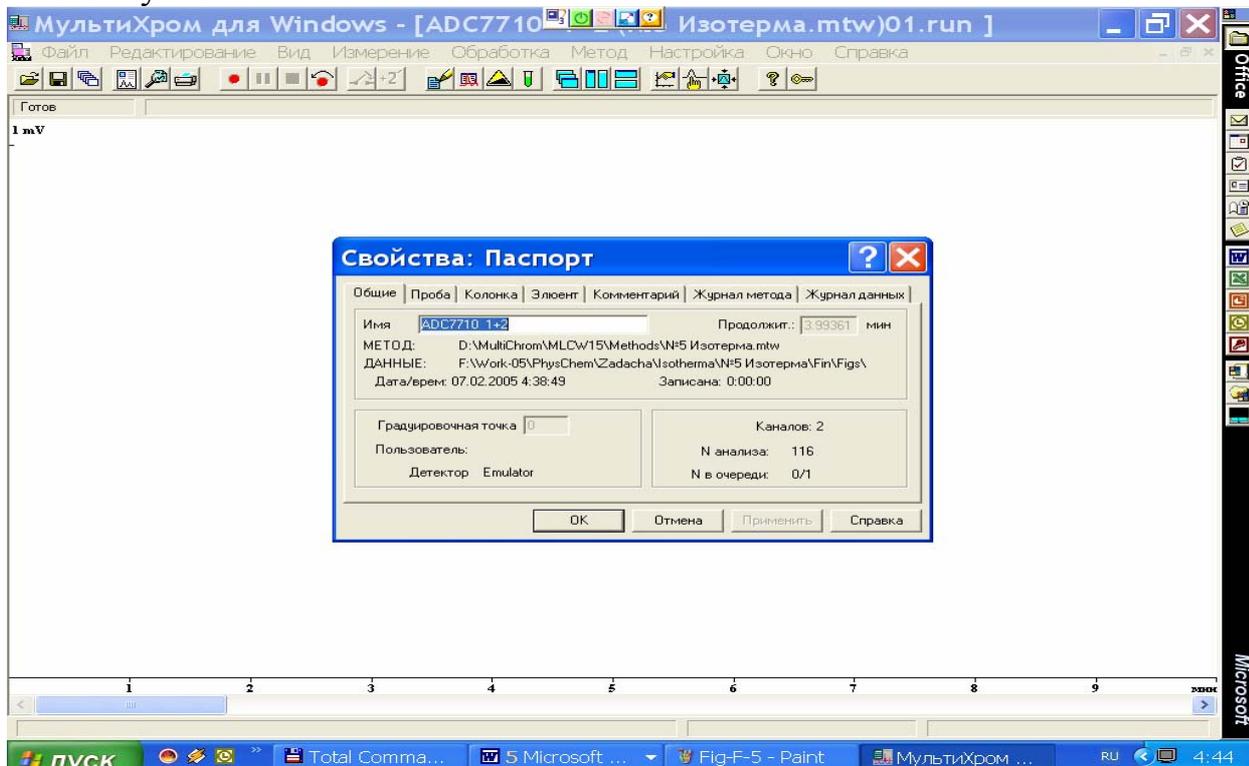


Рис. 6. Панель “Свойства: Паспорт”. Задание продолжительности анализа в минутах.

- Нажать кнопку “Проба” (в верхней строке) и заполнить строки “Инфо 1”, “Инфо 2” и “Объем” указав вещество-сорбат; температуру колонки

и количество вводимого в колонку вещества-сорбата соответственно (Рис. 7).

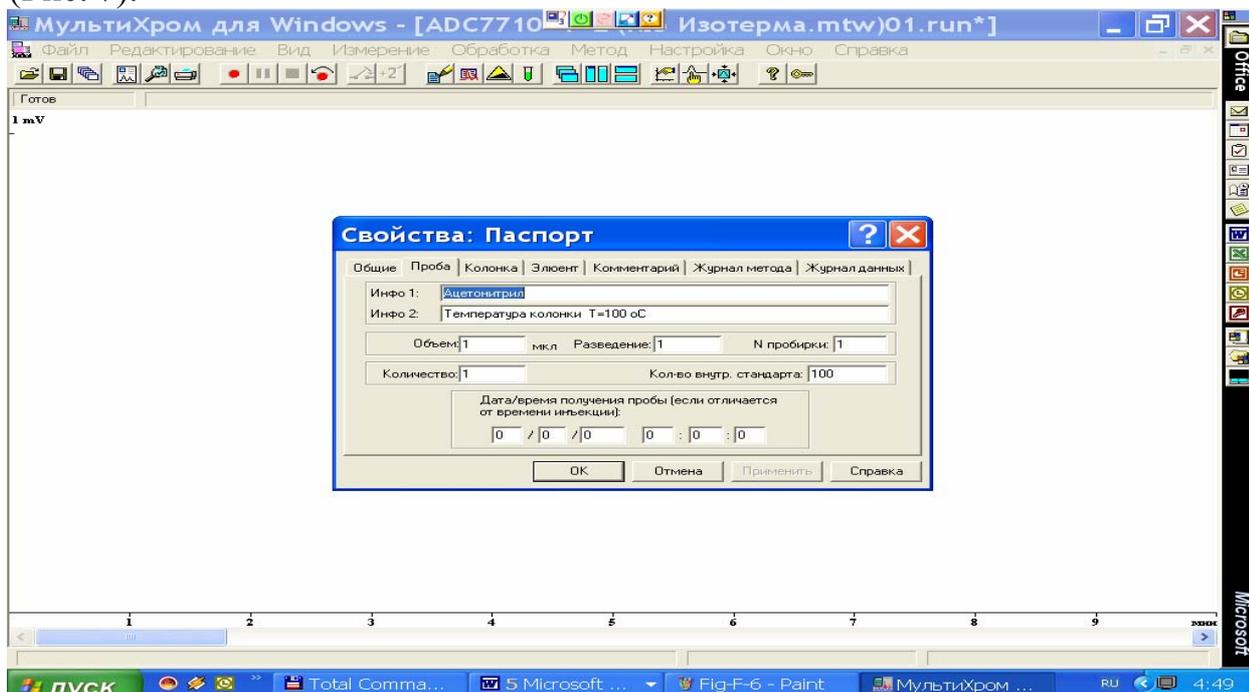


Рис. 7. Панель “Свойства: Паспорт”. Указание вещества-сорбата, времени и температуры колонки, количество вводимого в колонку вещества-сорбата.

7. Нажать кнопку “Элюент” (в верхней строке) и указать в нижней строке значения: потока газа-носителя (мл/мин) и температуру хроматографической колонки ($^{\circ}\text{C}$) (Рис. 8).

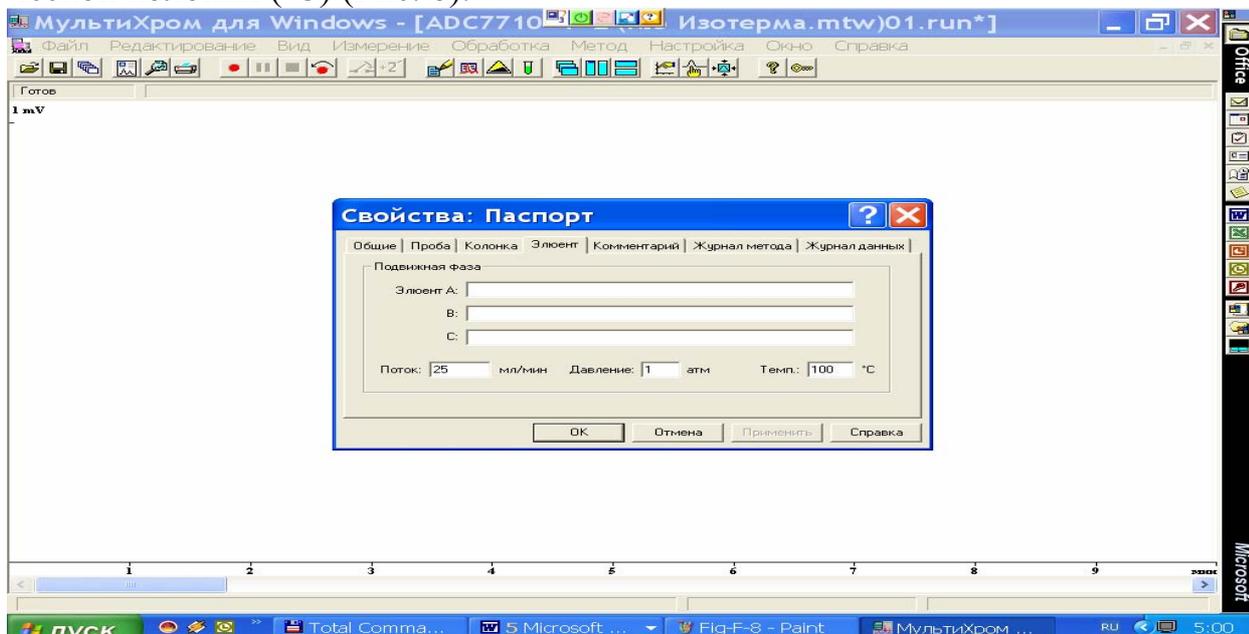


Рис. 8. Панель “Свойства: Паспорт”. Указание значений: потока газа-носителя (мл/мин) и температуры хроматографической колонки ($^{\circ}\text{C}$)

8. Закрыть панель “Свойства: Паспорт” нажав в нижней строчке клавишу “ОК” (рис. 8).
9. Прибор готов к регистрации хроматограммы.

в) Проведение хроматографирования. Температуру термостата хроматографической колонки (температуры опыта) устанавливают в интервале $80 \div 120$ °С (задает преподаватель) и контролируют заданную скорость газаносителя. В случае измерения изотермы адсорбции ацетонитрила хроматографическая колонка и детектор должны быть термостатированы при 110 °С. После установления стационарного режима работы хроматографа можно приступать к вводу вещества в инжектор. Проба вещества-сорбата (жидкость) вводится с помощью микрошприца (объем пробы $2 \div 12$ мкл). Через некоторое время после ввода пробы регистрируется прохождение вещества-сорбата через детектор (катарометр) в виде хроматографического пика.

4.2. Обработка экспериментальных результатов (хроматограмм)

4.2.1. Расчет изотермы сорбции (Обработка хроматограммы).

Для расчета изотермы адсорбции по ур. (15) и (17) необходимо обработать полученные экспериментально хроматограммы (Рис. 10), рассчитать и занести в табл. 2 значения следующих величин:

t_0 – время удерживания практически неадсорбирующегося вещества (CH_4), определяется предварительно или одновременно (в одном хроматографическом эксперименте) с измерением времени удерживания сорбата), мин;

t_R – время удерживания адсорбата при его концентрации c в газовой фазе, мин;

h – высота хроматографического пика, мВ;

$S_{\text{пика}}$ – площадь хроматографического пика, мВ·с;

$S_{\text{адс}}$ – площадь, соответствующая адсорбции

Для определения значений указанных величин следует выполнить следующие операции:

1. Определение значений величин t_0 , t_R , h , $S_{\text{пика}}$. В верхнем ряду панели нажать (здесь и далее речь идет о левой кнопке мышки) кнопку “**Обработка**” и в открывшемся меню нажать кнопку “**Выдать отчет**” (Рис. 10).

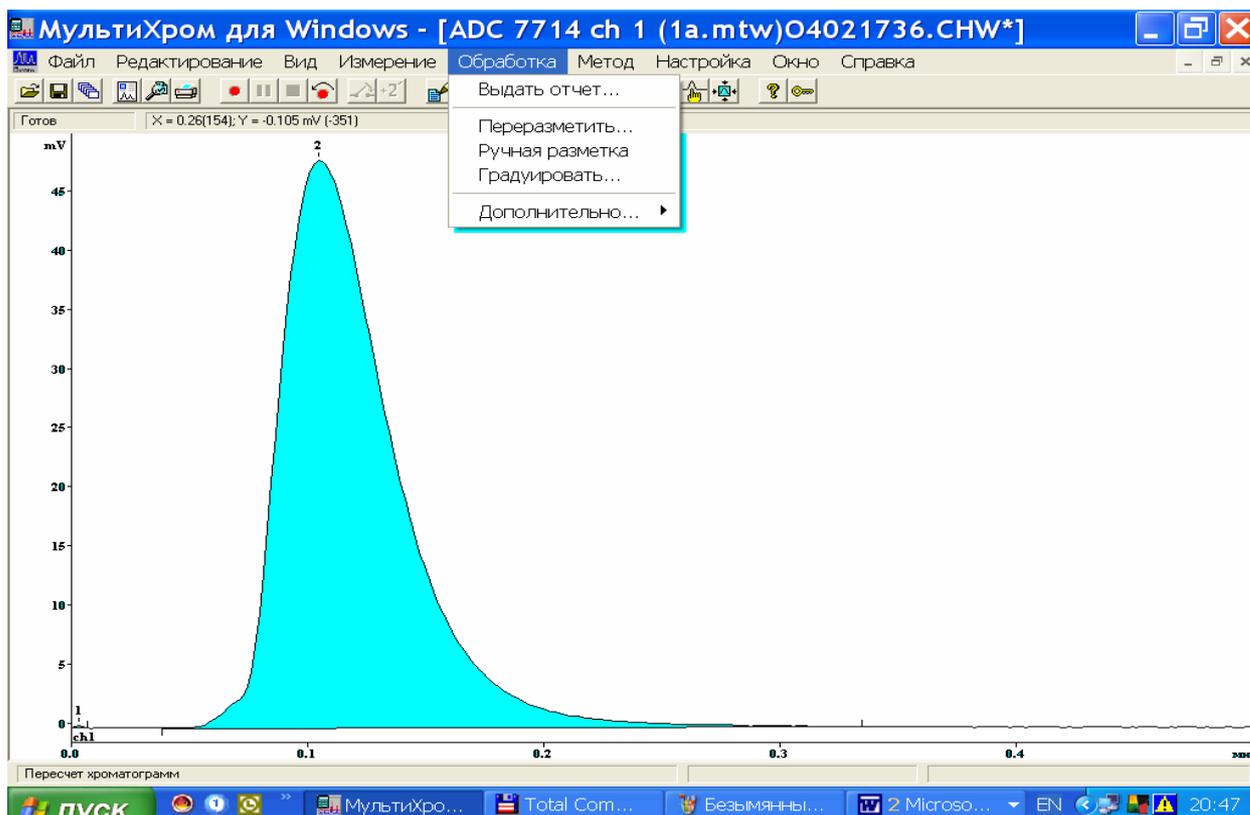


Рис. 10. Вид экспериментального хроматографического пика с острой передней и растянутой задней границей

2. После появления панели “*Опции отчета*” закрыть ее, нажав левую в нижней строчке клавишу “*Отчет*” (рис. 11).

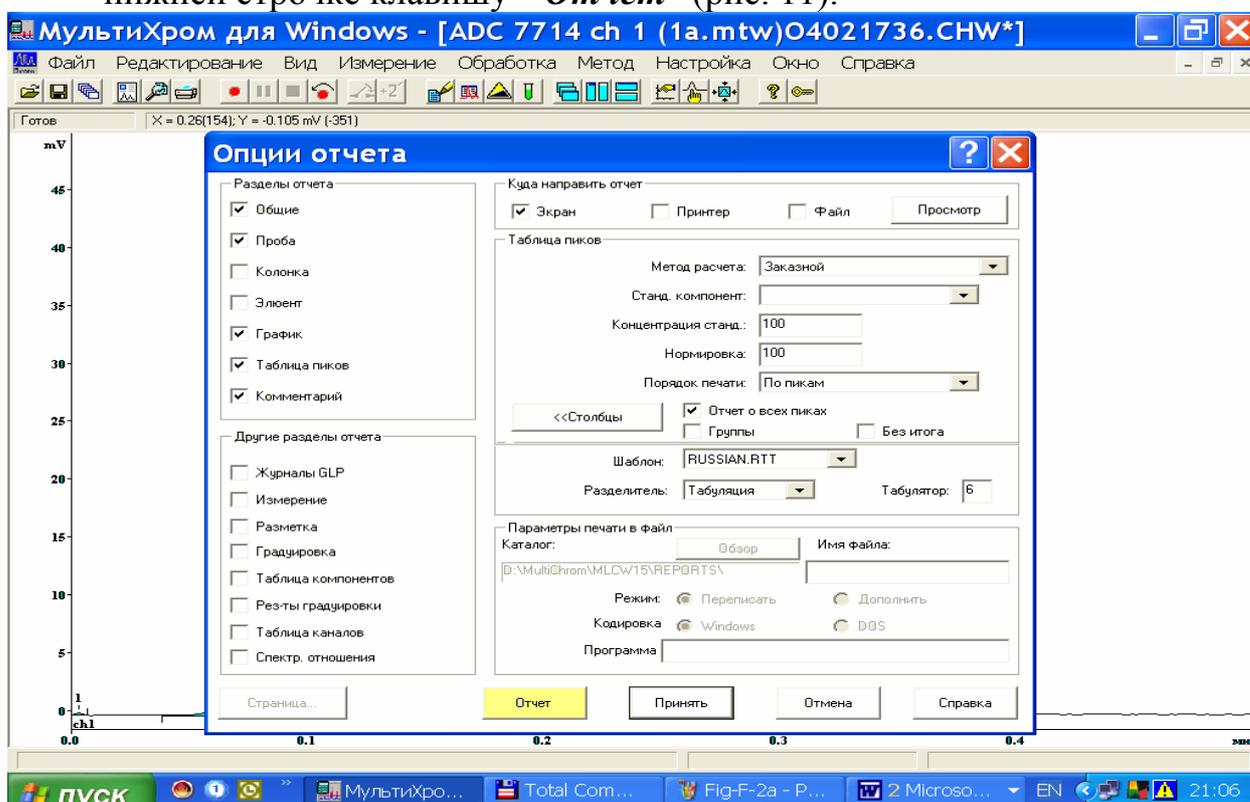


Рис. 11. Панель “*Опции отчета*”

3. После появления панели “Отчет” (Рис. 12) выписать из раздела “РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА” значения хроматографических параметров пиков: время (мин), высота (мВ), площадь (мВ·с) и занести их в табл. 2.

Закреть панель верхней правой кнопкой в панели “Отчет”

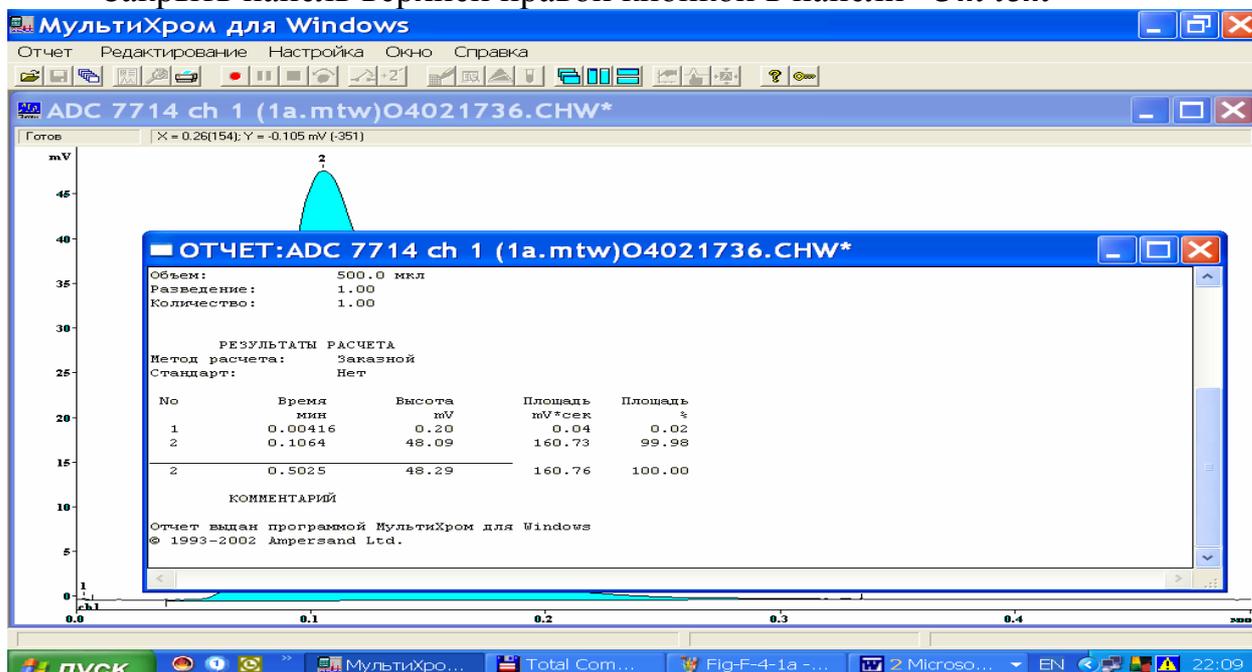


Рис. 12. Панель “Отчет”

4. Для расчета площади $S_{адс}$, соответствующая адсорбции следует вернуться к экспериментальной хроматограмме (Рис. 10). Для этого следует нажать кнопку “Ручная разметка” (Рис. 13), а затем перевести курсор на вершину пика №2 нажав кнопку “Выбрать вершину пика” (Рис. 14) и расщепить его нажав кнопку “Расщепить пик” (Рис. 15).

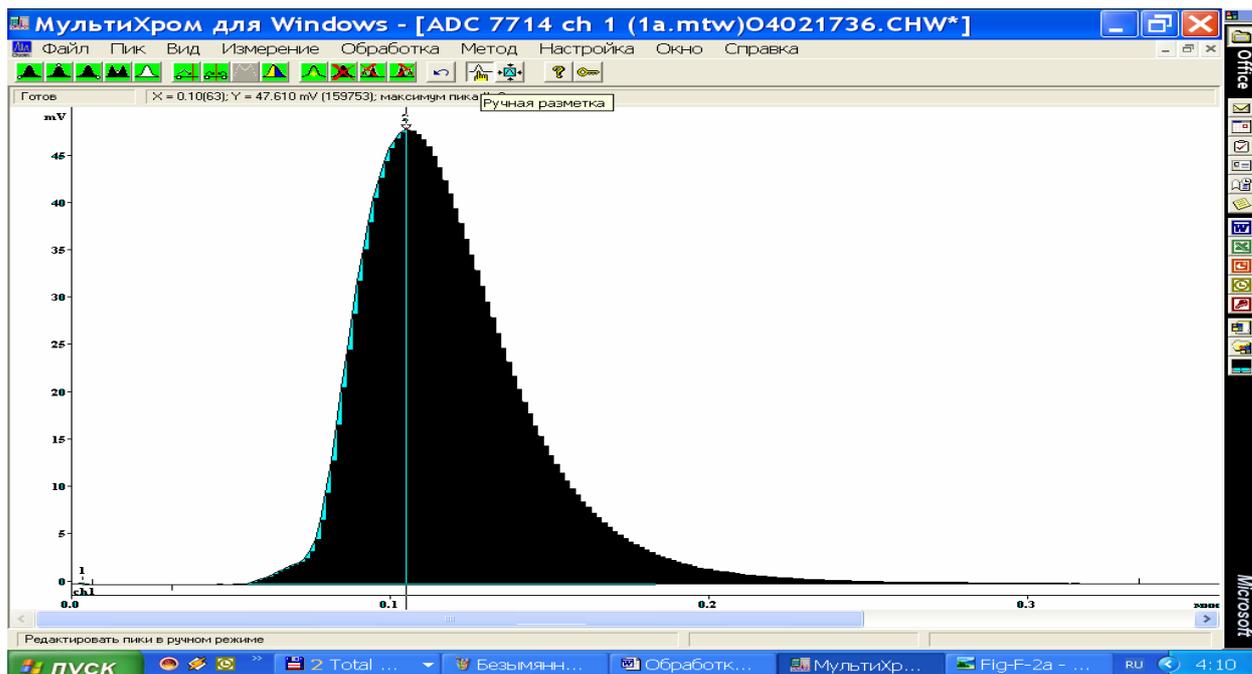


Рис. 13. Редактирование пика в ручном режиме

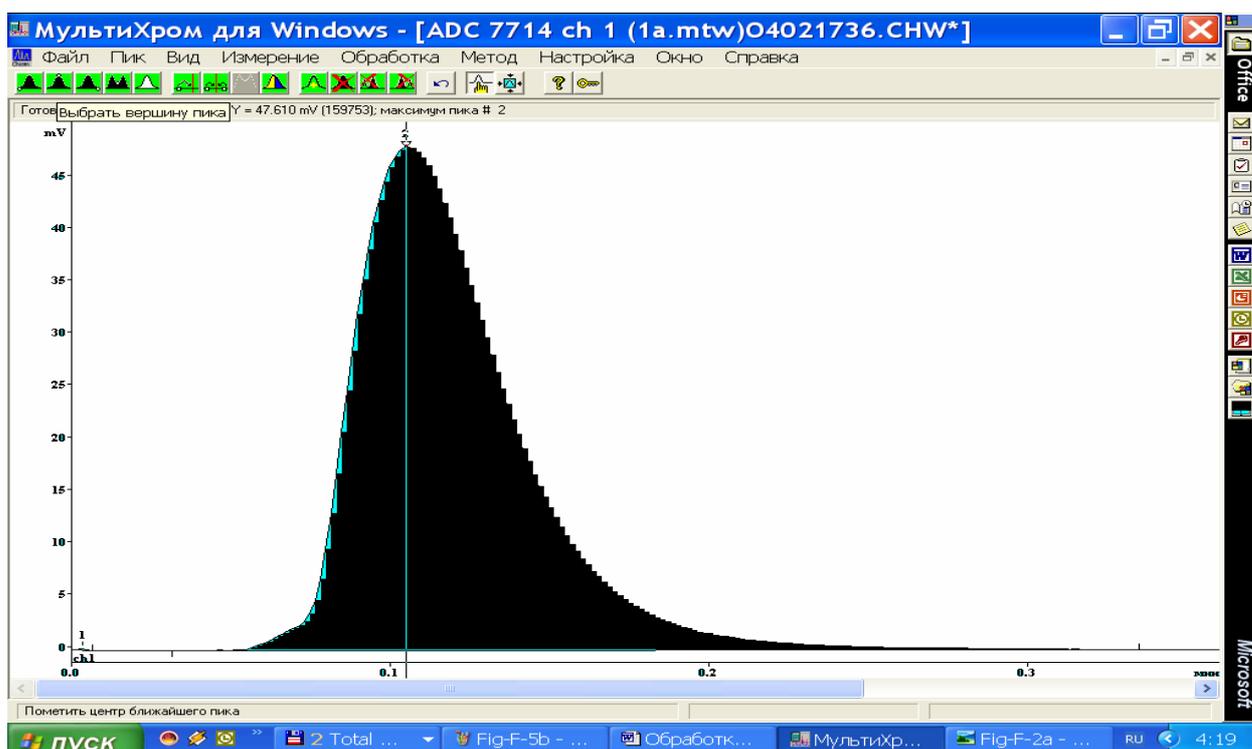


Рис. 14. Выбор вершины пика № 2

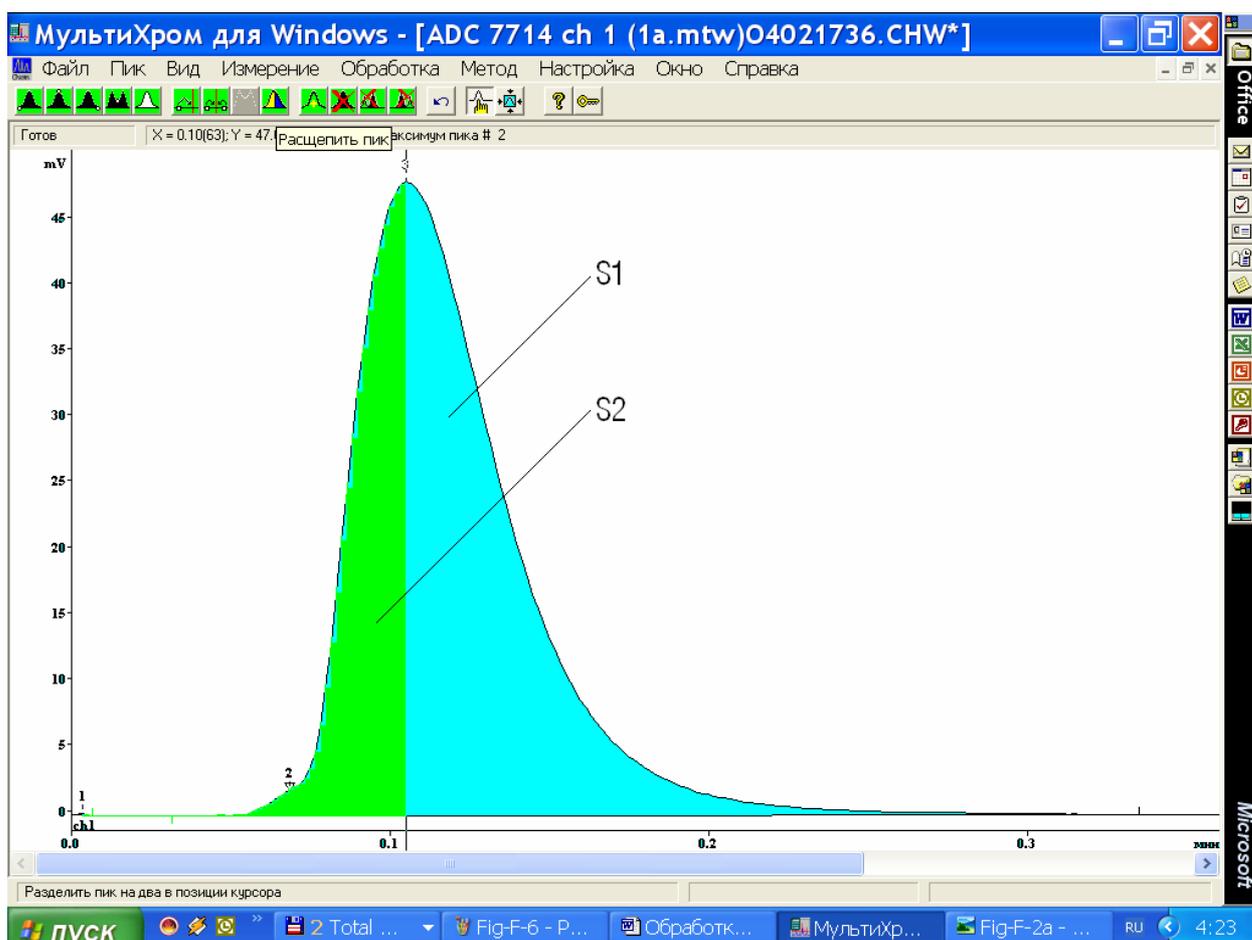


Рис. 15. Расщепление пика № 2 вещества-сорбата

5. Затем для расчета площади $S_{адс}$, соответствующей адсорбции, которая равны сумме $S_1 + S_3$ (Рис. 16) следует вызвать панели “Отчет” (см. пункты 2 и 3, Рис. 10 и 11).

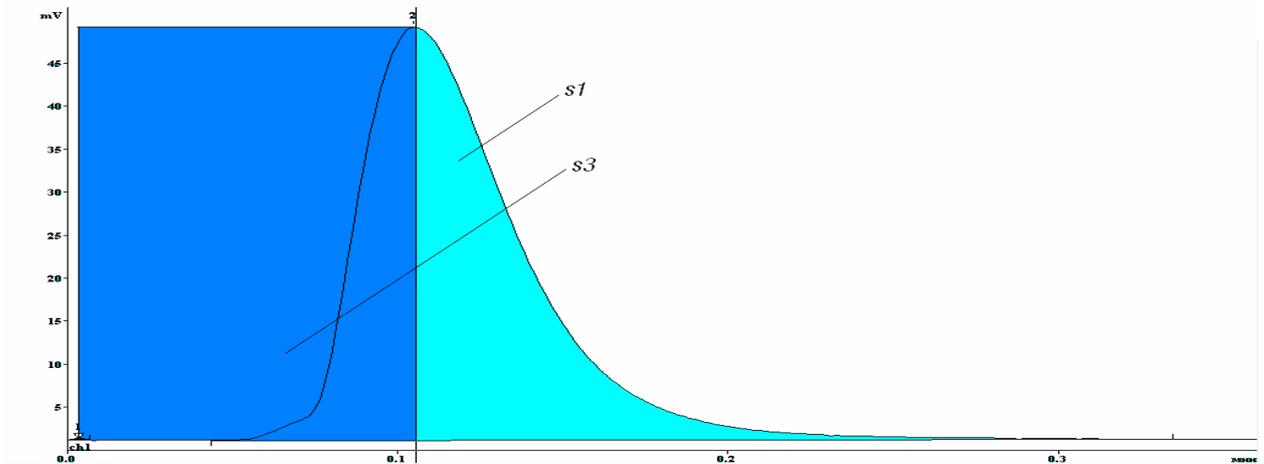


Рис. 16. Площади S_1 и S_3 сумма которых равна площади $S_{адс}$, соответствующей адсорбции вещества-сорбата

6. После появления панели “Отчет” (Рис. 17) выписать из раздела “РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА” значения хроматографических параметров пиков: время (мин), высота (мВ), площадь (мВ·с) и занести их в табл. 2.

Закрывать панель верхней правой кнопкой в панели “Отчет”

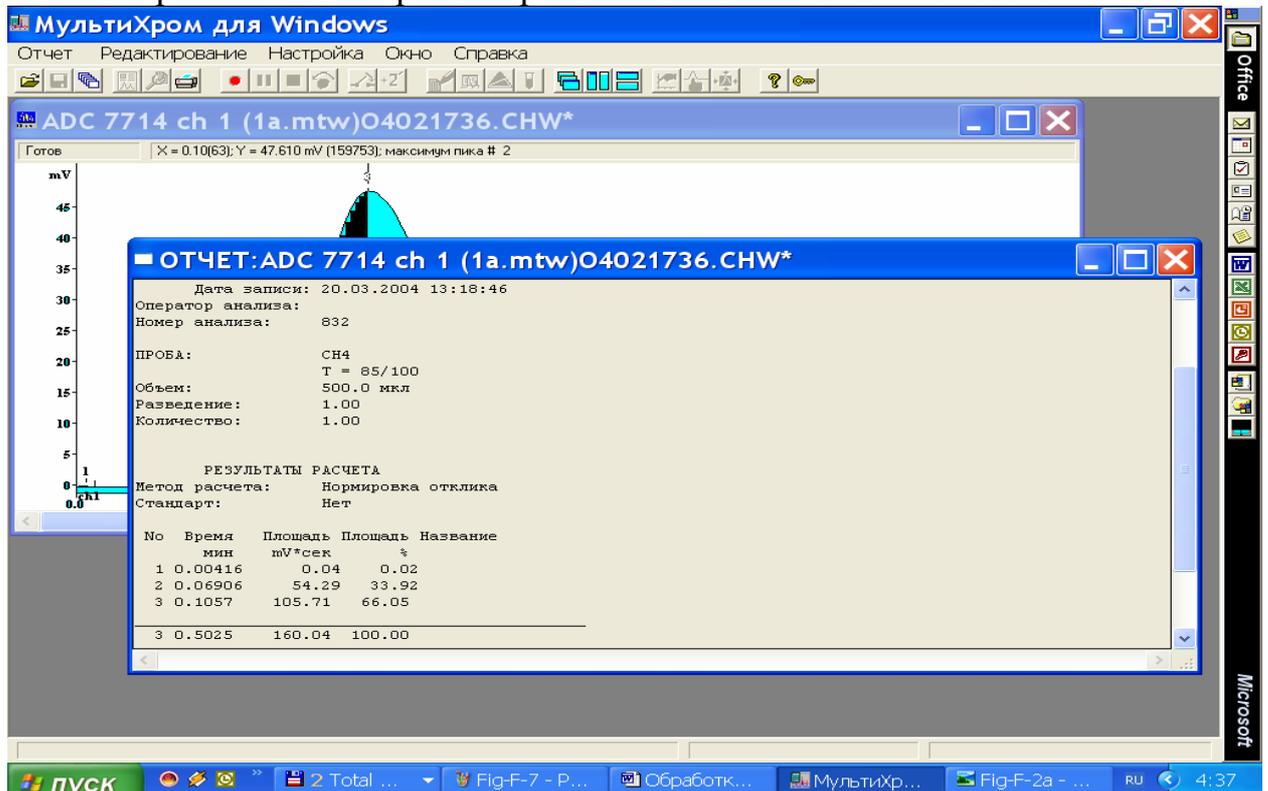


Рис. 17. Панель “Отчет” для расщепленного пика сорбата

7. Затем для расчета площади S_3 , следует умножить значения (см. Рис. 12) высоты пика №2 $h = 48,09$ мВ на $(t_{R,2} - t_{R,1}) = (0,1064 - 0,00416) \cdot 60 = 6,1344$ с и рассчитать $S_{адс}$ суммированием $S_1 = 105,71$ и $S_3 = 295,00$, мВ·с (см. рис 16 и 17).
8. Теперь по ур. (15) и (17) можно рассчитать адсорбцию вещества сорбата и его парциальное давление.

4.2.2. Представление экспериментальных данных результатов расчета

Работа 1. Определение изотерма адсорбции сорбата на силикагеле

Таблица 2. Экспериментально определяемые и рассчитываемые величины

№ опыта	Сорбат		Параметры удерживания		Параметры хроматографического пика		
	Объем пробы, мкл	Масса, мкмоль	Мертвое время, мин	Время удерживания, мин	Высота, h , мВ	$S_{пика}$, мВ*мин	$S_{адс}$, мВ*мин
1							
2							
3							

Таблица 3. Рассчитываемые значения параметров изотермы адсорбции

№	a , мкмоль/г	a , мкмоль/м ²	P , Па	P/P_S
1				
2				
3				

5. Представление результатов работы

1. Краткое описание содержания задачи со всеми уравнениями, необходимыми для расчета изотермы сорбции.
2. График для расчет градуировочной константы детектора с результатами расчета.
3. Таблицы 1, 2 и 3.
4. График изотермы сорбции a от p .

Литература

1. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М. Изд. МГУ. 1973.
2. Курс физической химии. Под ред. Я.И. Герасимова, Т. 1. М.: Химия, 1970.
3. Киселев А.В., Ящин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука. 1967.
4. Мак—Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. М.: Мир. 1970.