

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР
Куйбышевский государственный университет

Кафедра общей химии и хроматографии

М. С. Вигдергауз, К. В. Егорова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Учебное пособие к спецкурсу
для студентов специальности «Химия»

КУЙБЫШЕВ 1985

Учебное пособие написано для студентов старших курсов, освоивших курс физической химии и высшей математики.

В главе I рассматриваются физико-химические основы хроматографического процесса, требования, предъявляемые к технике измерений.

В главах II и III излагаются вопросы, касающиеся теории и практики сорбционных процессов: термодинамики сорбции, комплексообразования, катализа, расчета вириальных коэффициентов и разнообразных свойств газообразных, жидких и твердых тел.

Для закрепления материала изложенного приводятся примеры расчетов в виде сформулированных и решенных задач.

Учебное пособие предназначено для студентов, специализирующихся в области хроматографии, а также занимающихся физико-химическими исследованиями.

Отв. редактор — проф. **М. С. Вигдергауз**

Рецензент — проф. **А. М. Рожнов**

Неаналитическое применение газовой хроматографии в настоящее время является мощным средством развития теории сорбционных процессов, термодинамики сорбции, теории катализа и других областей физической химии вследствие универсальности метода, сравнительной простоты используемой аппаратуры и высокой точности получаемых данных при малой продолжительности процесса определения. Такой аспект использования хроматографического метода был предсказан Мартином еще в 1955 году.

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 коэффициента распределения его или адсорбции, что обеспечивает возможность определения многочисленных характеристик сорбционного процесса, а также свойств газообразных, жидких и твердых веществ, используемых в качестве подвижных и неподвижных фаз. Введение необходимых поправок позволяет определять значения характеристик, соответствующих условиям бесконечного разбавления.

Таким образом, неаналитическую газовую хроматографию целесообразно определить как научную дисциплину, позволяющую исследовать физико-химические характеристики веществ при использовании газохроматографической аппаратуры и на основе параметров хроматографических зон. Такое определение нельзя считать строгим и исчерпывающим, поскольку ряд методик, осуществляемых с помощью хрома-

тографической аппаратуры, следует отнести к числу промежуточных (например, определение коэффициентов диффузии газа в полый хроматографической колонке, когда практически отсутствует процесс сорбции).

С помощью газовой хроматографии могут определяться следующие физико-химические характеристики веществ:

коэффициенты распределения, коэффициенты адсорбции на поверхности твердого тела и жидкости, константы стабильности комплексов, коэффициенты активности;

термодинамические функции растворения, адсорбции, испарения;

изотермы сорбции;

характеристики специфического взаимодействия (водородной связи, комплексов с переносом заряда);

давление пара вещества, температура кипения;

вириальные коэффициенты, коэффициенты сжимаемости газов;

коэффициенты диффузии в газовой и жидкой фазах;

молекулярные массы веществ;

структура летучих и нелетучих соединений;

температуры фазовых переходов;

поверхность твердых тел, структура жидкокристаллических и твердых фаз, размеры частиц;

диэлектрическая проницаемость и дипольные моменты соединений;

вязкость;

теплопроводность газов и паров;

константы скорости гомогенных и гетерогенных реакций, константы равновесия;

теплопроводность газов и паров.

Кроме того, некоторые физико-химические и технические характеристики могут быть определены на основе аналитических данных. Сюда следует отнести изучение кинетики химических реакций на основе хроматографического анализа исходных и конечных продуктов, определение ряда характеристик нефтепродуктов, например, октанового числа, упругости пара, температуры замерзания.

Хроматографическим следует называть процесс, основанный на перемещении дискретной зоны вещества вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов. Хроматографический процесс осуществляется при сорбционном распределении вещества между двумя фазами, одна из которых перемещается относительно другой.

Время удерживания вещества в хроматографической колонке определяется следующими основными факторами:

коэффициентом распределения вещества между жидкой и газовой фазами (при фиксированной температуре колонки); коэффициентом адсорбции на поверхности газ — жидкость, газ — твердое тело и жидкость — твердое тело; величиной объема колонки, занятой газом и неподвижной фазой (жидкостью или адсорбентом); величиной пробы вещества, вводимой в колонку; скоростью газа-носителя, средним давлением в колонке и величиной перепада давления; значениями вириальных коэффициентов в уравнении газового состояния для элюируемого вещества и газа-носителя. •*

Форма пика, его высота и площадь связаны с количеством сорбированного вещества и служат основой для определения изотерм сорбции, поверхности, адсорбента, и ряда других характеристик.

Дисперсия пика определяется значением эффективного коэффициента молекулярной диффузии.

контуры хроматографических зон определяются характером изотерм сорбции. **Симметричные** (относительно точки с максимальной концентрацией) полосы компонентов получаются для процессов, которые описываются линейной изотермой сорбции. Процессы, которые характеризуются выпуклой или вогнутой (нелинейной) изотермой, приводят к образованию **асимметричных** зон.

В зависимости от того, учитывается или нет скорость установления равновесия, различают варианты идеальной и неидеальной хроматографии. Для **идеальной** (равновесной) хроматографии равновесие между фазами устанавливается мгновенно, в случае **неидеальной** учитывается реальная скорость установления равновесия, зависящая от скорости внешней и внутренней диффузии.

На рис. 1 изображены контуры зон, соответствующие перечисленным возможным вариантам хроматографического процесса.

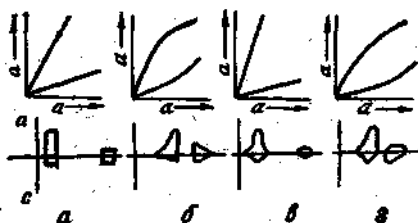


Рис. 1. Формы изотерм и соответствующие им контуры зон:

а — линейная идеальная хроматография; б — нелинейная идеальная хроматография; в — линейная неидеальная хроматография; г — нелинейная неидеальная хроматография

Линейная скорость движения максимума зоны в данной точке колонки определяется формулой

$$u = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_x = \alpha / \left(\frac{\partial C_c}{\partial C_r} \right)_x,$$

где α — линейная скорость газа-носителя (в расчете на сечение колонки); C_c — количество элюируемого компонента в единице объема слоя сорбента; C_r — количество компонента в единице объема газовой фазы; x — расстояние от начала колонки; t — время.

В общем виде

$$C_c = C_{ж} x_1 + C_c x + C_1 S_1 + C_2 S_2 + C_3 S_3, \quad (1)$$

где $C_{ж}$ — концентрация элюируемого компонента, растворенного в единице объема неподвижной жидкости; C_1 , C_2 и C_3 — количество компонента, адсорбированного единицей поверхности, соответственно газ — твердое тело, газ — жидкость и

жидкость — твердое тело, s_1, s_2 и s_3 — соответственно значения удельной поверхности (на единицу объема сорбционного слоя); x_1 — доля объема колонки, занятая неподвижной жидкостью; x — доля объема колонки, занятая газом. Отсюда

$$\Gamma_0 = C_c/C_r = \Gamma x_1 + x + \Gamma_1 S_1 + \Gamma_2 S_2 + x \cdot \Gamma_3 \cdot S_3. \quad (2)$$

Здесь Γ_0 — константа, называемая общим коэффициентом Генри; Γ — коэффициент распределения (истинный коэффициент Генри); Γ_1, Γ_2 и Γ_3 — коэффициенты адсорбции на межфазных границах газ — твердое тело, газ — жидкость и жидкость — твердое тело.

Совершенно очевидно, что для газо-адсорбционной хроматографии определяющее значение имеет коэффициент Γ_1 , для газо-жидкостной — Γ . Факторы Γ_1 и Γ_3 в случае газо-жидкостной хроматографии оказывают искажающее влияние на характеристики удерживания при недостаточной адсорбционной инертности твердого носителя. Наконец, фактор Γ_2 играет существенную роль обычно при элюировании полярных веществ на колонках с полярными неподвижными фазами.

Поскольку в общем случае значение Γ_0 не остается постоянным с изменением C_r и определяется формой изотермы сорбции, на время удерживания оказывает влияние величина пробы, причем скорость зоны u изменяется по мере движения вдоль колонки вследствие размытия, сопровождающегося уменьшением концентрации в максимуме зоны. Скорость газа-носителя α , естественно, изменяется вдоль слоя вследствие наличия градиента давления.

Влияние давления в колонке на сорбируемость видно, в частности, из уравнения Эверетта:

$$\Gamma = \Gamma^0 P^\beta, \quad (3)$$

где Γ^0 соответствует нулевому давлению P ; β — фактор, связанный со значением второго вириального коэффициента в уравнении газового состояния для смеси газа-носителя и элюируемого компонента. Кроме того, следует учитывать растворимость газа-носителя в неподвижной жидкости и адсорбцию его на поверхности. Таким образом, время удерживания

$$t_R = \int_0^z \frac{dx}{\alpha u},$$

(L — длина колонки) может быть непосредственно связано с термодинамическими константами растворения и адсорбции.

В случае изотермической газо-жидкостной хроматографии при малом влиянии факторов Γ_1 , Γ_2 и Γ_3

$$t_R = \frac{L}{\bar{v}} (\Gamma x_f + \kappa),$$

(\bar{v} — средняя линейная скорость газа-носителя).

Из последнего соотношения очевидно, что для определения констант сорбции в величину характеристики удерживания необходимо ввести поправки на объем колонки, занятый газом, сжимаемость газа-носителя и количество неподвижной фазы. Поэтому обычно термодинамические характеристики определяют на основе предложенного Литтлвудом удельного удерживаемого объема V_g^T (мл/г).

$$V_g^T = (t_R - t_0) \cdot j \cdot V_a / g, \quad (4)$$

где t_0 — время удерживания несорбирующегося вещества; V_a — объемная скорость на выходе из колонки при температуре колонки T ; g — масса неподвижной фазы; j — поправка на сжимаемость газа-носителя, а также абсолютного удельного удерживаемого объема, приведенного к 0°C :

$$V_g = V_g^T \cdot \frac{273,15}{T_1} \quad (5)$$

Фактор градиента давления в уравнении (4) вводится с целью учета сжимаемости газа-носителя. Введение этой поправки позволяет привести расчетные параметры к среднему давлению \bar{P} в колонке, поскольку

$$\bar{P} = P_0 / j,$$

где P_0 — давление газа на выходе из колонки.

Для расчета величины j Эвереттом предложено выражение

$$J_n^m = \frac{n}{m} \cdot \frac{(P_1/P_0)^m - 1}{(P_1/P_0)^n - 1}, \quad (6)$$

где P_1 — давление газа на входе в колонку; m и n — константы. В случае идеального газа-носителя фактор градиента давления при усреднении давления по длине колонки определяется уравнением

$$J_3^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{\frac{2}{3}(P_1/P_0)^3 - 1} \quad (7)$$

Если усреднение проводят по времени пребывания газа в колонке, то используют фактор J_4^2 .

Расход газа-носителя ($\text{см}^3/\text{мин}$) при температуре колонки T обычно измеряется жидкостным расходомером

$$V_a = V_{a(p)} \cdot \frac{P_p - P_w}{P_0} \cdot \frac{T}{T_p} \cdot \frac{Z_p}{Z_p}, \quad (8)$$

где P_p — давление газа в расходомере; P_w — давление насыщенного пара жидкости в расходомере (обычно воды) при температуре расходомера T_p ; Z_k и Z_p — коэффициенты сжимаемости газа-носителя при температурах и давлениях соответственно на выходе из колонки и в расходомере.

Поправка на сжимаемость газа вводится лишь в тех случаях, когда давление в колонке значительно отличается от атмосферного.

Наиболее ценным параметром следует считать величину удерживания сорбата молекул неподвижной фазы. Мольный удерживаемый объем (мл/моль или л/моль) определяется выражением

$$V_M^T = V_A^T M = \Gamma \cdot M/\rho = V_{ж} \cdot \Gamma, \quad (9)$$

где M — молекулярная масса неподвижной жидкости, $V_{ж}$ — ее мольный объем при температуре колонки и ρ — ее плотность. Абсолютный мольный удерживаемый объем

$$V_M = V_g \cdot M. \quad (10)$$

Наконец, мольное удерживание, имеющее размерность моль газа-носителя/моль неподвижной фазы,

$$V_{mm} = V_M/22,42. \quad (11)$$

Аналогичной характеристикой для газо-адсорбционной хроматографии является абсолютный удельный удерживаемый объем на единицу поверхности адсорбента

$$V_S = \frac{(t_R - t_0) \cdot I \cdot V_a}{S_{gA}} \cdot \frac{273,15}{T}, \quad (12)$$

где S — поверхность адсорбента, $\text{м}^2/\text{г}$, g_A — масса адсорбента.

Как будет показано ниже, удерживаемые объемы V_{mm} и V_S связаны непосредственно с термодинамической константой сорбционного равновесия.

Кинетические свойства веществ определяются с помощью уравнения высоты, эквивалентной теоретической тарелке (уравнение ВЭТТ). При строгом учете основных факторов, влияющих на размытие полосы в насадочной колонке, получается следующее уравнение:

$$H = \left(\frac{1}{A \cdot d_p} + \frac{C_3 D_G}{d_p^2 \cdot \alpha} \right)^{-1} + \frac{2\gamma' \cdot D_G \cdot x}{\alpha} + C_1 \cdot \frac{\Gamma'}{(\Gamma' + 1)^2} \cdot \frac{d_{ж}^2 \alpha}{D_{ж}} + C_2 \cdot \frac{\Gamma'}{(\Gamma' + 1)} \cdot \frac{d_p^{3/2} \cdot \alpha^{1/2}}{D_G^{1/2}} \quad (13)$$

Здесь d_p — размер частицы сорбента; $d_{ж}$ — толщина жидкой пленки; D_G и $D_{ж}$ — коэффициенты диффузии элюируемого компонента в газовой и жидкой фазах; $\Gamma' = \Gamma_{ж1}/\kappa$ — частный коэффициент Генри; γ' — коэффициент извилистости; A , C_1 , C_2 и C_3 — константы.

Первый член правой части уравнения соответствует вкладу вихревой и поперечной диффузии в газовой фазе, второй — вкладу продольной молекулярной диффузии, третий и четвертый члены описывают соответственно влияние внутренидиффузионной массопередачи в жидкой фазе и внешнедиффузионной массопередачи.

Варьируя методики исследований, а также условия проведения хроматографического процесса, можно определять коэффициенты диффузии и коэффициенты Генри. Так, к примеру, уравнение ВЭТТ значительно упрощается, если определить D_G в полый трубку

$$H = \frac{2D_G}{\alpha} + \frac{d^2 x}{96 \cdot D_G} \quad (14)$$

Ярко выраженная зависимость характеристик удерживания от параметров опыта влечет за собой повышенные требования к аппаратуре, предназначенной для неаналитических определений.

Основные особенности аппаратуры для определения физико-химических характеристик можно сформулировать следующим образом:

1) стабильность и возможность точного измерения расхода газа-носителя, а также давления на входе и выходе из колонки;

2) стабильность поддержания температуры термостата с точностью 0,03—0,1°С при градиентах вдоль колонки не более 0,1—0,3°С;

3) возможность практически мгновенного ввода весьма малых проб (не более 0,1 мкл) с целью обеспечения условий бесконечного разбавления, что позволяет проводить процесс соответственно в линейной области Генри;

4) определение времени удерживания с точностью до 0,5 сек;

5) высокая чувствительность системы детектирования и регистрации, малая инерционность и достаточно широкий линейный динамический диапазон;

6) малые величины занятых газом объемов до и после колонки;

7) исключение искажения контура пика, связанного с неполным разделением смеси нескольких веществ и связанного с этим перекрыванием зон.

Учет основных факторов позволяет делать определенна физико-химических характеристик с высокой точностью, когда погрешности не превышают 1. отн. %.

Глава II

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СОРБЦИИ

Удерживаемый объем сорбата в хроматографической колонке, как отмечалось выше, представляет собой функцию его коэффициента распределения или адсорбции. Эту связь можно наглядно проиллюстрировать следующим образом. Момент регистрации максимума пика на хроматограмме в случае линейной изотермы сорбции отвечает такому состоянию, когда половина от общего количества сорбата находится в колонке, а вторая половина — в газе, покинувшем ее. Это аналогично распределению сорбата в частично заполненной емкости (рис. 2).

Если коэффициент распределения равен Γ , а общий коэффициент Генри $\Gamma_0 = \Gamma_{г+ж}$, для перехода половины сорбата в газовую фазу над слоем необходимо, чтобы соотношение между объемами, занимаемыми в сосуде газовой фазой V_R и слоем сорбента ω_c , было равно $V_R/\omega_c = \Gamma_0$. Величина V_R есть удерживаемый объем, а ω_c — объем хроматографической колонки. Отсюда следует соотношение $V_R = nHS\Gamma_0$, свя-

зывающее удерживание с коэффициентом распределения (n — число теоретических тарелок в колонке с площадью поперечного сечения S). Если считать, что объем w_c занимает не сорбент в целом, а неподвижная жидкость, то объем газовой фазы, необходимый для достижения равенства количества сорбата в обеих фазах, будет соответствовать приведенному удерживаемому объему V'_R :

$$V'_R = V_R \cdot j = w_c \cdot \Gamma.$$

Таким образом, коэффициент Γ равен удерживаемому объему, отнесенному к 1 мл неподвижной фазы.

В жидкостной хроматографии величина V'_R отвечает отношению объемных долей сорбата в неподвижной и подвижной фазах. Удобнее измерять количества газа и жидкости в молях (N_r и $N_{ж}$), тогда коэффициент распределения сорбата между ними равен $K_2 = y/x$, где y и x — соответственно мольные доли сорбата в газовой и жидкой фазах. Для достижения равенства количеств сорбата в обеих фазах необходимо такое значение N_r , чтобы соблюдалось равенство

$$\frac{N_r}{N_{ж}} = \frac{1}{K_2} = V'_{мм}. \quad (15)$$

Однако, поскольку число молей может характеризовать объем газовой фазы лишь при определенном давлении, целесообразно использовать соотношение $N_r = N_r^0 \cdot P$, где N_r^0 — число молей газа, занимающего такой же объем при атмосферном давлении, как и N_r молей при давлении P . В таком случае $K_1 = K_2 P$, где коэффициент распределения K_1 рассчитывается как

$$K_1 = p/x. \quad (16)$$

Парциальное давление p находится при этом по закону Дальтона $p = P \cdot y$. Отсюда выражение (15) может быть приведено к виду

$$\frac{N_r}{N_{ж}} = \frac{1}{K_1} = V'_{мм}. \quad (17)$$

Обычно термодинамический коэффициент распределения

$$K = f/a, \quad (18)$$

где a — значение активности сорбата в жидкой фазе, f — его фугитивность; причем $a = \gamma c_{ж}$; γ — коэффициент активности в жидкой фазе, концентрация $c_{ж}$ выражается или коли-

чеством сорбата в единице объема неподвижной фазы, или его мольной долей x .

Уравнения (17 и 18) дают возможность хроматографического определения констант сорбционного равновесия, термодинамических функций сорбции и коэффициентов активно-

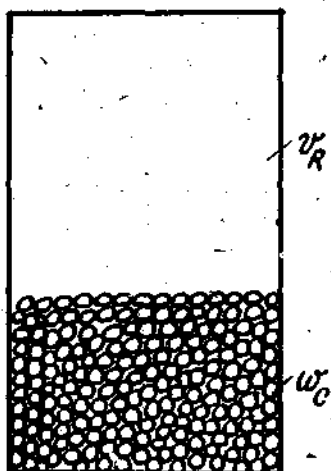


Рис. 2. Распределение сорбата между газовой и сорбирующей фазами

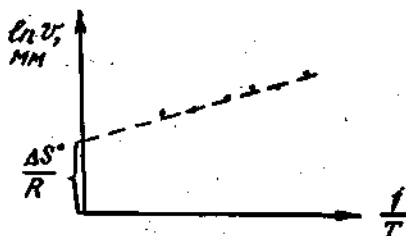


Рис. 3. Зависимость $\ln V_{MM}$ от $1/T$

сти, причем поскольку для физико-химических исследований используются весьма малые пробы, полученные величины с хорошим приближением отвечают состоянию бесконечного разбавления сорбата в неподвижной жидкости (или малым степеням заполнения в случае адсорбционной хроматографии).

Процесс' перехода сорбата из раствора в газообразное состояние характеризуется изменением мольной свободной энергии Гиббса ΔS , поскольку переход осуществляется в изобарно-изотермическом режиме (при постоянном давлении газа P , усредненном по длине колонки, и рабочей температуре, T хроматографической колонки).

Состояние сорбционного равновесия

неподвижная фаза \rightleftharpoons газ

можно охарактеризовать константой равновесия K_i (коэффи-

циентом распределения), а также стандартной мольной энергией Гиббса

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_1 = RT \ln V_{\text{мм}}. \quad (19)$$

С другой стороны, согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (20)$$

Сочетая уравнения (19) и (20), получим

$$\ln V_{\text{мм}} = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R}. \quad (21)$$

Изучая температурную зависимость $V_{\text{мм}}$, можно рассчитать стандартные термодинамические функции сорбции ΔH° и ΔS° . Обычно расчет их осуществляется графически (рис. 3). Стандартная энтальпия сорбции ΔH° определяется по величине тангенса угла наклона прямой, в то время как экстраполяция прямой на ось ординат позволяет найти $\frac{\Delta S^\circ}{R}$. Для расчета ΔH° по оси ординат можно откладывать также $\ln V_{\text{м}}$ и $\ln V_{\text{г}}$, однако при этом можно определить лишь аналоги стандартной энтропии сорбции.

Так как обычно энтальпия сорбции несколько изменяется с температурой, температурная зависимость характеристик удерживания более точно может быть описана либо исходя из зависимости теплоемкости от T , как, к примеру,

$$\lg V_{\text{мм}} = a_0 + a/T + b \lg T + cT,$$

где a_0 , a , b , c — константы, либо с помощью уравнения Антуана

$$\lg V_{\text{мм}} = a' + b'/(c' + T).$$

Для того, чтобы использовать наиболее простую линейную зависимость ΔH° и ΔS° от $1/T$, следует делать расчеты для небольших температурных интервалов (не более 20°). Тогда

$$\frac{d \ln V_{\text{мм}}}{d(1/T)} = \frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{d(1/T)} = \frac{\Delta H^\circ}{R}. \quad (22)$$

Связь между термодинамическими функциями и хроматографическими характеристиками в газо-адсорбционной хроматографии практически имеет тот же характер, что и в газожидкостной. При этом в уравнении (19 и 21) вместо $V_{\text{мм}}$ используется V_s , и константой равновесия будет являться коэффициент Гонри Γ_1 (равный отношению количества вещества,

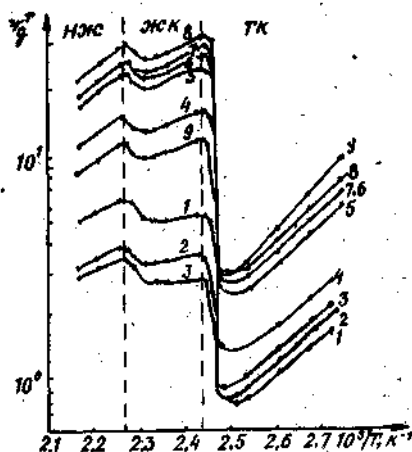
адсорбированного единицей поверхности, к концентрации этого вещества в газовой фазе).

Резкие отклонения от линейности могут свидетельствовать об изменении фазового состояния сорбента и позволяют использовать газовую хроматографию для определения температур, плавления, точек перехода жидкого кристалла в изотропное состояние (точек осветления), а также температур фазовых переходов в полимерах.

На рис. 4. приведен график температурной зависимости удерживания сорбатов, на котором видны три температурные

Рис. 4. Зависимость удельного удерживаемого объема (логарифмическая шкала) от обратной абсолютной температуры колонки с n , n^1 -азоксибензолом:

1 — метилциклогексан; 2 — н-гептан; 3 — изооктан; 4 — толуол; 5 — этилбензол; 6 — м-ксилол; 7 — п-ксилол; 8 — о-ксилол; 9 — а-нонан



области существования неподвижной фазы: в виде твердого кристалла ТК, жидкокристаллического расплава ЖК (в данном случае — нематического типа) и в виде изотропной жидкости ИЖ. Переход n , n^1 — азоксибензола из твердого состояния в мезоморфное сопровождается увеличением V_T^g сорбатов в 4—10 раз. При фазовом переходе ЖК—ИЖ также наблюдается рост параметров удерживания, однако менее резкий (увеличение примерно на 30%). В точке фазового перехода, кроме того, изменяется скачкообразно условная хроматографическая полярность, поэтому переход через точку плавления приводит к инверсии порядка элюирования сорбатов различных классов.

Следует иметь в виду, что при расчете термодинамических функций в качестве стандартного состояния избран идеальный газ при давлении 1 атм, для жидкой фазы — чистая жидкость с мольной долей $x=1$.

Как уже отмечалось ранее (уравнение 18), для точного определения константы равновесия K и, соответственно, термодинамических функций следует учитывать неидеальность как жидкой, так и газовой фазы.

Отклонения свойств реальных растворов от идеальных обусловлены взаимодействием молекул в жидкой фазе, общая энергия которого складывается из энергии дисперсионных, индукционных и ориентационных сил, а также энергии специфического взаимодействия. Указанные силы взаимодействия определяют значение давления пара компонента над раствором, которое, в частности, характеризует поведение этого компонента в хроматографической колонке.

* Для идеального раствора летучего вещества в нелетучем растворителе справедлив закон Рауля

$$p = xP^{\circ}, \quad (23)$$

где P° — давление насыщенного пара чистого сорбата. Для учета отклонений системы от идеальной вводят в правую часть последнего уравнения коэффициент активности γ в неподвижной фазе. Из объединенного закона Дальтона-Рауля с учетом γ получаем

$$yP = \gamma \cdot x \cdot P^{\circ}, \quad (24)$$

где P — общее давление в системе.

Отсюда следует, что коэффициент распределения

$$K_1 = \gamma P^{\circ}, \quad (25)$$

или, с учетом соотношения (17),

$$\gamma = \frac{1}{V_{MM} \cdot P^{\circ}}. \quad (26)$$

В этих уравнениях не учитывается неидеальность газовой фазы. Для сорбатов, составляющих гомологический ряд, удобно использовать для расчетов P° следующие приближенные зависимости:

$$\lg P^{\circ} = A_1 + B_1 z,$$

$$\lg P^{\circ} = A_2 + B_2 T_{\text{кпп}},$$

где z — число атомов углерода в молекуле, A_1 , A_2 , B_1 и B_2 — константы.

Более надежным следует считать уравнение Антуана

$$\ln P^{\circ} = A_{P_1} + \frac{B_P}{C_P + T}, \quad (27)$$

при этом необходимо помнить, что диапазоны применимости констант A_p , B_p и C_p по температуре невелики и во многих случаях соответствуют интервалу давлений приблизительно от 10 до 1500 мм рт. ст.

Для учета неидеальности газовой фазы в рассчитанную по уравнению (26) величину γ вводят поправки, учитывающие как фугитивность сорбата, так и неидеальность, обусловленную взаимодействием его с газом-носителем.

Для реальной смеси сорбата с газом-носителем уравнение газового состояния записывается в вириальной форме в виде разложения в ряд по степеням газового объема V или давления P :

$$\begin{aligned} \frac{PV}{RT} = Z &= 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots = \\ &= 1 + \frac{B}{RT} \cdot P + \frac{C}{(RT)^2} \cdot P^2 + \dots, \end{aligned} \quad (28)$$

где Z есть сжимаемость газа.

Для практических расчетов можно ограничиться лишь парным молекулярным взаимодействием и в уравнении (28) оставить второй вириальный коэффициент B :

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}, \quad (29)$$

где y_1 и y_2 — мольные доли сорбата и газа-носителя; B_{11} и B_{22} — вириальные коэффициенты сорбата и газа-носителя; B_{12} — второй смешанный вириальный коэффициент взаимодействия сорбата и газа-носителя.

В соответствии с этим коэффициент активности γ должен быть заменен коэффициентом γ^∞ при бесконечном разбавлении (поскольку концентрация сорбата в неподвижной жидкости достаточно мала для небольших вводимых в колонку проб):

$$\ln \gamma^\infty \approx \ln \bar{\gamma} - \frac{P^\circ}{RT} (B_{11} - V^\circ) + \frac{\bar{P}}{RT} (2B_{12} - B_{22} - V^\infty). \quad (30)$$

В этом уравнении V° — мольный объем жидкого сорбата для температуры колонки T ; \bar{P} — среднее давление в колонке; V^∞ — парциальный мольный объем сорбата при бесконечном разбавлении в неподвижной жидкости (обычно V^∞ заменяется на V°).

Как правило, при расчетах оставляют лишь первую поправку. Если отсутствуют экспериментальные данные для коэффициента B_{11} , его рассчитывают с помощью критических параметров, к примеру, из соотношения

$$\frac{B_{22}}{V_c} = 0,430 - 0,886 \left(\frac{T_c}{T} \right) - 0,649 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 - 0,0375 (Z_{эф} - 1) \left(\frac{T_c}{T} \right)^{4,5}, \quad (31)$$

где V_c и T_c — критические объем и температура; $Z_{эф}$ — эффективное число атомов углерода в молекуле сорбата.

Коэффициенты B_{12} и B_{22} учитываются при высоких давлениях в хроматографической колонке и при использовании тяжелых газов-носителей (азот, аргон, CO_2). Если не использовать поправок на неидеальность газовой фазы, то погрешность определения коэффициентов активности может достигать 4—5%.

В общем случае, для положительных отклонений от закона Рауля-Генри $\gamma^\infty > 1$, для отрицательных — $\gamma^\infty < 1$. Это означает, что давление газа над раствором p в соответствии с соотношением $p = \gamma^\infty x P^\circ$ над реальным раствором по сравнению с идеальным больше в случае положительных отклонений. Обратное соотношение характерно для растворов с отрицательными отклонениями, при этом время удерживания сорбата в хроматографической колонке больше, чем для идеальных растворов. Иными словами, чем меньше коэффициент активности сорбата, тем больше растворимость его в неподвижной фазе.

Кроме коэффициентов активности, отклонения от законов идеальных растворов могут характеризовать так называемые избыточные термодинамические функции. Именно они представляют значительный интерес для изучения природы межмолекулярных взаимодействий в процессе сорбции.

Если при расчетах термодинамических функций использовался коэффициент распределения $K_1 = \gamma^\infty P^\circ$, то

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_1 = -RT \ln \gamma^\infty P^\circ \Rightarrow \Delta G_u + \Delta g. \quad (32)$$

Здесь $\Delta G_u = -RT \ln P^\circ$ — свободная энергия испарения сорбата; $-\Delta g = RT \ln \gamma^\infty$ (33) — избыточная свободная энергия смещения.

В соотношении

$$\Delta g = -RT \ln \gamma^\infty = \Delta h - T \Delta s \quad (34)$$

имеем Δh и Δs — соответственно избыточные энтальпию и энтропию смещения.

Сочетая уравнения (33) и (34), получим

$$\ln \gamma^\infty = \frac{\Delta h}{RT} - \frac{\Delta s}{R}. \quad (35)$$

Нетрудно заметить, что по аналогии с полными термодинамическими характеристиками сорбции (уравнения 21 и 21'), избыточные функции можно найти из линейной зависимости $\ln \gamma^\infty - 1/T$. Так, построив график в координатах $\ln \gamma^\infty - 1/T$, по тангенсу угла наклона находится $\Delta h/R$, а экстраполяцией прямой определяется $-\Delta s/R$.

В соответствии с уравнением (35), γ^∞ можно разбить на две части: зависящую от температуры (γ_i^∞) и не зависящую от температуры (γ_a^∞):

$$\ln \gamma^\infty = \ln \gamma_i^\infty + \ln \gamma_a^\infty,$$

где

$$\ln \gamma_i^\infty = -\frac{\Delta h}{RT} \quad (36)$$

и

$$\ln \gamma_a^\infty = -\frac{\Delta S}{R} \quad (37)$$

Термический вклад γ_i^∞ связан с теплотой взаимодействия сорбат — растворитель, а термальный вклад γ_a^∞ связан с различными пространственными эффектами (энтропийный фактор). Избыточные термодинамические функции можно рассчитывать другим, несколько менее точным способом (этот способ, однако, оказывается единственным при изучении адсорбционных процессов).

Десорбцию можно представить как сумму следующих процессов:

а) переход сорбата из идеального раствора в идеальную газовую фазу, чему соответствуют $\Delta G_u = -RT \ln P^\circ$, теплота испарения сорбата ΔH_u и энтропия испарения Δs_u ;

б) процесс разрушения связей, возникших в результате взаимодействия сорбата с неподвижной фазой, который характеризуется избыточными функциями.

В соответствии с этим, стандартные термодинамические величины ΔH° и ΔS° будут равны:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_u + \Delta h \quad (38)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta s_u + \Delta s. \quad (39)$$

Мольная теплота испарения ΔH_u для температуры опыта T находится по уравнению Клапейрона-Клаузиуса из температурной зависимости давления насыщенного пара чистого сорбата P° :

$$\frac{d \ln P^\circ}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_u}{R} \quad (40)$$

Следует иметь в виду, что при обычной относительной погрешности определения удерживаемых объемов $\pm 2-3\%$ абсолютная ошибка термодинамических величин составляет несколько десятков кал/моль. При сравнительно небольших величинах избыточных функций такие погрешности приводят к большим относительным ошибкам, поэтому значения Δh , Δg и Δs в большинстве случаев носят лишь характер оценки.

Основные погрешности при определении абсолютных хроматографических характеристик связаны с нестабильностью режима работы колонок в течение цикла измерений. Для некоторых вариантов газовой хроматографии, например, при использовании капиллярных колонок, точное измерение количеств неподвижной фазы и расхода газа-носителя невозможно вообще. В таких случаях для отыскания весьма точных термодинамических характеристик целесообразно использовать не абсолютные, а относительные и интерполяционные величины удерживания.

Интерполяционные характеристики удерживания определяются при использовании двух (или более) стандартных веществ, одно из которых, как правило, элюируется ранее рассматриваемого сорбата, а другое после него. Наиболее широко применяют логарифмический индекс удерживания Ковача /, основанный на использовании в качестве стандартов n -парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов в молекуле z и $z+1$:

$$I = 100 \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(z)}}{\lg t'_{R(z+1)} - \lg t'_{R(z)}} + 100 z. \quad (41)$$

Линейный индекс удерживания

$$J = \frac{t_{R(x)} - t_{R(z)}}{t_{R(z+1)} - t_{R(z)}} + z \quad (42)$$

удобен в том отношении, что при его определении не используется время t_0 удерживания несорбирующегося компонента. Логарифмический индекс удерживания может быть записан в виде функции значений свободной энергии сорбции вещества x и двух стандартных n -парафинов:

$$I = 100 \frac{\Delta G^0(x) - \Delta G^0(z)}{\Delta G^0(z+1) - \Delta G^0(z)} + 100 z = \\ = 100 \cdot \frac{\Delta H^0(x) - T\Delta S^0(x) - \Delta H^0(z) + T\Delta S^0(z)}{\Delta H^0(z+1) - T\Delta S^0(z+1) - \Delta H^0(z) + T\Delta S^0(z)} + 100 z. \quad (43)$$

Если допустить, что величины ΔH° и ΔS° постоянны в исследуемом интервале температур, то при понижении температуры индекс удерживания будет стремиться к величине

$$I_n = 100 \frac{\Delta H^\circ (x) - \Delta H^\circ (z)}{\Delta H^\circ (z+1) - \Delta H^\circ (z)} + 100 z, \quad (44)$$

а при повышении температуры

$$I_s = 100 \frac{\Delta S^\circ (x) - \Delta S^\circ (z)}{\Delta S^\circ (z+1) - \Delta S^\circ (z)} + 100 z. \quad (45)$$

Отсюда следует, что основные термодинамические функции растворения сорбатов в неподвижной жидкости могут быть определены на основании экспериментальных значений T путем экстраполяции их к $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$. При $T \rightarrow 0$ $I \rightarrow I_n$ (индекс энтальпии), а при $T \rightarrow \infty$ $I \rightarrow I_s$ (индекс энтропии).

Температурная зависимость индексов удерживания может описываться соотношениями, аналогичными уравнению Антуана:

$$I = A_I + \frac{B_I}{C_I + T}. \quad (46)$$

Константы A_I , B_I и C_I могут быть рассчитаны на основании индексов удерживания при трех температурах. В свою очередь, эти константы связаны с индексами I_n и I_s :

$$A_I = I_s \text{ и } A_I + \frac{B_I}{C_I} = I_n. \quad (47)$$

Если известны значения энтальпии и энтропии сорбции стандартных n -парафинов z и $z+1$, то из уравнений (44) и (45) нетрудно найти ΔH°_x и ΔS°_x .

В случае линейной зависимости индекса удерживания от температуры

$$I = A'_I + B'_I T \quad (48)$$

достаточно знания I при двух температурах.

Наиболее удобно определять термодинамические функции растворения в таких неподвижных жидкостях, которые образуют с n -парафинами атермальные растворы (углеводороды, эфиры фталевой кислоты и т. д.), поскольку здесь в качестве стандартных величин $\Delta H^\circ_{(z)}$ и $\Delta H^\circ_{(z+1)}$ могут быть использованы табличные значения теплоты испарения n -парафинов.

Интерполяционные методы могут быть с успехом использованы и при расчете других термодинамических величин, таких, как коэффициенты активности, избыточные функции,

коэффициенты распределения. Так, для определения γ и K_1 весьма удобно использовать линейный индекс удерживания J (уравнение 42). Величину J можно выразить через мольное удерживание как

$$\Delta J = J - z = \frac{(V_{MM}(x)/V_{MM}(z) - 1)}{(V_{MM}(z+1)/V_{MM}(z)) - 1} \quad (49)$$

Поскольку $V_{MM}^0 = K_1 = \frac{1}{P^0 \cdot \gamma}$, в окончательном виде имеем:

$$\gamma_x = \frac{1}{V_{MM}(z) \cdot P^0_x [V_{MM}(z+1)/V_{MM}(z) - 1] \Delta J + 1} \quad (50)$$

Использование бинарных и полинарных сорбентов открыло широкую возможность регулирования селективности. Это вызвало необходимость детального изучения связи между составом сорбента, условиями опыта и характеристиками удерживания веществ.

Если на твердый носитель наносятся две несмешивающиеся жидкости (например, сквалан и полиэтиленгликоль), то удерживание сорбата может быть определено путем линейной интерполяции характеристик удерживания на индивидуальных фазах:

$$V_g = x_{n,1} V_{g1} + x_{n,2} V_{g2},$$

где x_1 и x_2 — массовые доли индивидуальных жидкостей.

Соответствующие зависимости становятся более сложными, если индивидуальные неподвижные жидкости взаимно растворимы и, особенно, если между ними наблюдается специфическое взаимодействие.

Изменение мольной свободной энергии при переходе сорбата из смешанной неподвижной фазы в газообразную можно представить как

$$\Delta G^0 = \sum x_i \Delta G_i^0 + \Delta g' + \Delta g'', \quad (51)$$

где X_i — мольная доля i -го компонента в полинарной неподвижной фазе; ΔG_i^0 — изменение свободной энергии сорбата, соответствующее индивидуальному i -му компоненту фазы; $-\Delta g'$ — энергия смешения индивидуальных компонентов; $-\Delta g''$ — дополнительная энергия взаимодействия сорбата со смешанным растворителем.

Из предыдущего уравнения с учетом уравнения (19) следует, что

$$\ln V_{MM} = \sum X_i \ln V_{MM,i} + \frac{\Delta g'}{RT} + \frac{\Delta g''}{RT}, \quad (52)$$

где V_{mm} , i — мольное удерживание сорбата индивидуальной i -той неподвижной жидкостью.

Естественно, что $\Delta g'$ и $\Delta g''$ зависят от состава неподвижной фазы и природы сорбата и могут быть как положительными, так и отрицательными. Оба фактора вызывают отклонения от линейной зависимости между $\ln V_{mm}$ и составом неподвижной фазы. Значительные отклонения наблюдаются при сильных специфических взаимодействиях между индивидуальными фазами, образовании комплексных соединений, клатратов, эвтектических смесей, коллоидных систем (фактор $\Delta g''$).

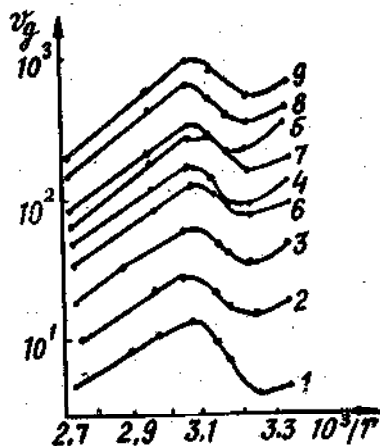
Разделить вклады $\Delta g'$ и $\Delta g''$ несложно. Так, на основании абсолютных характеристик удерживания неполярных соединений, например, n -парафинов, может быть определена величина $\Delta g'$ (так как для них $\Delta g''=0$), а затем на основании относительного удерживания полярных сорбатов при использовании n -парафинов в качестве стандартов рассчитываются значения $\Delta g''$:

$$\ln r = \sum X_i \ln r_i + \frac{\Delta g''}{RT} \quad (53)$$

Наиболее интересным является использование бинарных сорбентов, включающих ингредиенты с различными точками фазовых переходов. На рис. 5 приведен график зависимости $\lg V_g$ от $1/T$ для смеси полиэтиленгликоля со скваланом. Поскольку в исследованном интервале температур агрегатное

Рис. 5. Температурная зависимость абсолютного удельного удерживаемого объема углеводородов на колонке с полиэтиленгликолем-2000

1 — n -гексан; 2 — n -гептан; 3 — n -октан; 4 — n -нонан; 5 — n -декан; 6 — бензол; 7 — толуол; 8 — n -ксилол; 9 — o -ксилол



состояние сквалана остается неизменным, а полиэтиленгликоль при 36–56° С переходит из твердого состояния в жидкое, наблюдается аномальная зависимость удерживания бинарной смеси. В области фазового перехода наблюдается изменение сорбционной емкости в три раза и более, что меняет последовательность элюирования парафиновых и ароматических углеводородов. При низких температурах свойства неподвижной фазы определяются скваланом, так как влияние твердого полиэтиленгликоля невелико; по мере повышения температуры и перехода последнего в жидкое состояние селективность и емкость сорбента увеличиваются.

При изучении термодинамики сорбции веществ следует учитывать искажающее влияние адсорбционных факторов. Вклад адсорбции на поверхности газ — жидкость, газ — твердое тело и жидкость — твердое тело в величину общего коэффициента Генри Γ_{Σ} , а следовательно в хроматографическое удерживание, отчетливо виден из уравнения (2).

Наиболее существенную роль играет адсорбция на поверхности твердого носителя (третье слагаемое в уравнении 2) при малых количествах неподвижной фазы когда она не покрывает полностью поверхности твердого носителя. Адсорбционные свойства носителя, естественно, наиболее отчетливо проявляются в случае полярных сорбатов и неполярных неподвижных жидкостей, вызывая увеличение характеристик удерживания и асимметричное размытие зон. В связи с этим необходимо работать при повышенном содержании неподвижной фазы (при этом уменьшается также вклад адсорбции жидкость — твердое тело), кроме того, целесообразно вклю-

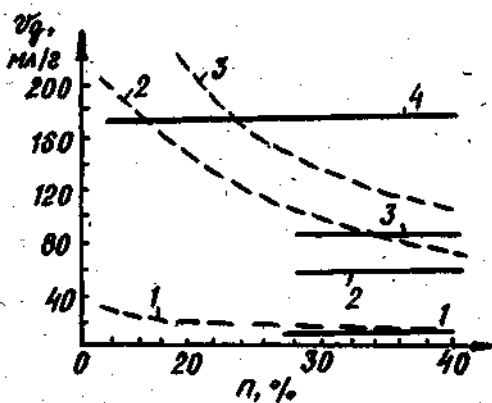


Рис. 6. Зависимость абсолютного удельного удерживаемого объема сорбатов при 100° С от степени пропитки П твердого носителя скваланом (пунктирные линии — хромосорб W, сплошные — хромосорб W, модифицированный 0,1% карбовакса 600): 1 — этанол; 2 — диоксан; 3 — пиридин; 4 — н-октан

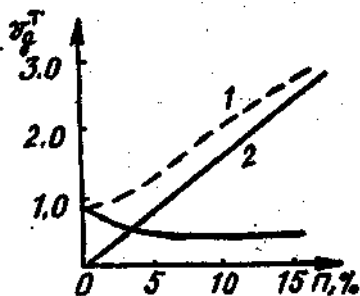
чать в процесс подготовки колонки дезактивацию твердого носителя.

На рис. 6 приведен график зависимости V_g некоторых сорбатов на колонке со скваланом от степени пропитки. Как правило, адсорбционные факторы перестают вносить заметный вклад в удерживание лишь при содержании неподвижной фазы более 25% к массе твердого носителя.

Дезактивацию твердого носителя можно проводить промывкой кислотой или щелочью, обработкой небольшим количеством полярной жидкости и химическим способом. Так, к примеру, добавление к хромосорбу небольшого количества полиэтиленгликоля (см.-рис. 5) существенно, уменьшает зависимость удерживания от пропитки, вклад адсорбционных факторов в удерживание полярных сорбатов на сквалане становится малым. Добавка полярных веществ, содержащих гидроксильную или аминную группу, которые взаимодействуют с активным центром носителя, дезактивирует его.

Влияние адсорбции на поверхности неподвижной жидкости наблюдается в системах полярный сорбат — полярная неподвижная фаза. Соотношение между величинами Γ_1 и $\Gamma_2 S_2$ изменяется при увеличении пропитки v , пользу первого слагаемого, как это видно из рис. 7.

Рис. 7. Зависимость удельного удерживаемого объема от процента пропитки хромосорба $W \beta, \beta'$ — дициандиэтилсульфидом: сорбат — гексен-1; температура 25°С; 1 — удельный удерживаемый объем на 1 г неподвижной фазы; 2 — вклад адсорбции $(\Gamma \frac{x_1}{\rho})$; 3 — вклад адсорбции $(\Gamma_2 S_2)$



Для одновременного учета влияния адсорбции жидкостью и твердым носителем на абсолютный удерживаемый объем существует эмпирическое соотношение

$$V_g = V_g^\infty + a/\Pi + b(1/\Pi - 1/10),$$

где V_g^∞ — значение абсолютного удельного удерживаемого объема при экстраполяции процента пропитки Π к бесконечности (т. е. величина V_g , обусловленная лишь адсорбцией):

\dot{y} и b — константы, характеризующие адсорбцию на поверхности газ — жидкость и жидкость — твердое тело, соответственно. Предполагается, что влияние последнего фактора пренебрежимо мало при 10%-ной пропитке.

К весьма интересным и тонким эффектам относится влияние четности числа углеродных атомов в молекуле n -парафина (влияние/структуры сорбатов) на величину характеристики удерживания его в хроматографической колонке, а также на величину свободной энергии растворения в неподвижной фазе при различных давлениях. Ранее отмечались отклонения для гомологического ряда сорбатов линейной зависимости между логарифмом удерживаемого объема и числом атомов в молекуле. На рис. 8 приведены результаты расчетов термодинами-

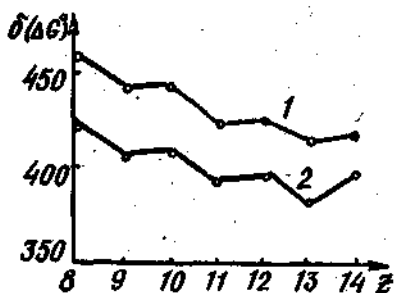


Рис. 8. Зависимость между $\delta(\Delta G^\circ)_{\text{CH}_2}$ (кал/г-атом) и числом углеродных атомов z в молекуле n -парафина. Газ-носитель — аргон. Давление в колонке: 1 — 1,25; 2 — 30 атм.

ки сорбции n -парафинов на полиэтиленгликоле — 400. Рассчитывались значения инкремента свободной энергии растворения, приходящиеся на CH_2 — группу:

$$\delta(\Delta G^\circ)_{\text{CH}_2} = RT \ln(V_{g,z}/V_{g,(z-1)}).$$

Ступенчатый характер графика $\delta(\Delta G^\circ) - z$, и некоторое изменение хода ломаной линии при переходе к повышенному делению свидетельствуют о том, что четность числа z (обуславливающая симметрию молекулы) отражается на характере взаимодействия сорбата как в жидкой, так и в газовой фазах. Расчеты показали, что индекс удерживания парафинов четного ряда, определенный путем интерполяции характеристик удерживания парафинов нечетного ряда, отличается от умноженного на 100 числа углеродных атомов в молекуле на 1—2 единицы, что, естественно, может быть зафиксировано лишь при использовании высокоэффективных колонок. Примерно половина этого эффекта обусловлена общим искривле-

нием зависимости $\lg V_g - z$ и половина — влиянием четности величины z .

Отсюда следует возможность следующей корреляции:

$$\lg V_g = A + Bz + Cz^2 + D\varphi,$$

где A , B , C и D — константы, $\varphi = 1$ при нечетных z и $\varphi = 0$ при четных z .

Определение констант стабильности комплексов

Если неподвижная фаза содержит вещество, способное образовывать комплексы с рассматриваемым сорбатом, то коэффициенты распределения рассчитывают с учетом сорбционных свойств неподвижной фазы (растворителя) и константы устойчивости комплекса. Так, весьма распространенной в газовой хроматографии является система, включающая в качестве неподвижной фазы раствор нитрата серебра в этиленгликоле или другом полярном растворителе, а в качестве сорбата — непредельные углеводороды (олефины). Пусть Γ_p — коэффициент распределения олефина между чистым растворителем и газом. Общая концентрация олефина в жидкой фазе составляет $a = a_1 + a_2$,

где $a_1 = \Gamma_p \cdot c$, $a_2 = K_k \cdot a_1 \cdot [Ag^+]$. Константа стабильности комплекса записывается при этом в обычном виде $K_k = [Ag \cdot Ol] / [Ag^+] \cdot [Ol]$, в числителе — концентрация комплекса, в знаменателе — концентрации ионов Ag^+ и олефина.

Коэффициент распределения олефина между раствором и газовой фазой равен

$$\Gamma = \Gamma_p (1 + K_k [Ag^+]). \quad (54)$$

Для расчета K_k определяются характеристики удерживания сорбатов на колонках с растворами комплексообразователя при различных его концентрациях и рассчитывается коэффициент Γ . Далее константу K_k (в случае образования эквимолекулярного комплекса) вычисляют по уравнению (54), причем Γ_p отвечает величине коэффициента сорбции для колонки с неподвижной фазой, не содержащей комплексообразователя. С целью учета эффекта высаливания, наблюдающегося при высоких концентрациях Ag^+ , коэффициент Γ_p определялся на колонке, которая вместо нитрата серебра содержала нитрат лития.

Более строгое соотношение для расчета K_k должно учитывать влияние коэффициентов активности всех компонентов си-

стемы, а также различия в их молярных объемах, форме молекул и поляризуемости комплексобразователя А и инертного растворителя С. Такое соотношение, в частности, для молярного удерживаемого объема может иметь вид

$$V_M^r = V_{M,C}^r [1 + (\varphi + K_k x_A)] \quad (55)$$

В левой части уравнения молярный удерживаемый объем отвечает смешанной неподвижной фазе А+С при молярной доле комплексобразователя x_A , в правой части молярный удерживаемый объем соответствует чистому растворителю С. Величина $\varphi + 1 = \gamma_{B(C)} / \gamma_{B(A)}$ равна отношению коэффициентов активности сорбата В в растворителе С и чистом комплексобразователе А.

На рис. 9 в качестве примера приведен график зависимости $V_M^r - x_A$ при 100° С некоторых сорбатов и молярных долей комплексобразователя 1-оксо-1-октилокси-3-метилфосфорена-

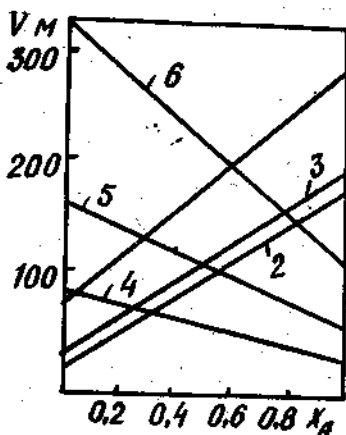


Рис. 9. Зависимость между молярным удерживаемым объемом сорбатов и молярной долей комплексобразователя в смеси со скваланом:

1 — хлороформ; 2 — этанол; 3 — изопропанол; 4-6 — н.парафины C_6-C_8 .

3 в смеси со скваланом. На основании полученных данных определены константы для хлороформа, этанола и изопропанола, оказавшиеся равными соответственно 0,03; 0,05 и 0,045.

Поскольку для полярных растворителей типа этиленгликоля также характерно специфическое взаимодействие с непредельными соединениями, предложено вносить поправки в величину K_k :

$$K_k^0 = K_k \cdot N / \gamma_p$$

где N — число молей растворителя в литре раствора; γ_p —

коэффициент активности сорбата в растворителе. Величина K°_b не зависит от природы растворителя.

Возможны также другие методы определения констант K_b . Например, константа стабильности комплекса равняется величине $(V_{A. \text{отн}}/V_{C. \text{отн}}) - 1$, где удерживаемые объемы сорбата в комплексобразователе и растворителе определены относительно удерживаемых объемов *n*-парафина, имеющего форму молекулы, мольный объем и поляризуемость, близкие к соответствующим свойствам сорбата *B*.

Изотермы сорбции

Фазовые равновесия при высоких концентрациях сорбата можно изучать с помощью различных вариантов хроматографии. Наиболее удобным методом определения изотерм адсорбции является метод Глюкауфа, основанный на применении фронтального варианта (классический вакуумный метод сложен по аппаратурному оформлению).

Основой для определения изотермы является контур хроматографической зоны, причем допускают, что он практически не искажается под влиянием диффузионных и кинетических факторов. Считается, что преимущественное размытие тыла зоны обусловлено выпуклой изотермой сорбции, преимущественное размытие фронта — вогнутой, симметричный пик соответствует линейной изотерме и подчиняется закону Генри (см. рис. 1). В общем случае адсорбция подчиняется изотерме Ленгмюра

$$a = \frac{k \cdot c}{1 + k \cdot c}$$

где a — количество адсорбированного вещества; c — равновесная концентрация сорбата в газовой фазе; k — константа сорбционного равновесия. Если адсорбированное количество вещества a отнести к 1 г адсорбента, то

$$a = \frac{1}{g} \int_0^c V_c dc, \quad (56)$$

где g — масса адсорбента, г; V_c — приведенный удерживаемый объем, отвечающий концентрации сорбата c .

Поскольку V_c пропорционален $t_h - t_0$, где t_h и t_0 — расстояния на хроматограмме, отвечающие соответственно удержи-

ванию сорбата и несорбирующегося газа, уравнение (56) может быть записано следующим образом:

$$a = \frac{1}{g} \cdot k \int_0^h (t_h - t_0) dh, \quad (57)$$

где k — калибровочный коэффициент, определяемый как отношение введенной пробы к площади полученного пика; $h = c/k$ — отклонение пера регистратора, соответствующее концентрации c . Таким образом, изотерма адсорбции определяется как зависимость между площадью пика Q и соответствующим ей отклонением пера регистратора h (рис. 10).

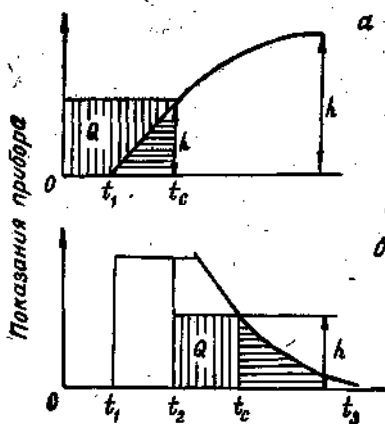


Рис. 10. Определение изотерм адсорбции по размытым передней (а) и задней (б) границам зоны:

t_1 — время начала регистрации зоны; t_c — время, отвечающее концентрации сорбата C ; t_2 — время начала продувки колонки чистым азотом (начало десорбции); t_3 — время «окончания» десорбции

Для измерения констант фазового равновесия при высоких концентрациях сорбата как в системах газ — твердое тело, так и в системах газ — жидкость может быть применен метод вакантохроматографии (предложенный Жуховицким и Туркельтаубом), который является разновидностью дифференциальной хроматографии. Метод дифференциальной хроматографии заключается в следующем. В колонку периодически вводят порцию смеси, состоящей из тех же компонентов, что и исследуемая смесь, непрерывно протекающая через слой сорбента, но и в других процентных соотношениях. На хроматограмме регистрируются пики, соответствующие разности концентраций компонентов в обеих смесях. Суть вакантохроматографии состоит в том, что периодически вводятся в колонку порции чистого сорбата.

Для определения коэффициента Γ (и в дальнейшем термодинамических функций) газ-носитель насыщается парами сорбата в термостатированной трубке и непрерывно пропускается через колонку. После ввода пробы газа-носителя на хроматограмме регистрируется пик, более симметричный, чем на обычных хроматограммах. Далее коэффициент Γ рассчитывается на основании эффективного удерживаемого объема $V_N = (t_R - t_0) \cdot I^2 \cdot V_a$:

$$\Gamma = \frac{1}{(W_{ж}/V_N) + c/\rho},$$

где $W_{ж}$ — объем неподвижной жидкости в колонке; ρ — плотность жидкого сорбата при рабочей температуре.

Изучение кинетики каталитических реакций

Газовая хроматография использовалась ранее для исследования кинетики химических реакций как чисто аналитический метод, позволяющий определить состав продуктов, извлекаемых из реактора через определенные промежутки времени. Разумеется, такой метод непригоден для быстро протекающих реакций.

Впервые изучение каталитических гетерогенных реакций при сочетании микрореактора и хроматографа было проведено Эмметом для исследования каталитических процессов крекинга нефти. Сущность метода заключается в том, что микрореактор устанавливается перед хроматографической колонкой и исходное вещество вводится в реактор небольшой пробой (в виде импульса), которая, проходя через слой катализатора, потоком газа-носителя подается в разделительную колонку. Проведение процесса при различных скоростях газа-носителя и величинах импульса позволяет установить зависимость между условиями реакции и составом катализата.

Комплексный метод исследования кинетики каталитических реакций, связанный с проведением реакций в хроматографическом режиме, был предложен Рогинским, Яновским и др. В трубке, заполненной катализатором, в потоке газа-носителя одновременно происходит химическая реакция и разделение компонентов. Получены уравнения для определения констант скоростей и энергии активации реакций различных порядков. В частности, скорость реакции V и коэффициент Γ можно получить из простого соотношения

$$V = \frac{\beta m V_a}{V_{пр} \cdot V_{кат}} = k \Gamma^n c^n,$$

где β — степень превращения; m — количество введенного реагента; $V_{пр}$ — объем пробы; $V_{кат}$ — объем слоя катализатора; k — эффективная константа скорости; n — порядок реакции. Метод позволяет достаточно просто изучать температурную зависимость активности катализатора. Если в качестве газа-носителя использовать водород, который одновременно служит реагентом, можно таким методом изучать реакции гидрирования (дегидрирования), адсорбции водорода и дейтерия.

Возможно хроматографическое изучение жидкофазных каталитических реакций. Так, Березкиным с сотр. была исследована реакция сопряжения диенов с ангидридом хлормалеиновой кислоты, который служил неподвижной жидкостью в колонке. Процесс проводили при различных скоростях газа-носителя и в каждом случае фиксировали количество непрореагировавшего диена, что позволило определить константу скорости реакции. В последние годы развивается новый метод исследования гетерогенных систем — термохроматография, основанный на подвижном температурном поле.

Таким образом, газовая хроматография позволяет исследовать не только кинетику и механизм различных реакций, но и такие специфические особенности гетерогенных катализаторов, как процесс их разработки, формирования, отравления и регенерации. Преимуществом таких исследований является быстрота определения различных характеристик катализаторов.

Глава III

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВ, ЖИДКОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Рассмотренные в главе I зависимости между величинами удерживания сорбатов и их физико-химическими свойствами, могут быть использованы не только для идентификации неизвестных веществ, но и для решения обратной задачи — определения свойств сорбатов по их характеристикам удержива-

ния. Метод базируется на использовании зависимостей между логарифмом удерживания и температурой кипения, давления насыщенного пара или числом углеродных атомов в молекуле, например,

$$\begin{aligned} \lg r &= a_1 + b_1 T_{\text{кип}}, \\ \lg r &= a_2 + b_2 \lg P^0, \\ \lg r &= a_3 + b_3 z. \end{aligned}$$

Рядом авторов установлены связи с молекулярным весом, молярной рефракцией, парахором, дипольным моментом, абсолютной энтропией и другими свойствами парафинов и гетероорганических соединений. Однако при использовании подобных зависимостей для целей определения физико-химических характеристик веществ следует учитывать, что зависимости носят приближенный характер (такие корреляции обеспечивают достаточно высокую точность лишь в пределах групп сорбатов близкого строения). Поэтому целесообразность подобных измерений должна устанавливаться в каждом конкретном случае в зависимости от необходимой точности измерений и от степени строгости корреляций.

В настоящее время имеется большое число работ, посвященных определению характеристик удерживания веществ по аддитивной схеме. Действительно, как указывал Мартин, свободная энергия сорбции может быть рассчитана путем суммирования инкрементов A функциональных групп молекул сорбата

$$\Delta G^0 = \sum n_i A_i,$$

где n_i — число групп определенного типа. Отсюда следует аддитивность $\lg V_r$ и индекса удерживания k' , причем инкременты могут соответствовать не только структурным элементам молекул сорбата, но и типам связей углерод — углерод.

Упругость пара и теплота испарения

Один из вариантов определения давления насыщенного пара веществ основан на ступенчатой хроматографии. Колонки заполняют инертным твердым носителем, на насадку вводят определенное количество исследуемого вещества (жидкого при температуре колонки), после элюирования которого газом-носителем на хроматограмме регистрируется достаточно широкая ступень. Ширина ступени (в единицах времени), ум-

ноженная на расход газа-носителя, равна объему газа, в котором содержится исследуемое вещество с концентрацией, отвечающей давлению насыщенного пара.

Более простой метод предусматривает поочередное введение в колонку исследуемого вещества и стандарта с известным давлением насыщенного пара. При этом считается, что отношение высот ступеней, полученных при одинаковом режиме работы колонки, равно отношению давлений паров.

Давление насыщенного пара и теплоту испарения можно определить также путем заполнения калиброванного объема исследуемым паром с последующим вытеснением его газом-носителем в колонку и регистрацией пика на хроматограмме. Расчет проводят на основе калибровочных графиков, связывающих высоту или площадь пика с давлением насыщенного пара. Проведение эксперимента при нескольких температурах и построение графика, связывающего логарифм высоты пика h с обратной абсолютной температурой, позволяет, в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса, определить теплоту испарения ΔH_{ii} :

$$\frac{d \ln P^0}{d (1/T)} = \frac{d \ln h}{d (1/T)} = - \frac{\Delta H_{ii}}{2,303 R} \quad (58)$$

При термостатировании калиброванного объема в пределах $0,01^\circ$ и строгом постоянстве других параметров погрешность определения ΔH_{ii} составляет 1—3 отн. %.

Молекулярная масса

Хроматографические установки с денситометрическим детектором (плотномером) пригодны для определения молекулярной массы как индивидуальных веществ, так и компонентов сложных смесей.

Если обозначить плотности газа-носителя и элюата соответственно через ρ_T и ρ_s , а молекулярную массу газа-носителя и исследуемого вещества — через M_1 и M_x , то

$$\rho_T = M_1 P/RT$$

и

$$\rho_s = (x_1 M_1 + x_x M_x) P/RT,$$

где P — давление в системе. Отсюда

$$\Delta \rho = \rho_s - \rho_T = x_x (M_x - M_1) P/RT. \quad (59)$$

Весовое количество исследуемого вещества может быть выражено через объем V элюата:

$$g_x = \int_0^{\infty} \frac{x_x M_x P}{RT} \cdot dV$$

и в соответствии с (59)

$$g_x = \frac{M_x}{M_x - M_1} \cdot \int_0^{\infty} \Delta p dV.$$

Поскольку сигнал детектора пропорционален Δp , очевидно, что

$$g_x = k \frac{M_x}{M_x - M_1} \cdot Q_x,$$

где Q_x — площадь пика; k — константа прибора. Обозначив число молей исследуемого вещества через N_x , а его объем через V_x , имеем

$$N_x = k \frac{Q_x}{M_x - M_1} \quad (60)$$

$$V_x = k_1 \frac{Q_x}{M_x - M_1} \quad (61)$$

Последние соотношения открывают несколько возможностей определения молекулярной массы M_x .

1. Если к исследуемому веществу добавить стандарт с молекулярной массой $M_{ст}$ и провести двукратное хроматографическое разделение полученной смеси при использовании газов-носителей различной молекулярной массы M_1 и M_2 , то в первом случае будут зарегистрированы пики с площадями Q_x и $Q_{ст}$, а во втором — с площадями Q'_x и $Q'_{ст}$. Поскольку для обоих экспериментов используется смесь одного и того же состава, то

$$Q_x/g_{ст} = Q'_x/g'_{ст}$$

и

$$\frac{Q_x}{Q_{ст}} \cdot \frac{M_{ст} - M_1}{M_x - M_1} = \frac{Q'_x}{Q'_{ст}} \cdot \frac{M_{ст} - M_2}{M_x - M_2} \quad (61a)$$

Такой метод может применяться для определения молекулярных масс в диапазоне до 600. Точность измерения может быть достигнута 5 отн. %, если разность $M_2 - M_1$ достаточно велика, для чего в качестве одного из газов-носителей рекомендован фреон-12.

2. Если к исследуемому веществу добавить фиксированное количество стандарта, то

$$\frac{g_x}{g_{ст}} = \frac{Q_x}{Q_{ст}} \cdot \frac{M_x}{M_x - M_1} \cdot \frac{M_{ст} - M_1}{M_1}$$

При равных объемных количествах V_x и $V_{ст}$ соотношение в соответствии с (61) принимает вид

$$M_x = \frac{Q_x}{Q_{ст}} = [(M_{ст} - M_1) + M_1]$$

Таким образом, появляется возможность измерений M_x на основании лишь одного эксперимента с одним газом-носителем. Погрешность метода не превышает 3 отн. % для M_x порядка 50—200 и использовании фреона-12 в качестве газа-носителя.

Разумеется, для анализа сложных смесей с одновременным определением молекулярных масс компонентов пригоден лишь вариант 1.

3. Определение молекулярных масс малолетучих соединений может быть осуществлено при использовании их в качестве неподвижных, фаз. Прежде всего, в пределах гомологического ряда справедлива линейная зависимость $\lg V_r - 1/M$. Эта корреляция может быть распространена и на полимерные системы, в частности, на полиэтиленгликоль. Здесь в качестве сбрбата рекомендуется применять метанол, молекулы которого вступают во взаимодействие главным образом с концевыми группами гликоля. Поэтому характеристика удерживания связана с количеством последних, пропорциональным $1/M$.

4. Простой и точный метод определения M_x высокомолекулярных соединений был предложен Жухвицким с сотр. Схема прибора включает катарометр, в камеры которого поступают потоки газа, насыщенные легким растворителем. Насыщение осуществляется в термостатированных сосудах. Добавление в один из сосудов небольшого количества высокомолекулярного соединения вызывает дисперсию упругости пара растворителя и, следовательно, разбаланс моста катарометра вследствие различия в составе потоков. Поскольку депрессия упругости пара $\Delta P/\Delta P^0$ соответствует мольной доле нелетучего соединения, то можно определить его молекулярную массу. Погрешность метода менее 1 отн. %.

Коэффициент диффузии

Принципиальная возможность расчета коэффициентов диффузии веществ в газовой и жидкой фазах становится очевидной из рассмотрения соотношений (13) и (14). Действительно, на основании графика $H-1/\alpha$ (или α) можно определить

вклад продольной диффузии в общую величину размытия зоны в колонке и определить затем значение коэффициента диффузии D_r . В случае использования полой трубки диаметра d в соответствии с уравнением (14) коэффициент диффузии вычисляется как

$$D_r = \frac{a}{4} \cdot \left(H \pm \sqrt{H^2 - \frac{d^2}{12}} \right) \quad (62)$$

При проведении эксперимента следует обратить особое внимание на необходимость ламинарности газового потока (поскольку уравнение (62) получено для параболического распределения скоростей по сечению) и уменьшения «концевых» эффектов, связанных с влиянием объема вводимой пробы, объема детектора и т. д. В этой связи Гиддингс предложил наряду с основной рабочей полой трубкой длиной $z_1=1$ м использовать трубку длиной $z_2=14$ м (диаметры трубок одинаковы). Величина газовой пробы составляла в большинстве случаев 0,02—0,08 мл.

С учетом «концевых» эффектов величина ВЭТ определялась как

$$H = (L_2 - L_1) \cdot (\tau_2^2 - \tau_1^2) / (t_2 - t_1)^2,$$

где время удерживания t_1 и ширина пика τ_1 относятся к первой колонке, а t_2 и τ_2 — ко второй.

Существенным достоинством методики являются ее простота и достаточно высокая точность. Так, за 36 часов может быть проведено до 200 определений при погрешности порядка 1 отн. %. Давление в колонке практически не влияет на точность определений и величина коэффициента диффузии может быть приведена к нормальным условиям:

$$D_r^0 = D_r \cdot P_0 / 760.$$

Кроме того, точность анализа определяется, в частности, и точностью измерения ширины пика, размытие пика должно быть достаточным для точного измерения τ_1 и τ_2 . Представляет интерес метод, заключающийся в том, что через некоторый отрезок времени после ввода пробы поток газа-носителя перекрывается с целью получения достаточно размытой зоны, ширина которой обусловлена влиянием лишь молекулярной диффузии. Далее поток газа-носителя вновь восстанавливается и полученная зона фиксируется детектором.

Наконец, измерение D_T при различных температурах позволяет определить значение показателя степени n в соотношении

$$D_{T_1} = D_{T_2} (T_1/T_2)^n,$$

где D_{T_1} соответствует температуре T_1 а D_{T_2} — температуре T_2 .

Метод газовой хроматографии позволяет определять диффузию газов (и одновременно объем пор) в порах адсорбентов и катализаторов. Так, к примеру, диффузия азота в порах оксида алюминия при -78° составляет лишь около 6% значения коэффициента молекулярной диффузии.

Коэффициенты диффузии в жидкости также могут определяться на основе уравнения (13), однако расчеты приведут к получению удовлетворительных данных лишь в том случае, если известен характер распределения жидкости на носителе («геометрия» пленки). Проще всего использовать для этой цели капиллярные колонки, если обеспечивается нанесение на стенки равномерного слоя жидкости. Методика измерений та же, что и при исследовании газовой диффузии.

Вириальные коэффициенты

Как видно из соотношений (3) и (30), зная коэффициенты распределения Γ или активности γ^∞ , измеренные при различных давлениях, можно определить величины, характеризующие неидеальность газовых смесей сорбата и газа-носителя. Если газ-носитель заметно не растворяется в неподвижной фазе, то в интервале давлений до 15—20 кгс/см² можно ограничиться двумя членами разложения (28). В таком случае зависимость между удерживаемым объемом сорбата и давлением может быть представлена в виде

$$\ln V_N = \ln V_N^* + \beta P_0 J_3^* \quad (63)$$

В этом уравнении коэффициент β равен $(2B_{12} - V^\infty)/RT$, а фактор градиента давления J_3^* определяется по уравнению (6). V_N^* — предельное значение удерживаемого объема, отвечающего $P_0 \rightarrow 0$, причем

$$\ln V_N^* = \ln \frac{N_{ж} \cdot RT}{\gamma^\infty P_0} - \frac{B_{11} - V^0}{RT} \cdot P_0 \quad (64)$$

Число молей неподвижной жидкости в колонке $N_{ж}$ не зависит от природы газа-носителя. Таким образом, на основании зависимости логарифма удерживаемого объема от давления

рассчитывают второй смещанный вириальный коэффициент B_{12} (по наклону прямой), а также значение коэффициента активности γ^∞ (по ординате точки пересечения прямой с осью удерживаемых объемов).

Уравнение (63) может быть преобразовано к виду

$$\lg V_g = \lg V_g^0 + \frac{2B_{12} - V^\infty}{2,303 RT} \cdot \bar{P}, \quad (65)$$

где величина V^∞ может быть заменена мольным объемом жидкого сорбата V^0 (см³/моль) при температуре опыта T .

На рис. 11 приведен график зависимости $\lg V_g$ для *n*-октана от среднего давления \bar{P} в колонке для трех газов-носителей

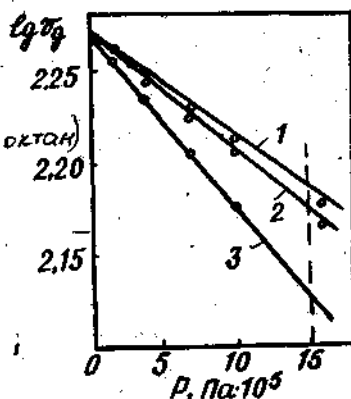


Рис. 11. Зависимость между $\lg V_g$ и средним давлением в колонке при использовании в качестве газа-носителя азота (1), аргона (2), CO_2 (3) на колонке с 30% динонилфталатом на хромосорбе W при $T=353,2 \text{ K}$.

лей. Независимость V_g^0 от природы газа-носителя подтверждается пересечением всех прямых в одной точке на оси V_g .

Коэффициенты B_{12} вычисляются непосредственно по формуле:

$$-B_{12} = \frac{1,15 RT \Delta \lg V_g}{\Delta P} - 0,5 V^0, \quad (66)$$

где $\Delta \lg V_g$ — разность логарифмов удерживаемых объемов сорбата при двух различных давлениях (из величины $\lg V_g$ при меньшем давлении вычитается величина $\lg V_g$ при большем давлении); ΔP — разность соответствующих давлений ($\Delta P > 0$).

Необходимо отметить, однако, что ошибка в 1% при определении характеристики удерживания приводит к ошибке в 10% расчетного значения B_{12} . Наряду с этим, причиной по-

грешности является растворимость газа-носителя в неподвижной фазе.

Между значениями V_{12} для *n*-парафинов и числом углеродных атомов в их молекулах была установлена линейная зависимость.

Хроматографическое определение вириальных коэффициентов может быть значительно упрощено путем использования интерполяционного метода. Так же, как и всякое определение сорбционных характеристик, разделение сложной смеси на высокоэффективной колонке и расчет индексов удерживания может служить основой для вычисления V_{12} для бинарных смесей каждого из компонентов с газом-носителем. Было установлено, что в интервале давлений до 20—25 кгс/см² зависимость между индексом I и давлением в колонке практически линейна. После некоторых преобразований получаются соотношения, связывающие интерполяционные функции с величинами V_{12} .

Так, для логарифмического индекса удерживания

$$\frac{\Delta I}{\Delta P} = \frac{100(\beta_x - \beta_z) - (I_1 - 100z)(\beta_{z+1} - \beta_z)}{\ln \sigma_r}, \quad (67)$$

где $\Delta I = I_2 - I_1$ и $\Delta P = P_2 - P_1$ (I_1 и I_2 — индексы удерживания сорбата при давлениях в колонке P_1 и P_2); коэффициенты $\beta = (2V_{12,i} - V^\infty) / 2,303RT$, при $i = x, z, z+1$; σ_r — отношение приведенных времен удерживания *n*-парафинов ($z+1$) и z при давлении P_2 . Соотношение (67) дает возможность определять значение V_{12} по значениям V_{12} для двух *n*-парафинов. Метод имеет и более общее применение, так как возможно определение смешанного второго вириального коэффициента по известным значениям V_{12} любых двух веществ, элюируемых до и после исследуемого сорбата.

Наряду с определением вторых смешанных, вириальных коэффициентов может быть дана оценка влияния растворимости газа-носителя в неподвижной фазе на удерживание сорбатов, а также влияние неидеальности газовой фазы на энтакльпию сорбции при повышенных давлениях.

Диэлектрическая проницаемость и дипольные моменты веществ

Существует возможность определения диэлектрической проницаемости неподвижных фаз на основе характеристик удерживания сорбатов. Если исходить из простой модели, со-

гласно которой при переходе молекулы радиуса r_m с дипольным моментом μ из вакуума в диэлектрик с диэлектрической проницаемостью ϵ совершается работа

$$A = \frac{2}{9} \cdot \frac{\mu^2}{r_m^3} \cdot (1 - 1/\epsilon).$$

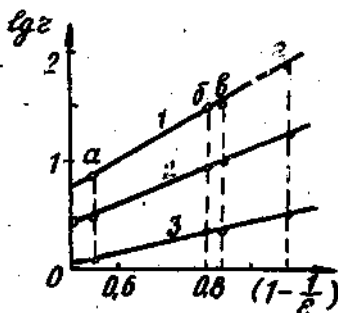
Во многих случаях существует линейная связь между логарифмом удерживаемого объема и $1/\epsilon$. В связи с этим было предложено определять диэлектрическую проницаемость на основе отношения логарифмов удерживания двух сорбатов, имеющих равную молярную рефракцию:

$$RT \ln r = \frac{2}{9} \cdot \frac{\Delta\mu^2}{r_m^3} \cdot (1 - 1/\epsilon),$$

где $\Delta\mu$ есть разность дипольных моментов сорбатов. О точности метода можно судить по графику, приведенному на рис. 12. Требования равенства молярных рефракций выдвигаются

Рис. 12. Зависимость отношения удерживаемых объемов ацетона и пропана (1), этилбромид и н-бутана (2), диэтилового эфира и н-пентана (3) от диэлектрической постоянной неподвижной фазы.

Температура 20° С; а — н-гексадекан; б — диоктилфталат; в — дибутилфталат; г — нитробензол



с целью устранения влияния электронной поляризуемости в соответствии с уравнением Клаузиуса-Мосотти. При определении ϵ не следует использовать сорбаты, вступающие в специфическое взаимодействие с неподвижной фазой, поскольку энергия такого взаимодействия не коррелируется с диэлектрической проницаемостью сорбента. По-видимому, описываемое определение может быть выполнено более точно при использовании модели Онзагера, учитывающей взаимную поляризацию молекул:

$$RT \ln r = \frac{\Delta\mu^2}{r_m^3} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}.$$

На основании этих уравнений могут быть измерены и дипольные моменты сорбатов, если известно значение ϵ непод-

вижной фазы. Линейная зависимость, между логарифмом относительного удерживаемого объема и дипольным моментом сорбата была, к примеру, установлена для групп изомерных алкилфенолов (стандарт—фенол). На рис. 13 приведен один из графиков, построенный для колонки с апиезоном.

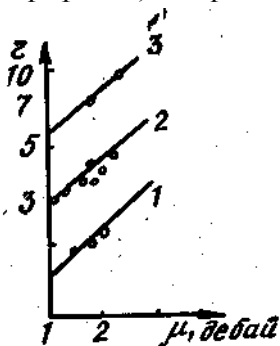


Рис. 13. Зависимость относительного удерживаемого объема (логарифмическая шкала) алкилфенолов (стандарт—фенол) от их дипольного момента. Колонка с апиезоном z ; температура 135°C :

1 — метилфенолы; 2 — диметилфенолы; 3 — триметилфенолы

В заключение следует сказать, что описанные выше методы не исчерпывают всех возможностей газовой хроматографии. Газовая хроматография применяется для изучения структуры и свойств высококипящих соединений. Разного рода фазовые переходы неподвижной фазы можно зафиксировать по изменению характеристик удерживания стандартных сорбатов. Действительно, известная зависимость логарифма удерживания от температуры колонки $\lg r = A + B/T$ нарушается, если происходит изменение фазового состояния сорбента. Метод является весьма перспективным для определения:

- 1) температуры замерзания при повышенных давлениях;
- 2) температуры перехода вещества из изотропного в жидкокристаллическое состояние (а также из нематического в смектическое), из твердофазного в жидкокристаллическое;
- 3) температурных интервалов фазовых переходов; в полимерных материалах и других высокомолекулярных соединениях и их смесях.

Кроме того, достаточно хорошо разработаны хроматографические методики определения удельной поверхности, общего объема пор и распределения их по размерам, теплопроводности газов, плотности веществ, вязкости различных материалов, экстракционных свойств растворителей. По мере дальнейшего развития неаналитической газовой хроматографии этот перечень, по-видимому, в значительной степени расширится,

Глава IV

ЗАДАЧИ

Задача 1. Определить коэффициенты распределения, активности и термодинамические функции растворения циклогексана в динонилфталате, если абсолютные мольные удерживаемые объемы V_g циклогексана на колонке с динонилфталатом составляют:

T, К	V_g , см ³ /г
353,2	68,3
363,2	51,9
373,2	39,5

Газ-носитель — аргон, среднее давление в колонке $P=1,44 \cdot 10^5$ Па (1,47 кгс/см²).

Расчет. Молекулярная масса динонилфталата равна 418,63.

Абсолютный мольный удерживаемый объем в соответствии с уравнением (10):

$$\text{при } 352,2 \text{ К} \quad V_M = 68,3 \cdot 418,62 = 28,59 \text{ л/моль,}$$

$$\text{при } 363,2 \text{ К} \quad V_M = 51,9 \cdot 418,62 = 21,73 \text{ л/моль,}$$

$$\text{при } 373,2 \text{ К} \quad V_M = 39,5 \cdot 418,62 = 16,54 \text{ л/моль.}$$

Мольное удерживание согласно уравнению (11) и коэффициент распределения K_1 равны:

$$\text{при } 353,2 \text{ К} \quad V_{MM} = 28,59/22,42 = 1,275; K_1 = 0,784;$$

$$\text{при } 363,2 \text{ К} \quad V_{MM} = 21,73/22,42 = 0,969; K_1 = 1,032;$$

$$\text{при } 373,2 \text{ К} \quad V_{MM} = 16,54/22,42 = 0,738; K_1 = 1,355.$$

Давления насыщенного пара циклогексана при температурах 353,2; 363,2 и 373,2 К соответственно равны $0,991 \cdot 10^5$; $1,328 \cdot 10^5$ и $1,747 \cdot 10^5$ Па.

Отсюда значения коэффициента активности γ по уравнению (26) соответственно равны 0,802; 0,788 и 0,786.

Соответствующие значения коэффициента Генри, рассчитанные по формуле

$$\Gamma = V_g \frac{T}{273,2} \cdot p,$$

$$\begin{aligned} \text{равны:} \quad \Gamma &= 68,3 \cdot 353,2 \cdot 0,927/273,2 = 81,8 \\ \Gamma &= 51,9 \cdot 363,2 \cdot 0,919/273,2 = 63,4 \\ \Gamma &= 39,5 \cdot 373,2 \cdot 0,912/273,2 = 56,7 \end{aligned}$$

Плотность циклогексана при 353,2 К $\rho = 0,7199$ г/см³, его молекулярная масса $M = 84,16$. Отсюда мольный объем $V^0 = 116,9$ см³/моль.

Из табличных данных следует, что при 353,2 К второй вириальный коэффициент для циклогексана $B_{11} = -1095$ см³/моль. Значение второго вириального коэффициента для аргона при 353,2 К приближенно можно принять $B_{22} = -7$. Второй смешанный вириальный коэффициент для системы аргон—циклогексан $B_{12} = -86$ см³/моль.

На основании приведенных данных по уравнению (30) можно определить значения γ^∞ при 353,2 К:

$$\begin{aligned} \lg \gamma^\infty &= \lg 0,802 - \frac{0,9780}{2,3026 \cdot 82,057 \cdot 352,2} (-1095 - 116,9) + \\ &+ \frac{1,42}{2,3026 \cdot 82,057 \cdot 353,2} (-2,86 - 7 - 116,9) = \bar{1},9156 \end{aligned}$$

и $\gamma^\infty = 0,823$. Таким образом, поправка на неидеальность газовой фазы составляет

$$\frac{0,823 - 0,802}{0,802} \cdot 100 = 2,6\%$$

Дальнейшие расчеты проводятся без введения этой поправки.

Значения парциальной мольной свободной энергии растворения сорбата (уравнение 19):

$$\begin{aligned} \text{при } 353,2 \text{ К } \Delta G^0 &= 8,314 \cdot 353,2 \cdot 2,3026 \cdot \lg 1,275 = \\ &= 713,8 \text{ Дж/моль (170,5 кал/моль),} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{при } 363,2 \text{ К } \Delta G^0 &= 8,314 \cdot 363,2 \cdot 2,3026 \cdot \lg 0,969 = \\ &= -95,3 \text{ Дж/моль (-23 кал/моль),} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{при } 373,2 \text{ К } \Delta G^0 &= 8,314 \cdot 373,2 \cdot 2,3026 \cdot \lg 0,738 = \\ &= -951,5 \text{ Дж/моль (-227 кал/моль).} \end{aligned}$$

Парциальная мольная энтальпия растворения согласно уравнению (22) при использовании V_g для интервала температур 353,2—373,2 К составляет

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= 2,3026 \cdot 8,314 \frac{\lg 68,3 - \lg 39,5}{353,2^{-1} - 373,2^{-1}} = 29,9 \text{ кДж/моль} = \\ &= 7,14 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Мольная энтропия растворения (см. уравнение 20) при средней температуре 363,2 К

$$\Delta S^0 = \frac{7145 + 23}{363,2} = 19,74 \text{ э. е.}$$

Избыточные термодинамические функции при 353,2 К:

$$\Delta g = -RT \ln \gamma = -8,314 \cdot 2,3026 \cdot 353,2 \cdot \lg 0,802 =$$

$$= 652 \text{ Дж/моль (156 кал/моль),}$$

при 363,2 К $\Delta g = 720$ Дж/моль (172 кал/моль)

и при 373,2 К $\Delta g = 748$ Дж/моль (179 кал/моль).

Для интервала температур 353,2—373,2 К

$$\Delta h = -2,3026 \cdot 8,314 \frac{\lg 0,802 - \lg 0,786}{353,2^{-1} - 373,2^{-1}} =$$

$$= -1038 \text{ Дж/моль (-248 кал/моль).}$$

При 363,2 К

$$\Delta s = \frac{-248 + 172}{363,2} = -1,2 \text{ э. е.}$$

Задача 2. Определить значения мольной свободной энергии сорбции углеводородов C_3 и C_9 скваланом при 373,2 К, а также мольной энтальпии сорбции в интервале 303,2—373,2 К, если соответствующие значения для *n*-парафинов (табл. 1) равны:

Таблица 1

Углеводород	ΔG^0 при 373,2 К		ΔH^0	
	кДж/моль	ккал/моль	кДж/моль	ккал/моль
н-гексан	1,151	0,275	34,16	8,16
н-гептан	3,513	0,839	38,39	9,17
н-октан	5,795	1,384	42,71	10,20

Значения логарифмического индекса удерживания углеводородов при 303,2 и 373,2 К приведены в табл. 2.

Расчет. Для расчетов используем интерполяционный метод определения термодинамических функций (уравнения 43 и 44). Сделаем некоторые математические преобразования этих уравнений, получаем

$$\Delta G_x^0 = \frac{\delta I}{100} \cdot (\Delta G_{(z+1)}^0 - \Delta G_{(z)}^0) + \Delta G_z^0, \quad (68)$$

где $\delta I = I - 100z$,
а также

$$\Delta H_x^0 = \frac{\delta I_n}{100} \cdot (H_{z+1}^0 - \Delta H_z^0) + \Delta H_z^0, \quad (69)$$

где

$$\delta I_n = I_n - 100z = \delta I_1 - \frac{I_2 - I_1}{T_2 - T_1} \cdot T_1. \quad (70)$$

Таблица 2

Углеводород	I	
	303,2 К	373,2 К
2, 2, 3, 3-тетрабутилбутан	720,7	738,1
3, 3-диметилгексан	741,1	749,4
2, 3-диметилгексан	759,0	763,4
2, 3, 3-триметилпентан	755,5	770,8
3-этилгексан	772,1	774,9
3-метил-3-этилпентан	770,4	783,1
2, 4-диметилгептан	821,1	822,5
2-метил-4-этилгексан	823,2	827,1
4, 4-диметилгептан	825,3	833,4
3, 5-диметилгептан	832,6	836,4

Индексы удерживания I_1 и I_2 соответственно относятся к температурам T_1 и T_2 ; $\delta I_1 = I_1 - 100z$; $(I_2 - I_1)/(T_2 - T_1)$ равно коэффициенту B'_I в уравнении (48).

В соответствии с уравнением (68) для углеводородов 1—6, которые элюируются между н-гексаном и н-гептаном

$$\Delta G_x^0 = \frac{\delta I}{100} (3,513 - 1,151) + 1,151 \text{ кДж/моль}$$

или

$$\Delta G_x^0 = \frac{\delta I}{100} (0,839 - 0,275) + 0,275 \text{ ккал/моль.}$$

Так, для 2, 2, 3, 3-тетраметилбутана при 373,2 К

$$\begin{aligned} \Delta G_x^0 &= \frac{38,1}{100} (3,513 - 1,151) + 1,151 = \\ &= 2,051 \text{ кДж/моль (0,490 ккал/моль)}. \end{aligned}$$

Остальные результаты приведены в таблице. Аналогично проводятся расчеты для углеводов 7—10, которые элюируются между n-гептаном и n-октаном.

В соответствии с уравнением (70) для 2, 2, 3, 3-тетраметилбутана

$$\delta I_n = 20,7 - \frac{738,1 - 720,6}{373,2 - 303,2} \cdot 303,2 = -54,6$$

Отсюда, согласно уравнению (69)

$$\begin{aligned} \Delta H_x^\circ &= \frac{-54,6}{300} (38,39 - 34,16) + 34,16 = \\ &= 31,90 \text{ кДж/моль (7,62 ккал/моль)} \end{aligned}$$

Остальные результаты приведены в табл. 3.

Примечание. Если зависимость индекса удерживания от температуры отклоняется от линейности, то для расчета термодинамических функций сорбции, в соответствии с уравнением (46), используются значения индексов удерживания при трех температурах.

Таблица 3

ΔG_x° при 373,2 К		δI_n	ΔH_x°	
кДж/моль	ккал/моль		кДж/моль	ккал/моль
2,051	0,490	-54,6	31,90	7,62
2,319	0,554	5,2	34,37	8,21
2,650	0,633	39,9	35,84	8,56
2,822	0,674	-10,7	33,70	8,05
3,002	0,717	60,0	36,72	8,77
3,115	0,744	15,4	34,83	8,32
4,026	0,962	15,0	39,02	9,32
4,132	0,987	6,3	38,64	9,23
4,275	1,021	-9,8	37,87	9,07
4,342	1,037	16,1	39,10	9,34

Задача 3. В табл. 4 приведены значения мольного удерживаемого объема хлороформа, этанола и изопропанола на колонках со скваланом (растворитель С), 1-оксо-1-октил-3-метилфосфоленом-3 (комплексобразователь А) и их смеси при 373,2 К. Во всех случаях количество индивидуальной или смешанной неподвижной фазы составляет 25% от массы целита-545.

Таблица 4

Мольная доля (X_A) комплексообразова- теля в смеси со скваланом	V_m^* , л/моль		
	Хлороформ	Этанол	Изопропанол
0,0	82,5	22,5	32,5
0,2	120,2	52,5	63,9
0,4	158,0	82,5	95,4
0,6	195,5	113,0	127,0
1,0	268,9	171,4	188,5

Определить константы комплексообразования (устойчивости) сорбатов (В) с производными фосфоленана.

Расчет. Мольный удерживаемый объем сорбата связан с мольной долей X_A комплексообразователя соотношением (55), где константа K_K записывается как

$$K_K = x_{AB}^* / (x_A \cdot x_B).$$

Величина $\Phi + 1$ определяется через отношение коэффициентов активности сорбата в чистом растворителе и в чистом комплексообразователе:

$$\Phi = (\gamma_{B(C)} / \gamma_{B(A)}) - 1. \quad (71)$$

Коэффициенты активности в соответствии с уравнением (26) и уравнением

$$V_{mM}^T = \frac{V_M^T \cdot 273,2}{T \cdot 22,42}$$

соответственно равны

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{B(C)} &= \frac{22,42 T}{V_{M(C)}^T \cdot 273,2 P^0} \\ \gamma_{B(A)} &= \frac{22,42 T}{V_{M(A)}^T - 273,2 P^0} \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

где P^0 — давление насыщенного пара сорбата при T , атм; $V_{M(A)}^T$ отвечает $X_A = 1$.

Из уравнений (71) и (72) следует, что

$$\Phi = (V_{M(A)}^T / V_{M(C)}^T) - 1.$$

Окончательно расчетное уравнение принимает вид

$$K_k = \frac{(V_{M(A)}^T/V_{M(C)}^T) - 1}{x_A} - \frac{V_{M(A)}^T}{V_{M(C)}^T} + 1.$$

Для хлороформа при $x_A = 0,2$

$$K_k = \frac{(120,2/82,5) - 1}{0,2} - \frac{268,9}{82,5} + 1 = 0,025.$$

При $x_A = 0,4$

$$K_k = \frac{(158,0/82,5) - 1}{0,4} - \frac{268,9}{82,5} + 1 = 0,28.$$

при $x_A = 0,6$

$$K_k = \frac{(195,5/82,5) - 1}{0,6} - \frac{268,9}{82,5} + 1 = 0,023.$$

Таким образом, среднее значение K_k равно 0,025.

Аналогично для этанола $K_k = 0,06$, для изопропанола $K_k = 0,045$.

Задача 4. Определить значения второго смешанного вириального коэффициента в уравнениях газового состояния для бинарных смесей н-октана с азотом, аргоном и CO_2 , используя график, приведенный на рис. 11. Все три прямые пересекаются с осью ординат в точке $\lg V_g = 2,273$. Точки на прямых, отвечающие $P = 14,71 \cdot 10^5$ Па, имеют ординаты: 2,182 (N_2), 2,172 (Ar) и 2,126 (CO_2).

Расчет. Второй смешанный вириальный коэффициент ($\text{см}^3/\text{моль}$) рассчитывается из соотношения (66).

Молекулярная масса н-октана $M = 144,22$, плотность при $353,2 \text{ К}$ $\rho = 6525 \text{ г/см}^3$. Отсюда мольный объем $V^0 = 144,22/0,6525 = 221,03 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Если расчет B_{12} проводить в диапазоне давлений от 0 до $14,71 \times 10^5$ Па, то $\Delta P = 14,71 \cdot 10^5$ Па.

Отсюда для газа-носителя азота

$$B_{12} = \frac{1,151 \cdot 8,314 \cdot 10^5 \cdot 353,2 (2,273 - 2,182)}{14,71 \cdot 10^5} -$$

$$- 0,5 \cdot 221,03 = 99 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Для газа-носителя аргона $\Delta \lg V_g = 2,273 - 2,172$, $B_{12} = -122 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Для газа-носителя CO_2 $\Delta \lg V_g = 2,273 - 2,126$, откуда $B_{12} = -228 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Задача 5. Определить значение второго смешанного вириального коэффициента $B_{12(x)}$ в уравнении состояния для

смеси 2-метилпентана с аргонем при 298,2 К, если известно, что логарифмический индекс удерживания 2-метилпентана на колонке с н-октадеценом-1 при 298,2 К равен 568,6.

Расчет. Уравнение (67) связывает коэффициент B_{12} для системы сорбат—газ—носитель с индексом удерживания. Если абсолютное значение $\Delta I/\Delta P$ достаточно мало (порядка сотых долей), то это уравнение существенно упрощается и второй вириальный коэффициент может быть определен как

$$B_{12(x)} = \frac{\delta I}{100} \cdot \left(B_{12(z+1)} - B_{12(z)} - \frac{V_{z+1}^0}{2} + \frac{V_z^0}{2} \right) + B_{12(z)} - \frac{V_z^0}{2} + \frac{V_x^0}{2}, \quad (73)$$

где $\delta I = I - 100z$.

Молекулярные массы и плотности при 298,2 К, а также рассчитанные молярные объемы $V^0 = M/\rho$ 2-метилпентана, н-пентана и н-гексана приведены ниже:

	M	ρ , см ³ /г	V^0 , см ³ /моль
2-Метилпентан	86,17	0,6486	$V_{0x}^0 = 132,86$
н-Пентан	72,15	0,6213	$V_{0z}^0 = 116,13$
н-Гексан	86,17	0,6548	$V_{0z+1}^0 = 131,60$

Значения вторых смешанных вириальных коэффициентов при 298,2 К для смеси н-пентана с аргонем $B_{12(z)} = -98$ см³/моль, для смеси н-гексана с аргонем $B_{12(z+1)} = -124$ см³/моль.

Отсюда, согласно уравнению (73)

$$B_{12(x)} = \frac{68,6}{100} (-124 + 98 - 131,60/2 + 116,13/2) - 98 - 116,13/2 + 132,86/2 = -113 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

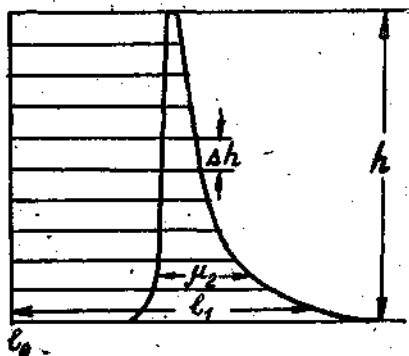
Значение B_{12} для смеси 2-метилпентана с аргонем, определенное статическим методом, составляет -125 ± 20 см³/моль.

Задача 6. На рис. 14 изображена хроматограмма этанола, полученная на колонке с 24,5 г адсорбента при 353,2 К. Размер пробы $g_{пр} = 1$ мг, расход газа-носителя (гелия), приведенный к среднему давлению в колонке, $V_x = 30$ см³/мин. Скорость картограммы регистратора $V = 1200$ мм/ч (2 см/мин). Определить изотерму адсорбции этанола.

Расчет. Построение изотермы адсорбции предусматривает установление зависимости между количеством адсорби-

рованного вещества a (в расчете на 1 г адсорбента) и концентрацией его в газовой фазе (или парциальным давлé-

Рис. 14. Хроматограмма этанола



нием p). Если определение изотермы адсорбции проводят по десорбционной (тыльной) ветви элюционного пика, то задача сводится к установлению зависимости между площадями полос (ограниченных слева ординатой, проведенной из точки максимума пика несорбирующегося газа, и справа — десорбционной ветвью пика сорбата) и их высотами.

Если количество адсорбированного вещества выразить в миллимолях на грамм адсорбента, то

$$a_i = \frac{g_{\text{пр}} Q_{\text{адс}}}{MgQ},$$

где M — молекулярная масса сорбата; g — масса адсорбента, г; Q — площадь пика, см^2 ; $Q_{\text{адс}}$ — сумма площадей полос, см^2 .

Концентрация сорбата в газовой фазе ($\text{мг}/\text{см}^3$):

$$C_i = \frac{g_{\text{пр}} \cdot B}{Q \bar{v}_a} \cdot h_i,$$

где h_i — сумма высот (Δh) i полос, см.

Парциальное давление сорбата в газовой фазе:

$$p_i = \frac{g_{\text{пр}} B}{Q M \bar{v}_a} \cdot RTh_i.$$

Разделим площадь, ограниченную ординатой точки i_0 , нулевой линией, десорбционной ветвью пика и абсциссой максимума, на 10 полос. Высота пика равна 5,5 см, высота каждой из полос $\Delta h = 0,55$ см. Если аппроксимировать каждую из полос трапецией (верхнюю треугольником), то площадь может быть вычислена как произведение $l_i \Delta h$ (где l_i — средняя линия трапеции). В табл. 6 даются результаты измерения l_i , определения произведений $l_i \Delta h$ и сумм площадей и высот полос (начиная с нижней). Кроме того, для определения площади пика измерены длины, полос, ограниченных адсорбционной и десорбционной ветвями пика (μ_i)

Таблица 6

Полоса	l_i , см	$l_i \Delta h$, см ²	$Q_{адс.}$ см ²	h_i , см	μ_i , см
1	5,10	2,81	2,81	0,55	2,60
2	4,22	2,32	5,13	1,10	1,60
3	3,80	2,09	7,22	1,65	1,14
4	3,58	1,97	9,19	2,20	0,88
5	3,40	1,87	11,06	2,75	0,70
6	3,30	1,82	12,88	3,30	0,52
7	3,20	1,76	14,64	3,85	0,40
8	3,12	1,72	16,36	4,40	0,33
9	3,07	1,69	18,05	4,95	0,25
10	3,01	1,66	19,71	5,50	0,17

Сумма μ_i равна 8,59. Таким образом, площадь пика

$$Q = h \sum \mu_i = 4,72 \text{ см}^2$$

Молекулярная масса этанола $M = 46,07$.

Таким образом, если a_i измеряется в ммоль/г,

$$a_i = \frac{1 \cdot Q_{адс(i)}}{46,07 \cdot 24,5 \cdot 4,72} = 0,000185 Q_{адс(i)}$$

и $a_i = 0,185 Q_{адс(i)}$,

если a_i измеряется в мкмоль/г.

Парциальное давление (в Па) равно

$$p_i = \frac{1 \cdot 2}{4,72 \cdot 46,07 \cdot 30} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 353,2 h_i = 900 h_i$$

Результаты расчетов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Полоса	a_i , мкмоль/г	p_i Па	p_i , мм рт. ст.
1	0,52	495	3,7
2	0,95	990	7,4
3	1,34	1485	11,1
4	1,70	1980	14,8
5	2,05	2476	18,6
6	2,38	2971	22,3
7	2,71	3466	26,0
8	3,03	3961	29,7
9	3,34	4456	33,4
10	3,65	4950	37,1

По полученным данным строится изотерма адсорбции (см. рис. 15).

Задача 7. Определить молекулярную массу вещества, если при анализе его смеси с ацетоном (стандарт) при использовании в качестве детектора плотномера, а в качестве газоносителя — гелия получены пики неизвестного вещества и ацетона, площади которых соответственно равны $Q_x = 1304 \text{ мм}^2$, $Q_{ст} = 203 \text{ мм}^2$; при работе с азотом площади пиков равны: $Q'_x = 968 \text{ мм}^2$, $Q'_{ст} = 676 \text{ мм}^2$.

Расчет. Молекулярную массу M_x анализируемого вещества можно определить по уравнению (61 а). Преобразуя его, получим

$$M_x = \frac{M_2 - fM_1}{1 - f},$$

где

$$f = \frac{Q'_x}{Q'_{ст}} \cdot \frac{Q_{ст}}{Q_x} \cdot \frac{M_{ст} - M_2}{M_{ст} - M_1}$$

Молекулярные массы ацетона $M_{ст} = 58,08$, азота $M_2 = 28,01$, гелия $M_1 = 4,00$.

$$f = \frac{968}{676} \cdot \frac{203}{1304} \cdot \frac{58,08 - 28,01}{58,08 - 4,00} = 0,1239.$$

Отсюда

$$M_x = \frac{28,01 - 0,1239 \cdot 4,00}{1 - 0,1239} = 31,40.$$

Примечание. В качестве исследуемого вещества был использован метанол, молекулярная масса которого равна 32,04. Таким образом, относительная погрешность определения составляет:

$$\frac{32,04 - 31,40}{32,40} \cdot 100 = 2\%.$$

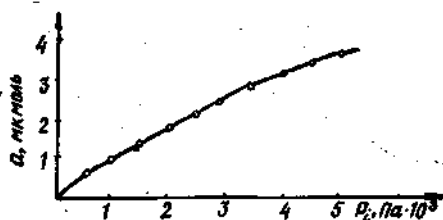


Рис. 15. Изотерма адсорбции этанола

Задача 8. Через полую трубку длиной 1600 см внутренним диаметром 0,3 см пропускают поток аргона со скоростью 8,7 см/с. Температура трубки 352,2 К, давление атмосферное. После ввода в поток перед трубкой $1 \cdot 10^{-5}$ см³ циклогексана перо регистратора, соединенного с пламенно-ионизационным детектором (расположенным на выходе потока из трубки), записывает пик, основание которого $\mu = 2,35$ см, а расстояние удерживания $l = 73,6$ см.

Определить коэффициент диффузии паров циклогексана в аргоне.

Расчет. Формальное значение высоты, эквивалентной теоретической тарелке, вычисляемой при проведении процесса в полую трубку, находится по уравнению (62).

При линейной скорости газа-носителя $\alpha < \sqrt{48 \cdot D/2d}$ берется положительный корень уравнения, при $\alpha > \sqrt{48 \cdot D/2d}$ — отрицательный.

Высота H определяется в соответствии с уравнением

$$H = \frac{L}{16} \left(\frac{\mu}{l} \right)^2 = \frac{1600}{16} \cdot \left(\frac{2,35}{73,6} \right)^2 = 0,102 \text{ см.}$$

$$D_r = \frac{8,7}{4} (0,102 \pm \sqrt{0,102 - 0,3/12}) = \\ = 2,175 (0,102 \pm 0,054) \text{ см}^2/\text{с.}$$

Таким образом, положительный корень уравнения равен 0,3390, отрицательный 0,1044 см²/с.

При $D_r = 0,3390$ критерий

$$\frac{\sqrt{48D}}{2d} = \frac{\sqrt{48 \cdot 0,3390}}{2 \cdot 0,3} = 3,92.$$

При $D_r = 0,1044$ соответственно $\sqrt{48D/2d} = 1,21$, т. е. $\alpha = 8,7 > \sqrt{48D/2d}$ и истинным значением является отрицательный корень $D_r = 0,1044$ см²/с.

Примечание. Если критерий выбора корня не даст однозначного результата ($\alpha < \sqrt{48D/2d}$ при положительном корне и $\alpha > \sqrt{48D/2d}$ при отрицательном) и ориентировочное значение предварительно неизвестно, то следует провести несколько экспериментов при различных скоростях газа-носителя (при ламинарном потоке). Коэффициент диффузии не зависит от скорости.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава 1. Физико-химические основы хроматографического процесса	5
Глава 2. Изучение термодинамики сорбции	11
Глава 3. Определение физико-химических свойств газов, жидкостей и твердых тел	32
Глава 4. Задачи	43

Проф. Марк Соломонович Вигдергауз
Доц. Клара Витальевна Егорова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Учебное пособие к спецкурсу
для студентов специальности «Химия»

Редактор **А. И. Кондратьева**
- Техн. редактор **И. С. Кольшева**
Корректор **Т. И. Щелокова**

Подписано в печать 24.01.85. Формат 60X84/16- Печать оперативная.
Бумага белая оберточная. Объем 3,5 усл. п.. л. Уч.-изд. л. 3.
Тираж 300 экз. Цена 20 к. Заказ № 508. Темплан 1985 г., поз. № 2472.

Куйбышевский государственный университет, ул. акад. Павлова, 1.

Обл. тип. им. Мяги, г. Куйбышев,- ул. Венцека, 60.