

Ćwiczenie nr XIV

WYZNACZENIE IZOTERMY ADSORPCJI Z FAZY GAZOWEJ METODĄ CHROMATOGRAFICZNĄ

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie izotermy adsorpcji par n-heksanu na żelu krzemionkowym Si-100 metodą chromatografii gazowej.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Adsorpcja na granicy faz ciało stałe-gaz.
2. Równowaga adsorpcyjna.
3. Metody pomiaru adsorpcji z fazy gazowej.
4. Podstawowe pojęcia w chromatografii gazowej.
5. Chromatograficzne metody pomiaru adsorpcji z fazy gazowej.

Literatura obowiązuująca:

1. J. Ościk – „*Adsorpcja*”.
2. T. Paryjczak – „*Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*”.

III. Część teoretyczna

III. 1. Adsorpcja na granicy faz ciało stałe-gaz

Ogromna liczba procesów fizycznych i chemicznych przebiega na powierzchni graniczących ze sobą faz. Jednym z nich jest **adsorpcja**, czyli zmiana stężenia substancji w warstwie międzyfazowej. Jest ona zjawiskiem fizycznym (adsorpcja fizyczna) jeżeli przebiega na skutek działania sił van der Waalsa, mostka wodorowego itp. Natomiast jeżeli spowodowana jest procesem chemicznym i przebiega z tworzeniem związków chemicznych, zwana jest adsorpcją chemiczną (chemisorpcją).

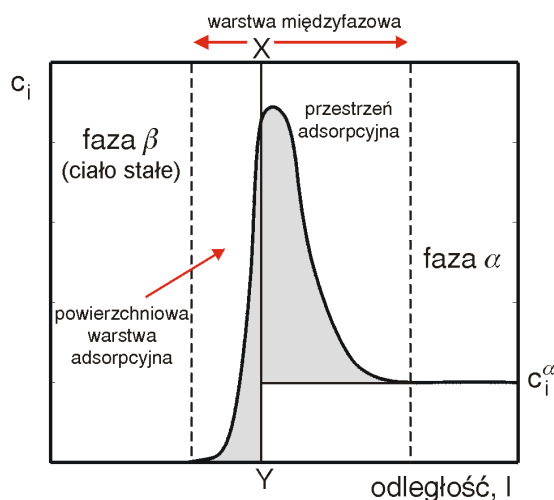
Pierwotną przyczyną adsorpcji jest występowanie niezrównoważonych sił międzycząsteczkowych na granicy faz. Dzięki zjawisku adsorpcji równowaga ta zostaje częściowo lub całkowicie przywrócona.

Zwykle układy adsorpcyjne klasyfikuje się biorąc pod uwagę rodzaj faz tworzących powierzchnię graniczną. Możemy więc procesy adsorpcyjne rozpatrywać w następujących układach:

- ciecz – gaz,
- ciało stałe – gaz,
- ciało stałe – ciecz,
- ciecz – ciecz.

Obecnie zajmiemy się opisem zjawiska adsorpcji z fazy gazowej na powierzchni ciała stałego (adsorbentu), a więc w układzie typu ciało stałe-gaz.

Schematyczny profil stężenia gazu w układzie ciało stałe-gaz jako funkcja odległości od powierzchni adsorbentu przedstawiony został na Rys. 1.



Rys. 1. Adsorpcja na granicy faz ciało stałe-gaz. Linia ciągła – profil stężenia substancji „i” jako funkcja odległości od powierzchni ciała stałego w układzie rzeczywistym; linia przerywana – profil stężenia substancji „i” w układzie odniesienia; pole powierzchni zacieniowanej – nadmiar powierzchniowy substancji „i”.

W przypadku adsorpcji na granicy faz ciało stałe-gaz, powierzchnia graniczna XY, **powierzchnia Gibbsa**, pokrywa się z powierzchnią adsorbentu. Warstwa międzyfazowa układu składa się z dwóch części: z przestrzeni adsorpcyjnej, czyli tej części fazy gazowej, która jest w polu działania sił powierzchni adsorbentu, oraz warstwy powierzchniowej adsorbentu.

Powierzchniowy nadmiar adsorbowanej substancji gazowej, **adsorpcja Gibbsa**, n_i^σ , jest nadmiarem liczby moli tej substancji w układzie rzeczywistym, w porównaniu z liczbą moli tej substancji, jaka byłaby w układzie odniesienia, w którym nie ma adsorpcji, przy takim samym ciśnieniu równowagowym.

Na Rys. 1 jest to różnica pomiędzy profilem stężenia substancji „i” opisanym linią ciągłą i przerywaną, a więc zakreskowana część wykresu. Matematycznie nadmiar powierzchniowy, n_i^σ , możemy opisać następującym równaniem:

$$n_i^\sigma = \int_{\text{przestrzeń adsorpcyjna}} (c_i^s - c_i^g) dV + \int_{\text{powierzchniowa warstwa adsorbentu}} c_i^s dV \quad (1)$$

gdzie c_i^s jest lokalnym stężeniem substancji „i” w warstwie międzyfazowej, c_i^g jest stężeniem substancji „i” w objętościowej fazie gazowej.

Zwykle drugi człon równania (1) przyjmuje się za równy zero i wówczas:

$$n_i^\sigma = \int (c_i^s - c_i^g) dV \quad (2)$$

W przypadku adsorpcji mieszaniny gazowej ogólny nadmiar powierzchniowy jest sumą nadmiarów powierzchniowych jej składników:

$$n^\sigma = \sum_i n_i^\sigma \quad (3)$$

Jeżeli n_i^σ jest nadmiarem powierzchniowym substancji „i” przypadającym na 1 g adsorbentu, którego powierzchnia właściwa (powierzchnia przypadająca na jednostkę masy) jest równa s , możemy zdefiniować nadmiar stężenia powierzchniowego substancji adsorbowanej „i”, Γ_i^σ :

$$\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{s} \quad (4)$$

Nadmiar powierzchniowy substancji „i” można także zdefiniować następująco:

$$n_i^\sigma = n_i - c_i^g V^g \quad (5)$$

gdzie n_i jest całkowitą liczbą moli substancji „i” w układzie, c_i^g jest stężeniem substancji „i” w objętościowej fazie gazowej, a V^g jest objętością fazy gazowej.

Całkowita ilość substancji „i” w warstwie międzyfazowej w odniesieniu do 1 g adsorbentu (n_i^s) wyrażona jest równaniem:

$$n_i^s = \int_{V^s} c_i^s dV \quad (6)$$

gdzie $V^s = l^s s$ jest objętością warstwy międzyfazowej; l^s jest grubością warstwy międzyfazowej a s powierzchnią właściwą adsorbentu.

Wielkość n_i^s jest związana z nadmiarem powierzchniowym następującym równaniem:

$$n_i^s = n_i^\sigma + c_i^g V^{s,g} \quad (7)$$

gdzie $V^{s,g}$ jest objętością warstwy adsorpcyjnej (przestrzeni adsorpcyjnej).

Gdy adsorpcja substancji „i” nie jest zbyt mała, a jej ciśnienie równowagowe zbyt duże, można uznać, że wartość $c_i^g V^{s,g}$ jest pomijalnie mała, co daje następującą zależność:

$$n_i^s \cong n_i^\sigma \quad (8)$$

Do oznaczenia wielkości adsorpcji substancji „i” z fazy gazowej na powierzchni adsorbentu, czyli wielkości n_i^s (mol/g) stosuje się najczęściej symbol a . W naszych dalszych rozważaniach a (mol/g) oznaczać będzie wyrażoną w molach całkowitą ilość substancji adsorbowanej „i” w warstwie powierzchniowej w odniesieniu do 1 g adsorbentu.

III. 2. Równowaga adsorpcyjna

Jak wspomniano poprzednio, zjawisko adsorpcji powoduje zrównoważenie sił międzycząsteczkowych w fazie powierzchniowej. Osiągnięty stan równowagi adsorpcyjnej dla układów typu ciało stałe-gaz można opisać poprzez ogólne równanie:

$$f(a, p, T) = 0 \quad (9)$$

gdzie a jest to ilość substancji zaadsorbowanej (ilość substancji w warstwie powierzchniowej 1 grama adsorbentu), p jest równowagowym ciśnieniem gazu w fazie objętościowej, a T temperaturą układu.

Równowagę tą można zapisać także w postaci następującej:

$$a = f(p, T) \quad (10)$$

Równanie (10) jest równaniem o trzech parametrach: a , p i T . Równowagę adsorpcyjną można więc opisać trzema sposobami:

1. Jeżeli temperatura jest stała ($T = \text{const}$) równowagę adsorpcyjną opisuje równanie **izotermy adsorpcji**:

$$a = f(p)_T \quad (11)$$

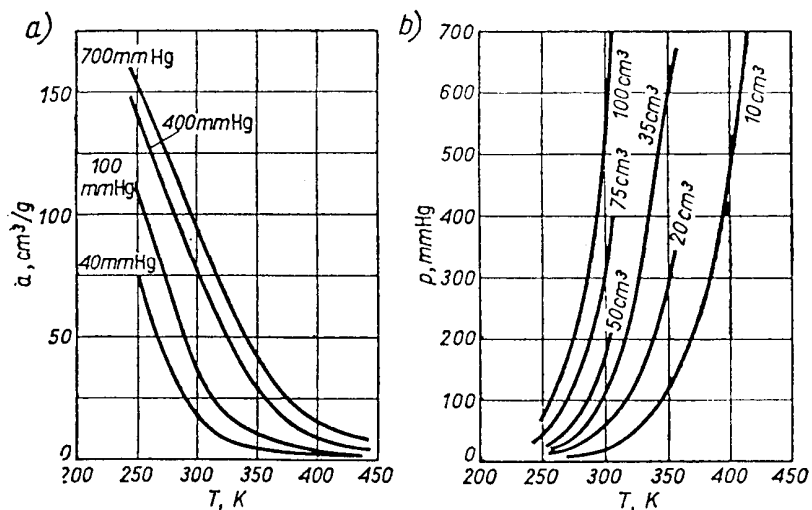
2. Jeżeli ciśnienie jest stałe ($p = \text{const}$) równowagę opisuje **izobara adsorpcji** (Rys. 2a):

$$a = f(T)_p \quad (12)$$

3. Jeżeli wielkość adsorpcji jest stała ($a = \text{const}$) równowagę opisuje **izostera adsorpcji** (Rys. 2b):

$$p = f(T)_a \quad (13)$$

Badając i opisując układy adsorpcyjne posługujemy się zwykle równaniem izotermy adsorpcji.



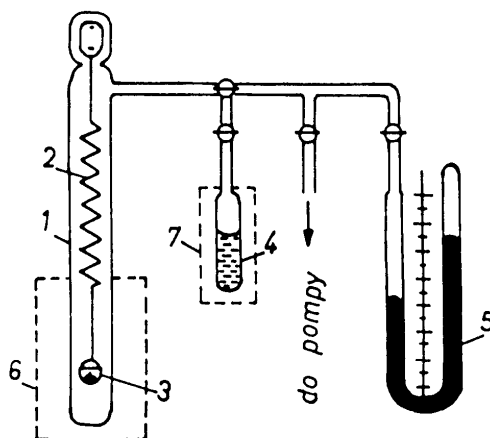
Rys. 2. Izobary (a) i izostery (b) adsorpcji amoniaku na węglu drzewnym.

III. 3. Metody pomiaru adsorpcji z fazy gazowej

Adsorpcję z fazy gazowej na powierzchni adsorbentu wyznacza się metodami statycznymi lub dynamicznymi.

III. 3.1. Metody grawimetryczne

Metody te pozwalają mierzyć wprost ilość zaadsorbowanej substancji. Najczęściej stosuje się w tym celu tzw. wagę McBaina, której schemat przedstawiony został na Rys. 3.



Rys. 3. Metoda pomiaru adsorpcji gazów i par przy pomocy wagi McBaina: (1) zamknięta rura szklana, (2) sprężyna, (3) szalka z odważonym adsorbentem, (4) ampuła z ciekłym adsorbentem, (5) manometr, (6, 7) termostaty.

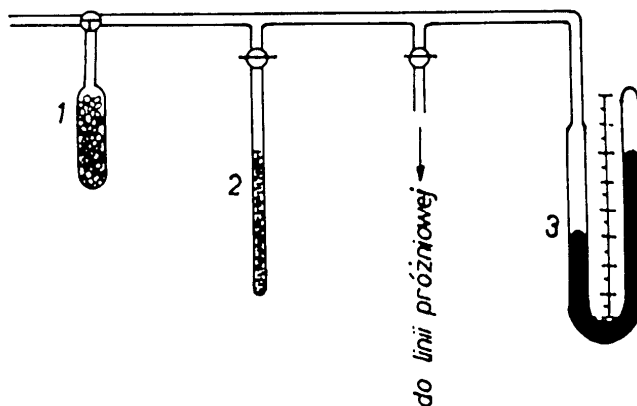
Odpowiednio przygotowany, to jest uwolniony od zaadsorbowanych substancji poprzez wygrzewanie w wysokiej próżni, adsorbent umieszcza się w atmosferze gazu lub pary. Po ustaleniu się równowagi mierzy się ciśnienie oraz ilość pochłoniętego adsorbentu, albo różnicę pomiędzy ilością doprowadzonego adsorbentu a jego ilością pozostającą w fazie gazowej.

W zamkniętej rurze szklanej (1), na kwarcowej sprężynie (2) zawieszona jest szalka z odważonym adsorbentem (3). Dolna część rury umieszczona jest w termostacie (6). Po wpuszczeniu gazu (lub pary) do aparatury ustala się równowaga pomiędzy ilością zaadsorbowanego adsorbentu a jego ciśnieniem w fazie gazowej (wskazuje to manometr (5)). Wzrost masy adsorbentu odczytuje się z wydłużenia wykalibrowanej na obciążenie sprężyny kwarcowej. W przypadku adsorpcji pary wygodnie jest zwiększyć jej ciśnienie przez przyłączenie do aparatury ampuły z ciekłym adsorbentem (4). Ampułę tą umieszcza się w termostacie (7), którego temperatura może determinować ciśnienie pary w aparaturze.

III. 3.2. Metody wolumetryczne

Schemat aparatury wykorzystywanej w tej metodzie przedstawiony jest na Rys. 4. Pary ciekłego adsorbentu z próżniowej mikrobiurety (2) doprowadzane są do ampuły z adsorbentem (1). Ilość zaadsorbowanej substancji mierzy się jej ubytkiem w mikrobiurecie – znając ilość substancji pozostającej w fazie gazowej. Objętość przestrzeni martwej aparatu oznacza się za pomocą helu, którego adsorpcję można zaniedbać. Równowagowe ciśnienie zaadsorbowanej pary mierzy się manometrem (3).

W przypadku metody gazowo-objętościowej, zasada pomiaru jest taka sama, ale zamiast cieczonej mikrobiurety stosuje się biuretę gazową.



Rys. 4. Metoda pomiaru adsorpcji gazów i par za pomocą mikrobiurety:
(1) ampuła z adsorbentem, (2) mikrobiureta, (3) manometr.

Kolejną możliwość wyznaczenia wielkości adsorpcji z fazy gazowej daje metoda dynamiczna, która zyskała na znaczeniu dzięki rozwojowi chromatografii gazowej.

Metoda chromatograficzna polega na przepuszczeniu przez warstwę umieszczonego w kolumnie adsorbentu strumienia mieszaniny gazu obojętnego (He lub N_2), zwanego gazem nośnym, z odpowiednią ilością adsorbowanego gazu lub pary. Następnie analizuje się zarejestrowaną w postaci chromatogramu zmianę stężenia adsorbowanego gazu u wylotu kolumny.

W omawianym ćwiczeniu adsorpcja z fazy gazowej wyznaczana będzie metodą dynamiczną, to jest przy pomocy chromatografii gazowej. Dlatego też, w kolejnych rozdziałach części teoretycznej opracowania ćwiczenia ta właśnie metoda zostanie omówiona w sposób szczegółowy.

III. 4. Podstawowe pojęcia w chromatografii gazowej

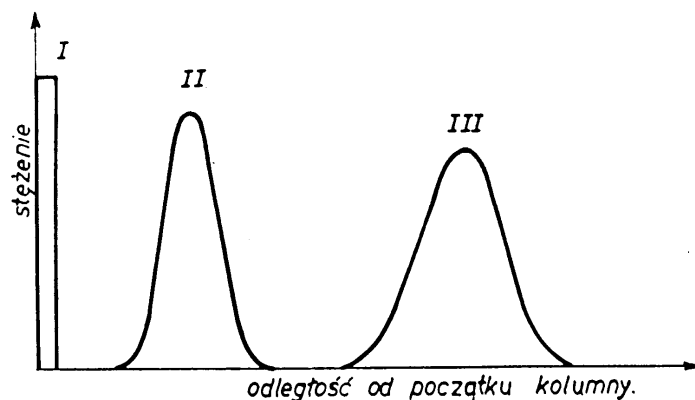
Chromatografia jest metoda rozdzielania i analizy jednorodnych mieszanin różnych substancji, oparta na podziale składników mieszaniny pomiędzy dwie fazy. Jedną z tych faz jest nieruchoma (tzw. **faza nieruchoma** lub **stacjonarna**), a druga (tzw. **faza ruchoma**) przemieszcza się wzdłuż złoża fazy nieruchomej. Ponieważ różne substancje mają różne powinowactwo do fazy nieruchomej i ruchomej, następuje zróżnicowanie prędkości ich migracji wzdłuż złoża fazy stacjonarnej.

Biorąc pod uwagę rodzaj fazy ruchomej, a ściślej jej stan skupienia, można wyróżnić **chromatografię gazową** i **cieczową**. Różne mogą być też zjawiska, które determinują rozdział chromatograficzny. Jednym z nich jest adsorpcja. Chromatografia wykorzystująca to zjawisko nosi nazwę **chromatografii adsorpcyjnej**.

Proces chromatograficzny można podzielić na dwa etapy:

- tworzenie się pasma początkowego,
- deformacja pasma początkowego.

Pasmo początkowe powstaje w momencie wprowadzenia próbki do kolumny chromatograficznej. Na czole kolumny ustala się równowaga stężenia substancji w fazie ruchomej i nieruchomej, to znaczy istnieje niewielka, ograniczona strefa, w której faza stacjonarna obsadzona jest przez molekuly adsorbentu pozostające w równowadze z cząsteczkami adsorbentu w fazie ruchomej. Jest to pasmo początkowe, w którym stężenie substancji jest jednakowe w całej jego grubości. Na Rys. 5 przedstawione jest ono jako prostokąt (I), którego powierzchnia odpowiada ilości zaadsorbowanej substancji.



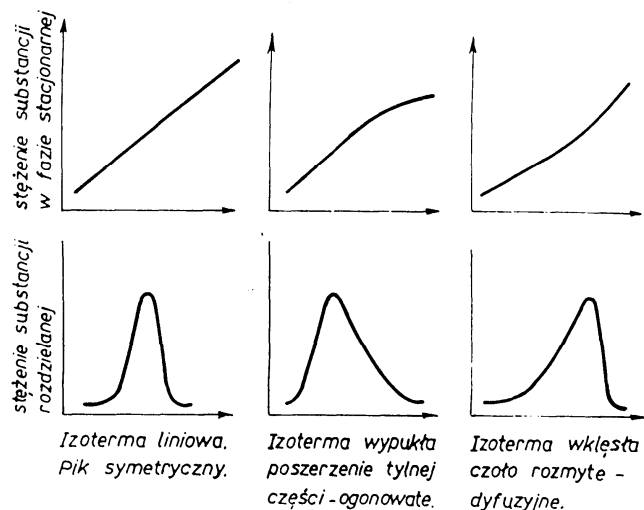
Rys. 5. Deformacja pasma początkowego.

Deformacja pasma początkowego następuje w wyniku jego przemieszczania się wraz z eluentem wzdłuż kolumny. Wpływający do kolumny czysty eluent narusza równowagę w warstwie powierzchniowej. Część zaadsorbowanej substancji desorbuje się, przechodzi do fazy ruchomej i przemieszcza się do części kolumny nie obsadzonej jeszcze przez adsorbent, gdzie ulega ponownej adsorpcji. Proces ten powtarza się wielokrotnie tak, że w czasie przepływu przez kolumnę cząsteczki substancji chromatografowanej ulegają, w każdej chwili, na przemian adsorpcji i desorpcji, przemieszczając się jednocześnie ku wylotowi kolumny.

W wyniku tych procesów pasmo ulega poszerzeniu, a rozkład stężenia substancji w paśmie przybiera kształt krzywej dzwonowej, najczęściej typu Gaussa (krzywe II i III na Rys. 5). Naturalnie, poszerzenie pasma rośnie wraz z przebytą przez nie drogą, a więc z odległością od czola kolumny.

Symetryczne krzywe dzwonowe otrzymuje się jedynie w przypadku substancji wykazujących liniowy przebieg izoterm adsorpcji (podziału) w danym układzie dwóch faz. W przypadku izoterm nieliniowych deformacja pasma nie jest symetryczna (Rys. 6).

Należy zaznaczyć, że efekty rozmycia pasma są tym silniejsze, im większe są stężenia (wielkości) dozowanych próbek. Stosując małe próbki (rozcieńczone roztwory) pracujemy w liniowym zakresie każdej z izoterm i opisane wyżej efekty są znikome.

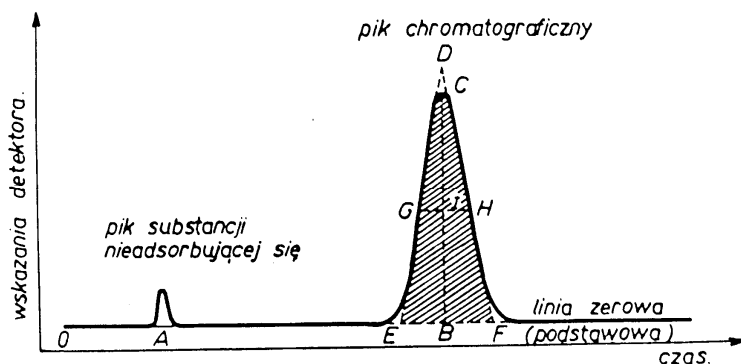


Rys. 6. Izotermy podziału (adsorpcji) i kształty odpowiadających im pików.

III. 4.1. Dane odczytywane z chromatogramu

W chromatografii kolumnowej substancje wymyte z kolumny są kierowane, najczęściej wraz z fazą ruchomą, do detektora, czyli urządzenia, które sygnalizuje ilościowo obecność substancji chromatografowanej. W zależności od typu detektora, wielkość jego sygnału zależy od stężenia lub ilości oznaczanej substancji w fazie ruchomej.

Zapis sygnałów detektora, przedstawiający zmianę składu w eluacie jako funkcję czasu, zwany jest **chromatogramem** (Rys. 7).



Rys. 7. Przykład typowego chromatogramu.

Do uzyskania chromatogramu służy rejestrator, który zapisuje wzmacnione sygnały detektora na przesuwającej się ze stałą prędkością taśmie papierowej.

Linia zerowa (podstawowa) odpowiada wskazaniom detektora odpowiadającym przepływowi czystego eluentu (fazy ruchomej) przez kolumnę. Punkt 0 odpowiada momentowi zadozowania próbki. Z chwilą pojawienia się w detektorze sub-

stancji wymytej z kolumny, wysyła on sygnał, proporcjonalny do stężenia lub masy tej substancji.

Ponieważ, jak to wspomniano wcześniej, rozkład stężenia substancji jest krzywą Gaussa, a więc i zapis sygnałów detektora na taśmie rejestratora ma postać tej krzywej. Zarejestrowana na chromatogramie krzywa zwana jest **pikiem chromatograficznym**.

Z chromatogramu pojedynczego składnika można odczytać bezpośrednio pięć parametrów, które pozwalają na wyznaczenie wszystkich wielkości niezbędnych do pełnej interpretacji rozdziału chromatograficznego:

1. *Odległość na taśmie rejestratora od momentu wprowadzenia próbki do maksimum piku (l_R)*. W jednostkach czasu jest to czas retencji substancji (t_R). Na Rys. 7 odpowiada mu odcinek OB.
2. *Odległość na taśmie rejestratora od momentu wprowadzenia próbki do maksimum piku substancji niesorbującej się (l_M)*. W jednostkach czasu jest to czas martwy (t_M). Na Rys. 7 odpowiada mu odcinek OA.
3. *Szerokość piku*. W obliczeniach stosuje się najczęściej szerokość podstawy piku, to jest długość odcinka wyznaczonego na linii podstawowej przez styczne do boków piku poprowadzone przez punkty jego przegięcia (na Rys. 7 jest to odcinek EF), lub też szerokość piku w połowie jego wysokości, $w_{1/2}$ (odcinek GH).
4. *Wysokość piku, h* (odcinek BC na Rys. 7). Jego wartość jest na ogół proporcjonalna do ilości substancji wprowadzonej do kolumny (dla pików wąskich i symetrycznych). Wysokość piku zmienia się znacznie przy nawet niewielkich zmianach warunków procesu chromatograficznego. Dlatego też wygodniej jest posługiwać się powierzchnią piku.
5. *Powierzchnia piku*. Odpowiada jej zacieniowane pole na Rys. 7.

Czasy retencji zależą od właściwości chromatografowanych substancji i stosowane są w analizie jakościowej, natomiast powierzchnia piku, lub jego wysokość, jako wielkości zależne od ilości chromatografowanej substancji wykorzystywane są w analizie ilościowej.

III. 4.2. Wielkości obliczane z danych chromatograficznych

Na podstawie danych odczytanych z chromatogramu można obliczyć wielkości charakteryzujące przepływ fazy ruchomej, retencję składników analizowanej mieszaniny, a także stopień ich rozdzielania i sprawność kolumny.

Średnią prędkość liniową przepływu fazy ruchomej przez kolumnę można obliczyć ze wzoru:

$$u = \frac{L}{t_M} \quad (14)$$

gdzie L jest długością kolumny.

Retencję pojedynczego składnika charakteryzują:

1. *Czas retencji (t_R)*

Jest to czas jaki upływa od wprowadzenia do kolumny badanej substancji do momentu pojawienia się maksimum odpowiadającego jej piku:

$$t_R = \frac{l_R}{w} \quad (15)$$

gdzie w jest prędkością przesuwu taśmy rejestratora.

2. *Czas martwy (t_M)*

Jest to czas jaki upływa od wprowadzenia próbki do kolumny do momentu pojawienia się maksimum piku substancji niesorbującej się. Jest to zatem czas, w którym faza ruchoma przepływa przez kolumnę chromatograficzną i dopływa do detektora:

$$t_M = \frac{l_M}{w} \quad (16)$$

3. *Zredukowany czas retencji (t'_R)*

$$t'_R = t_R - t_M \quad (17)$$

4. *Objętość retencji (V_R)*

Jest to objętość eluentu potrzebna do wymycia z kolumny danej substancji, mierzona od momentu jej zadozowania do pojawienia się maksimum odpowiadającego jej piku:

$$V_R = t_R F_C \quad (18)$$

gdzie F_C jest objętościową szybkością przepływu fazy ruchomej mierzoną na wylocie kolumny.

5. *Zredukowana objętość retencji (V'_R)*

$$V'_R = V_R - V_M = (t_R - t_M) F_C = t'_R F_C \quad (19)$$

gdzie $V_M = t_M F_C$ jest objętością martwą.

6. *Liczba podziału (współczynnik pojemnościowy lub współczynnik retencji) (k)*

Jest to wielkość definiowana jako stosunek ilości substancji chromatografowanej w fazie nieruchomej (n_s) do ilości tej substancji w fazie ruchomej (n_m) w stanie równowagi:

$$k = \frac{n_s}{n_m} \quad (20)$$

k' można powiązać z danymi chromatograficznymi następującym równaniem:

$$k' = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (21)$$

Liczba podziału (współczynnik pojemnościowy) jest wielkością najczęściej stosowaną do opisu retencji danej substancji.

7. Współczynnik podziału, (K)

Jest to wielkość charakteryzująca równowagę procesu chromatograficznego (adsorpcji lub podziału). Opisana jest następującym wzorem:

$$K = \frac{c_s}{c_m} \quad (22)$$

gdzie c_s i c_m są to stężenia chromatografowanej substancji odpowiednio, w fazie nieruchomej i ruchomej. Współczynnik podziału, K , można więc łatwo powiązać z liczbą podziału (współczynnikiem retencji) (k) danej substancji:

$$k = \frac{n_s}{n_m} = \frac{c_s V_s}{c_m V_m} = K \frac{V_s}{V_m} = K \cdot \Phi \quad (23)$$

gdzie V_s i V_m są to odpowiednio, objętość fazy nieruchomej i ruchomej, natomiast Φ określane jest jako stosunek fazowy.

III. 5. Chromatograficzne metody pomiaru adsorpcji z fazy gazowej

III. 5.1. Podstawy teoretyczne

W chromatografii adsorpcyjnej wielkość retencji substancji chromatografowanej zależy od jej powinowactwa adsorpcyjnego w stosunku do fazy stacjonarnej. Można zatem powiązać retencję danej substancji (np. objętość retencji V_R) z jej izotermą adsorpcji. Chromatografia gazowa może być więc stosowana do pomiaru izoterm adsorpcji gazów i par. Jest to nieanalityczne zastosowanie tej metody.

W porównaniu z metodami statycznymi, metoda dynamiczna (chromatografia) posiada liczne zalety. Są to przede wszystkim szybkość i prostota oraz możliwość prowadzenia badań w różnych temperaturach.

Podstawowe równanie stosowane w tej metodzie, wiąże wielkość adsorpcji (a) przy równowagowym stężeniu adsorbentu w fazie ruchomej (c) z poprawioną objętością retencji (V_R) w sposób następujący:

$$a(c) = \frac{1}{m} \int_0^c V_R' dc \quad (24)$$

gdzie m jest masą adsorbentu w kolumnie.

Niezależnie od metody pomiaru izotermy adsorpcji, zadanie to sprowadza się do określenia ilości zaadsorbowanej substancji (a) i odpowiadającego jej równowagowego ciśnienia w fazie ruchomej (p) w każdym punkcie izotermy.

Stężenie substancji w fazie ruchomej (c) jest proporcjonalne do wychyleń rejestratora (h):

$$c = K \cdot h \quad (25)$$

gdzie K jest stałą detektora.

A zatem:

$$dc = K \cdot dh \quad (26)$$

Biorąc pod uwagę równania (15) – (19), poprawioną objętość retencji opisuje następująca zależność:

$$V_R' = V_R - V_M = (t_R - t_M)F_c = (l_R - l_M) \frac{F_c}{w} \quad (27)$$

Uwzględnienie zależności (26) i (27) prowadzi do następującej postaci równania (24):

$$a(c) = \frac{K F_c}{m w} \int_0^h (l_R - l_M) dh \quad (28)$$

Całce $\int_0^h (l_R - l_M) dh$ odpowiada zakreskowane pole na Rys. 8, czyli powierzchnia S_{ads} . Jest ono ograniczone wysokością h wystawioną w punkcie l_M gałęzią piku chromatograficznego. Zatem:

$$a(c) = \frac{K F_c}{m w} S_{ads} \quad (29)$$

Stałą detektora możemy obliczyć z następującego równania:

$$K = \frac{n w}{F_c S_{piku}} \quad (30)$$

gdzie n (mmol) jest to ilość zadozowanej substancji wzorcowej, a S_{piku} jest to powierzchnia odpowiadającego jej piku.

Równowagowe stężenie adsorbatu w fazie ruchomej oblicza się z równania (30), uwzględniając, że $K = c/h$:

$$c = \frac{n w h}{F_c S_{piku}} \quad (31)$$

Ciśnienia równowagowe, p , wyznacza się z równania stanu gazu doskonałego:

$$p = c RT \quad (32)$$

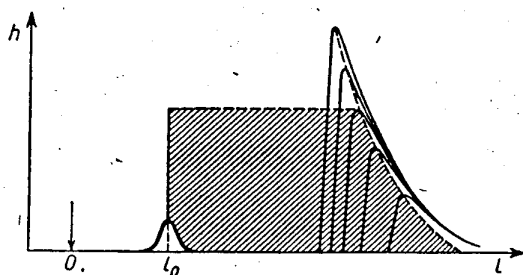
gdzie R to stała gazowa, a T temperatura.

Po podstawieniu tej zależności do równania (31) otrzymuje się następujące równanie:

$$p = \frac{n w h RT}{F_c S_{piku}} \quad (33)$$

III. 5.2. Metody wyznaczania izoterm adsorpcji

III.5.2.1. Metoda maksimum piku



Rys. 8. Typowy chromatogram stosowany do wyznaczania izoterm adsorpcji metodą maksimum piku; pole zakreślane określa powierzchnię adsorpcyjną.

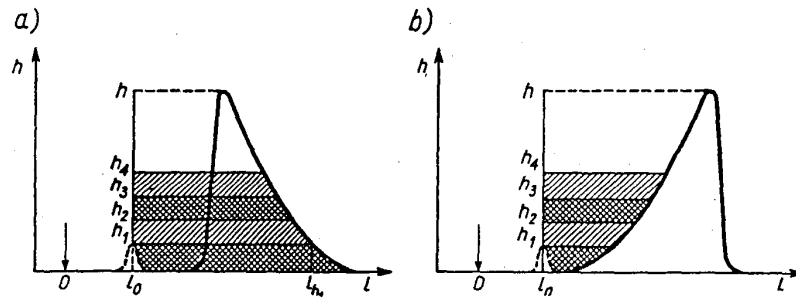
W metodzie tej do kolumny wprowadza się szereg próbek adsorbentu o różnej wielkości. Każdej próbce odpowiada zatem pik o innej powierzchni S_{ads} , a tym samym jedna próbka daje jeden punkt na izotermie adsorpcji (Rys. 8).

Do obliczenia wartości a i p stosuje się równanie (29) i (32). W metodzie tej wygodnie jest przekształcić równanie (29) podstawiając do niego parametr K wyznaczony z równania (30), co prowadzi do następującej zależności:

$$a(c) = \frac{n S_{ads}}{m S_{piku}} \quad (34)$$

III.5.2.2. Metoda profilu piku

Metoda ta jest często stosowana ze względu na możliwość przeprowadzenia szybkiego pomiaru na handlowym chromatografie nie wymagającym dodatkowych przeróbek. Do wyznaczenia izoterm adsorpcji wykorzystuje się pojedynczy pik. Powierzchnię, odpowiadającą wartości adsorpcji, wyznacza się z wstępującej (w przypadku pików charakteryzujących się rozmytym czołem) lub zstępującej (w przypadku pików ogonujących) gałęzi piku (Rys. 9).



Rys. 9. Graficzne całkowanie chromatogramów i obliczanie z nich izoterm adsorpcji metoda profilu piku: (a) – pik z ostrą linią wznoszenia się i rozciągniętą linią schodzenia, (b) – pik z rozciągniętą linią wznoszenia się i ostrą linią schodzenia.

Dzieli się ją na n części równoległych do linii podstawowej i oblicza n punktów izotermy z równania (29) i (34), przy czym S_{ads} jest to powierzchnia ograniczona wysokością h_i ($i = 1, 2, \dots, n$) wystawioną w punkcie l_m i wstępującą (zstępującą) gałęzią piku.

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Sprzęt:
 - chromatograf gazowy Gide z detektorem przewodnictwa cieplnego,
 - kolumna stalowa 1 m x 6 mm wypełniona żelom krzemionkowym Si-100,
 - mikrostrzykawka o pojemności 50 μl .
2. Odczynniki:
 - n-heksan cz.d.a.

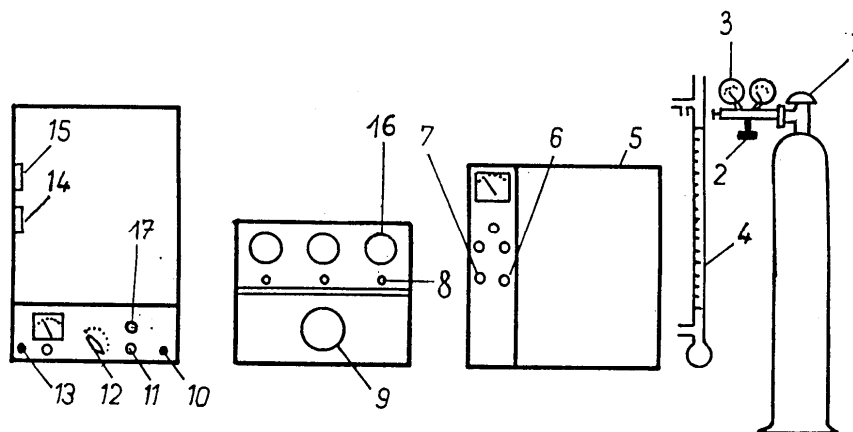
B. Program ćwiczenia

1. Uruchomienie chromatografu.
2. Zadozowanie 40 μl n-heksanu w celu wyznaczenia izotermy adsorpcji n-heksanu.
3. Zadozowanie 50 μl powietrza.
4. Zadozowanie określonych porcji n-heksanu w celu wyznaczenia stałej detektora.

C. Obsługa przyrządów

Chromatograf gazowy Gide

Uruchomić przyrząd (Rys. 10):



Rys. 10. Schemat chromatografu gazowego.

1. włączyć przepływ gazu nośnego:
 - odkręcić zawór główny butli (1),
 - wkręcając zawór redukcyjny (2) ustawić ciśnienie ok. 3 atm na manometrze (3),
 - pokrętką (8) ustawić ciśnienie ok. 0.4-0.5 atm na manometrze (16),

- sprawdzić prędkość przepływu gazu nośnego za pomocy fleometru (4) (powinna wynosić ok. 30 ml/min).
- 2. Ustawić programator temperatury (9) na temperaturę 120⁰C.
- 3. Włączyć termostat przy pomocy przycisku (6).
- 4. Włączyć zasilacz detektora (10).
- 5. Włączyć prąd mostka (13).

UWAGA!!!

Zabrania się włączania prądu mostka bez przepływu gazu nośnego. W przypadku stwierdzenia, że gaz nośny nie płynie, wyłączyć natychmiast prąd mostka.

- 6. Włączyć zasilanie rejestratora (14).
- 7. Odczekać około pół godziny aby układ chromatograficzny ustabilizował się.
- 8. Zmierzyć dokładnie prędkość przepływu fazy ruchomej, F_c , (pomiar wykonać trzykrotnie).
- 9. Jeżeli zachodzi potrzeba, wyzerować rejestrator pokrętkiem (11), ustawiając uprzednio przełącznik czułości (12) w położeniu 1; pisak rejestratora powinien znajdować się z lewej strony taśmy.
- 10. Ustawić przełącznik czułości rejestratora (12) w położeniu 32.

D. Sposób wykonania ćwiczenia

- 1. Włączyć przesuw tamy przełącznikiem (15); szybkość przesuwu tamy rejestratora, w , wynosi 3600 mm/godz.
- 2. Przy pomocy mikrostrzykawki zadozować 40 μ l heksanu do dozownika (5); moment zadozowania próbki zaznaczyć na rejestratorze przez chwilową zmianę położenia przełącznika (17); zarejestrowany pik służy do wyznaczania izotermy adsorpcji n-heksanu.
- 3. W sposób opisany wyżej zadozować 50 μ l powietrza; pomiar powtórzyć trzykrotnie; zarejestrowane piki służą do wyznaczenia czasu martwego (t_0).
- 4. Zadozować kolejno 5, 15 i 30 μ l n-heksanu; zarejestrowane piki służą do wyznaczenia stałej detektora (K).

Po zakończeniu pomiarów należy:

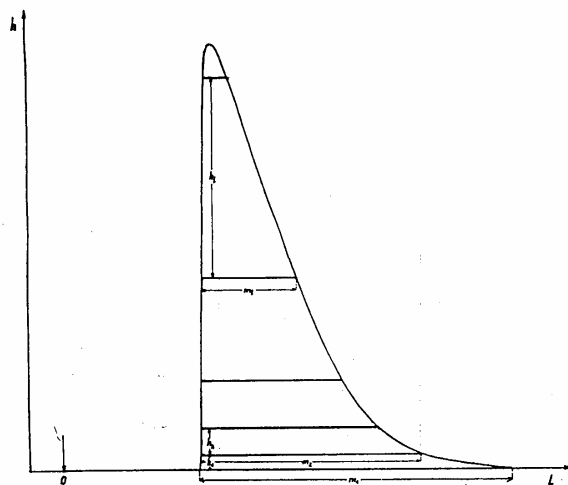
- 1. Wyłączyć przesuw tamy rejestratora (przełącznik 15) i zasilanie rejestratora (14).
- 2. Wyłączyć prąd mostka (13) i zasilacz detektora (10).
- 3. Wyłączyć termostat (7).
- 4. Zatrzymać przepływ gazu nośnego; zakręcić zawór główny (1) butli z wodorem; gdy wskazówki obu manometrów znajdą się w położeniu 0, wykręcić zawór igłowy (2).

E. Opracowanie wyników i wnioski

1. Obliczanie stałej detektora:

Do obliczenia stałej detektora wykorzystuje się pola powierzchni pików chromatograficznych zarejestrowanych po zadozowaniu 5, 15 i 30 μl n-heksanu. Powierzchnie te oblicza się metodą przybliżoną. W tym celu należy podzielić pik chromatograficzny na n trapezów (Rys. 11) i zsumować ich pola powierzchni:

$$S_{piku} = \sum_{i=1}^n \frac{(m_i + m_{i+1})h_i}{2} \quad (35)$$



Rys. 11. Sposób podziału pików na n trapezów.

Powierzchnia pików będzie wyznaczona tym dokładniej, im większa jest wartość n . Stałą detektora, K , oblicza się z równania (30):

$$K = \frac{n w}{F_c S_{piku}}$$

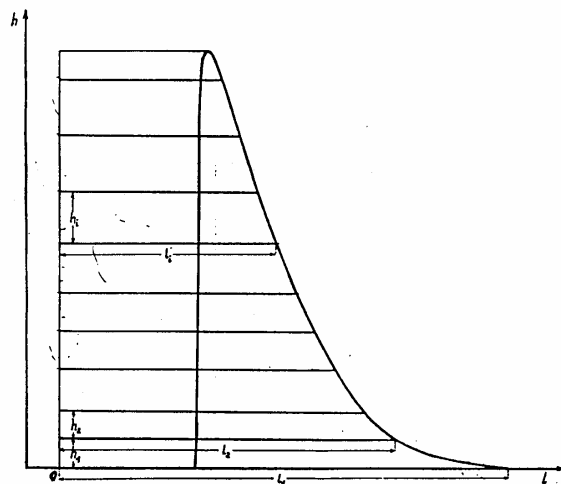
Ilość zadozowanego n-heksanu (n) oblicza się z objętości zadozowanej próbki i wyraża w milimolach, prędkość przesuwu taśmy rejestratora (w) wyraża się w cm/min , objętościową szybkość przepływu gazu nośnego (F_c) wyraża się w cm^3/min , a pole powierzchni pików (S_{piku}) w cm^2 .

Stałą detektora oblicza się na podstawie trzech zarejestrowanych pików chromatograficznych n-heksanu. W dalszych obliczeniach należy posłużyć się ich średnią arytmetyczną.

2. Obliczanie punktów izotermy adsorpcji heksanu:

Do obliczania punktów izotermy adsorpcji wykorzystuje się pik chromatograficzny zarejestrowany po zadozowaniu 40 μl n-heksanu.

W tym celu należy na chromatogramie wykreślić w punkcie startu prostopadły odcinek o długości równej wysokości pik. Na odcinku tym zaznacza się 10 punktów, które należy połączyć z opadającą gałęzią pik. Za pomocą prostych równoległych do linii zerowej. Otrzymuje się w ten sposób 10 trapezów (Rys. 12).



Rys. 12. Sposób konstrukcji 10 trapezów.

Pola powierzchni tych trapezów służą do obliczania wielkości adsorpcji (a_i), natomiast ich wysokości do wyznaczenia ciśnienia równowagowego (p_i). Wartość adsorpcji w punkcie „ i ” izotermy oblicza się z równania (29):

$$a_i = \frac{K F_c}{m w} S_{ads,i}$$

gdzie $S_{ads,i}$ jest polem powierzchni określonym następującym równaniem:

$$S_{ads,i} = \sum_{i=1}^n S_i = \sum_{i=1}^n \frac{(l_i + l_{i+1} - 2l_0)h_i}{2} \quad (36)$$

S_i oznacza pole powierzchni i -tego trapezu, czyli trapezu o wysokości h_i , ograniczonego linią startu i zstępującą gałęzią pik chromatograficznego.

Uwzględniając równania (25) i (32), ciśnienie równowagowe oblicza się z następującej zależności:

$$p_i = K h_{1,i} RT \quad (37)$$

w którym $h_{1,i}$ oblicza się z następującego wzoru:

$$h_{1,i} = \sum_{i=1}^n h_i \quad (38)$$

Wyniki obliczeń należy umieścić w Tabeli I.

Tabela I.

<i>i</i> -ty punkt izotermy	pole powierzchni <i>i</i> -tego trapezu S_i [cm ²]	$S_{ads,i}$ [cm ²]	a_i [mmol/g]	h_i [cm]	p_i
1	S_1	S_1		h_1	
2	S_2	$S_1 + S_2$		$h_1 + h_2$	
·	·	·		·	
·	·	·		·	
9	S_9	$S_1 + S_2 + \dots + S_9$		$h_1 + h_2 + \dots + h_9$	
10	S_{10}	$S_1 + S_2 + \dots + S_{10}$		$h_1 + h_2 + \dots + h_{10}$	

3. Wykonać wykres izotermy adsorpcji n-heksanu na żelu krzemionkowym w temperaturze 120⁰C, czyli funkcji $a = f(p)$.