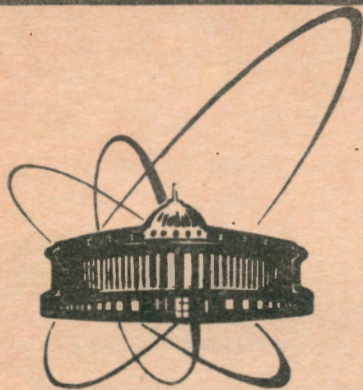


92-314



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P6-92-314

И.Звара, Нам Хо Себ, Ю.Т.Чубурков

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕНИЯ
ОСНОВНОГО СООТНОШЕНИЯ
ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

1992

1. Введение

В работах [1-4] рассматривалось основное соотношение термохроматографии, позволяющее в конечном счете выразить температуру пика T_a как функцию термодинамических характеристик адсорбции газообразного вещества на поверхности колонки и параметров опыта: константы, энтальпии и энтропии адсорбции - K_a^o , ΔH_a^o и ΔS_a^o ; приведенного времени удержания t_R ; стартовой температуры T_s ; поверхности и объема отрезка колонки единичной длины - s и v ; расхода газа носителя \bar{V}_o , измеренного при произвольно выбранной стандартной температуре T_o ($=298K$); параметров, характеризующих температурный профиль колонки. Разумеется, что такое уравнение позволяет, с другой стороны, оценить ΔH_a^o по экспериментальному значению T_a , если известна ΔS_a^o .

Как известно, в случае идеальной проявительной термохроматографии

$$t_R = \int_0^{z_a} \frac{s}{uv} K_a^o \frac{A_m}{V_m} dz, \quad (1)$$

где V_m - молярный объем адсорбата, A_m - молярная площадь, z - координата пика вдоль колонки, а $z_a = z(T_a)$, и u - линейная скорость газа носителя в колонке; заметим, что $uv = \bar{V}_o T/T_o$. В качестве стандартных условий для процесса адсорбции - десорбции обычно берут $V_m/A_m = 1$ см; это принято и в настоящей статье. Обозначим $\bar{K}_a^o = K_a^o A_m / V_m$ (эта величина безразмерна) и будем подразумевать под сантиметром единицу длины.

В случае линейного хода температуры [1,2], когда $T = T_s + az$, где a - постоянный линейный градиент температуры ($a < 0$), имеем

$$t_R = \int_{T_s}^{T_a} \frac{sT_o}{a\bar{V}_o} \frac{\bar{K}_a^o}{T} dT, \quad (2)$$

а в случае экспоненциального падения температуры вдоль колонки [4], $T = T_s \exp(-\alpha z)$, где α - параметр, получаем

$$t_R = - \int_{T_s}^{T_a} \frac{sT_o}{\alpha\bar{V}_o} \frac{\bar{K}_a^o}{T^2} dT. \quad (3)$$

В упомянутых работах изменения энтальпии и энтропии

обычно считали не зависящими от температуры в интервале (T_s, T_a) . Тогда, например, для линейного профиля

$$t_R = \frac{sT_o}{a\bar{V}_o} \exp(\Delta S_a^o/R) \int_{T_s}^{T_a} \frac{\exp(-\Delta H_a^o/RT)}{T} dT. \quad (4)$$

При определении ΔH_a^o по экспериментальной T_a энтропийный множитель, как правило, оценивали по формуле, которая выводится как из молекулярно-кинетического рассмотрения адсорбции - десорбции [1,2,4], так и по статистической термодинамике [2] для модели подвижной адсорбции с одной колебательной (перпендикулярно поверхности) степени свободы с периодом колебаний τ_o :

$$\exp(\Delta S_a^o/R) = \tau_o \sqrt{RT/2\pi M}. \quad (5)$$

Видно, что в этой модели ΔS_a^o на самом деле зависит от температуры. Из статистического рассмотрения [5] далее следует, что если частица при адсорбции сохраняет свои вращательные и колебательные степени свободы и переходит в состояние идеального двумерного газа, тогда вместо τ_o следует использовать h/kT , где h - постоянная Планка и k - постоянная Больцмана. Это далее "разнообразит" возможные температурные зависимости ΔS_a^o . В связи с этим в настоящей работе продолжен анализ свойств решения основного соотношения термохроматографии, причем основное внимание уделено зависимости энтропии от температуры.

2. Варианты основного уравнения

В дальнейшем изложении нам понадобятся интегралы

$$E(p, T) \equiv \int T^{-p} \exp(-\Delta H_a^o/RT) dT. \quad (6)$$

Положим $x = -\Delta H_a^o/RT$. Тогда при $p=1$ имеем дело с известной интегральной показательной функцией, которая для $x \gg 1$ допускает асимптотическое разложение

$$E(1, T) = Ei(x) = -\int (\exp x/x) dx \approx -(\exp x/x)(1+1!/x+2!/x^2+\dots). \quad (7)$$

Можно показать, что в общем случае

$$E(p, T) \approx -[T^{1-p} \exp x/x] [1+(2-p)/x+(2-p)(3-p)/x^2+\dots]. \quad (8)$$

Как отмечено в [6] для $E(1, T)$, когда T_a заметно ниже T_s (что почти всегда имеет место в экспериментах), а конкретно при $T_a < 0,9T_s$,

значения $E(p, T_s)$ пренебрежительно малы по сравнению с $E(p, T_a)$.

Рассмотрим следующие выражения для эквивалента энтропийного фактора:

- a) $\exp(\Delta S_a^o/R) = \tau_o \sqrt{RT_a/2\pi M}$,
 - b) $= \tau_o \sqrt{R/2\pi M} \cdot \sqrt{T}$,
 - c) $= const$,
 - d) $= (h/k) \sqrt{R/2\pi M} \cdot \sqrt{T}$,
 - e) $= (h/k) \sqrt{RT_a/2\pi M/T}$.
- (9)

Заметим, что степенная зависимость фактора $\exp(\Delta S_a^o/R)$ от температуры получается также при обычном формальном рассмотрении температурной зависимости энтропии, если считать разность теплоемкостей равновесных фаз постоянной; показатель степени тогда равен $\Delta c_p/R$.

Можно убедиться что, например, из (2) и (9b) с учетом (6) следует

$$\frac{t_R a\bar{V}_o}{sT_o \tau_o \sqrt{R/2\pi M}} = \int_{T_s}^{T_a} \frac{\exp(-\Delta H_a^o/RT)}{\sqrt{T}} dT = E(1/2, T_a) - E(1/2, T_s).$$

Пренебрегая $E(1/2, T_s)$ и обозначая $x_a = -\Delta H_a^o/RT_a$, с учетом (8) имеем

$$-\frac{t_R a\bar{V}_o}{sT_o \tau_o \sqrt{R/2\pi M} \sqrt{T_a}} \approx \frac{\exp x_a}{x_a} \left(1 + \frac{3}{2x_a} + \dots\right).$$

В дальнейшем удобнее в левой части вместо I_a^n подставлять $\left(\frac{T_a}{T_o}\right)^n T_o^n$. В данном случае это приводит к

$$-\frac{t_R a\bar{V}_o}{sT_o^{3/2} \tau_o \sqrt{R/2\pi M}} \left(\frac{T_a}{T_o}\right)^{-1/2} \approx \frac{\exp x_a}{x_a} \left(1 + \frac{3}{2x_a} + \dots\right). \quad (10)$$

Будем искать решение уравнения типа (10) относительно x_a . Поскольку всегда имеет место $x_a > 10$, то в ряду в правой части можно пренебречь членами порядка $1/x_a$ и выше. Заметим еще, что на практике t_R можно приравнять к продолжительности опыта, так как время

удерживания газа носителя $t_R = \int_0^z -\frac{dz}{u}$ обычно очень мало по сравнению с t_R .

В результате всех упрощений при постоянном градиенте для различных случаев (9а-е) имеем (значения p указаны лишь для сведения):

$$a) - \frac{t_R a \bar{V}_0}{s T_0^{3/2} \tau_0 \sqrt{R/2\pi M} \left(\frac{T_a}{T_0}\right)^{-1/2}} = \frac{\exp(-\Delta H_a^0/RT_a)}{-\Delta H_a^0/RT_a}, \quad p = 1;$$

b) идентично (11а), но $p = 1/2$;

$$c) - \frac{t_R a \bar{V}_0}{s T_0 \exp(\Delta S_a^0/R)} = \frac{\exp(-\Delta H_a^0/RT_a)}{-\Delta H_a^0/RT_a}, \quad p = 1; \quad (11)$$

$$d) - \frac{t_R a \bar{V}_0}{s \sqrt{T_0} \sqrt{R/2\pi M} h \left(\frac{T_a}{T_0}\right)^{1/2}} = \frac{\exp(-\Delta H_a^0/RT_a)}{-\Delta H_a^0/RT_a}, \quad p = 3/2;$$

e) идентично (11d), но $p = 2$.

При экспоненциальном ходе температуры

$$a) \frac{t_R a \bar{V}_0}{s \sqrt{T_0} \tau_0 \sqrt{R/2\pi M} \left(\frac{T_a}{T_0}\right)^{1/2}} = \frac{\exp(-\Delta H_a^0/RT_a)}{-\Delta H_a^0/RT_a}, \quad p = 2;$$

b) идентично (12а) но $p = 3/2$;

$$c) \frac{t_R a \bar{V}_0}{s \exp(\Delta S_a^0/R) T_0} = \frac{\exp(-\Delta H_a^0/RT_a)}{-\Delta H_a^0/RT_a}, \quad p = 2; \quad (12)$$

$$d) \frac{t_R a \bar{V}_0 \sqrt{T_0}}{s \sqrt{R/2\pi M} h \left(\frac{T_a}{T_0}\right)^{3/2}} = \frac{\exp(-\Delta H_a^0/RT_a)}{-\Delta H_a^0/RT_a}, \quad p = 5/2;$$

e) идентично (12d), но $p = 3$.

3. Численное решение уравнений

Таким образом, уравнения (11а-е) и (12а-е) имеют общий вид

$$Y \cdot \left(\frac{T_a}{T_0}\right)^n = \exp x_a / x_a, \quad \text{где } n = -1/2, \dots, 3/2.$$

Логарифмируя, получаем

$$x_a = \ln Y + \ln x_a + n \ln T_a - n \ln T_0.$$

По последнему уравнению методом последовательных приближений нами были вычислены значения x_a как функции Y , T_a и n , которые сравнивались с результатом "строного" решения (сравни уравнение (8)):

$$x_a = \ln \left\{ Y \left(\frac{T_a}{T_0}\right)^n + \left(\frac{T_a}{T_0}\right)^{1-p} \frac{\exp x_s}{x_s} [1 + (2-p)/x_s + \dots] \right\} - \ln [1 + (2-p)/x_s + \dots] + \ln x_a.$$

Отклонение в диапазоне $\log Y = 7-11$ и $T_a = 300-1100$ К не превышает 0,47% при среднеквадратичном отклонении 0,24%. Оказалось, далее, что результаты "строного" решения уравнений, приведших к упрощенным уравнениям (11а-е) и (12а-е), можно аппроксимировать формулой

$$x_a = 2,296 + 2,39261 \log Y + 2,53n \log(T_a/T_0). \quad (13)$$

Тогда в указанных пределах для $\log Y$ и T_a значения x_a по (13) отличаются от "строгих" значений на 0,046 - 0,075% при среднеквадратичном отклонении 0,06%.

Необходимо отметить, что впервые вопрос об учете зависимости ΔS_a^0 от температуры был затронут в работе [6]. Рассмотрение там не было завершено, однако была выведена упрощенная формула, увязывающая x_a с x_a^0 - значением, полученным в предположении о независимости ΔS_a^0 от температуры:

$$x_a = x_a^0 + \frac{x_a^0}{x_a^0 - 1} n \ln(T_a/T_0).$$

Там же для x_a^0 было получено с хорошей степенью приближения

$$x_a^0 = 2,16 + 2,411 \log Y.$$

Можно убедиться, что в рассматриваемом диапазоне $\log Y$ среднее значение $x_a^0 / (x_a^0 - 1)$ равно $\approx 1,04$. Отсюда

$$x_a = 2,16 + 2,41 \log Y + 2,4n \log(T_a / T_0), \quad (14)$$

что находится в хорошем согласии с (13), хотя несколько менее точно.

4. Аппроксимация сложного температурного профиля

Рассмотрим еще вопрос об аппроксимировании температурного профиля колонки отрезками прямых. Это имеет большое значение для практики, так как реализация математически определенного (линейного, экспоненциального и т.п.) хода температуры не является тривиальной задачей, и возникает вопрос, нужно ли во всех случаях стремиться к такой определенности. В качестве примера, имеющего, по-видимому, достаточно общее значение, аппроксимируем экспоненциальный профиль несколькими отрезками прямой. Конкретно, как указано на рис.1, профиль $T = 1300 \exp(-0,013z)$ заменим отрезками прямых, соединяющих точки с падением абсолютной температуры в $\sqrt{2}$ раз. Соответствующие значения градиентов на отрезках будут

$$a_1 = \frac{\alpha T_s (1 - \sqrt{2})}{\sqrt{2} \ln 2}; \quad a_2 = a_1 / \sqrt{2}; \quad a_3 = a_1 / 2; \quad a_4 = a_1 / 2\sqrt{2}.$$

Относительное отклонение результатов вычислено из уравнения

$$\eta = \frac{RT}{\Delta H_{a1}^0} \ln \left(\frac{a_1}{\alpha T_a} \frac{\Delta H_{a1}^0}{\Delta H_{a2}^0} \right) 100,$$

где ΔH_{a1}^0 и ΔH_{a2}^0 вычислены по уравнениям (11а) и (12а). На рис.2 приведены результаты расчета, показывающие, что относительное отклонение даже при такой довольно грубой аппроксимации профиля в широком диапазоне температуры не превышает 0,7%. Для большинства практических задач это вполне допустимо, так как неопределенность значения T_a вносит, как правило, большую погрешность.

Сравнивая рис.1 и 2, можно видеть, что меньшая погрешность имеет место около середины отрезков прямых, где направление отрезка близко к направлению касательных к профилю. Легко проанализировать "аппроксимацию" экспоненциального профиля касательными в точках с температурой T_a , что подразумевает градиент $a = -\alpha T_a$. В этом случае значения Y в левой части уравнений (11а-е) равны значениям Y в

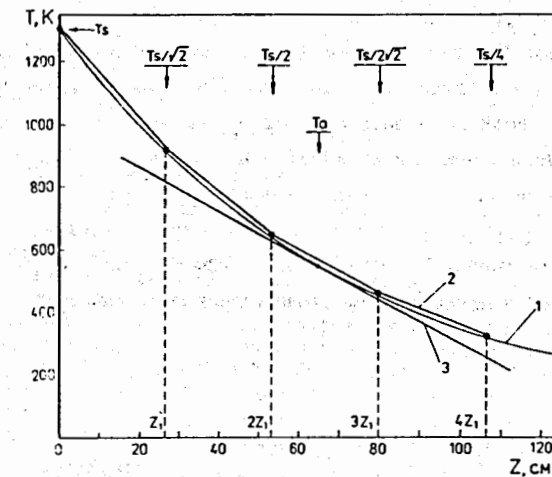


Рис. 1. Экспоненциальный температурный профиль (1) термохроматографической колонки и варианты (2,3) его аппроксимации.

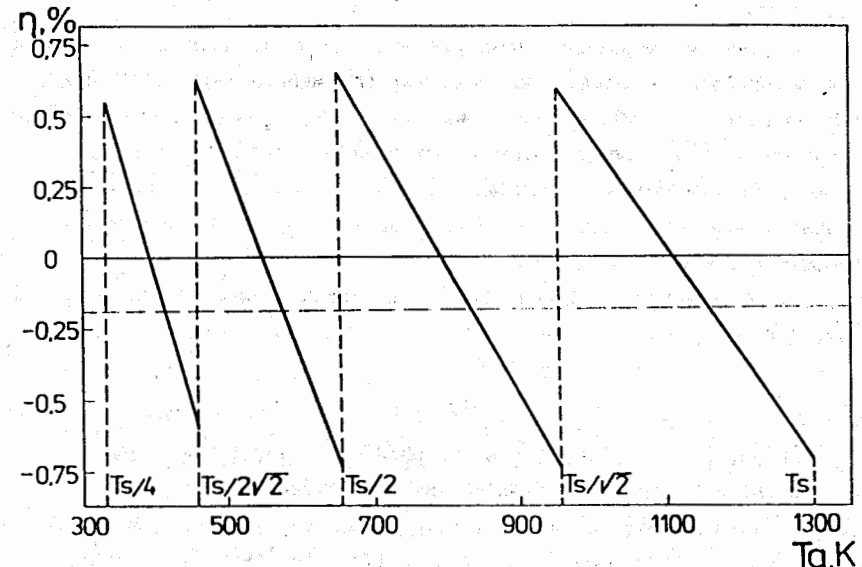


Рис. 2. Сплошная линия: относительное отклонение значений ΔH_a^0 , вычисленных по уравнению (11а), от значений по уравнению (12а); $\log Y = 10$; профиль, аппроксимирован фиксированными прямолинейными отрезками (см. Рис.1). Пунктир: относительное отклонение значений ΔH_a^0 , вычисленных по строгому уравнению соответствующему (11е) для градиента касательной (см. Рис.1), от значений по строгому уравнению соответствующему (12е); $\log Y = 10$.

соответствующих уравнениях типа (12), умноженным на T_a/T_0 , и, в результате, соответствующие уравнения и их решения совпадают. Таким образом проясняется сущность сделанных при выводе уравнений (11) и (12) упрощений. Если же решить строгие уравнения для экспоненциального профиля и линейного профиля по касательной, то расхождение все же имеет место. По очевидной причине (температура вдоль пути частицы систематически занижается) "аппроксимированные" расчетные значения ΔH_a всегда ниже "истинных". Отклонение, однако, меньше 0.3 %; т.е. приближение весьма хорошее. Конкретный пример снова приведен на рис.2.

5. Заключение

1. Температурная зависимость энтропии адсорбции может быть весьма точно учтена, если пользоваться для расчета $\Delta H_a^0/RT_a$ полуэмпирическим уравнением (13).

2. Аппроксимирование температурного профиля колонки отрезками прямых приводит к отклонению значений ΔH_a^0 меньше чем на 1% при $\approx 40\%$ -м падении абсолютной температуры на отрезке. Поэтому такая аппроксимация вполне допустима, во всяком случае, в приложениях термохроматографического метода. Но более точные результаты дает использование значения градиента, характеризующего касательную к профилю в точке с температурой T_a .

3. Интересным вопросом для последующего рассмотрения является учет температурной зависимости ΔH_a^0 .

Литература

1. Айхлер Б., Звара И. Сообщение ОИЯИ Р12-8943, Дубна, 1975.
2. Eichler B., Zvara I. - Radiochim. Acta, 1982, v. 30, p. 233.
3. Merinis J., Boussieres G. - Anal. Chim. Acta, 1961, v. 25, p. 498.
4. Merinis J., Boussieres G. - Radiochim. Acta, 1969, v. 12, p. 140.
5. Де Бур Я., Динамический характер адсорбции. М., изд. ИЛ, 1962, с. 278.
6. Ким У Зин, Звара И. Сообщение ОИЯИ Р6-86-228, Дубна, 1986.

Рукопись поступила в издательский отдел
20 июля 1992 года.

Звара И., Нам Хо Себ, Чубурков Ю.Т.
Некоторые свойства решения основного соотношения
термохроматографического метода

Р6-92-314

Уравнение, связывающее экспериментально определяемую температуру максимума термохроматографического пика T_a с термодинамическими характеристиками адсорбции вещества и с параметрами, характеризующими условия опыта, анализируется с точки зрения различных вариантов температурной зависимости изменения энтропии при адсорбции. Кроме того, на примере экспоненциального температурного профиля колонки рассматривается вопрос о погрешности решения основного уравнения - вычисления изменения энтальпии при адсорбции - когда нелинейный профиль аппроксимируется отрезками прямых или же касательной к профилю в точке с температурой T_a . Показано, что последний прием предпочтительнее, хотя и оба способа дают удовлетворительную для практики точность в несколько десятых процента.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1992

Перевод авторов

Zvara I., Nam Ho Seb, Chuburkov Yu.T.
Some Properties of Solution of the Basic Relation of
Thermochromatographic Method

Р6-92-314

The basic equation relates the experimental temperature of the thermochromatographic peak, T_a , to the thermodynamic characteristics of the adsorption process and to the parameters describing experimental conditions. Its solution, i.e. the evaluation of the adsorption enthalpy, is analysed for different postulated cases of the temperature - dependent adsorption entropy. Besides that, for an exponential temperature profile of the column, there are calculated the "errors" in the solution introduced when the non-linear profile is approximated by several linear sections or by tangents to the profile at the points with each particular T_a . The latter approximation proved to be preferable, though both techniques provide an accuracy of a few tenths of percent, which is acceptable for practical purposes.

The investigation has been performed at the G.N.Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1992