

# ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ.

## Лабораторная работа №1

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СМЕСИ ГАЗОВ С ПОМАЩЬЮ ХРОМАТОГРАФА.

**1. Цель работы:** закрепление лекционного материала по методам измерений концентраций; ознакомление с устройством и освоение работы с хроматографом ЛХМ-8МД; определение концентраций в смеси, анализ состава смеси.

#### **2. Теория метода**

Хроматография – метод разделения, анализа и физико-химического исследования веществ. Хроматографию открыл русский ботаник М. С. Цвет в 1903 г., он разделил хлорофилл на отдельно окрашенные компоненты. Название «хроматография» (цветопись) возникло вследствие первоначального применения метода для разделения красителей, причем разделение определялось по расслоению смеси на отдельные различно окрашенные зоны. Газовая хроматография является одной из разновидностей ряда методов, объединенных общим названием «хроматография». Метод газовой хроматографии основан на различии в скоростях движения исследуемых компонентов, которые перемещаются в потоке подвижной фазы вдоль слоя неподвижной. В качестве неподвижной фазы, как правило используют зернистый материал сорбент, помещенный в длинную трубку; движущейся фазой является газ, продуваемый через эту трубку, фильтрующийся через слой сорбента.

#### **2.1 Адсорбция**

Сорбация – это поглощение твердым телом или жидкостью (сорбентом) газа (сорбата) из окружающей среды. Поглощение вещества из газовой фазы всем объемом сорбента называется **абсорбцией**, поглощение вещества поверхностным слоем сорбента называется **адсорбцией**.

Попадая на поверхность твердого (в нашем случае) или жидкого адсорбента из газа, молекула удерживается (адсорбируется) силовым полем поверхности в течение некоторого времени, зависящего от природы адсорбента и адсорбата, температуры и давления, а затем покидает поверхность (десорбируется). Адсорбционные силы имеют ту же природу, что и силы межмолекулярного взаимодействия в газах, жидкостях и твердых телах. Силы притяжения подразделяют на силы, вызываемые согласованием движений электронов в сближающихся частицах (электрокинетические или дисперсионные силы) и на электростатические силы, связанные с наличием в молекулах адсорбата электрических диполей (полярные молекулы), квадруполь и мультиполей, обусловленных неравномерным распределением электронной плотности в молекулах.

С ростом температуры или с понижением концентрации адсорбата в газе, адсорбция увеличивается, а десорбция уменьшается.

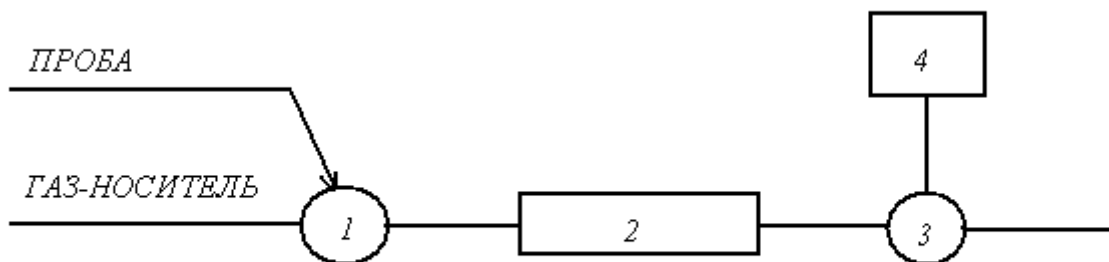
#### **2.2 Молекулярные сита**

Пористые адсорбенты, у которых размеры пор близки к размерам молекул, называют молекулярными ситами. Такие адсорбенты способны резко избирательно адсорбировать более мелкие молекулы, практически не адсорбируя более крупные, т. е. при адсорбции происходит разделение более мелких молекул от крупных. Такое молекулярно-ситовое действие свойственно мелкопористым активным углям, пористым стеклам и особенно пористым алюмосиликатным кристаллам – цеолитам.

Молекулярные сита позволяют осуществлять наиболее четкое десорбционное разделение смесей в газообразных и жидких фазах.

### 2.3 Принцип действия хроматографа

Газовый хроматограф состоит из трех основных конструктивных элементов: дозатора, разделительной колонки и детектора, связанных друг с другом капиллярной трубкой. Через систему равномерно продувают поток газа-носителя (подвижная фаза), в качестве которого используют, например, водород, гелий, аргон или азот. Выбор газа-носителя зависит, в первую очередь, от типа применяемого детектора. Вся система помещается в термостат, поддерживающий постоянную температуру. Детектор соединен регистратором.



Принцип работы хроматографа заключается в следующем. В момент ввода пробы анализируемая смесь расположена в начале колонки 2. Под действием потока подвижной фазы (газа-носителя) компоненты смеси начинают перемещаться вдоль колонки с различными скоростями: хорошо сорбируемые компоненты передвигаются вдоль слоя сорбента медленнее. Детектор 3 на выходе из колонки непрерывно определяет концентрацию разделенных компонентов в подвижной фазе. Сигнал детектора регистрируется самописцем 4, полученная диаграмма называется хроматограммой.

Величина сигнала детектора прямо пропорциональна концентрации  $i$ -го компонента в подвижной фазе, а площадь пика ( $S_i$ ) на хроматограмме — его количеству. Доля  $i$ -го компонента в  $n$ -компонентной смеси рассчитывается по формуле

$$C_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \times 100\%$$

Пики на хроматограмме должны быть расположены на всю ширину ленты самописца. Это достигается путем увеличения тока или изменением чувствительности. При анализе необходима чувствительность эталона и чувствительность анализа.

С помощью хроматографии получают чистые вещества в химической промышленности; определяют физико-химические характеристики веществ: коэффициенты распределения, теплоты соединений, коэффициенты диффузии в газовых и жидких фазах и т. д.

### 3. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В лабораторной работе используется хроматограф ЛХМ-8МД. Общий вид его представлен на рис. 3.1.

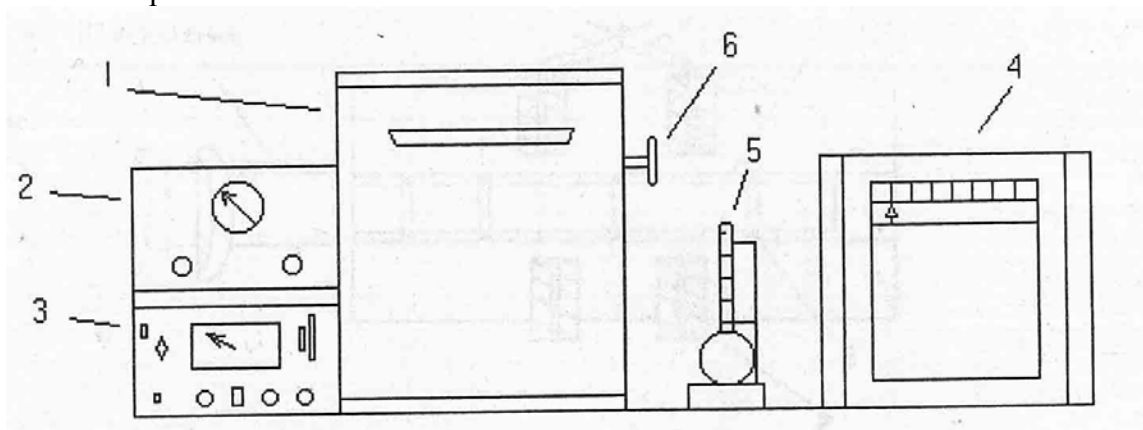
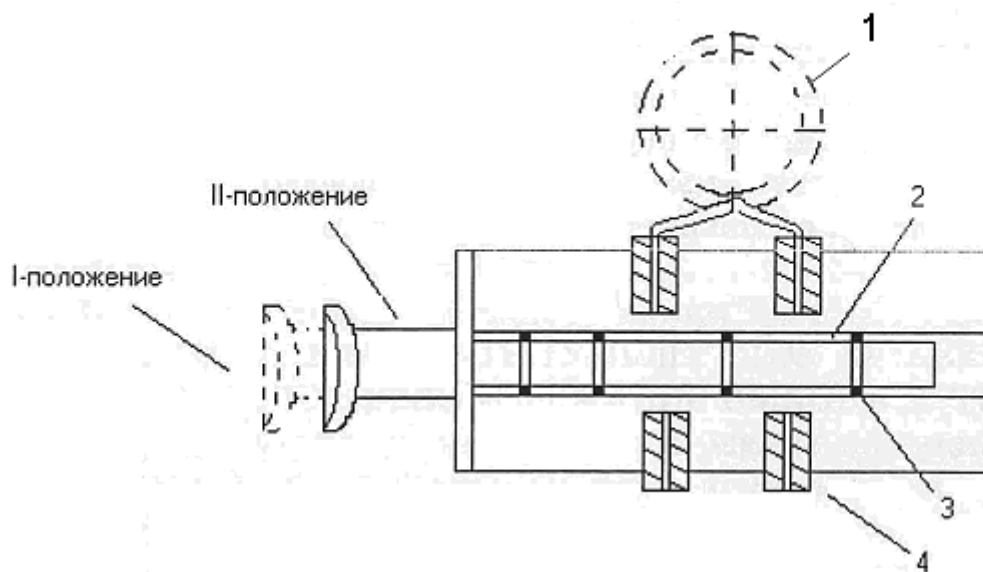


Рис. 3.1

1-блок анализатора; 2-блок подготовки газов; 3-блок управления; 4-самопишущий потенциометр; 5- пенный расходомер; 6-кран-дозатр.

Блок анализатора 1 состоит из следующих основных узлов: термостат, газовая и электрическая панели, газовый дозатор. Кран-дозатор для ввода газообразной пробы 6 расположен в правой боковой стенке блока анализатора (рис.3.2). Ввод пробы осуществляется движением штока 2, на котором установлены кольцевые резиновые уплотнители 3. В положении 1 штока производится наполнение дозирующей петли 1 анализируемой смесью; в положении 2 производится ввод пробы, которая подхватывается газом-носителем и подается в колонку. Для получения хороших результатов анализа необходимо производить заполнение дозирующей петли при постоянном давлении анализируемого газа и перемещать шток в положение 2 лишь после того, как будет перекрыта подача анализируемого газа в дозатор, и его давление не сравняется с атмосферным.

Детектор по теплопроводности (рис.3.3) предназначен для преобразования изменения состава выходящего из хроматографических колонок газа в соответствующий электрический сигнал. В корпусе детектора размещены две ячейки прямоточного типа (сравнительная и рабочая), в каждой из них установлено по два чувствительных элемента:  $k_1$  и  $k_2$  в сравнительном канале,  $x_1$  и  $x_2$  - в рабочем канале. Чувствительные элементы соединены по схеме мостика Уитстона, в которую включен гальванометр. Сопротивления 4-х плечей равны и ток в цепи не течет, пока все элементы моста находятся в потоке газа-носителя. Но как только по одной из ячеек детектора начинает протекать газ, отличный от газа-носителя по теплопроводности, степень охлаждения, следовательно, сопротивление участков  $x_1$  и  $x_2$  изменяется, и в цепи (при неизменности сопротивления участков  $k_1$  и  $k_2$ ) возникает ток, фиксируемый гальванометром. Выходной сигнал подается на электронный самописец 4 (рис.3.1) через делитель и записывается в виде хроматограммы. Чувствительность детектора повышается при увеличении тока, протекающего через мост.



1-дозировующая петля; 2-шток; 3-уплотнительные кольца;  
4-вход и выход газа-носителя

Рис.3.2

Схема детектора по теплопроводности

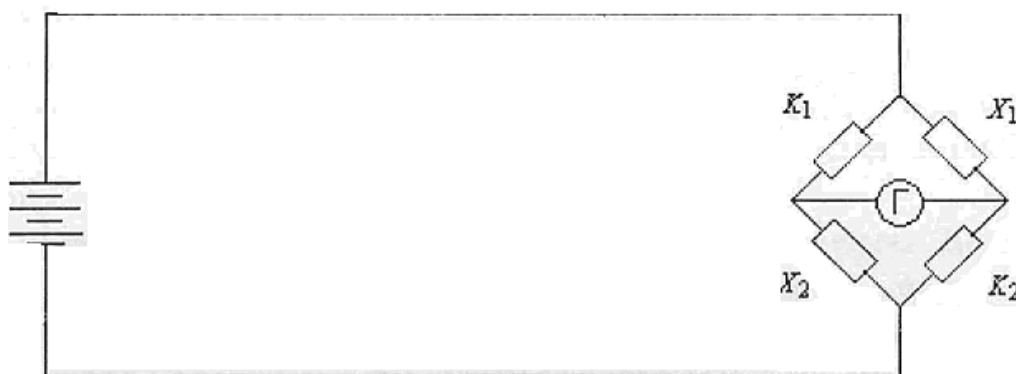


Рис.3.3

Блок подготовки газов 2 (рис.3.1.) служит для разделения газа-носителя на два потока, в каждом из которых имеются элементы регулировки и стабилизации давления и расходов.

Блок управления 3 содержит регулятор температуры, предназначенный для поддержания заданной температуры в термостате колонок или термостате детектора с точностью  $0,2^{\circ}\text{C}$ ; стабилизатор напряжения, питающий детектор хроматографа и преобразователь сигнала детектора в величину, пригодную для измерения и записи (делитель) на ленте самопишущего потенциометра.

Методика измерений концентраций на хроматографе состоит в следующем: проба исследуемого газа вводится в газовый дозатор хроматографа, откуда проталкивается газом-носителем (гелием) в колонку рабочего газового канала, тогда как по сравнительному каналу продолжает протекать газ-носитель с такой же скоростью.

В колонках разные компоненты исследуемой пробы газа задерживаются на разное время, таким образом, разделяются и проходят к ячейке детектора по очереди. При протекании отдельных компонентов смеси с разной теплопроводностью сопротивление элементов  $x_1$  и  $x_2$  (рис.3.3) изменяется и потенциометр фиксирует разные значения силы тока. Если лента потенциометра движется, его перо записывает всплески разной высоты и площади.

#### 4. Порядок выполнения работы

4.1. Изучить описание работы и техническое описание хроматографа. Освоить аппаратуру.

4.2. Включить тумблер «сеть» блока анализатора и блока управления, тумблер «прибор» потенциометра. Установить задание температуры термостата на 40°C, и ждать выхода работы прибора на стационарный режим (30 мин.).

4.3. Открыть баллон с газом-носителем (гелием). Установить одинаковый расход гелия по обоим каналам ручками блока подготовки газов при давлении перед дросселями точной регулировки 3 атм.

4.4. Включить тумблер «питание детектора» на блоке управления и установить ток детектора 100мА. **ВКЛЮЧАТО ТУМБЛЕР «ТОК ДЕТЕКТОРА» БЕЗ ПОДАЧИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НЕЛЬЗЯ ВО ИЗБЕЖАНИЕ ВЫХОДА ДЕТЕКТОРА ИЗ СТРОЯ!** Установить режим «Установка нуля» нуль шкалы потенциометра на несколько делений от левого края. Установить нужную скорость ленты потенциометра и, включив тумблер «диаграмма», проверить движение ленты.

4.5. Убедиться в правильном поддержании всех параметров – скорости и давления газа-носителя в каждом канале, температуры термостата, тока детектора, нуля шкалы потенциометра, после чего прибор можно считать готовым к работе.

4.6. Объем с анализируемой смесью подключить к штуцеру «вход» - «дозатор» на задней панели блока-анализатора. Выдвинуть шток дозатора. При этом анализируемая смесь заполнит калиброванный объем петли, установленный на кране-дозаторе; отключить подачу анализируемого газа и привести шток в исходное положение. Заметить время появления пика после ввода пробы. Выяснить необходимый масштаб «делителя» на блоке управления для получения пиков максимально доступной величины.

4.7. Снять диаграммы состава воздуха при различных скоростях ленты 20, 60, 240, 600, 720, 1800, 2400 мм/ч и различных скоростях газа. Для экономии расхода бумажной ленты потенциометра тумблер «диаграмма» включать только за 5-7 секунд до ожидаемого появления пика, особенно при высоких скоростях ленты.

4.8. Снять диаграммы эталона (чистого вещества) и смеси, определить содержание исследуемого вещества в смеси как отношение площадей пиков этого вещества в смеси и чистого вещества (эталона).

4.9. Подсчитать содержание концентрации веществ в смеси по формуле. При малой ширине пика вместо  $S_i = h_i a$ , где  $h$ -высота пика,  $a$  - ширина пика на высоте  $h/2$ , можно брать высоту пика  $h_i$ . Ширина пика зависит от скорости ленты потенциометра. Найти среднюю концентрацию из всех опытов и погрешность её определения.

4.10. Проанализировать полученные результаты, объяснить причины погрешности анализа.

#### 5. ЛИТЕРАТУРА:

5.1. Химический энциклопедический словарь – М. «Советская энциклопедия», 1983.

5.2. Физический энциклопедический словарь – М. «Советская энциклопедия», 1983.

5.3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации хроматографа лабораторного ЛХМ – 8МД. – начальник, 1974.

5.4. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография – М., 1979.

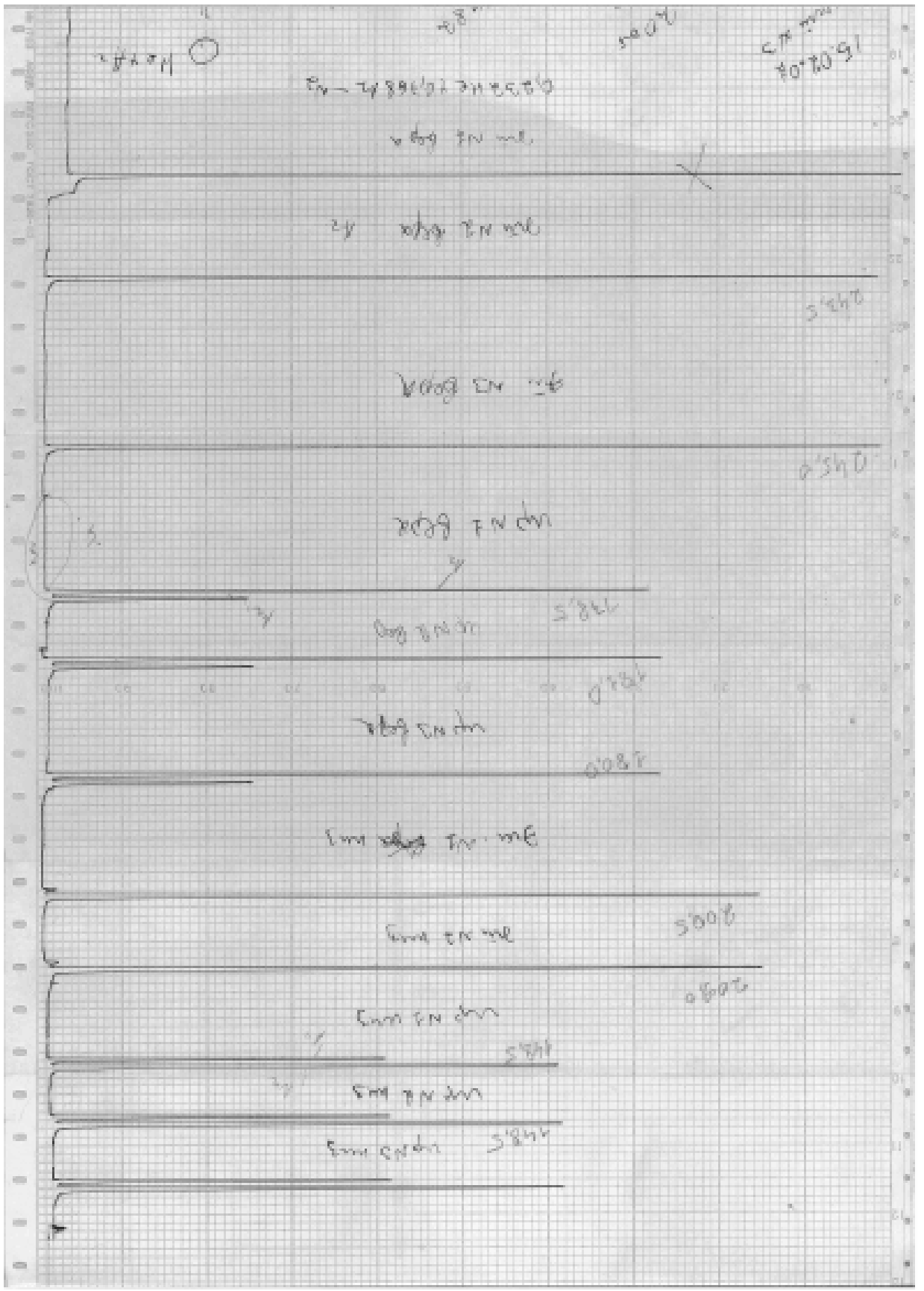
5.5. Чмутов К.В. Хроматография – М., 1978.

5.6. Гольберт К.А., Видергауз М.С. Курс газовой хроматографии – М., 1974.

Вопросы для самостоятельной подготовки

Что такое хроматография?

Какие вы знаете методы разделения компонентов смеси?



Хроматограмма.

Расчеты.

в верхней колбе:

$$h_{Ar} = 244.25 \rightarrow 100\%$$

$$h_{Ar} = 179.8 \rightarrow x\%$$

$$x = \frac{179.8 \cdot 100\%}{244.25} = 73.6\%$$

Концентрация аргона в верхней колбе:  $C_{Ar} = 73.6\%$ .

В нижней колбе:

$$h_{N_2} = 209.25 \rightarrow 100\%$$

$$h_{N_2} = 148.5 \rightarrow x\%$$

$$x = \frac{148.5 \cdot 100\%}{209.25} = 80\%$$

Концентрация азота в нижней колбе:  $C_{N_2} = 80\%$ .