

Моделирование газовой хроматографии при заданной зависимости константы Генри от температуры.

© 2005г. Прудковский А.Г.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 21.05.2004 г.

В работе детально рассматривается вывод уравнения хроматографической кривой и кинетические механизмы, обуславливающие диффузионное размывание хроматографических пиков. В сочетании с теорией адсорбции в области Генри, работа послужила основой для создания программы MOLCHROM, моделирующей процесс газовой хроматографии. Приведен пример, демонстрирующий адекватность программы и ее полезность при выборе условий разделения сложных смесей.

Актуальность моделирования хроматографических процессов, в частности, газовой хроматографии, обусловлена необходимостью в ходе проведения химико-аналитических исследований решения задач трех типов:

1. предсказание хроматографического поведения определяемого вещества,
2. выбор оптимальных условий разделения заданной смеси,
3. идентификация пиков на хроматограмме.

Сложность моделирования хроматографии как динамического многостадийного и многокомпонентного процесса в случае газовой хроматографии увеличивается вследствие огромного числа веществ, описание поведения которых необходимо провести. Существует два пути моделирования сложных процессов: экстенсивный – путь создания обширных экспериментальных баз данных, принцип применения которых основан на более или менее обоснованной интерполяции и экстраполяции для новых

объектов анализа; второй путь – интенсивный, основанный на использовании теоретических знаний о физико-химических процессах и о поведении математически охарактеризованных объектов. Последний не требует больших баз данных, но по своим возможностям гораздо шире, универсальнее и надежнее. Данная работа направлена на развитие и уточнение некоторых аспектов теории газовой хроматографии для осуществления математического моделирования второго типа.

Описание процесса газовой хроматографии условно можно разделить на две почти не пересекающиеся области: термодинамика адсорбции и макрокинетика хроматографии. Описание макрокинетики хроматографии – задача во многом связанная с успешным решением задачи предсказания адсорбции. Имеет ли смысл рассчитывать форму, высоту и ширину пика, если нет возможности предсказать его положение на хроматограмме?

В области описания термодинамики адсорбции ранее были получены результаты [1-3], позволяющие по фундаментальным характеристикам молекулы с удовлетворительной точностью находить термодинамические характеристики адсорбции на однородном неполярном адсорбенте. Этот факт позволяет обратиться к кинетическим вычислениям, дополнив известные из литературы теоретические подходы уточняющими деталями, необходимыми для создания модели, способной адекватно описывать и предсказывать поведение веществ в тех или иных хроматографических системах.

Динамические характеристики газохроматографической системы

Введем обозначения основных параметров хроматографической системы: L - длина хроматографической колонки, S - эффективное сечение, $\Omega = LS$ - эффективный объём, $P_0 > P_L$ - давление газа в начале и в конце колонки, $W(x, t)$ - объемная скорость газа, зависящая от координаты x и времени t .

Ниже приведен ряд результатов кинетического описания хроматографии с уточнением наиболее важных моментов.

Динамическая характеристика газа-носителя

Предполагается, что течение газа в колонке ламинарное, а температура газа T изменяется достаточно медленно, чтобы процесс можно было считать квазистационарным:

$$\frac{dT}{dt} \ll \frac{T}{t_0}, \quad T > T_{кр}, \quad (1)$$

T - абсолютная температура, $T_{кр}$ - температура, ниже которой нельзя пользоваться моделью идеального газа, t_0 - время прохождения газа-носителя через колонку.

В квазистационарном приближении давление в колонке распределено по закону:

$$P(x) = \sqrt{P_0^2 - (P_0^2 - P_L^2) \frac{x}{L}}, \quad (2)$$

а величина объемной скорости газа $W(x, t)$ описывается формулой:

$$W(x, t) = \frac{W_0 P_0 \eta(T_0)}{P(x) \eta(T(t))}, \quad (3)$$

где $W_0 \equiv W(0, 0)$, $T_0 \equiv T(0)$, а $\eta(T)$ - динамическая вязкость газа, зависящая от температуры. Величина $W(x, t) P(x) \eta(T(t))$ - является инвариантом задачи.

Ограничение (1), вообще говоря, не является необходимым для метода, описанного в данной работе, а только делает его более наглядным; при резких изменениях температуры, при нарушении условия (1) формулы (2), (3) перестают работать, а давление и скорость газа в колонке вычисляются численно решением соответствующей системы уравнений газодинамики. В результате формулы (4а), (5а), (6а), (12) заменяются их численными аналогами, остальные формулы статьи сохраняются без изменения.

Величину t_0 приближённо можно определить по формуле:

$$t_0 \approx \frac{\Omega \hat{P}}{W_0 P_0}, \quad (4)$$

где $\hat{P} = \frac{2(P_0^3 - P_L^3)}{3(P_0^2 - P_L^2)}$; точнее величину $t_0(t)$ можно рассчитать из интегрального уравнения:

$$\int_t^{t+t_0} \frac{\eta(T(t))}{\eta(T(\tau))} d\tau = \frac{\Omega \hat{P}}{W(0,t)P_0} \quad (4a)$$

Таким образом, формулы (1) – (4) полностью определяют динамику газа – носителя.

Если в системе отсутствуют датчики скорости газа, то скорость газа $V(x,t) = \frac{W(x,t)}{S}$ можно оценить по приближенным формулам. Так, для капиллярных колонок круглого сечения она определяется по формуле Пуазейля:

$$V(x,t) = -\frac{dP}{dx} \frac{S}{8\pi\eta}, \quad (5)$$

где $\eta \equiv \eta(T(t))$. Подставляя $\frac{dP}{dx}$ из формулы (2), можно получить:

$$V(x,t) = \frac{P_0^2 - P_L^2}{P(x)} \frac{S}{16\pi\eta L} \quad (5a)$$

Для колонок, заполненных частицами сорбента диаметром d , с долей свободного объёма ε можно воспользоваться формулой Эргуна [4] :

$$V(x,t) = -\frac{dP}{dx} \frac{\varepsilon^2 d^2}{150(1-\varepsilon)^2 \eta}, \quad (6)$$

или, подставляя $\frac{dP}{dx}$ из формулы (2), получить:

$$V(x,t) = \frac{P_0^2 - P_L^2}{P(x)} \frac{\varepsilon^2 d^2}{300(1-\varepsilon)^2 \eta L} \quad (6a)$$

Динамическая характеристика компонентов пробы

Рассмотрим теперь вопросы размывания зон компонентов пробы при пропускании ее через колонку в потоке газа-носителя. Для получения расчетных формул воспользуемся асимптотическим методом, развитым в работах [5-6] для аналогичной задачи ионной хроматографии. Скорость движения пика i -ого компонента пробы по колонке определяется уравнением:

$$V_i(x, t) = \frac{V(x, t)}{1 + \Gamma_i(x, T(t))} \quad (7)$$

где $\Gamma_i(x, T)$ — равновесный коэффициент распределения i -ого компонента (относится к участку Генри изотермы адсорбции и не зависит от концентрации). Формула (7) содержит только главный член асимптотического решения. Можно также учесть и поправки первого порядка:

$$V_i(x, t) = \frac{V}{1 + \tilde{\Gamma}_i} \left(1 - \frac{1}{V} \frac{\partial D_i}{\partial x} \right) \quad (7a)$$

где $\tilde{\Gamma}_i \approx \Gamma_i + \frac{\partial \theta_i}{\partial t} + \frac{\partial(\theta_i V)}{\partial x} - \frac{\theta_i}{\Gamma_i} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial t}$, θ_i - среднее время элементарного акта переноса i -ого компонента пробы, D_i - коэффициент диффузии i -ого компонента пробы в газе-носителе (все члены в формулы (7a) суть функции координаты и времени (x, t)).

Время выхода i -ого пика $t_i(L)$ можно найти, решая численно интегральное уравнение:

$$t_i(x) = \int_0^x \frac{d\xi}{V_i(\xi, t_i(\xi))} \quad (8)$$

Зависимость концентрации i -ого пика от времени на выходе колонки (т.е. уравнение хроматограммы) в первом приближении описывается гауссовой кривой [6]:

$$C_i(L, t) = \frac{M_i}{W_L \sqrt{\pi \sigma_i(L)}} \exp \left[-\frac{(t_i(L) - t)^2}{\sigma_i(L)} \right], \quad (9)$$

где C_i - концентрация i -го компонента на выходе системы, M_i - количество i -ого компонента в пробе, $W_L = W(L, t_i(L))$ - величина потока газа на выходе колонки в момент выхода i -ого пика, $\sigma_i(L)$ - дисперсия хроматографической зоны. Уравнение (9) описывает гауссовский пик, ширина которого τ_i определяется дисперсией $\tau_i = 2\sqrt{\sigma_i \ln 2}$, а площадь под кривой – количеством i -го компонента в пробе M_i .

Дисперсия $\sigma_i(x)$ является суммой продольной $\sigma_{li}(x)$ и кинетической дисперсии $\sigma_{\theta i}(x)$ - характеристики переноса молекул через межфазную границу и диффузии в неподвижной фазе, а также дисперсии процесса ввода пробы σ_{0i} :

$$\begin{aligned} \sigma_i(x) &= \sigma_{\theta i}(x) + \sigma_{li}(x) + \sigma_{0i} \\ \sigma_{\theta i}(x) &= \int_0^x \frac{4\Gamma_i \theta_i}{V} dx \\ \sigma_{li}(x) &= \int_0^x \frac{4D_i(\gamma + \lambda \text{Re})(1 + \Gamma_i)^2}{V^3} dx \\ \sigma_{0i} &\approx \left[\tau_0 + \frac{d(1 + \Gamma_i(T_0))}{V(0,0)} + \frac{4\Gamma_i(T_0)\theta_i(0,0)}{1 + \Gamma_i(T_0)} + \frac{4D_{li}(0,0)}{V^2(0,0)}(1 + \Gamma_i(T_0)) \right]^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Подынтегральные выражения в формулах (10) зависят от $(x, t_i(x))$. При учёте поправок первого порядка вместо величины Γ_i подставляется величина $\tilde{\Gamma}_i$ из формулы (7а). Коэффициенты γ, λ введены Ван Деемтером [7] для учёта влияния турбулентности в колонках с мелкозернистым сорбентом.

Коэффициенты γ и λ зависят от диаметра частиц d . По данным работы [7], величина $\lambda \in [0, 8]$, уменьшаясь при увеличении диаметра частиц, а величина $\gamma \in [0.5, 1]$. Для капиллярных колонок $\lambda = 0, \gamma = 1$. Величина σ_{0i} - определена лишь приблизительно. Она включает квадрат суммы времени введения пробы в колонку τ_0 , поправки на величину зерна сорбента d (для зернистых сорбентов) и из двух слагаемых, связанных с установлением процессов межфазной и продольной диффузии в самом начале эксперимента. Обычно величина σ_{0i} значительно меньше остальных слагаемых в сумме и её величиной можно пренебречь.

Формула (7) – описывает главный член решения (она может быть представлена как уравнение характеристик для соответствующего асимптотического гамильтониана). Остальные уравнения (10), основанные на решениях (7-8), являются уравнениями переноса вещества.

По величине кинетического сечения $\sigma_i(L)$, можно найти высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ):

$$H_i = \frac{L\sigma_i(L)}{2(t_i(L) - t_0)^2}, \quad (11)$$

где $t_i(L)$ время выхода i -ого пика, найденное в (8), а t_0 - время выхода свободного объёма, найденное в (4). Из (11) легко получается классическое уравнение Ван Деемтера, если учесть, что $\sigma_i(L) = \sigma_{\theta i}(L) + \sigma_{li}(L) + \sigma_{0i}$, причем согласно формулам (10) и (8): $\sigma_{\theta i} \sim W^{-1}$, $\sigma_{li} \sim \gamma W^{-3} + \lambda d W^{-2}$, $(t_i(L) - t_0)^2 \sim W^{-2}$, а величина σ_{0i} - относительно мала. Таким образом, получим, что $H_i \sim H_1 W + \lambda d H_0 + H_{-1} W^{-1}$; в случае капиллярных колонок ($\lambda = 0$) член с нулевой степенью скорости отсутствует [8].

При постоянной температуре системы $T(t) = const$ с учетом того, что $D_i \sim P^{-1}$, $\theta_i \sim P$, можно получить явную формулу:

$$\begin{aligned}
 H_i &= \frac{L\sigma_i(L)}{2\Gamma_i^2 t_0^2} \approx \frac{L}{2\Gamma_i^2} \left(\frac{W_0 P_0}{\Omega \bar{P}} \right)^2 (\sigma_{\theta i} + \sigma_{li}) = \\
 &= \frac{P_0^2 + P_L^2}{\bar{P}^2} \left[\frac{\theta_i(P_0)L}{\Omega \cdot \Gamma_i} W_0 + \left(1 + \frac{1}{\Gamma_i} \right)^2 \lambda d + \left(1 + \frac{1}{\Gamma_i} \right)^2 \frac{\Omega \cdot \gamma D_i(P_0)}{L \cdot W_0} \right]
 \end{aligned} \tag{11a}$$

Для получения полного решения задачи остается рассчитать локальные характеристики системы: $\eta, D_i, \theta_i, \Gamma_i$.

Локальные кинетические характеристики хроматографической системы

Задача определения локальных кинетических характеристик хроматографической системы достаточно сложна, и ее полное освещение невозможно в рамках одной журнальной статьи. Однако, следует заметить, что «главными» в списке локальных параметров являются вязкость η и коэффициент распределения Γ_i , пропорциональный соответствующей константе Генри, так как согласно формулам (5-8) время выхода пика из колонки зависит только от них и не зависит от остальных локальных характеристик D_i, θ_i . В связи с этим, последние вполне достаточно вычислять с умеренной точностью порядка 10 % отн.

Задание вязкости газа-носителя $\eta(T)$

Достаточно точное задание вязкости газа-носителя необходимо нам только для расчета зависимости скорости газа от температуры. При этом, согласно формуле (3), необходимы даже не сами значения коэффициента вязкости, а только характер его зависимости от температуры:

$$\frac{W(T_0)}{W(T)} = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^\gamma \tag{12}$$

Коэффициент γ можно найти из справочных таблиц вязкости газов или воспользоваться средней оценкой $\gamma = 0.7$, (см., например, [9]).

Задание коэффициента диффузии компонента пробы D_i

Для задания коэффициента диффузии воспользуемся формулой Эйнштейна (см., например, [10]):

$$D_i = \frac{(RT)^{1.5}}{P\delta_i\sqrt{3\mu}} \quad (13)$$

где $\mu = \frac{\mu_i\mu_0}{\mu_i + \mu_0}$ - приведенная молекулярная масса, $\delta_i \approx \frac{1}{2}(\sqrt{\delta_i^0} + \sqrt{\delta_0})^2$ -

среднее сечение рассеяния молекул пробы на частицах газа-носителя,

$\delta_0 = \frac{\sqrt{RT\mu_0}}{4\eta\sqrt{6}}$ - мольное сечение частицы газа-носителя (см²/моль), а

$$\delta_i^0 = aQ_i \quad (14)$$

- мольное сечение молекулы пробы (константа $a = 5.3 \cdot 10^8$ см²/моль [1,3]), Q_i - так называемый обобщенный заряд молекулы (в углеродных единицах) – величина, определяемая по формуле: $Q = V^{3/4}$, V - линейная функция чисел валентных электронов молекулы [1-3]. В выражении (14) используется связь молекулярной площадки с обобщенным зарядом молекулы [1,3]. Сечение частицы газа-носителя также может быть рассчитано не через вязкость, а по формуле (14). Небольшое ~10% расхождение результатов здесь несущественно. Зависимость коэффициента диффузии D_i от температуры T в

соответствии с (12) и (13) имеет вид $\left(\frac{T}{T_0}\right)^{1+\gamma}$.

Замечание: формула (13) выведена для твёрдых шаров; при сравнении с экспериментом получено, что величина коэффициента диффузии для реальных молекул примерно в 2 раза больше, см. [11].

Определение времени элементарного акта переноса компонента пробы в процессе сорбции $\theta_i(T, P)$

Время переноса i -ого компонента в процессе сорбции θ_i складывается из двух слагаемых: времени внутренней диффузии $\theta_{\text{внутр}}$ и времени внешней диффузии $\theta_{\text{внеш}}$. Время внутренней диффузии полностью определяется толщиной пленки сорбента λ , нанесенной либо на стенки капилляра, либо на зерна сорбента в наполненных колонках:

$$\theta_{\text{внутр}} \cong \frac{\lambda^2(1 + \Gamma_i)}{2D_i} \quad (15)$$

Время внешней диффузии находится с помощью критерия Нуссельта Nu данной задачи:

$$\theta_{\text{внеш}} \cong \frac{d^2}{Nu \cdot D_i(1 + \chi\sqrt{Re})} \quad (16)$$

где d - диаметр капилляра или средний размер пор в насыпной колонке (в наполненных колонках измеряемым параметром обычно бывает средний диаметр частиц d_c , а не диаметр пор, связь между диаметрами дается

приблизительной формулой: $d^2 \approx \frac{d_c^2 \varepsilon}{3(1 - \varepsilon)}$); Nu - критерий Нуссельта,

величину которого для сплошного потока вещества в колонке круглого сечения оценивают числом 4, а в условиях высоких градиентов концентраций,

соответствующих узким хроматографическим пикам, - $Nu \approx 8(2 + \sqrt{2}) \approx 27.3$.

При этом $\chi \approx 0.18$ – приблизительная величина первой поправки, величину которой выбирают так, чтобы при больших критериях Рейнольдса и при $Nu = 4$

формула (16) переходила бы в формулу: $\theta_{\text{внеш}} \cong \frac{d^2}{0.725D_i\sqrt{Re}}$ (см.[4]).

Результаты и их обсуждение

Численное моделирование процесса газовой хроматографии

Развитый здесь подход, с учетом метода расчета констант Генри, описанного в [1-3], был реализован в виде программы для ЭВМ - MOLCHROM. Программа позволяет в удобном виде задать все необходимые параметры газа носителя, пробы и колонки, а также задать любой профиль температуры. С помощью программы MOLCHROM можно проводить теоретические исследования условий разделения при газовой хроматографии. Для наглядности приведём здесь результаты сравнения численного решения одной из задач газовой хроматографии, взятой из работы [12], с соответствующей экспериментальной хроматограммой.

Пусть длина колонки $L = 7500 \text{ см}$, площадь сечения $S = \pi(0.045)^2 / 4 \approx 0.00159 \text{ см}^2$, сорбент Rtx®-VRX нанесен на стенки капилляра в форме пленки, толщиной $2.55 \times 10^{-4} \text{ см}$, газ-носитель гелий, на выходе из колонки - атмосферное давление, на входе – 0.5679 МПа, что обеспечивает скорость газа-носителя 11 мл/мин (на входе в колонку). График изменения температуры во время эксперимента приведен на рис.1. В качестве исследуемых были взяты четыре вещества: *m*-ксилол, *n*-ксилол, *o*-ксилол и стирол. На рис.2 представлена экспериментальная хроматограмма, взятая из работы [12], а на рис.3 – теоретическая, рассчитанная на компьютере с помощью программы MOLCHROM.

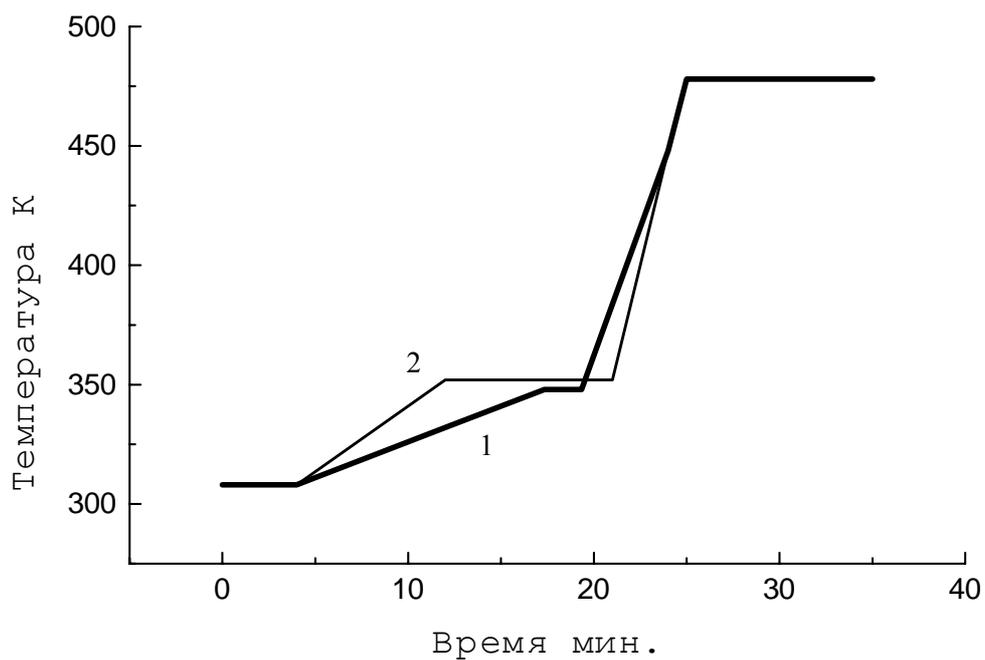


Рис. 1. График зависимости температуры термостата хроматографа от времени. Цифрой 1 отмечен график, соответствующий условиям эксперимента.

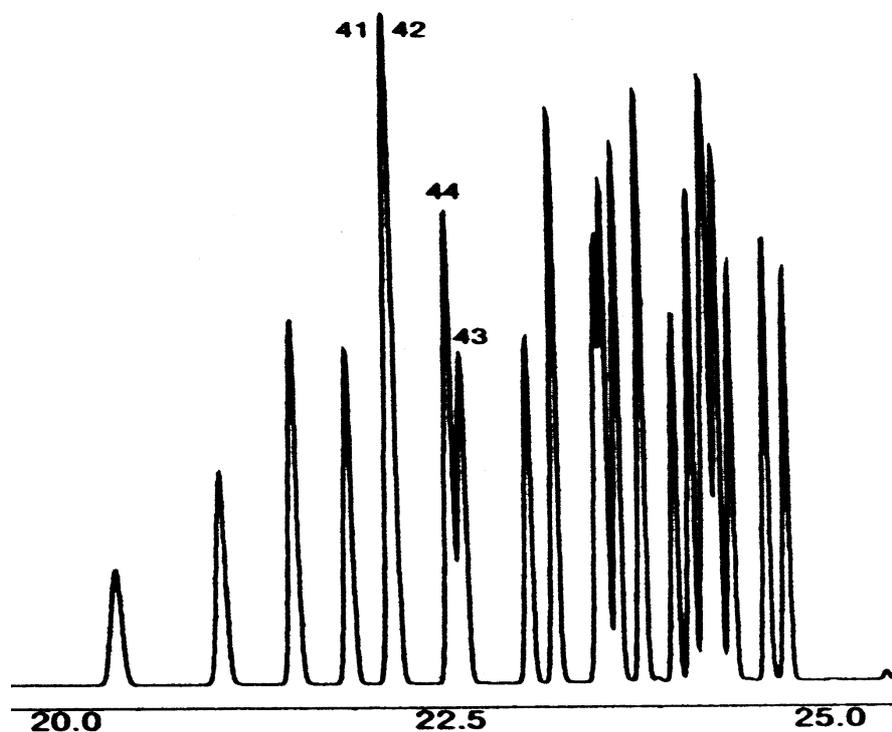


Рис. 2. Фрагмент экспериментальной хроматограммы (из каталога фирмы Finnigan). Обозначены следующие компоненты пробы: 41- *m*-ксилол, 42- *n*-ксилол, 43- *o*-ксилол, 44-

стирол. Условия хроматографии в тексте, температурный режим термостата соответствует рис.1 (кривая 1).

Как видно из рис.2 и 3, теоретическая хроматограмма достаточно близка к экспериментальной, что показывает адекватность развитого подхода. Условия эксперимента, заданные в работе [12] таковы, что пики 41 и 42 (м-ксилол и п-ксилол) – не разделяются. С помощью программы MOLCHROM нетрудно подобрать температурный режим колонки так, чтобы все пики разделялись. Так, на рис. 4 представлена теоретическая хроматограмма, полученная при измененном температурном режиме, также показанном на рис.1 (кривая 2).

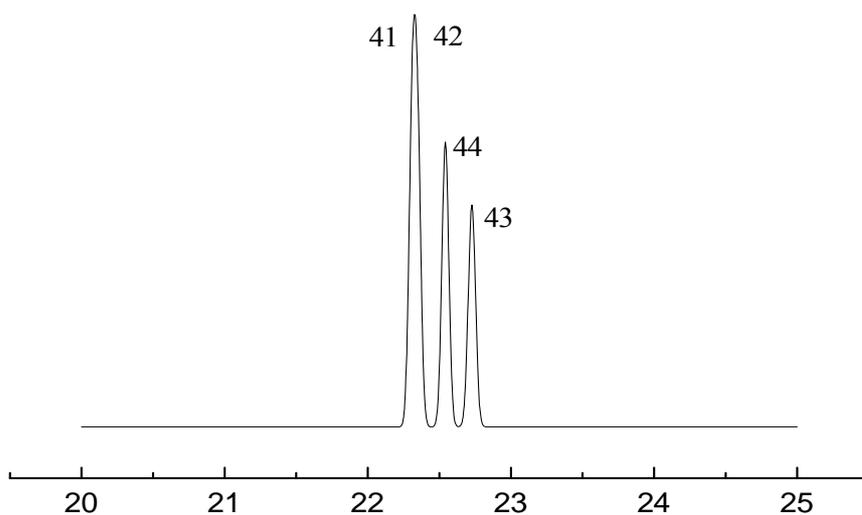


Рис. 3. Теоретическая хроматограмма, рассчитанная для тех же веществ и тех же условий, что на рис.2.

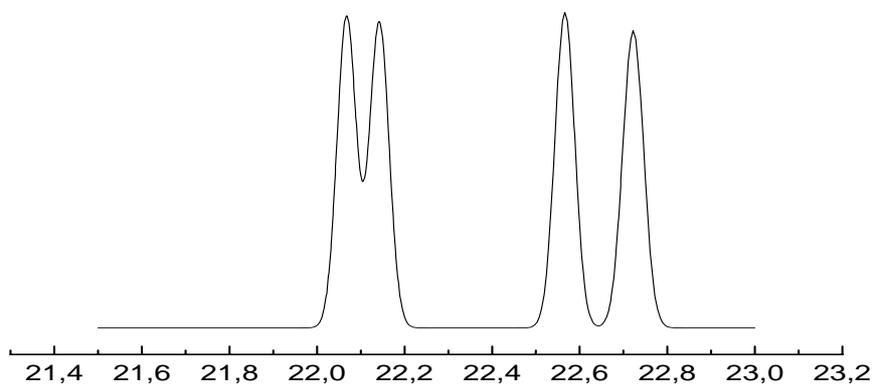


Рис.4. Теоретическая хроматограмма, полученная при температурном режиме термостата колонок, соответствующем кривой 2 (рис.1).

Таким образом, в результате проведенных исследований развит адекватный теоретический подход к проблеме моделирования процессов газовой хроматографии, развитая теория реализована в форме компьютерного алгоритма, позволяющего получать результаты, сопоставимые с экспериментальными данными.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 02-03-33096)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dolgonosov A.M.*, J. Phys. Chem. B, 1998, V. 102, No.24, P. 4715.
2. *Долгоносков А.М.*, Журн. физ.химии, 2002, Т.76, №2, с.344 /Р.280/
3. *Долгоносков А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А.*, в сб. “100 лет хроматографии” /Отв.ред.Б.А.Руденко.- М.: Наука,2003. С.269.
4. *Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н.* Динамика сорбции из жидких сред, М. “Наука”, 1983, С.74
5. *Прудковский А.Г., Долгоносков А.М.*, Журн. аналит. химии, 1999, Т.54, №2, С.118.
6. *Прудковский А.Г.*, Журн. аналит. химии, 2000, Т.55, №5, С.494.
7. *van Deemter J.J., Zuiderweg F.J., Klinkenberg A.*, Chem. Eng. Sci., 1956, Vol.5, P.271.
8. *Король А.Н.* Неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии// Киев, «Наукова думка», 1969.
9. *Руденко Б.А.* Капиллярная хроматография // М. “Наука”, 1978, С.26
10. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики // М. «Наука», 1990, Т.2. С.373
11. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов //М. Изд. Иностр. лит., 1960.
12. Restek Catalogue, Restek Corp., Bellefonte, PA, 2002, P.515