

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТЕРМ И ТЕПЛОТ АДсорбЦИИ ИЗ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Адсорбция (явление) - это изменение концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с концентрацией в объемной фазе.

Адсорбцией a также называют количество адсорбированного вещества на единицу поверхности.

При монослойной адсорбции степень заполнения поверхности θ определяется уравнением

$$\theta = a/a(n_{пред})$$

$a(n_{пред})$ - адсорбция при полном заполнении монослоя, следовательно

$$a = \theta * a(n_{пред})$$

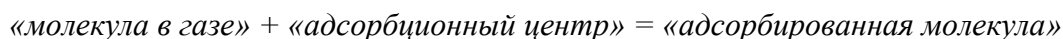
Иногда адсорбцию a обозначают, как концентрацию на поверхности C_a

$$C_a = \theta * C_a(n_{пред})$$

Уравнение Ленгмюра (*изотерма Ленгмюра*) связывает степень заполнения θ с давлением p адсорбируемого вещества в газовой фазе у поверхности адсорбента ($T = \text{const}$):

$$\theta = K_p * p / (1 + K_p * p) \quad (1)$$

Размерная константа равновесия K_p относится к адсорбционному равновесию



Уравнение Ленгмюра описывает «идеальную» монослойную адсорбцию при постоянной температуре.

Уравнение (1) можно переписать в виде

$$\theta = K_c * C / (1 + K_c * C)$$

или

$$C_a = C_a(n_{пред}) * K_c * C / (1 + K_c * C)$$

где C - концентрация адсорбируемого вещества в газовой фазе у поверхности (идеальный газ).

При малых степенях заполнения ($\theta \ll 1$) уравнение Ленгмюра переходит в закон Генри

$$\theta = K_p * p \quad (2)$$

или

$$C_{на} = C_{на}(n_{пред}) * K_c * C$$

I. Хроматографический метод. Общие сведения.

Хроматография – физико-химический метод исследования вещества, основанный на распределении этого вещества между подвижной и неподвижной фазами. Неподвижная фаза представляет собой сорбент с развитой поверхностью, а подвижная – поток газа или жидкости.

При оптимальных условиях (оптимальная скорость газа-носителя, одинаковые размер, форма и хорошая упаковка частиц сорбента, однородные и крупные поры сорбента, достаточно высокая температура колонки) реальные процессы в газохроматографической колонке приближаются к равновесным и могут быть описаны теорией идеальной равновесной хроматографии.

В этом случае процессы диффузии и массообмена не учитываются и хроматографическое поведение вещества сорбата определяется видом его межмолекулярных и взаимодействий типа сорбат-сорбент и сорбат-сорбат и отражаются видом его изотермы сорбции на поверхности сорбента.

Часто наблюдаемая асимметричность хроматографических пиков обусловлена отклонением вида равновесной изотермы адсорбции от линейной изотермы Генри [1-4].

2. Связь формы изотермы адсорбции с формой хроматографического пика

Основное уравнение теории равновесной хроматографии [1-3] связывает линейную скорость u_c перемещения вдоль колонки концентрации c вещества в газовой фазе с объемной скоростью газового потока F и с наклоном изотермы распределения dc_a/dc :

$$u_c = \frac{F}{\mathcal{V} + \mathcal{V}_a dc_a / dc} \quad (1)$$

Здесь \mathcal{V} и \mathcal{V}_a — объемы газовой фазы и адсорбционного слоя соответственно на единицу длины колонки, c - концентрация вещества в газовой фазе, c_a - концентрация его в адсорбционном слое.

Как видно из уравнения (1), скорость перемещения газа вдоль колонки зависит от формы изотермы распределения (адсорбции). Если изотерма линейная (подчиняется закону Генри), то производная dc_a/dc в уравнении (1) постоянна и все концентрации в газовой фазе передвигаются вдоль колонки с одной и той же постоянной скоростью u_c . В этом случае хроматографическая полоса запишется детектором в виде симметричного пика (рис. 1, а). При отклонении изотермы от закона Генри величина производной dc_a/dc в уравнении (1) изменяется с изменением концентрации c . Если изотерма адсорбции обращена выпуклостью к оси адсорбции (рис. 1, б), производная dc_a/dc уменьшается при увеличении концентрации c . В этом случае, как следует из уравнения (1), большие концентрации перемещаются с большей скоростью, чем малые концентрации, что приводит к обострению передней границы пика и к растягиванию задней границы. Наоборот, если изотерма адсорбции выпукла к оси концентраций (рис. 1, в), производная dc_a/dc с ростом c увеличивается. В этом случае малые концентрации будут перемещаться с

большой скоростью, что приведет к растягиванию передней границы пика и к обострению задней границы.

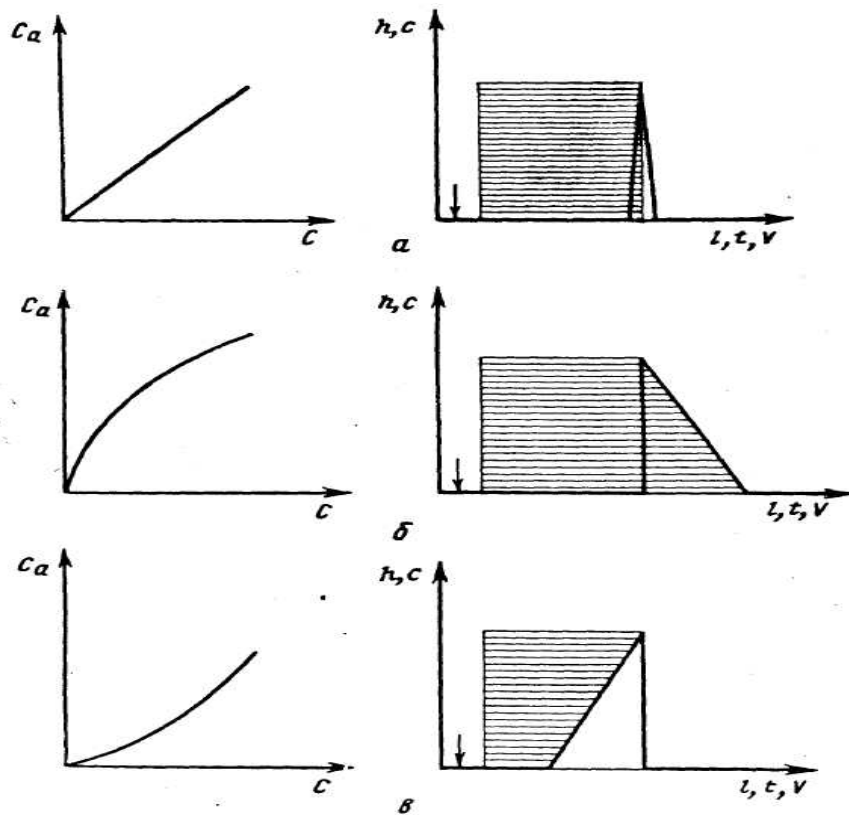


Рис. 1. Схематическое изображение изотерм адсорбции (слева) и соответствующих им хроматографических пиков (справа), заштрихованы площади, соответствующие адсорбции:

а - линейная изотерма адсорбции, симметричный пик; *б* - изотерма адсорбции, выпуклая к оси адсорбции, пик с острой передней границей и растянутой задней границей; *в* - изотерма адсорбции, выпуклая к оси концентрации, пик с растянутой передней границей и острой задней границей

3. Определение из хроматограммы величины адсорбции и равновесного давления

Из уравнения (1) вытекает следующая связь между исправленным удерживаемым объемом вещества-сорбата $V'_R = V_R - V_0$ (где V_R и V_0 - объемы удерживания вещества-сорбата и практически неадсорбирующегося вещества соответственно) и изотермой адсорбции:

$$V'_R = V_a \frac{dc_a}{dc} \quad (2)$$

где V_a - объем адсорбционного слоя в колонке. Отсюда следует, что

$$\tilde{n}_a = \frac{1}{V_a} \int V'_R dc \quad (3)$$

Переходя от концентрации c_a в объеме поверхностного слоя к величине адсорбции a , отнесенной к единице массы адсорбента, получаем

$$a = \frac{1}{g} \int V'_R dc \quad (4)$$

где g — вес адсорбента в колонке. Уравнение (4) позволяет найти величину a для разных значений c , т. е. изотерму адсорбции $a = f(c)$ или $a = f(p)$, где p — парциальное давление вещества (сорбата) в газе-носителе.

Для численного расчета изотермы в это уравнение необходимо ввести значения удерживаемого объема V'_R и концентрации c , выраженные через величины, регистрируемые в виде хроматограммы программой МультиХром в хроматографическом опыте. Поэтому показания детектора надо выразить в единицах концентрации. Для детектора по теплопроводности (см. [4]) интенсивность регистрируемого сигнала h пропорциональна c :

$$\tilde{n} = Kh \quad (5)$$

где K — постоянная величина (градуировочная константа детектора) для данного вещества-адсорбата и данного диапазона чувствительности детектора. Величину K можно определить из самих проявительных хроматограмм, вводя в колонку точно известную массу адсорбата m .

После выхода адсорбата из колонки

$$m = \int_{\mathcal{G}_1}^{\mathcal{G}_2} cd\mathcal{G} \quad (6)$$

где \mathcal{G} — объем протекающего через колонку газа-носителя, а пределы интегрирования соответствуют началу \mathcal{G}_1 и концу \mathcal{G}_2 элюирования пробы из колонки. Таким образом, учитывая выражение (5),

$$m = K \int_{\mathcal{G}_1}^{\mathcal{G}_2} h d\mathcal{G} \quad (7)$$

Обычно в хроматографическом эксперименте регистрируется не \mathcal{G} , а время t , прошедшее от ввода в колонку пробы. Если объемная скорость газа-носителя при температуре колонки F , то

$$d\mathcal{G} = Fdt \quad (8)$$

Подставляя это выражение в уравнение (7), получим

$$m = KF \int_{t_1}^{t_2} h dt = KFS_{\text{ника}} \quad (9)$$

где

$$S_{\text{пика}} = \int_{t_1}^{t_2} h dt \quad (10)$$

представляет площадь под всей выходной кривой проявительной хроматограммы адсорбата, т. е. площадь пика. Таким образом, градуировочная константа детектора равна

$$K = \frac{m}{S_{\text{пика}} F} \quad (11)$$

Для определения K в колонку вводят калиброванным микрошприцем разные количества (пробы) адсорбата, измеряют площади пиков и строят графики зависимости $S_{\text{пика}} F$ от m . Наклон этой кривой дает константу детектора K . Определение K следует проводить при той же температуре, при которой измеряется изотерма адсорбции. Объемную скорость газа-носителя (F) надо привести к температуре колонки (T)

$$F = F_{\text{изм}} \frac{T}{T_{\text{изм}}} \quad (12)$$

где $F_{\text{изм}}$ – объемная скорость газа-носителя, измеренная при температуре $T_{\text{изм}}$.

Для определения величины адсорбции a в формулу (4) подставляют выражения $dc = Kdh$ и $V'_R = F(t_c - t_0)$, где t_c — время удерживания адсорбата при его концентрации c в газовой фазе, t_0 — время удерживания неадсорбирующегося компонента, $(t_c - t_0)$ - время от момента выхода газа-носителя до момента выхода газа с концентрацией адсорбата c (т. е. до соответствующей интенсивности сигнала детектора h). Отсюда следует, что

$$a = \frac{KF}{g} \int_0^h (t_c - t_0) dh = \frac{KF}{g} S_{\text{адс}} \quad (13)$$

Здесь

$$S_{\text{адс}} = \int_0^h (t_c - t_0) dh \quad (14)$$

представляет площадь между осью h при $t=t_0$ и растянутым краем пика адсорбата. На рис. 1 показаны примеры определения этой площади для трех типов пиков: симметричных (а), с растянутым задним краем (б) и с растянутым передним краем (в). Заштрихована площадь $S_{\text{адс}}$, выражающая интеграл.

Подставляя выражение (11) для K в уравнение (13), получаем

$$a = \frac{m S_{\text{адс}}}{g S_{\text{пика}}} \quad (15)$$

Равновесная величине адсорбции a величина концентрации адсорбата в газе составляет

$$c = Kh = \frac{mh}{S_{ника} F} \quad (16)$$

а его парциальное давление

$$p = cRT = KhRT = \frac{mh}{S_{ника} F} RT \quad (17)$$

где $R=62,362 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{мм.рт.ст.}}{\text{мкмоль} \cdot \text{К}}$

Формулы (15) и (17) используются для определения величин a и p из хроматограммы в тех случаях, когда не производилась отдельная градуировка детектора

4. Определение теплоты сорбции из хроматограмм

Основой для расчета теплоты сорбции служит зависимость параметров хроматографического удерживания сорбата от температуры [1-3].

В первом приближении удельный удерживаемый объем при предельно малом (нулевом) заполнении поверхности или при «бесконечном разбавлении» можно рассчитать по следующему уравнению:

$$V_g = \frac{(t_R - t_0)}{g} \cdot \omega \cdot \frac{T_c}{T_a} \quad (18)$$

где t_R - время удерживания сорбата, t_0 - мертвое время, ω - скорость газа-носителя, g - масса сорбента, T_c - температура колонки, T_a - температура измерения скорости газа-носителя (обычно комнатная температура).

Для расчета дифференциальной теплоты q или изостерической теплоты q_{st} адсорбции или растворения используют уравнения изохоры или изобары Вант-Гоффа в приближении, что теплота и энтропия сорбции не зависят от температуры [1, 5]:

$$\ln K_C = \ln V_g = \frac{A}{T} + B = \frac{q}{RT} + B, \quad q = -\Delta U^0 \quad (19)$$

$$\ln K_P = \ln \frac{K_C}{RT} = \ln \frac{V_g}{RT} = \frac{A'}{T} + B' = \frac{q_{st}}{RT} + B', \quad q_{st} = -\Delta H^0 \quad (20)$$

где K_C и K_P - размерные константы равновесия, T - температура колонки, R - газовая постоянная.

Коэффициенты A и A' , с помощью которых рассчитывают теплоты адсорбции или растворения, находят по наклону прямых, которые получаются в координатах $\ln V_g - 1/T$ или $\ln V_g / RT - 1/T$ соответственно. По значениям коэффициентов B и B' можно

рассчитать стандартные энтропии сорбции. При этом значения энтропии зависят от способа расчета удерживаемого объема, соответствующего выбору стандартного состояния вещества в подвижной и неподвижной фазах.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура

Для проведения экспериментов используется хроматограф ... Регистрация и обработка хроматограмм проводится с помощью программного продукта **МультиХром** (система сбора и обработки хроматографических данных) *версии 1.52х*.

2. Порядок проведения опытов

Запуск программы МультиХром и регистрация хроматограмм

Для запуска программы **МультиХром** следует щелкнуть два раза левой клавишей мышки по соответствующей иконке (**МультиХром**) на экране монитора. После успешного запуска программы следует выполнить следующие операции:

а) Открытие и запуск программы измерения. В верхнем ряду панели нажать (здесь и далее речь идет о левой кнопке мышки) кнопку “Измерение” и в открывшемся меню нажать кнопку “Открыть метод и запустить” (Рис. 2).

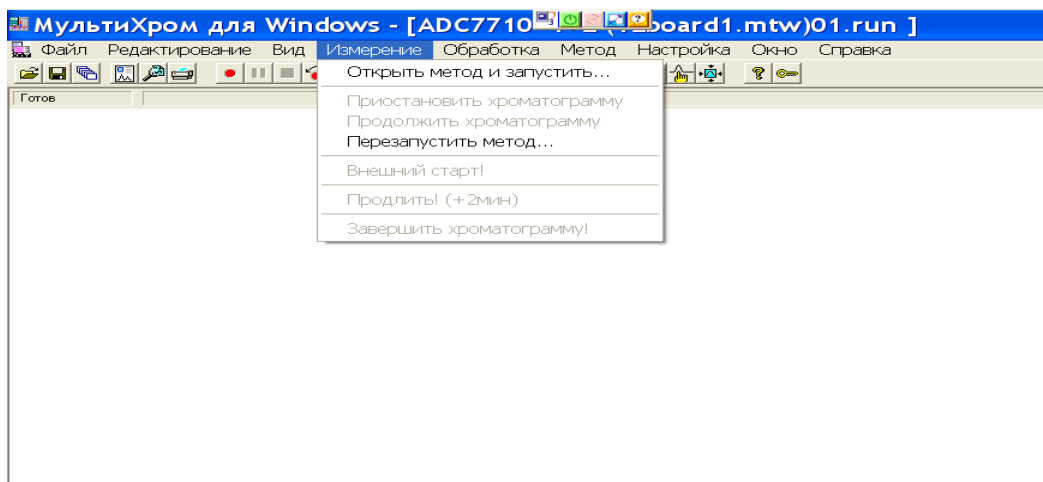


Рис. 2. Открытие меню “Измерение”

В открывшемся окне (Рис. 3) выбрать файл, соответствующий методу измерения (задает преподаватель), например “№5 Изотерма” и открыть его (щелкнуть 2 раза мышкой или нажать клавишу “открыть”).

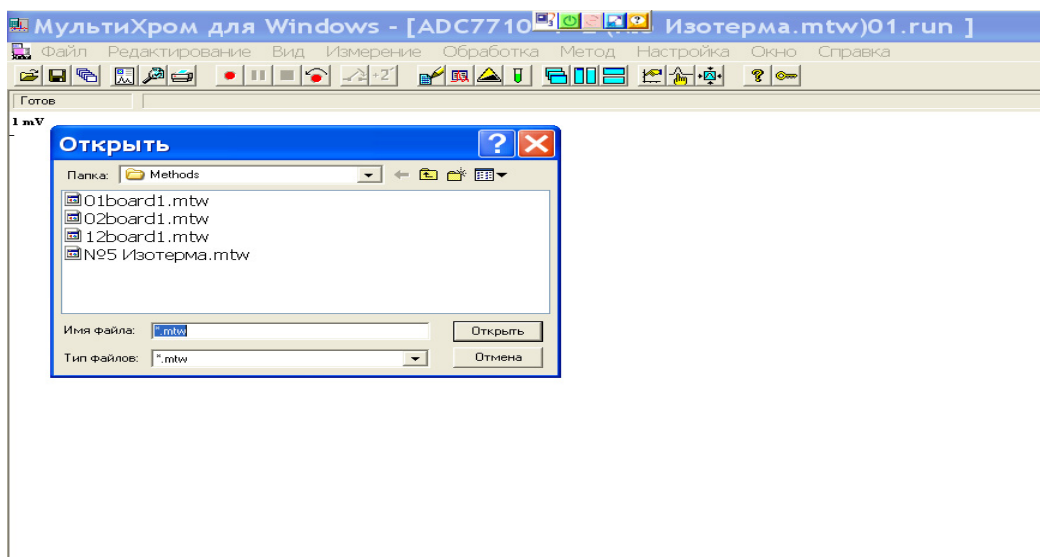


Рис. 3. Выбор файла, соответствующего методу измерения

После появления панели “Свойства: Запуск анализа” закрыть ее, нажав левую в нижней строчке клавишу “ОК” (рис. 4).

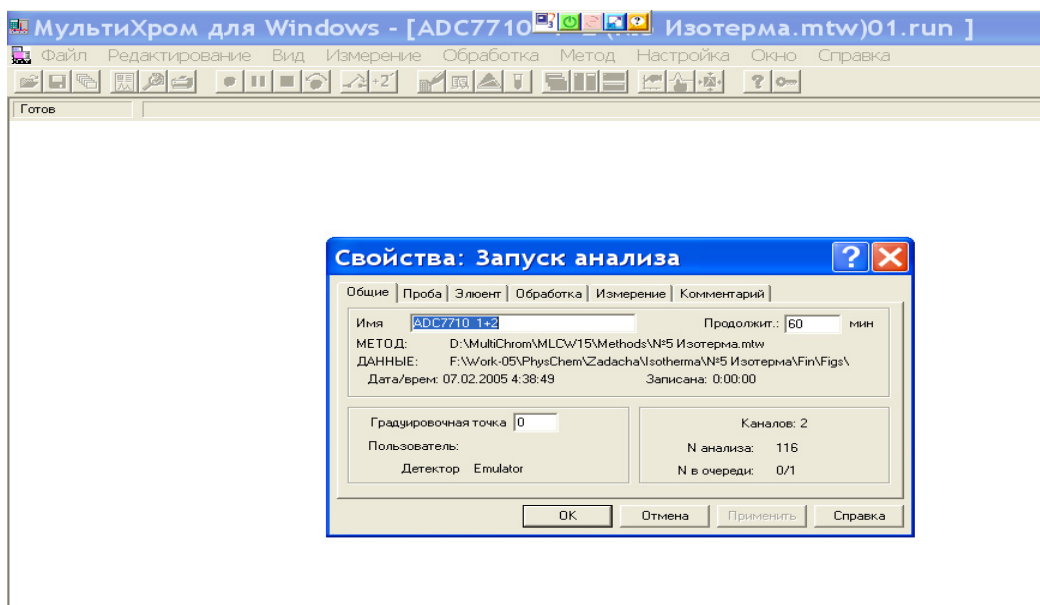


Рис. 4. Панель “Свойства: Запуск анализа”. Закрывается кнопкой “ОК”

б) Открытие и редактирование паспорта анализа. В верхнем ряду панели нажать кнопку “Метод” и в открывшемся меню нажать кнопку “Паспорт ” (Рис. 5)

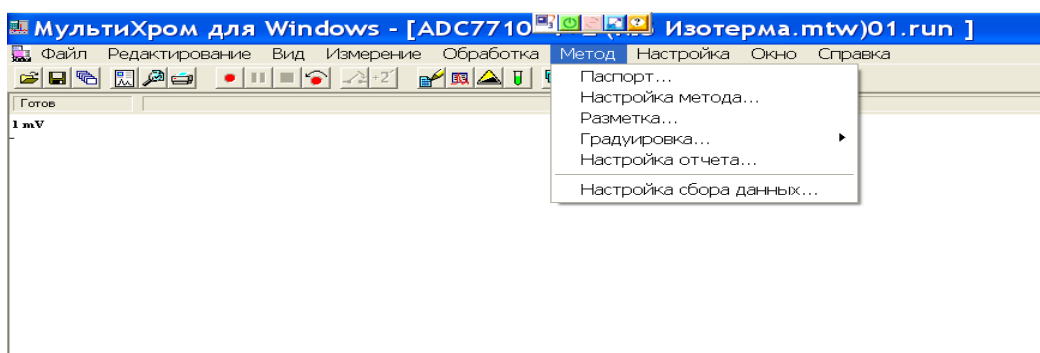


Рис. 5. Открытие панели “Свойства: Паспорт”

После открытия панели “Свойства: Паспорт” (Рис. 6) нажать кнопку “Общие” (левую в верхней строке) и задать продолжительность анализа в минутах.

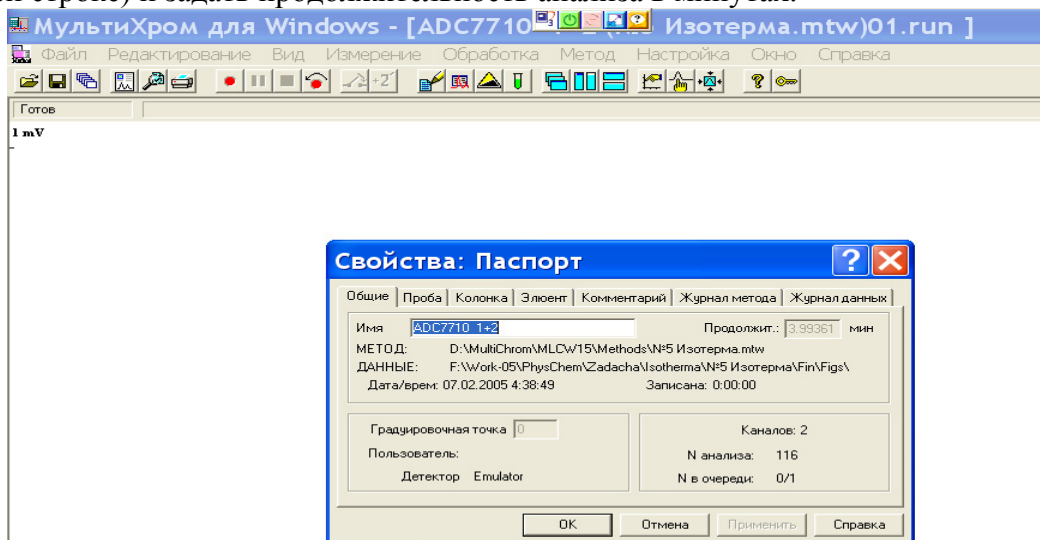


Рис. 6. Панель “Свойства: Паспорт”. Задание продолжительности анализа в минутах.

Нажать кнопку “Проба” (в верхней строке) и заполнить строки “Инфо 1”, “Инфо 2” и “Объем” указав вещество-сорбат; температуру колонки и количество вводимого в колонку вещества-сорбата соответственно (Рис. 7).

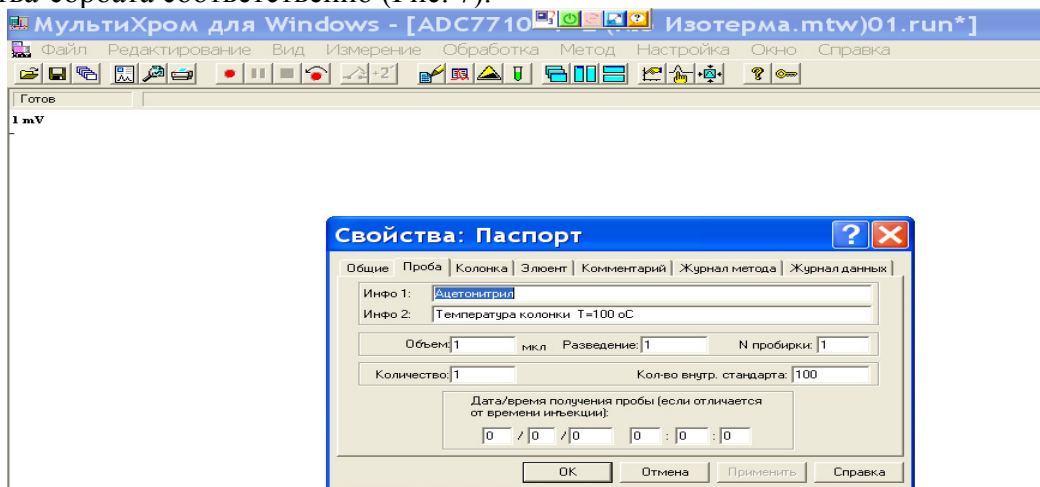


Рис. 7. Панель “Свойства: Паспорт”. Указание вещества-сорбата, времени и температуры колонки, количество вводимого в колонку вещества-сорбата.

Нажать кнопку “Элюент” (в верхней строке) и указать в нижней строке значения: потока газа-носителя (мл/мин) и температуру хроматографической колонки ($^{\circ}\text{C}$) (Рис. 8).

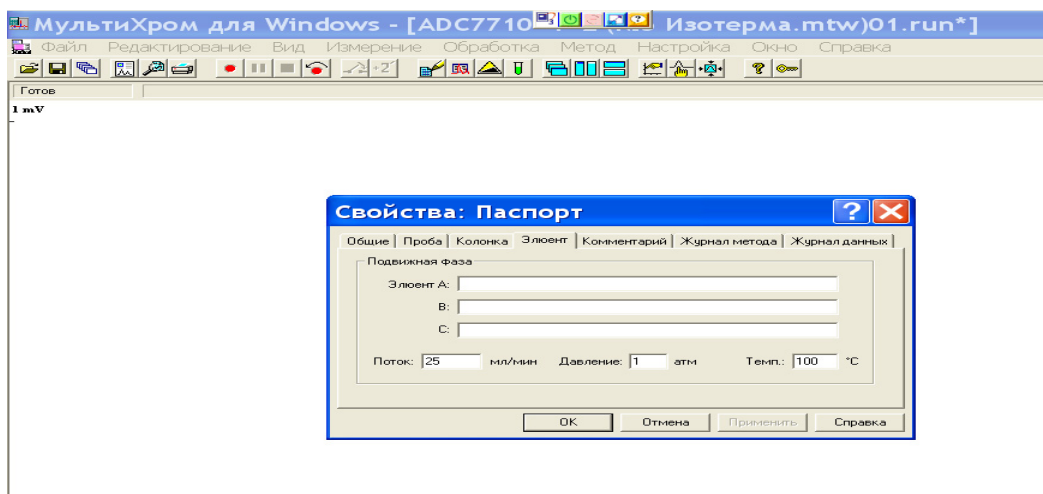


Рис. 8. Панель “Свойства: Паспорт”. Указание значений: потока газа-носителя (мл/мин) и температуры хроматографической колонки ($^{\circ}\text{C}$)

Закреть панель “Свойства: Паспорт” нажав в нижней строчке клавишу “ОК” (рис. 8). Прибор готов к регистрации хроматограммы.

в) Проведение хроматографирования. Температуру термостата хроматографической колонки (температуры опыта) устанавливают в интервале $80\div 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (задает преподаватель) и контролируют заданную скорость газа-носителя. В случае измерения изотермы адсорбции ацетонитрила хроматографическая колонка и детектор должны быть термостатированы при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. После установления стационарного режима работы хроматографа можно приступать к вводу вещества в инжектор. Проба вещества-сорбата (жидкость) вводится с помощью микрошприца (объем пробы $2\div 15\text{ мкл}$). Основные узлы шприца приведены на рис. 9. Шприц имеет две шкалы регулировки: одна (6), с шагом 1 мкл, расположена на корпусе (4) шприца, а другая (7), для более тонкой регулировки, нанесена на барабан (12), один полный оборот которого соответствует 1 мкл.

г) Порядок работы с микрошприцем следующий (рис. 9):

Перед набором вещества (сорбата) в шприц регуляторы (6) и (7), связанные с ограничителем положения поршня (9), вращением барабана (12) устанавливают в положение 15,0.

Ручка поршня (11) вводится резко вперед до упора. Иглу шприца (1) помещают в жидкость и ручку поршня (11) медленно вытягивают до упора назад при положении шприца иглой вниз. Операцию повторяют, если после заполнения шприца жидкостью в окне (3) можно увидеть пузырек воздуха.

После заполнения шприца избыток жидкости удаляют. Для этого регуляторы (6) и (7) вращением барабана (12) переводят в положение 0,0 и нажимают ручку поршня (11), при этом игла (1) должна быть направлена вверх.

Устанавливают вращением барабана (12) ограничитель поршня в нужное для набора заданного объема пробы положение (шкалы регуляторов (6) и (7)). Если нужное положение случайно пропущено, то необходимо повторить набор пробы сорбата, а не вращать барабан в обратную сторону.

Перед вводом очередной пробы следует сбросить 1 мкл вещества, при этом игла должна находиться в поднятом вверх положении.

Далее иглу заполненного шприца очень осторожно вводят через резиновую прокладку в испаритель рабочей колонки хроматографа и резко нажимают на ручку поршня (11). Осторожность при вводе иглы связана с тем, что не всегда сразу удастся попасть в узкую трубочку испарителя, поэтому игла может погнуться и даже сломаться.

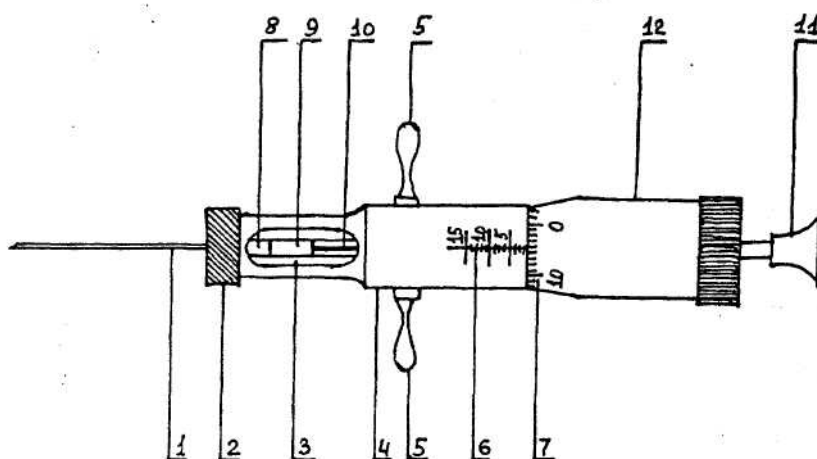


Рис. 9. Микрошприц для дозированного ввода жидких веществ в газовый хроматограф.

1 - игла, 2 - фиксатор иглы, 3 - окно, 4 - корпус, 5 - держатели, 6, 7 - шкалы дозирования, 8 - канал поршня, 9 - поршень, 10 - шток поршня, 11 - ручка поршня, 12 - барабан.

После ввода пробы иглу аккуратно, без перегибов вынимают из испарителя и шприц кладут на рабочий стол.

Через некоторое время после ввода пробы регистрируется прохождение вещества-сорбата через детектор (катарометр) в виде хроматографического пика.

III. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ (ХРОМАТОГРАММ)

1. Перед началом выполнения экспериментальной части работы занести в рабочий журнал условия эксперимента (табл.1).

Таблица 1. Условия эксперимента

Компоненты хроматографической системы (хромаографа)		
Компонент	Характеристика	Параметр и его значение
Детектор	Катарометр	Сила тока, I [мА]
Колонка	Стальная	Длина, l [м]
		Внутр. диаметр, $d_{\text{вн}} = 2$ мм
Неподвижная фаза		
Сорбент	Силикагель	Удельная поверхность, s [м ² /г]
		Фракция, d_r , [мм]
		Масса, g [г]
Температурный режим, ⁰ С		
Колонка		
Испаритель		
Подвижная фаза		
Газ-носитель	Гелий (или азот)	Объемная скорость, F , [см ³ /мин]
Сорбат		
Жидкость	Гептан	Молекулярная масса, M [г/моль]
		Объем пробы, $V_{\text{пр}}$ [мкл]
		Плотность, d [г/см ³]

2. Расчет изотермы сорбции

2.1. Обработка хроматограмм

Для расчета изотермы адсорбции по ур. (15) и (17) необходимо обработать полученные экспериментально хроматограммы (Рис. 10), рассчитать и занести в табл. 2 значения следующих величин:

t_0 – время удерживания практически неадсорбирующегося вещества (CH_4), определяется предварительно или одновременно (в одном хроматографическом эксперименте) с измерением времени удерживания сорбата), мин;

t_R – время удерживания адсорбата при его концентрации c в газовой фазе, мин;

h – высота хроматографического пика, мВ;

$S_{\text{пика}}$ – площадь хроматографического пика, мВ·с;

$S_{\text{адс}}$ – площадь, соответствующая адсорбции

Для определения значений указанных величин следует выполнить следующие операции:

1. Определение значений величин t_0 , t_R , h , $S_{\text{пика}}$. В верхнем ряду панели нажать (здесь и далее речь идет о левой кнопке мышки) кнопку “**Обработка**” и в открывшемся меню нажать кнопку “**Выдать отчет**” (Рис. 10).

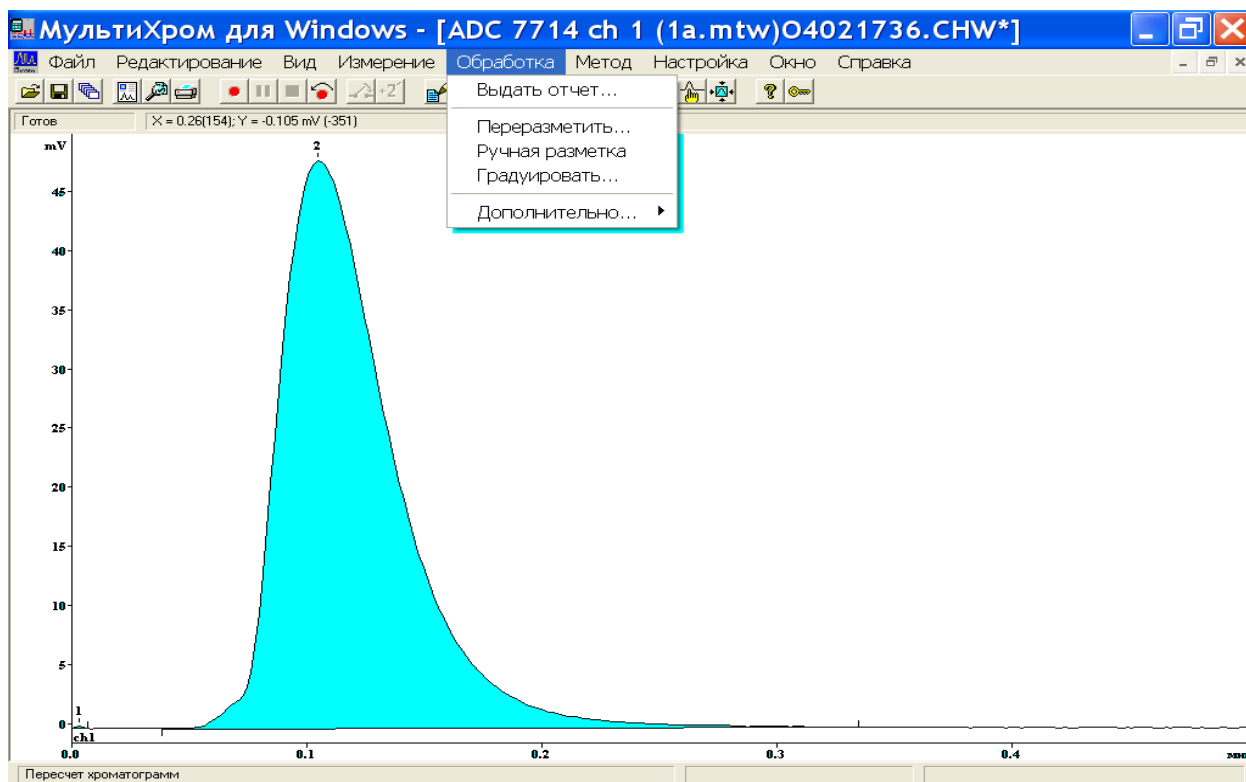


Рис. 10. Вид экспериментального хроматографического пика с острой передней и растянутой задней границей

- После появления панели “*Опции отчета*” закрыть ее, нажав левую в нижней строчке клавишу “*Отчет*” (рис. 11).

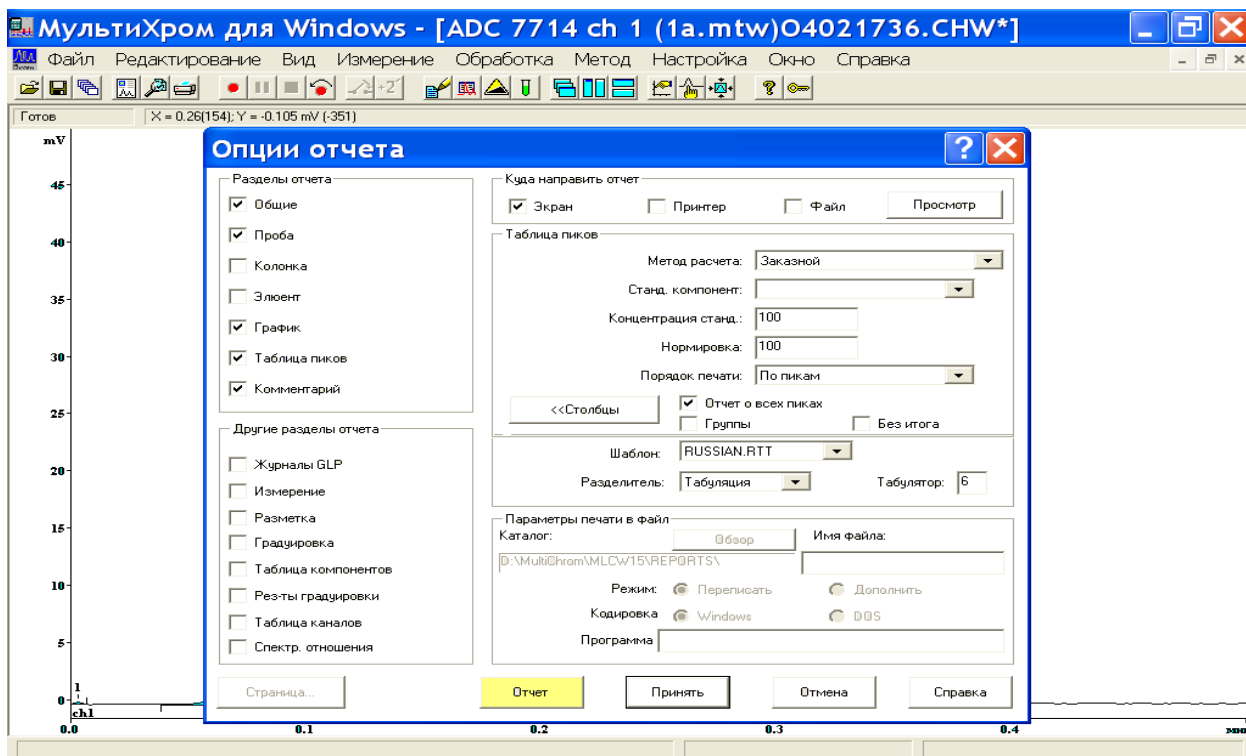


Рис. 11. Панель “*Опции отчета*”

- После появления панели **“Отчет”** (Рис. 12) выписать из раздела **“РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА”** значения хроматографических параметров пиков: время (мин), высота (мВ), площадь (мВ·с) и занести их в табл. 2.

Закрывать панель верхней правой кнопкой в панели **“Отчет”**

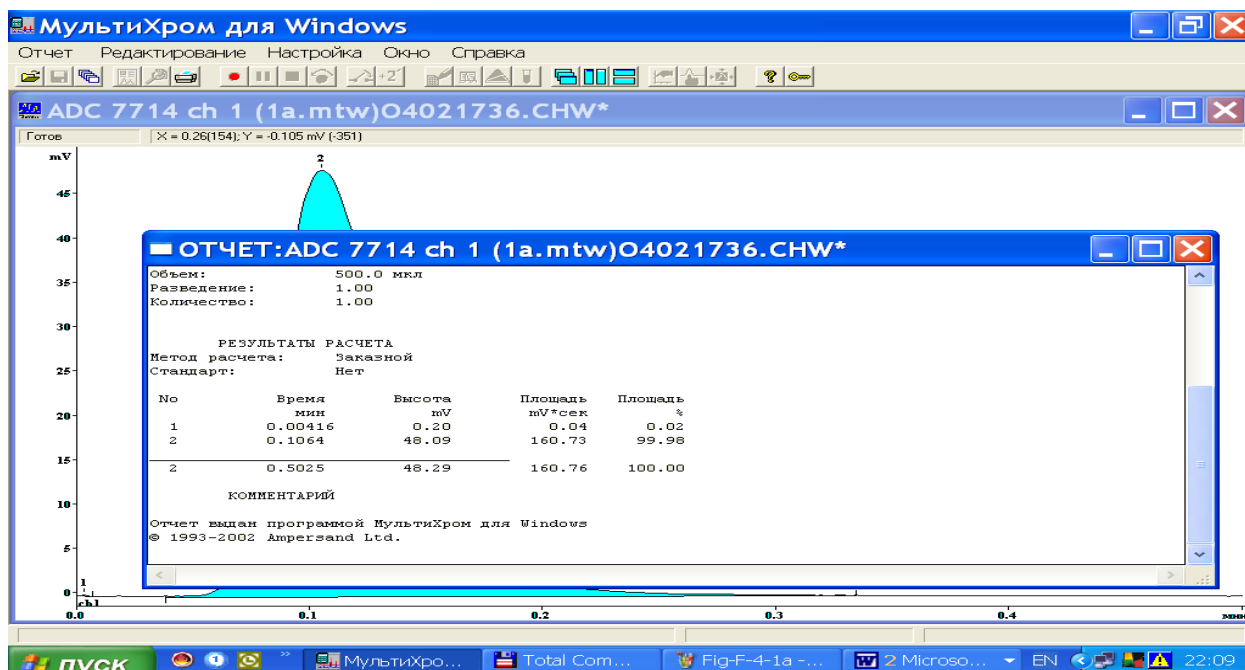


Рис. 12. Панель **“Отчет”**

- Для расчета площади $S_{адс}$, соответствующая адсорбции следует вернуться к экспериментальной хроматограмме (Рис. 10). Для этого следует нажать кнопку **“Ручная разметка”** (Рис. 13), а затем перевести курсор на вершину пика №2 нажав кнопку **“Выбрать вершину пика”** (Рис. 14) и расщепить его нажав кнопку **“Расщепить пик”** (Рис. 15).

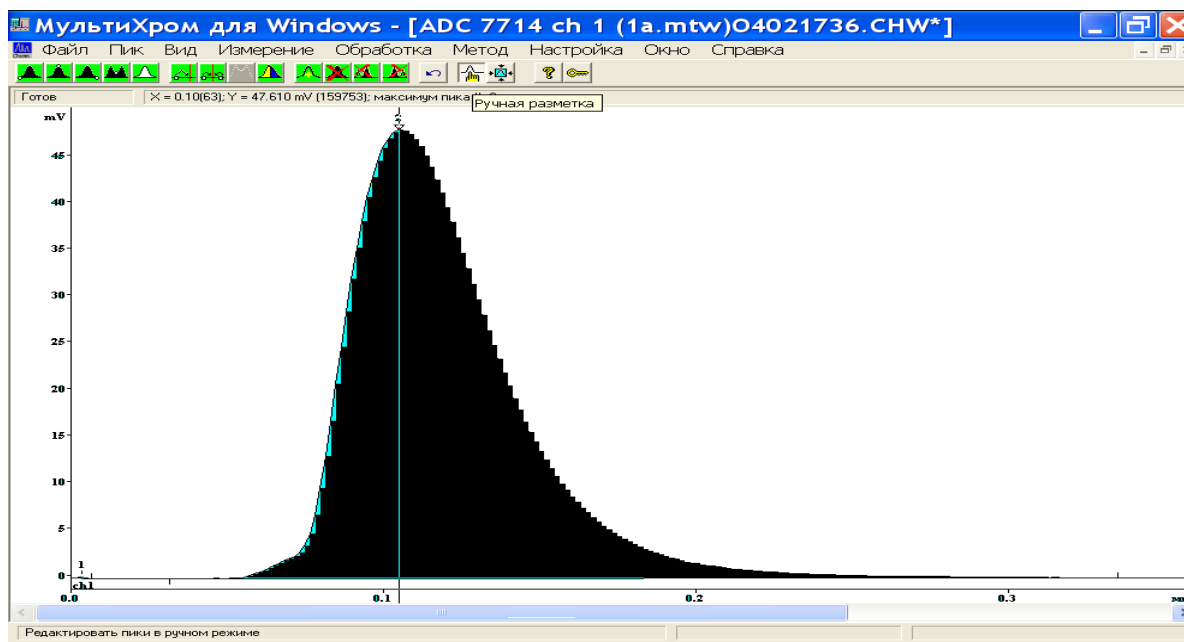


Рис. 13. Редактирование пика в ручном режиме

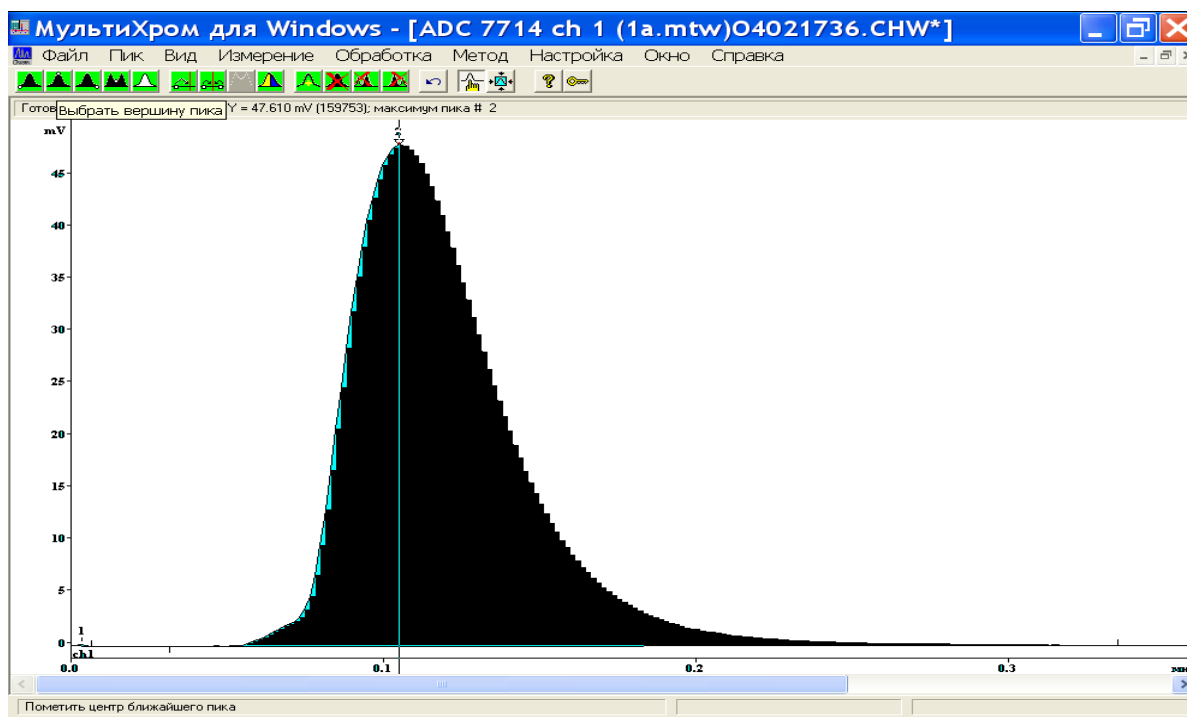


Рис. 14. Выбор вершины пика № 2

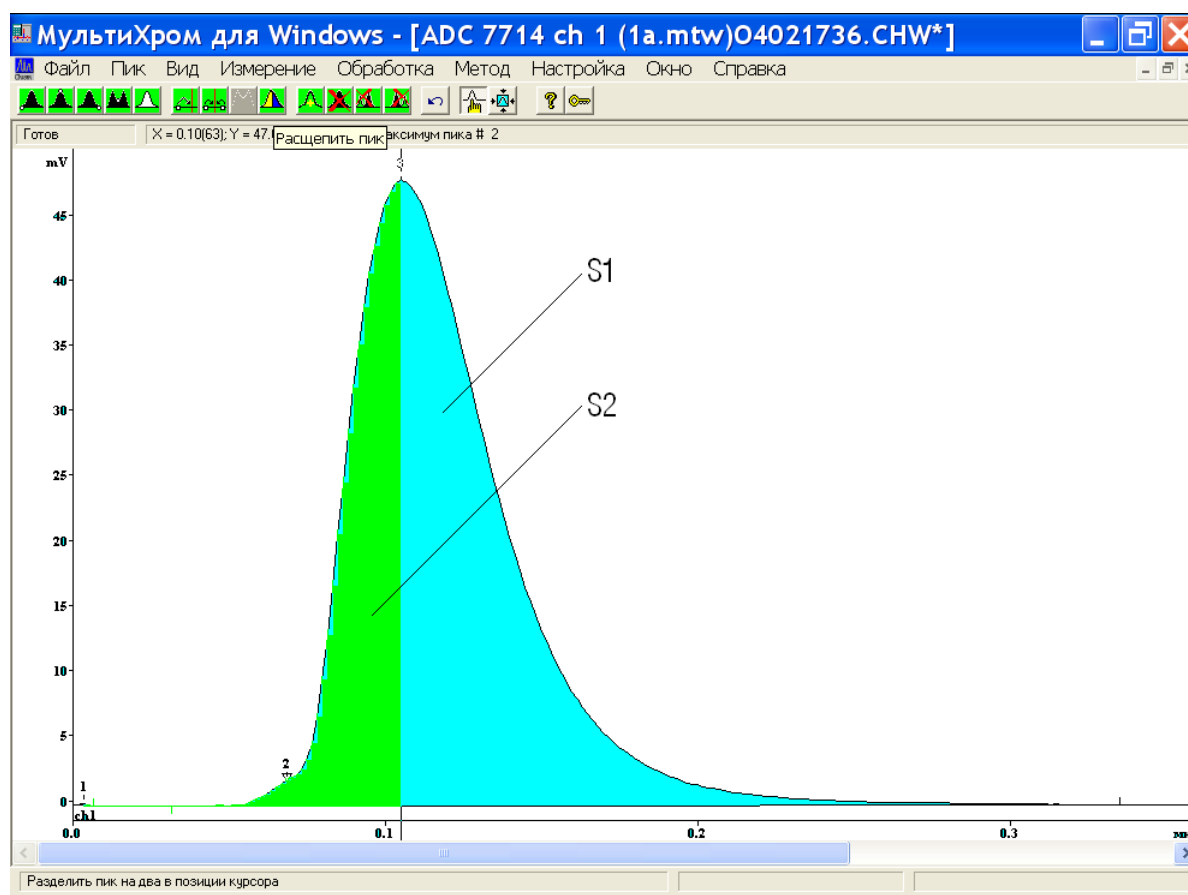


Рис. 15. Расщепление пика № 2 вещества-сорбата

5. Затем для расчета площади $S_{адс}$, соответствующей адсорбции, которая равны сумме $S_1 + S_3$ (Рис. 16) следует вызвать панели “Отчет” (см. пункты 2 и 3, Рис. 10 и 11).

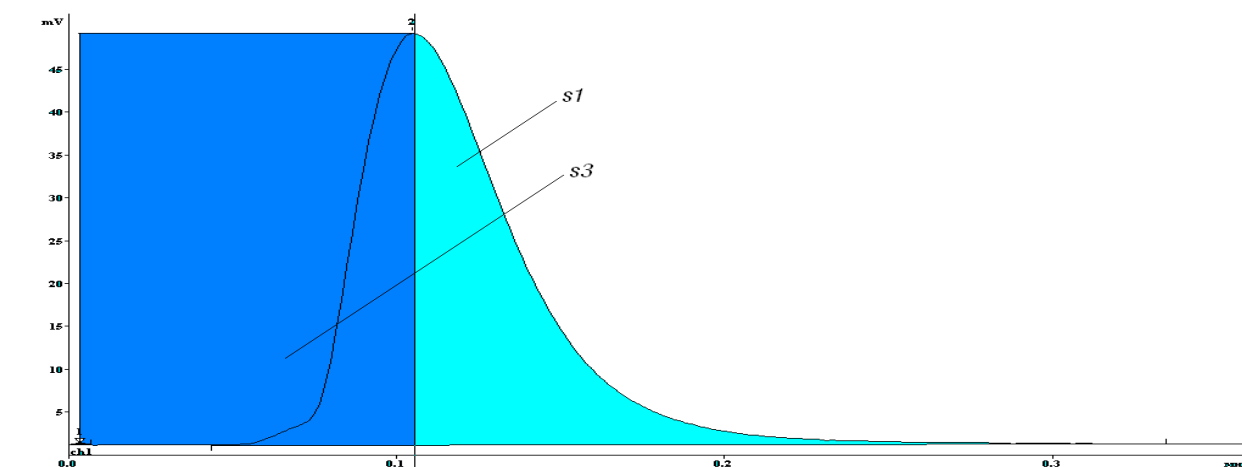


Рис. 16. Площади S_1 и S_3 сумма которых равна площади $S_{адс}$, соответствующей адсорбции вещества-сорбата

6. После появления панели “Отчет” (Рис. 17) выписать из раздела “РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА” значения хроматографических параметров пиков: время (мин), высота (мВ), площадь (мВ·с) и занести их в табл. 2.

Закрыть панель верхней правой кнопкой в панели “Отчет”

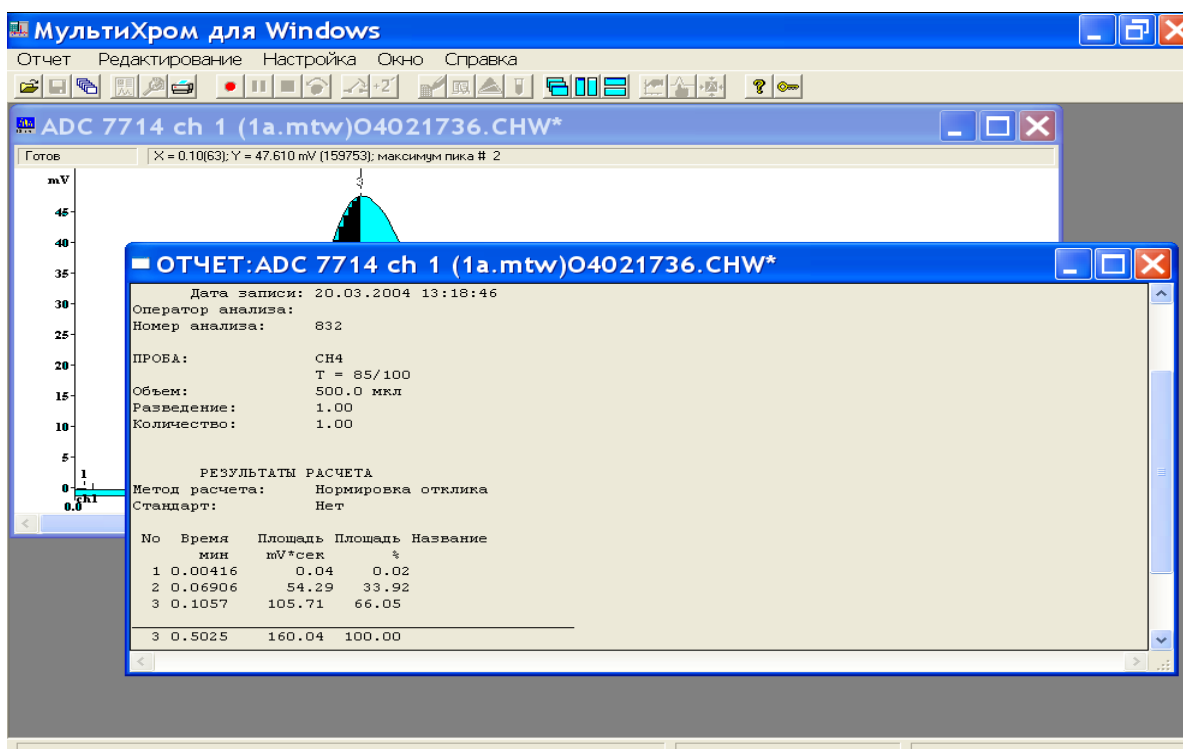


Рис. 17. Панель “Отчет” для расщепленного пика сорбата

7. Затем для расчета площади S_3 , следует умножить значения (см. Рис. 12) высоты пика №2 $h = 48,09 \text{ мВ}$ на $(t_{R,2} - t_{R,1}) = (0,1064 - 0,00416) \cdot 60 = 6,1344 \text{ с}$ и рассчитать $S_{адс}$ суммированием $S_1 = 105,71$ и $S_3 = 295,00$, мВ·с (см. рис 16 и 17).
8. Теперь по ур. (15) и (17) можно рассчитать адсорбцию вещества-сорбата и его парциальное давление.

IV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Работа 1. Определение изотермы адсорбции сорбата на силикагеле

Отчет о работе должен включать:

1. Краткое описание содержания задачи со всеми уравнениями, необходимыми для расчета изотермы сорбции.
2. График для расчет градуировочной константы детектора с результатами расчета.
3. Условия эксперимента (табл.1, заполнить перед началом выполнения экспериментальной части работы).
4. Таблица 2, содержащая результаты обработки хроматограмм, полученных последовательно вводом жидких проб сорбата в инжектор.

Таблица 2. Экспериментально определяемые и рассчитываемые величины

№ опыта	Сорбат		Параметры удерживания		Параметры хроматографического пика		
	Объем пробы, мкл	Масса, мкмоль	Мертвое время, мин	Время удерживания, мин	Высота, h , мВ	$S_{пика}$, мВ*мин	$S_{адс}$, мВ*мин
1							
2							
3							

4. Рассчитанные по формулам (15) и (17) равновесные значения адсорбции и концентрации адсорбата в газе-носителе в виде таблицы 3.

Таблица 3 Рассчитываемые значения параметров изотермы адсорбции

№	a , мкмоль/г	a , мкмоль/м ²	P , Па	P/P_s
1				
2				
3				

5. График изотермы сорбции в координатах $a=f(p)$, построенный по рассчитанным величинам.

Работа 2. Расчет теплот сорбции

Отчет о работе должен включать:

1. Краткое описание содержания задачи со всеми уравнениями, необходимыми для расчета изотермы сорбции.
2. График для расчет градуировочной константы детектора с результатами расчета.
3. Условия эксперимента (табл.1, заполнить перед началом выполнения экспериментальной части работы).
4. Таблицу 4. Для получения необходимых значений последовательно вводят в инжектор практически не сорбирующееся вещество (метан) и жидкие пробы сорбата для определения мертвого времени (t_0) и времени удерживания сорбата (t_R)

Таблица 4. Экспериментально определяемые и рассчитываемые величины

№	Сорбат	T_c °C	T_c К	$1/T$	t_0, t_R	средние t_0, t_R с	t_R' с	V_g см ³ /г	$\ln V_g$
1	метан вещество
2	вещество
3	вещество
...	вещество

5. График зависимости удерживаемых объемов от температуры в координатах $\ln V_g - 1/T$ или $\ln V_g / RT - 1/T$. Коэффициенты A и A' находят по наклону соответствующих прямых (см. уравнения (19) или (20)). Для определения этих величин и их погрешностей экспериментальные данные обрабатывают методом наименьших квадратов.

6. Таблицу 5, содержащую рассчитанные из графиков коэффициенты уравнений (19) и (20), теплоты адсорбции или растворения.

Таблица 5. Значения коэффициентов уравнений (19) и (20) и теплот адсорбции

$A \pm \tau\sigma A$ ($A' \pm \tau\sigma A'$)	$B \pm \tau\sigma B$ ($B' \pm \tau\sigma B'$)	$q \pm \dots$ ($q_{st} \pm \dots$)

Погрешности рассчитывают как произведения $\tau\sigma$, где σ - стандартное отклонение (квадратный корень из дисперсии) соответствующего коэффициента, τ - фактор Стьюдента. Значения фактора Стьюдента τ для доверительной вероятности 0.95 и числе точек n (температурах измерения) приведены в таблице 6:

Таблица 6. Значения фактора Стьюдента τ для доверительной вероятности 0.95

$f = n - 2$	1	2	3	4	5	6	7	8
τ	12.7	4.3	3.2	2.8	2.6	2.4	2.4	2.3

Литература

1. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М. Изд. МГУ. 1973.
2. Курс физической химии. Под ред. Я.И. Герасимова, Т. 1. М.: Химия, 1970.
3. Киселев А.В., Ящин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука. 1967.
4. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. М.: Мир. 1970.
5. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Изд-во Высшая школа, 1991.