

Search the Usage of Arrhenius Equation in SE54 Gas Capillary Column

Wanxing Luo, Xiaoyan Zhao, Mingyue Luo

Shanghai Lianlang New Material Technology Co., Ltd., Shanghai
Email: lwx0015@gmail.com

Received: Aug. 21st, 2013; revised: Sep. 20th, 2013; accepted: Sep. 25th, 2013

Copyright © 2013 Wanxing Luo et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: By simulation Se54 gas capillary column adsorption process with Langmuir adsorption process, simulation adsorption rate with adsorption rate equation and simulation adsorption energy with Arrhenius activation energy, Arrhenius activation energy equation for Se54 capillary column was obtained. By fitting of the obtained experiment data, the result shows that the Arrhenius activation energy equation could well interpret the separation in Se54 capillary column, the apparent Arrhenius activation energy of the separated process in Se54 capillary column for certain material can be obtained, and this theory can also predict retention time of certain materials at a specific temperature.

Keywords: Arrhenius; Activation Energy; Capillary Column; Retention Time

阿伦尼乌斯方程在 SE54 气相毛细管柱中的应用研究

骆万兴, 赵晓艳, 骆明月

上海联浪新材料科技有限公司, 上海
Email: lwx0015@gmail.com

收稿日期: 2013 年 8 月 21 日; 修回日期: 2013 年 9 月 20 日; 录用日期: 2013 年 9 月 25 日

摘要: 通过对 Se54 毛细管柱吸附过程进行兰缪尔等温吸附理论模拟; 吸附过程进行吸附速率方程模拟; 吸附能量进行阿伦尼乌斯活化能方程模拟, 获得了适用于 Se54 毛细管柱的阿伦尼乌斯活化能方程。通过实验数据对所获得方程的进行拟合, 证明阿伦尼乌斯活化能方程适用于 Se54 毛细管柱的分离过程, 应用阿伦尼乌斯活化能方程, 能够获得被分离物质在 Se54 毛细管柱上的表观活化能, 并能够预测在特定温度下, 特定物质在 Se54 毛细管柱上的出峰时间。

关键词: 阿伦尼乌斯; 活化能; 毛细管柱; 保留时间

1. 引言

气相色谱分析是未知物分析、新材料分析、配方成分分析等不可缺少的一种分析手段, 而毛细管柱作为气相色谱分析中的核心部件, 其重要性不言而喻。毛细管柱又称开管柱, 是 1956 年戈莱在研究填充柱性能理论时开发出的一种新型色谱柱^[1]。毛细管柱中

起分离作用的固定液被直接涂布于毛细管的内壁表面, 是一种直径很小、样品容量小, 柱压降很低的空心长柱, 通常其内径范围为 0.2~0.8 mm, 长度范围为 5~100 m, 从理论上来说, 如果可以做到使毛细管柱无限长, 几乎任何固定液配制的固定相都可以使得任何样品中的全部组分得以分离。由于毛细管柱具有高效的分离能力, 所以在分析领域获得了广泛的应用。

也由于其在分离分析领域的重要性, 对于其分离过程的理论研究, 人们一直在不断的进行探索。本文根据毛细管柱的结构特点, 通过一系列假设, 建立了理想状态的分离模型, 探讨了阿伦尼乌斯活化能方程在其分离过程中的应用。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器与试剂

Agilent6850 型气相色谱仪(美国), FID 检测器; SE-54 气相色谱柱, 直径 0.53 mm, 长度 30 米。

乙醇、丙酮、异丙醇、三乙醇胺等均为市售分析纯试剂。

2.2. 实验方法

固定载气, 氢气, 空气的流量, 在柱温分别为 35°C, 50°C, 70°C, 90°C 条件下, 分别把乙醇、丙酮、异丙醇、三乙醇胺进样到气相色谱仪中, 然后记录各自的保留时间; 用保留时间减去死时间, 获得了不同物质在不同温度下的调整保留时间。

3. 结果与讨论

3.1. 理想状态模型的建立与分离过程的模拟^[2]

3.1.1. 一个理论塔板内吸附过程的

兰缪尔等温吸附理论模拟

毛细管固定液涂层是很薄的一层液体, 可以近似把固定液的吸附看做是一个表面吸附过程, 在该过程中, 被分离物质首先被吸附, 然后在载气的吹动下脱离固定液, 整个毛细管柱内的运动情况是一个不断的吸附脱附过程, 根据兰缪尔等温吸附理论, 在毛细管柱的一个理论塔板里, 吸附速率和脱附速率是一样的:

$$V_1 = V_{-1}$$

其中, V_1 是吸附速率, V_{-1} 是脱附速率。

根据表面吸附过程方程,

$$V_1 = K_1 P(1-\theta)$$

$$V_{-1} = K_{-1} \theta$$

其中, K_1 是吸附速率常数, K_{-1} 是脱附速率常数, θ 是被吸附物质覆盖表面的百分数, P 为被分离物质在毛细管柱中的蒸汽压。所以,

$$K_1 P(1-\theta) = K_{-1} \theta$$

变换公式为:

$$\theta = \frac{K_1 P}{K_{-1} + K_1 P}$$

令 $K_1/K_{-1} = b$, 则得到:

$$\theta = \frac{bP}{1+bP}$$

3.1.2. 一个理论塔板内吸附过程的吸附速率方程模拟

根据吸附速率理论, 表面吸附过程, 吸附速率取决于吸附物质的蒸汽压。

$$\frac{dP}{dt} = K\theta$$

把上述 3.1.1 的 θ 代入吸附速率方程,

$$\frac{dP}{dt} = K\theta = K \frac{bP}{1+bP}$$

其中, dP/dt 为在一个塔板内, 时间为 t 时被吸附物质的蒸汽压, K 为吸附速率常数。

变换公式为:

$$\frac{1+bP}{bP} dP = K dt$$

对公式进行积分, 则得到:

$$Kt = P + \frac{1}{b} \ln P$$

公式可变换为:

$$K = \frac{P + \frac{1}{b} \ln P}{t}$$

3.1.3. 一个理论塔板内吸附过程的

阿伦尼乌斯活化能方程模拟

根据阿伦尼乌斯活化能方程,

$$\ln K = -\frac{Ea}{RT} + C$$

把上述 3.1.2 的 K 代入活化能方程,

$$\ln \frac{P + \frac{1}{b} \ln P}{t} = -\frac{Ea}{RT} + C$$

整理方程,

$$\ln \left(P + \frac{1}{b} \ln P \right) - \ln t = -\frac{Ea}{RT} + C$$

其中, 被吸附物质的在毛细管柱中的蒸汽压是一定的, P 是常数, 在一个塔板内, 被吸附物质对固定液的覆盖面积是一定的, b 是常数, 所以, $\ln\left(P + \frac{1}{b} \ln P\right)$ 是一个常数项, 因此, 把常数项 $\ln\left(P + \frac{1}{b} \ln P\right)$ 和常数项 C 合并, 可以得到方程:

$$\ln t = \frac{Ea}{RT} + B$$

3.1.4. 全部理论塔板内理想状态模型的建立与分离过程的模拟

在一根完整的毛细管柱内, 其理论塔板数, 可以定义为 n , 因此, 完整毛细管柱内的阿伦尼乌斯活化能方程为:

$$\ln nt = \frac{nEa}{RT} + nB$$

令 $nt = t_i$, 为实验实测的调整保留时间, $nEa = Ea_i$, 为整个毛细管柱的分离过程表观活化能, 合并常数项 $nB = A$, 则方程合并为:

$$\ln t_i = \frac{Ea_i}{RT} + A$$

由此, 获得了气相毛细管柱对不同物质分离过程的阿伦尼乌斯活化能方程, 通过此方程, 可以利用调整保留时间随温度的变化情况, 来计算出特定物质在毛细管柱中的分离过程表观活化能, 相应的也可以利用这种方法来预测不同物质的在不同温度情下的出峰时间。

3.2. 实验结果及数据处理

根据乙醇、丙酮、异丙醇、三乙醇胺在柱温分别在 35°C、50°C、70°C、90°C 温度下的调整保留时间, 对其进行了数据处理, 处理结果见表 1。

根据 3.1 中建立的理想状态模型与分离过程的模拟所获得的分离过程的阿伦尼乌斯活化能方程:

$$\ln t_i = \frac{Ea_i}{RT} + A$$

以 $\ln t_i$ 为纵坐标, $T^{-1} \times 10^4$ 为横坐标作图, 分别得到各自的调整保留时间对温度变化的曲线图, 见图 1。

Table 1. Adjusted retention time processing result of different materials at different temperatures
表 1. 不同温度下不同物质的保留时间及数据处理结果

柱温 T/K	调整保留时间 t_i/s			
	乙醇	丙酮	异丙醇	三乙醇胺
308	314	308	308	260
323	279	268	257	242
343	230	226	219	228
363	202	192	181	204
$1/T \times 10^4$	$\ln t_i$			
32	5.75	5.73	5.73	5.56
31	5.63	5.59	5.55	5.49
29	5.44	5.42	5.39	5.43
27	5.31	5.26	5.2	5.32

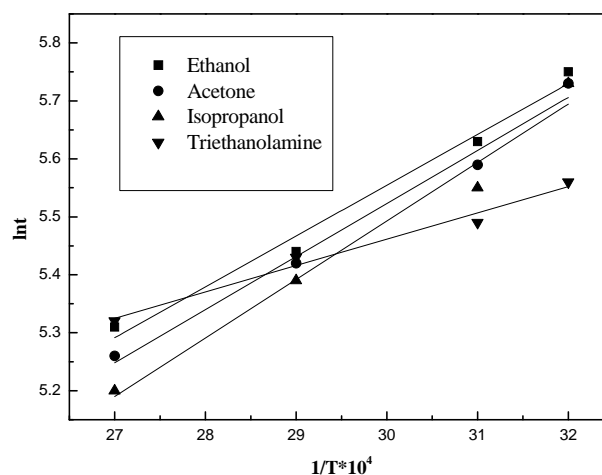


Figure 1. Adjusted retention time vs temperature changing
图 1. 调整保留时间对温度变化的曲线图

其中, A 是图中直线在纵坐标上的截距, 直线的斜率等于 Ea_i/R , 而直线斜率乘以 R 则为几种不同物质在 Se54 毛细管柱中分离过程的表观活化能。对获得直线进行数据拟合, R^2 可以用来作为衡量实验数据跟模拟方程吻合程度的标准。由实验数据可以看出, R^2 非常接近于 1, 说明实验数据跟模拟方程吻合的很好, 证明用阿伦尼乌斯活化能方程非常适用于本体系。拟合数据见表 2。

4. 结论

气相毛细管柱中固定液对被吸附物质的吸附脱附过程可以视为一个表面作用的过程, 在毛细管柱的

Table 2. Apparent activation energy and the results of the experimental data processing
表 2. 表观活化能及实验数据结果拟合

	截距	斜率	斜率标准方差	$E_a/J/mol$
乙醇	2.93	0.087	0.9789	720
丙酮	2.78	0.092	0.9827	760
异丙醇	2.47	0.100	0.9681	830
三乙醇胺	4.10	0.045	0.9726	370

一个理论塔板里，吸附速率和脱附速率是一样的，利用表面吸附脱附方程，推导出被分离物质在 Se54 毛细管柱中的分配系数，然后把吸附脱附过程看做是广

义的化学反应，用阿伦尼乌斯活化能方程来对分配系数进行处理，获得了保留时间随温度变化的阿伦尼乌斯活化能方程。通过实验所获得数据对推导出来的方程进行了验证，表明阿伦尼乌斯活化能方程非常适用于 Se54 毛细管柱的分离过程。

参考文献 (References)

- [1] 吴性良, 朱万森, 马林 (2004) 分析化学原理. 复旦大学, 上海, 511-512.
- [2] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬 (2004) 物理化学. 南京大学, 南京, 742-747, 937-939.