

**Гладышев П.П.,
Гладышев Д.П.,
Вакштейн М.С.,
Щербакова А.В.**

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ – МЕТОД АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА И ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Аннотация. На примере газопоточной температурно-программируемой десорбции рассмотрены теоретические основы термокинетической спектрометрии и способ определения набора кинетических констант химических процессов, связанных с выделением газов. Показано, что термокинетические процессы могут обеспечивать разделение сорбированных летучих соединений и использоваться для их количественного анализа.

Ключевые слова: термокинетическая спектрометрия, десорбция, анализ сорбатов, температурно-программируемая десорбция, температурно-программируемое окисление.

Термокинетическая спектрометрия (ТК-спектрометрия) является логическим развитием ряда методов термического анализа, основанных на регистрации продуктов газовой выделении в ходе нагрева образца по заданному закону [1, 52]. Такими методами являются анализ выделения газов (АВГ), температурно-программируемая десорбция (ТПД), температурно-программируемые реакции (ТПР), температурно-программируемый пиролиз (ТПП), температурно-программируемое восстановление (ТПВ), температурно-программируемое окисление (ТПО) [2; 5], определяемая как окситермография [3, 548; 4, 28], и другие. Отличительной чертой ТК-спектрометрии является определение набора кинетических констант протекающих в образце процессов и представление данных в виде ТК-спектров.

Термохимические процессы могут описываться кинетическими уравнениями различного порядка. Однако в условиях вакуумной и газопоточной ТК-спектрометрии могут быть созданы условия, когда эти процессы могут быть описаны уравнениями первого порядка [1], что упрощает интерпретацию экспериментальных данных. Вакуумная ТК-спектрометрия в основном привязана к масс-спектрометрической технике (температурно-программируемая масс-спектрометрия) [5, 79]. Однако она не всегда применима при использовании большинства других средств детектирования продуктов газовой выделении, а также для исследования систем, в которых протекают химические процессы. В данной работе, прежде всего, рассматривается газопоточная ТПД ТК-спектрометрия. Это наиболее простой в теоретическом отношении метод ТК-спектрометрии, который может служить моделью при разработке ТК-спектрометров и математического описания ТК-процессов.

В термодесорбционном варианте аналиты находятся в сорбированном состоянии и имеет место обратимый процесс:



где MS – сорбат связанный с активным центром сорбента, M - активный центр сорбента, S - сорбат в газовой фазе.

Так как продукты десорбции постоянно выносятся из зоны реакции инертным газом-носителем, то в первом приближении обратной реакцией можно пренебречь и рассматривать только прямую реакцию. Если в системе протекает n параллельных процессов, то для линейного градиента температуры суммарная скорость десорбции от времени и температуры может быть описана уравнениями [1]:

$$\bar{V}_T(t) = -\sum_{i=1}^n s_{0i} \cdot A_i \cdot \exp(-E_i / RT(t)) \cdot \exp\left(-\int_{t_0}^t A_i \cdot \exp(-E_i / RT(t)) dt\right), \quad (2)$$

$$\bar{V}_T(T) = -\sum_{i=1}^n s_{0i} \cdot A_i \cdot \exp(-E_i / RT) \cdot \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{A_i}{b} \cdot \exp(-E_i / RT) dT\right), \quad (3)$$

где s_{0i} – i -того концентрация сорбата в сорбенте в начале процесса, A_i и E_i – предэкспоненциальный множитель и энергия активации в уравнении Аррениуса, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, t – время процесса.

В газовой хроматографии широко используется техника предварительного поглощения анализируемых веществ из газов. При этом достигается концентрирование аналитов и повышение чувствительности хроматографического метода. Далее сорбируемые аналиты вводятся в газовый поток путем импульсного нагрева и поступают в хроматографическую колонку, где происходит их разделение. Однако имеется возможность разделения сорбированных компонентов путем программированного нагрева сорбента. На рис. 1 приведена термограмма, смоделированная уравнением (2) для ТК-процесса десорбции 16 соединений. Из рис. 1 видно, что ТПД может подобно хроматографии обеспечивать разделение веществ. В отличие от хроматографии, в которой разделение достигается за счет различий коэффициентов распределения веществ между фазами, в случае ТПД разделение сорбатов осуществляется исключительно за счет различий кинетических параметров десорбции веществ. Преимуществом последнего метода является более высокая скорость анализа. Однако теоретически ТК-анализ имеет более ограниченную разрешающую способность (емкость по пикам десорбции), определяемую особенностью термокинетических процессов.

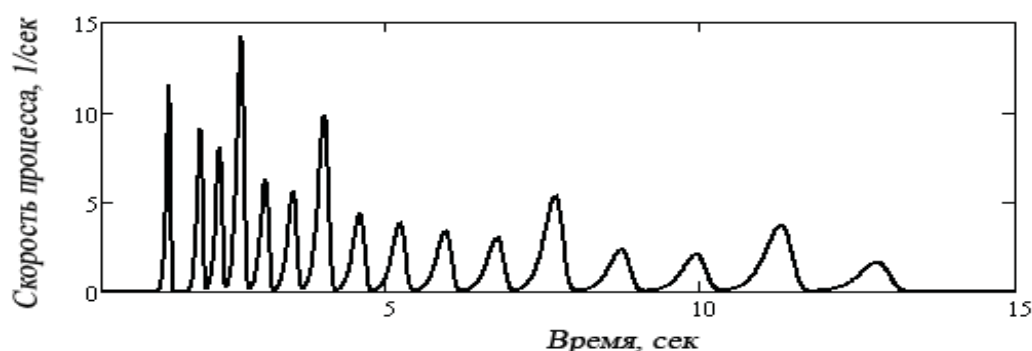


Рис. 1. Зависимость скорости десорбции от времени для 16-компонентной смеси для температурного градиента $T = 50 + 100t$ ($A = 10^{25}$, $E_i = 4 \cdot 10^4 + 1.18 \cdot i$).

Следует отметить существенные различия требований к сорбционным системам в случае хроматографии и термодесорбционного разделения аналитов. Хроматографическое разделение возможно только в результате многократной сорбции и десорбции аналита при движении вдоль колонки и степень разделения увеличивается с увеличением длины слоя сорбента. В случае термодесорбционного разделения оптимальным является

протекание только десорбционного процесса с минимальным вкладом диффузионных процессов, что возможно только при минимизации толщины слоя сорбента. Поэтому важно, чтобы десорбция происходила не из объема зерен сорбента, а с поверхности. В последнем случае будет достигаться максимальная разрешающая способность ТПД-метода. Это предполагает использование наноразмерных планарных сорбционных систем.

В случае ТПД число термокинетических пиков совпадает с числом десорбируемых соединений. В других термореакционных системах с химическими реакциями число наблюдаемых пиков может существенно превышать число исходных соединений в системе. Термограммы отражают регистрируемые в приборе процессы, приводящие к выносу в газовую фазу продуктов реакций (молекулярных потоков из образца в газовую фазу) по ходу нагрева образца. Площадь (высота) пика, как и в хроматографии, может служить мерой количества выносимого в газовую фазу продукта химической реакции или иного процесса.

Важной является возможность извлечения из термограмм информации об энергиях активаций и предэкспоненциальных множителях уравнения Аррениуса, характеризующих протекающие в образце химические процессы. Константы E и A уравнения Аррениуса могут быть рассчитаны по данным двух термограмм, записанных при различных температурных градиентах b_1 и b_2 [1]:

$$E = R \cdot \left[\ln \frac{b_1}{b_2} + 2 \ln \left(\frac{T_{\max,1}}{T_{\max,2}} \right) \right] \cdot T_{\max,1} \cdot T_{\max,2} / (T_{\max,2} - T_{\max,1}), \quad (4)$$

$$A = \frac{b_1}{\exp(-E/RT_{\max,1})} \cdot E/RT_{\max,1}^2 = \frac{b_2}{\exp(-E/RT_{\max,2})} \cdot E/RT_{\max,2}^2, \quad (5)$$

где $T_{\max,1}$ и $T_{\max,2}$ – температуры максимумов пика компонента, соответственно при b_1 и b_2 .

Конечный ТК-спектр целесообразно представлять в виде двухмерной диаграммы в координатах скорость процесса – температура ($V - T$). Положение температурного максимума пика в координатах $V - T$ является функцией энергии активации, предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса, описывающего данный процесс, и градиента температуры. Значения A_i и E_i для конкретных процессов могут приводиться при соответствующих пиках. Такой ТК-спектр отражает набор кинетических констант (E_i и A_i) индивидуальных процессов и количество каждого перешедшего в газовую фазу вещества.

Для дисперсных систем с развитой поверхностью основная трудность интерпретации термограмм связана с разработкой моделей десорбционных процессов, учитывающих диффузионные процессы. Известно, что размеры дисперсных сорбционных систем могут существенно изменять процессы массо- и энергопереносов.

Информативность ТК-спектров определяется разрешением пиков и чувствительностью регистрации. Основным требованием для достоверного определения кинетических параметров является высокоточная регистрация температуры образца во время эксперимента. Недопустимы значительные различия температуры в различных точках исследуемой системы, так как в этом случае будет наблюдаться уширение и ухудшение разделения сорбционных пиков. Все это выдвигает требования к схеме и конструкции ТК-спектрометра: минимальный размер участка сорбционной матрицы, с которого измеряется газовыделение; минимальный путь от источника продуктов десорбции до детектора; строгое выполнение задаваемого закона повышения температуры образца и точное измерение фактической температуры образца. Сочетание ТК-спектрометрии с

различными детекторами позволяет создавать набор гибридных аналитических систем, позволяющих исследовать неорганические, органические и смешанные образцы.

Имеющиеся в литературе данные подтверждают перспективность ТК-спектрометрии для решения различных задач, в том числе для определения различных сорбционных центров, различных форм активных центров катализаторов, ковалентно связанных с поверхностью носителей соединений, разделения и анализа сорбатов. Она может использоваться для исследования традиционных объектов термического анализа: полимеров, лекарственных и других органических и неорганических веществ. Создание специализированных ТК-спектрометров позволит существенно повысить разрешающую способность и чувствительность метода. Учитывая высокую чувствительность современных физических методов анализа, которые могут использоваться для качественного и количественного анализа выделяющихся из образцов газов, ТК-спектрометрия открывает новые возможности анализа поверхностных и объемных наноструктур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев П.П., Гладышев Д.П., Зуев Б.К., Вакштейн М.С. Перспективы развития термокинетической спектрометрии. // Егорьевск: ЕТИ (филиал) ГОУ ВПО МГТУ «Станкин», «Бардыгинские чтения», Сб. трудов научно-практической конференции, 2008, №10(1), Т.2,. С. 52-57.
2. ICTAC Nomenclature of Thermal Analysis, 2004. // <http://www.ictac.org/ictacnews/articles/dec04/ICTAC%20Nomenclature.pdf>
3. Zuev B.K., Gladyshev P.P. Oxythermography – a New Method of Determination of Trace Quantities of Organic Substances. // International Congress on Analytical Sciences ICAS 2006, 25-30 June, Moscow, Russia. Book Abstracts, p. 548
4. Зуев Б.К., Гладышев П.П., Филоненко В.Г., Моржухина С.В., Зуев Ю.Б., Гладышев Д.П. Окситермография – новый кинетический метод анализа органических веществ. // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: В 5 т. – М.: Граница, 2007, С.28.
5. Покровский В.А., Чуйко А.А. Температурно-программированная десорбционная масс-спектрометрия и особенности неизотермической кинетики химических реакций на поверхности дисперсных твердых тел. // В кн: Химия поверхности кремнезема / Под ред. академика НАН Украины А.А.Чуйко, Ч.2., К., 2001, С. 79.

P. Gladyshev, D. Gladyshev, M. Vakshtejn, A. Scherbakova
THERMOKINETIC SPECTROMETRY - THE METHOD OF THE ANALYSIS OF
SUBSTANCE AND RESEARCH OF CHEMICAL PROCESSES

Abstract. The theoretical foundations of thermokinetic spectrometry and the determining method of kinetic constants set of chemical processes are being considered by example of gas-flow temperature-programmed desorption. It is shown that thermokinetic processes can provide separation of volatile sorbates and can be used for their quantitative analysis.

Key words: termokinetic spectrometry, analysis of sorbates, temperature-programmable desorption, temperature- programmable oxidation.