

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Н. ГАПОН и Т. Б. ГАПОН

ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА М. С. ЦВЕТА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 28 XI 1947)

Хроматографический анализ, открытый гениальным русским ботаником М. С. Цветом (1), за последние 10—15 лет приобрел огромное значение в ряде научных дисциплин. Большое число исследований опубликовано по хроматографическому анализу органических соединений, в то время как хроматографическая адсорбция неорганических веществ (2—5) изучена мало. Было бы глубоко ошибочно ставить перед собой задачу создания общей теории хроматографической адсорбции, потому что образование хроматограмм органических и неорганических веществ обусловлено различными механизмами. Чистые хроматограммы могут быть сведены к трем основным типам. Молекулярная адсорбция незлектролитов и электролитов приводит к образованию молекулярных хроматограмм. Обмен ионов между раствором и обменно-ионным адсорбентом обуславливает образование обменно-ионных хроматограмм. Выпадение труднорастворимых осадков (например при изменении pH по длине колонки) приводит к образованию осадочных хроматограмм. В настоящей работе даны теории молекулярной и обменно-ионной хроматограмм.

Основные положения теории молекулярной хроматограммы были даны М. М. Дубининым (6) при рассмотрении динамики сорбции двух и более паров. Некоторые соображения к теории молекулярной хроматограммы растворенных веществ были высказаны Вильсоном (7) и Тизелиусом (8). Полученные данные, особенно Дубинина, позволяют дать схему динамики сорбции двух веществ из растворов, если сорбция каждого из них подчиняется уравнению Лангмюра:

$$a_1 = \frac{S_1}{S_m} = \frac{k_1 c_1}{1 + k_1 c_1 + k_2 c_2}, \quad a_2 = \frac{S_2}{S_m} = \frac{k_2 c_2}{1 + k_1 c_1 + k_2 c_2}.$$

В этих уравнениях a —молярная доля вещества в адсорбированном состоянии (S —адсорбированное количество и S_m —максимальная адсорбционная способность в одних и тех же единицах), c —равновесная концентрация (например в молях на литр раствора), k —константа адсорбции.

Рассмотрим случай, когда $k_1 \gg 1$, $k_2 \cong 1$; первоначально концентрация веществ I и II в растворе одинаковы. При установившемся режиме работы колонки, в верхнем слое колонки, непосредственно соприкасающемся с приливаемым раствором веществ I и II, адсорбционные доли будут: $a_1 \cong 1$, $a_2 \cong 0$. При движении вниз по колонке эти значения a_1 и a_2 не будут меняться; далее, по длине колонки $a_1 \rightarrow 0$, $a_2 \rightarrow \frac{k_2 c_2}{1 + k_2 c_2}$ (при $c_1 \rightarrow 0$). Величина a_2 после достиже-

ния максимума будет убывать и, наконец, делается равной нулю. Эти соотношения представлены на рис. 1, где по оси абсцисс нанесена длина колонки.

Слой вещества I никогда не может быть чистым в первичной хроматограмме. Разделение слоев достигается промыванием хроматограммы; предельным случаем промывания является элюция, когда одно из адсорбированных веществ нацело переходит в раствор. Если прибавляемый растворитель адсорбируется значительно слабее вещества I, но примерно одинаково или меньше, чем вещество II, то промытая молекулярная хроматограмма имеет вид, представленный на рис. 2 (для случая одинаковых объемов раствора I и II и растворителя). Теперь зоны состоят из чистых веществ I и II, разделенных слоем, свободным и от I и от II.

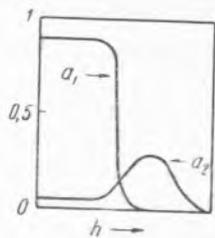


Рис. 1. Первичная молекулярная хроматограмма двух веществ

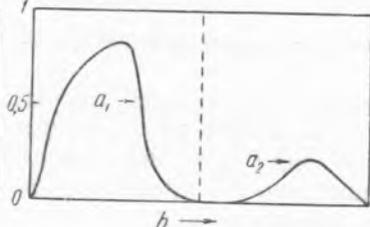
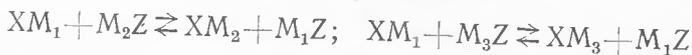


Рис. 2. Промытая молекулярная хроматограмма двух веществ

Механизм образования обменно-ионной хроматограммы можно понять, исходя из теории обмена ионов между обменно-ионным веществом (например пермутитом) и раствором (3). Возьмем колонку из адсорбента XM_1 , способного к обмену ионов; через колонку просачивается раствор двух солей M_2Z и M_3Z . В любом слое колонки имеем два независимых обменных равновесия:



и одно зависимое, определяемое первыми двумя:



В силу положения о независимости обмена двух любых ионов от всех остальных (9), мы находим следующие выражения для изотерм обмена ионов:

$$\frac{S_1}{S_2} = k_{12} \frac{c_1}{c_2}, \quad (1)$$

$$\frac{S_1}{S_3} = k_{13} \frac{c_1}{c_3}, \quad (2)$$

$$\frac{S_2}{S_3} = k_{23} \frac{c_2}{c_3}, \quad (3)$$

и далее, что

$$k_{12}k_{23}k_{31} = 1.$$

В уравнениях (1) — (3): S — равновесное адсорбированное количество иона (мг-экв/г), c — равновесная концентрация иона (мг-экв/см³). Введем обозначения: S^0 — первоначальное адсорбированное количество иона (мг-экв/г), c^0 — первоначальная концентрация иона (мг-экв/см³), S_m — емкость поглощения адсорбента (мг-экв/г), S_p — приращение адсорбированного количества иона при переходе от исходной

системы к равновесной (мг-экв/г), v — объем пор в данном слое адсорбента (см³), g — вес слоя адсорбента (г). В силу эквивалентности обмена всегда

$$\begin{aligned} S_1^0 + S_2^0 + S_3^0 &= S_1 + S_2 + S_3 = S_m = \text{const}, \\ c_1^0 + c_2^0 + c_3^0 &= c_1 + c_2 + c_3 = \Sigma c^0 = \Sigma c = \text{const}. \end{aligned}$$

Далее вводим величины: Δ — удельная пористость адсорбента равная v/g (см³/г); $\gamma = \Sigma c^0/S_m$ (г/см³). Ионным отношением колонки мы называем безразмерную величину $\Delta\gamma = \frac{v}{g} \frac{\Sigma c^0}{S_m}$. Если ввести молярные доли в адсорбированном состоянии и растворе:

$$a^0 = S^0/S_m, \quad a = S/S_m, \quad m^0 = c^0/\Sigma c^0, \quad m = c/\Sigma c, \quad d = S_p/S_m,$$

то уравнения (1) и (2) примут вид:

$$\frac{1 - a_2^0 - a_3^0 - d_2 - d_3}{a_2^0 + d_2} = k_{12} \frac{\Delta\gamma m_1^0 + (d_2 + d_3)}{\Delta\gamma m_2^0 - d_2}, \quad (4)$$

$$\frac{1 - a_2^0 - a_3^0 - d_2 - d_3}{a_3^0 + d_3} = k_{13} \frac{\Delta\gamma m_1^0 + (d_2 + d_3)}{\Delta\gamma m_3^0 - d_3} \quad (5)$$

Эти уравнения позволяют найти значения d_2 и d_3 при заданных остальных величинах ($a_2^0, a_3^0, m_2^0, m_3^0, \Delta\gamma, k_{12}, k_{13}$). Точный расчет обменно-ионной колонки основан на составлении дифференциального уравнения динамики сорбции и его интегрировании. Из-за больших математических трудностей пришлось отказаться от этого пути и применить метод конечных разностей. Колонка разбивается на i слоев и последовательно рассчитывается адсорбционное равновесие в слоях по мере просачивания первого объема раствора, второго и т. д. Для получения надежных результатов примененным нами методом конечных разностей необходимо взять только достаточное количество слоев. Для получения непрерывной кривой, например $a=f(i)$, мы проводим ее через середину каждого слоя так, чтобы:

$$\frac{h_0}{i} \sum_1^i a_i = \int_0^h a \, dh,$$

где h_0 — длина колонки. Полученная таким образом кривая не может сильно отличаться от кривой, которая могла бы быть найдена интегрированием соответствующего дифференциального уравнения

В качестве примера приведем графики хроматограммы для следующего случая. Исходный адсорбент XM_1 , не содержащий M_2 и M_3 ; исходный раствор — эквимольная смесь солей M_2Z и M_3Z ; $k_{12}=0,01$, $k_{13}=1$, $k_{32}=0,01$, $\Delta\gamma=1$. На рис. 3, а представлено изменение молярных долей ионов в адсорбированном состоянии по длине колонки. Сильно адсорбируемый ион M_2 образует первую зону, с небольшой примесью иона M_3 ; ион M_1 из этой зоны нацело вытеснен. Затем идет узкая смешанная зона M_2 и M_3 и далее смешанная зона M_3 и M_1 . Понятно, что если M_1 будет, например, Na^+ (т. е. взят Na -пермутит), а ионы M_2 и M_3 окрашены, то хроматограмма будет состоять из двух зон с узкой смешанной зоной промежуточной окраски. На рис. 3, б представлен состав равновесного раствора, находящегося в порах адсорбента. Молярная доля иона M_3 проходит через максимум. Далее видно, что в самом нижнем слое находится чистый раствор M_1Z , а в средних слоях — раствор M_3Z и M_1Z , целиком свободный

от M_2Z . На рис. 4 представлена хроматограмма, промытая равным объемом чистого растворителя. В порах верхней половины колонки находится чистый растворитель, в порах нижней половины — равновесный раствор. Интересно отметить, во-первых, расширение зон, во-вторых, что большая часть зоны M_3 совершенно свободна от M_1 , и в-третьих, что равновесный раствор в нижней половине совершенно не содержит иона M_2 (ион M_2 полностью адсорбирован). Поэтому

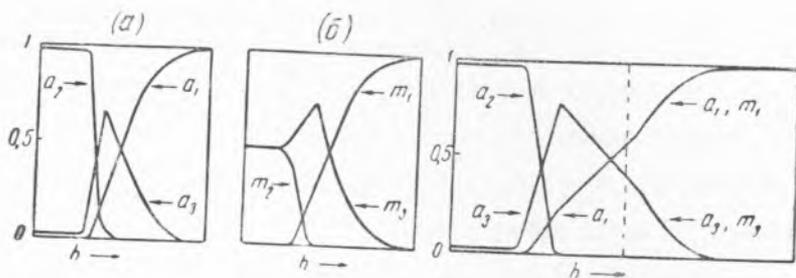


Рис. 3. Первичная обменно-ионная хроматограмма трех ионов: a — состав адсорбента, b — состав раствора

Рис. 4. Промытая обменно-ионная хроматограмма трех ионов

становится понятным, почему фильтрат совершенно не содержит иона, образующего верхнюю зону хроматограммы. В заключение отметим, что если $k_{12} = k_{13}$, то хроматографического разделения не происходит: образуется одна смешанная зона.

Московский технический институт
рыбной промышленности и хозяйства
им. А. И. Микояна

Поступило
23 XI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ (избранные работы), 1946. ² G. M. Schwab u. K. Lockers, *Ang. Chem.*, **50**, 546 (1937); *Naturwiss.*, **25**, 44 (1937); *Z. Elektrochem.*, **43**, 610 (1937); G. M. Schwab u. G. Dattler, *Ang. Chem.*, **50**, 691 (1937); **51**, 709 (1938); G. M. Schwab u. A. N. Ghosh, *ibid.*, **52**, 666 (1939); **53**, 39 (1940). ³ H. Erlenmeyer u. H. Dahn, *Rev. Chim. Acta*, **22**, 1369 (1939). ⁴ H. Kubli, *ibid.*, **30**, 453 (1947). ⁵ Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон и Ф. М. Шемякин, ДАН, **58**, 595 (1947). ⁶ М. М. Дубинин и С. Явич, ЖПХ, **9**, 1191 (1936); М. М. Дубинин и М. Хренова, ЖПХ, **9**, 1204 (1936). ⁷ J. N. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1583 (1940). ⁸ A. Tiselius, *Advance in Colloid Science*, **1**, 81, 1942. ⁹ Е. Н. Гапон, ЖОХ, **3**, 144, 153, 667 (1933).

ПОПРАВКА

В опубликованных в №№ 4 и 5 тома 58 (1947 г.) работах обнаружены следующие опечатки:

Том 58, № 4, статья Т. Б. Гапона, Е. Н. Гапона и Ф. М. Шемякина

		напечатано:	следует:
стр. 595	формула (2)	$K_{12} = \frac{K_2}{K_1}$	$K_{12} = \frac{K_1}{K_2}$
стр. 595	13 строка снизу	(²)	(³)

Том 58, № 5, статья Е. Н. Гапона

		напечатано:	следует:
стр. 823	рис. 1	Rb ⁺	Rb ⁺
стр. 823	рис. 1	U ⁺	Li ⁺
стр. 823	рис. 1		
стр. 824	рис. 2		

Подписи к рисункам следует поменять местами