

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. И. ЯНОВСКИЙ

ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИИ НА НЕОДНОРОДНЫХ
ПОВЕРХНОСТЯХ

РАСЧЕТ МАКСИМУМОВ ДЕСОРБЦИОННЫХ КРИВЫХ ИЗ ФУНКЦИЙ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УЧАСТКОВ ПОВЕРХНОСТИ ПО ТЕПЛОТАМ АДсорбЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 21 X 1949)

В хроматографическом анализе следует различать две стадии: а) образование хроматограммы и б) проявление хроматограммы. Образование простейшей хроматограммы, когда в потоке носителя имеется лишь одно вещество, представлено на рис. 1. Схема проявления такого простого кольца показана на рис. 2, где изображен ряд последовательных стадий проявления. Для хроматографической практики представляет интерес возможность заранее рассчитать величину максимумов на десорбционных кривых (величина c_0 на рис. 2), в зависимости от количества m_0 находящегося в хроматографическом кольце вещества, длины слоя x , объема v пропущенного нейтрального носителя.

Характер изменения десорбционной кривой определяется наличием на поверхности адсорбента участков с различными теплотами адсорбции. Для статистической характеристики такой энергетически неоднородной поверхности вводится понятие о функции распределения $\rho(Q)$, представляющей собой статистический удельный вес участков с данным значением теплоты адсорбции Q по отношению ко всей поверхности s , т. е. $\rho(Q) = ds / dQ$.

С другой стороны, между главными параметрами хроматографического процесса существует следующая зависимость: $v/x = M\Phi'(c)$ или $\Phi'(c) = (v/x)M$, где M — вес единицы длины слоя сорбента. Из этих уравнений легко получить следующее выражение:

$$\rho(Q) = \frac{vc}{MxRT}. \quad (1)$$

Уравнение (1) позволяет проводить графическое построение $\rho(Q)$ по десорбционной кривой $c = c(v)$, без ее аналитического выражения. Если известен тип распределения, то по уравнению (1) легко найти аналитическое выражение для десорбционной кривой. В настоящей работе показана связь между функцией распределения $\rho(Q)$ и характером изменения максимумов c_0 на десорбционных кривых.

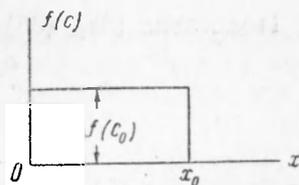


Рис. 1

Из рис. 2 следует:

$$\text{площадь } Oc_s g e = Oc_s g v_s + v_s g e. \quad (2)$$

С другой стороны, площадь $Oc_s g v_s = v_s c_s$ или, согласно (1), площадь $Oc_s g v_s = \rho(Q) M x R T$, (3а)

$$\text{площадь } v_s g e = m_0, \quad (3б)$$

где m_0 — первоначальное количество вещества.

$$\text{Площадь } Oc_s g e = \int_c^0 v dc. \quad (3в)$$

Согласно статистической теории ⁽¹⁾, между теплотой адсорбции Q и концентрацией c существует зависимость

$$c = b_0 e^{-Q/RT}, \quad (4)$$

$$Q = RT \ln \frac{b_0}{c}. \quad (4а)$$

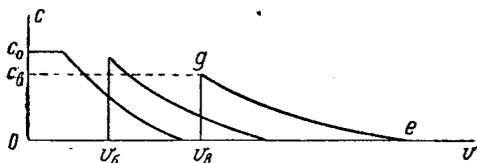


Рис. 2

Продифференцировав (4) и подставив величину dc в (3в), получим:

$$\text{площадь } Oc_s g e = \int \frac{vc}{RT} dQ$$

или, согласно (1),

$$\text{площадь } Oc_s g e = Mx \int_Q^{Q_{\text{макс}}} \rho(Q) dQ. \quad (3г)$$

Подставив (3а), (3б) и (3г) в (2), получим окончательно:

$$\int_Q^{Q_{\text{макс}}} \rho(Q) dQ - \rho(Q) - \frac{m_0}{Mx} = 0. \quad (5)$$

Уравнение (5) дает возможность рассчитать c_s по известным x и m_0 .

Если в уравнении (5) вместо x подставить его значение из (1), то легко получить связь между c_s , v и m_0 :

$$\int_Q^{Q_{\text{макс}}} \rho(Q) dQ - \rho(Q) - \frac{m_0 RT}{c v} \rho(Q) = 0. \quad (5а)$$

Проиллюстрируем применение уравнений (5) и (5а) к основным типам распределений.

Равномерное распределение

$$\rho(Q) = H. \quad (6)$$

Подставим значение $\rho(Q)$ из (6) в (5):

$$\int_Q^{Q_{\text{макс}}} H dQ - H - \frac{m_0}{Mx} = 0. \quad (6а)$$

После интегрирования (6а) и подстановки $Q = RT \ln \frac{b_0}{c_s}$, получим:

$$HRT \ln c_s - H - \frac{m_0}{Mx} = 0, \quad (6б)$$

или, в несколько более удобной форме:

$$\ln c_s = \frac{1}{RT} + \frac{m_0}{HMRT} \frac{1}{x}. \quad (6в)$$

Уравнение (6в) является, таким образом, уравнением кривой, проходящей через вершины десорбционных кривых для колонок различной длины. Аналогичным образом, по уравнению (5а) находим зависимость между c_s , v и m_0 :

$$\ln c_s = \frac{1}{RT} + \frac{m_0}{c_s v}. \quad (6г)$$

Экспоненциальное распределение

$$\rho(Q) = He^{-\alpha Q}. \quad (7)$$

Подставив значение $\rho(Q)$ из (7) в (5), получим после интегрирования и подстановки $Q = RT \ln \frac{b_0}{c_s}$ следующее выражение:

$$c_s = \left(\frac{m_0 n RT}{aM(nRT - 1)} \right)^n \left(\frac{1}{x} \right)^n. \quad (7а)$$

Подстановка (7) в (5а) дает следующую зависимость:

$$c_s = \frac{m_0 n RT}{nRT - 1} \frac{1}{v}. \quad (7б)$$

Если вместо c_s в (5) и (5а) подставить исходную концентрацию c_0 , то не представляет труда рассчитать длину слоя x_0 и объем v_0 , после которого исчезает горизонтальный участок десорбционной кривой (рис. 2).

Поступило
13 VIII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, 1948.