Доклады Академии Наук СССР
1951. Том LXXXI, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. ТУНИЦКИЙ и И. М. ШЕНДЕРОВИЧ

ТЕОРИЯ РАЗМЫТИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПОЛОС

(Представлено академиком М. М. Дубининым 1 X 1951)

Хроматографический процесс разделения веществ сопряжен с размытием хроматографических полос, которым в значительной мере и определяется острота разделения. Размытие полос зависит от диффузии веществ в жидкости и внутри частиц и продольной диффузии. Уравнения динамики сорбции столь сложны, что непосредственное их решение затруднительно. Однако применение статистических методов к настоящему случаю позволяет, не прибегая к непосредственному вычислению функции распределения частиц, определить основные параметры хроматографической полосы: центр тяжести, среднюю ширину и характер асимметрии ([1]). Уравнения динамики сорбции при линейной изотерме имеют следующий вид:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D\frac{\partial^2 a}{\partial y^2}; \qquad D\frac{\partial a}{\partial y} = D_ж\frac{\partial c}{\partial n} \text{ при } y = 0;$$

$$-\varkappa\frac{\partial c}{\partial t} + SD\frac{\partial a}{\partial y} = v_1\varkappa\frac{\partial c}{\partial x} \text{ при } y = 0; \qquad \frac{\partial a}{\partial y} = 0 \text{ при } y = l; \tag{1}$$

$a(x, y, t)$ — адсорбция на единицу объема; x — координаты вдоль трубки; y — расстояние от поверхности зерна; t — время; $c(x, t)$ — концентрация растворенного вещества; γ — коэффициент сорбции; $\varkappa$ — относительный объем, занятый раствором; v_1 — средняя скорость потока в промежутках между зернами; D и $D_ж$ — коэффициенты диффузии частиц в зернах сорбента и в растворе; δ — толщина диффузионной пленки; $2l$ — линейные размеры зерен (предполагается, что зерна имеют форму пластинок); S — удельная поверхность сорбента.

К исходным уравнениям необходимо еще добавить начальные условия. Далее принимается, что при $t = 0$ вещество находится в точке $x = 0$.

Для вычисления средних $\overline{x}$, $\overline{(x-\overline{x})^2}$, $\overline{(x-\overline{x})^3}$ вводим функции

$$f_i = \int_{-\infty}^{\infty} x^i a(x, y, t)\,dx, \qquad \varphi_i = \int_{-\infty}^{\infty} x^i c(x, t)\,dx. \tag{2}$$

Из уравнений (1) следует:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f_i}{\partial y^2}; \qquad \frac{\partial f_i}{\partial y} = 0 \text{ при } y = l;$$

$$\left.\begin{aligned}
&\varkappa\delta\frac{D}{D_{ж}}\frac{\partial^2 f_0}{\partial y\,\partial t}-\frac{\varkappa}{\gamma}\frac{\partial f_0}{\partial t}+SD\frac{\partial f_0}{\partial y}=0;\\
&\varkappa\delta\frac{D}{D_{ж}}\frac{\partial^2 f_1}{\partial y\,\partial t}-\frac{\varkappa}{\gamma}\frac{\partial f_1}{\partial t}+SD\frac{\partial f_1}{\partial y}=\delta\frac{D}{D_{ж}}v_1\varkappa\frac{\partial f_0}{\partial y}-\frac{v_1\varkappa}{\gamma}f_0;\\
&\varkappa\delta\frac{D}{D_{ж}}\frac{\partial^2 f_2}{\partial y\,\partial t}-\frac{\varkappa}{\gamma}\frac{\partial f_2}{\partial t}+SD\frac{\partial f_2}{\partial y}=2\delta\frac{D}{D_{ж}}v_1\varkappa\frac{\partial f_1}{\partial y}-2\frac{v_1\varkappa}{\gamma}f_1
\end{aligned}\right\}\text{ при } y=0 \quad (3)$$

и т. д.

$$\varphi_i=-\delta\frac{D}{D_{ж}}\frac{\partial f_i}{\partial y}+\frac{f_i}{\gamma}\quad\text{при } y=0.$$

Рассмотрим решения уравнения (3) при частных предположениях.

1. $\gamma\gg1$. Решение показывает, что среднее значение координаты $\overline{x}=\frac{v}{\Gamma}t$ $(v=v_1\varkappa,\ \Gamma=\gamma(1-\varkappa))$. Таким образом, центр тяжести полосы движется по закону равновесной хроматографии. Ширина полосы может быть характеризована величиной $\overline{(x-\overline{x})^2}$. Определив f_2, находим

$$\overline{(x-\overline{x})^2}=2Kt,\quad K=\frac{1}{3}\frac{v^2l^2}{D\Gamma^2}+\frac{v^2\delta}{S\Gamma D_{ж}}. \quad (4)$$

Первое слагаемое зависит только от диффузии в сорбенте, второе только от диффузии в жидкости. При больших значениях Γ роль внутренней диффузии снижается. Продольная диффузия может быть учтена введением в K дополнительного слагаемого.

2. $\gamma\approx1$, $D\to\infty$. Этот случай соответствует внешнедиффузионной динамике при малом коэффициенте сорбции и имеет, главным образом, лишь принципиальный интерес. Решение уравнений (3) показывает в этом случае, что адсорбированное вещество также двигается по закону равновесной хроматографии. Центр тяжести растворенных молекул обгоняет центр тяжести сорбированных молекул на величину

$$\frac{v\delta}{SD_{ж}(1+\varkappa/\Gamma)}. \quad (5)$$

Средний квадрат размытия адсорбированных частиц также пропорционален времени. При этом

$$K=\frac{v^2\delta}{S\Gamma(1+\varkappa/\Gamma)^2D_{ж}}. \quad (6)$$

Для растворенных частиц K меньше на величину $\frac{\Gamma(1-\varkappa/\Gamma)\delta}{2SD_{ж}t}$ (для больших значений t).

3. $\gamma\approx1$, $D_{ж}\to\infty$ (внутридиффузионный случай при малом коэффициенте сорбции). В этом случае качественно соблюдаются те же соотношения, что и в случае (2). Величина K для сорбированных частиц равна:

$$K=\frac{1}{3}\frac{v^2l^2}{D\Gamma^2(1+\varkappa/\Gamma)^3}. \quad (7)$$

Вычисление третьего момента, характеризующего асимметрию полос, при $\gamma\gg1$ и внутридиффузионной кинетике дает:

$$\overline{(x-\overline{x})^3}=\frac{8}{15}\frac{v^3l^4}{D^2\Gamma^3}t. \quad (8)$$

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
4 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Туницкий и Е. П. Чернева, ЖФХ, **24**, 1350 (1950).