

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. РАЧИНСКИЙ

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ПРИБЛИЖЕННОГО РАСЧЕТА ХРОМАТОГРАММ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 9 X 1952)

В основе хроматографического метода разделения смесей веществ лежит следующий общий физический принцип. Любая жидкая или газообразная смесь веществ может быть разделена на составные части путем фильтрации ее через колонку пористого материала (сорбента), если существуют качественные или количественные различия во взаимодействии компонентов смеси с этим материалом.

В соответствии с природой взаимодействия веществ следует четко разграничивать три основных вида хроматографии: молекулярную, ионообменную и осадочную. Для получения молекулярных хроматограмм используются различия в силах молекулярной (ван-дер-ваальсовской) связи. Молекулярная хроматография в настоящее время может быть подразделена на две разновидности: адсорбционную (классический метод М. С. Цвета ⁽¹⁾) и распределительную ⁽²⁾. В адсорбционной молекулярной хроматографии сорбентом является твердый пористый материал (твердая фаза). В распределительной хроматографии роль своеобразного сорбента выполняет жидкая фаза, неподвижно удерживаемая на поверхности твердого материала (носителя).

Ионообменные хроматограммы ⁽³⁾ образуются в результате различий в сорбируемости ионов. Действующими силами являются ионные (полярные) силы. Природа образования осадочных хроматограмм ^(3, 4) изучена слабо. Возможно, что решающим фактором, определяющим образование осадочных хроматограмм, являются различия в силах ковалентной связи. Под действием этих сил в осадочной колонке образуются труднорастворимые соединения с различной степенью растворимости.

Математическое описание хроматографического процесса (динамической сорбции смеси веществ) представляет значительные трудности.

Постановка задачи состоит в том, чтобы, зная концентрации веществ хроматографируемой смеси, а также зная природу взаимодействия веществ с сорбентом, найти функции распределения их вдоль колонки. Для решения этой задачи должен быть использован закон сохранения вещества и уравнения сорбции. Составление соответствующей системы дифференциальных уравнений не представляет никаких трудностей ⁽⁵⁾. Однако до сих пор еще не разработан общий метод их решения. Существует даже мнение, что высшая математика в данный момент вообще не располагает методом решения системы дифференциальных уравнений, описывающих хроматографический процесс ⁽⁶⁾.

В 1948 г. Е. Н. Гапоном и Т. Б. Гапон ⁽⁷⁾ был предложен метод приближенного расчета ионообменных хроматограмм. В данном сообщении рассматривается общая теория приближенного расчета хроматограмм любого типа. Приводим метод этого расчета в самом общем виде. Согласно этому методу, колонка сорбента разбивается на конечное число элементарных (конечных) слоев. В первый слой вводится

порция исходного раствора смеси веществ. Зная начальные концентрации веществ и уравнение сорбции, можно рассчитать те конечные концентрации веществ в сорбенте и в растворе, которые установятся за время пребывания порции раствора в данном элементарном слое. Далее раствор с новой установившейся концентрацией из первого слоя переводится во второй слой, а в первый слой вводится новая порция исходного раствора. Производится расчет концентраций веществ уже для двух слоев. Далее растворы перемещаются еще на один слой ниже, а в первый слой вновь вводится порция исходного раствора. Опять рассчитываются концентрации веществ в каждом слое и т. д.

В результате такого прерывного, ступенчатого, перемещения раствора от одного слоя к другому в каждом слое каждый раз происходит перераспределение веществ между раствором и сорбентом. Концентрации компонентов смеси при этом изменяются. Такова, кратко, схема расчета первичных хроматограмм. Расчет промытых и вытеснительных хроматограмм строится аналогично. Когда рассчитывается промытая хроматограмма, то в первый элементарный слой после получения первичной хроматограммы каждый раз будет вводиться порция чистого растворителя, а при расчете вытеснительной хроматограммы — раствора вытеснителя.

Для вывода расчетных уравнений и формул введем обозначения: v — объем пор элементарного слоя; g — вес сорбента в элементарном слое; $\Delta = v/g$ — удельная пористость колонки; S_i^0 и c_i^0 — начальные концентрации i -го компонента в сорбенте и растворе; S_i и c_i — конечные концентрации компонентов, установившиеся за время t ; M_i — количество i -го компонента в слое; n — число компонентов смеси.

Система уравнений, описывающая переход от исходного распределения веществ между сорбентом и раствором в данном элементарном слое к конечному распределению, имеет вид:

$$S_i + \Delta c_i^t = S_i^0 + \Delta c_i^0 = \frac{M_i}{g},$$

$$S_i = f_i(c_1, c_2, \dots, c_n, t); 1 \leq i \leq n. \quad (1)$$

Первые n уравнений являются так называемыми уравнениями баланса (сохранения веществ). Вторая группа n уравнений — это уравнения сорбции. Исходные концентрации компонентов смеси считаются известными величинами, а конечные концентрации — неизвестными. Приведенная выше система уравнений может быть использована для расчета хроматограмм любого типа, если известны соответствующие уравнения сорбции.

При мгновенном установлении сорбционного равновесия, а также при очень малых скоростях потока жидкости через колонку уравнение сорбции, учитывающее время сорбции, может быть заменено уравнением, в котором концентрация вещества в сорбенте будет являться только функцией равновесных концентраций веществ в растворе, т. е. уравнением изотермы сорбции.

Как показано Е. Н. Гапоном и Т. Б. Гапон (?), при расчете ионообменных хроматограмм удобно пользоваться безразмерными величинами концентраций, например выражать концентрации в молярных долях. Этот прием также может быть использован при расчете хроматограмм любого типа.

Введем безразмерные величины концентраций: в сорбенте a_i^0 и a_i , в растворе m_i^0 и m_i . Тогда система уравнений (1) примет вид:

$$a_i + h_i m_i = a_i^0 + h_i m_i^0 = \mu_i, \quad a_i = f_i(m_1, m_2, \dots, m_n, t). \quad (2)$$

Здесь μ_i — полное количество i -го вещества в элементарном слое, выраженное в долях от количества вещества, принятого за единицу,

а h_i — безразмерный постоянный коэффициент. Общее решение уравнений (2) может быть записано в виде:

$$\begin{aligned} a_i &= F(h_1, h_2, \dots, h_n; \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n, t), \\ m_i &= \Phi(h_1, h_2, \dots, h_n; \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n, t). \end{aligned} \quad (3)$$

Это решение показывает, что характер распределения веществ вдоль колонки зависит от начальных значений концентраций компонентов (начальных условий) и от особых коэффициентов h . Оказывается, эти коэффициенты играют важную роль при количественном описании хроматографического процесса. Они характеризуют режим работы хроматографической колонки при данных условиях опыта. Для пояснения физического смысла коэффициентов h , которые в дальнейшем будем называть хроматографическими постоянными, приведем два конкретных примера.

Пусть уравнения для приближенного расчета молекулярной адсорбционной хроматограммы имеют вид:

$$S_i + \Delta c_i = S_i^0 + \Delta c_i^0; \quad \frac{S_i}{S_m} = \frac{k_i c_i}{1 + \sum_{j=1}^n k_j c_j}. \quad (4)$$

Здесь в качестве изотермы сорбции взято уравнение молекулярной адсорбции Ленгмюра. Введем безразмерные концентрации: $a_i = S_i / S_m$ и $m_i = k_i c_i$. Тогда система (4) примет вид:

$$a_i + h_i m_i = a_i^0 + h_i m_i^0 = \mu_i; \quad a_i = \frac{m_i}{1 + \sum_{j=1}^n m_j}. \quad (5)$$

Отсюда следует, что $\mu_i = \frac{M_i}{g S_m}$, а $h_i = \Delta \frac{1}{S_m k_i}$.

Напишем уравнения для приближенного расчета ионообменных хроматограмм:

$$S_i + \Delta c_i = S_i^0 + \Delta c_i^0; \quad \frac{S_i}{S_i^0} = k_{1,i} \frac{c_i}{c_i^0}. \quad (6)$$

Здесь взято уравнение изотермы ионного обмена одновалентных ионов Раковского — Ганса. Условие эквивалентности ионного обмена выражается следующими двумя равносильными соотношениями:

$$\sum_{i=1}^n S_i^0 = \sum_{i=1}^n S_i = S_m = \text{const} \quad \text{и} \quad \sum_{i=1}^n c_i = \sum_{i=1}^n c_i^0 = \text{const}.$$

Е. Н. Гапон и Т. Б. Гапон (?) предложили ввести безразмерные концентрации согласно условию $a_i = S_i / S_m$ и $m_i = c_i / \Sigma c$.

Тогда система (6) получит вид:

$$a_i + h m_i = a_i^0 + h m_i^0 = \mu_i; \quad \frac{a_i}{a_i^0} = k_{1,i} \frac{m_i}{m_i^0}; \quad \sum_{i=1}^n a_i = 1. \quad (7)$$

Как и в первом примере, $\mu_i = M_i / g S_m$, но h имеет другой смысл, а именно $h = \Delta \frac{\Sigma c}{S_m}$.

Из обоих примеров видно, что хроматографическая постоянная, является как бы произведением двух множителей: удельной пористости колонки и коэффициента, зависящего от других констант сорбции. Этот коэффициент будем обозначать в дальнейшем через γ . Итак, $h = \Delta\gamma$. В случае молекулярной хроматограммы $\gamma_i = 1/S_m k_i$, в случае ионообменной хроматограммы $\gamma = \Sigma c/S_m$.

Хроматографическая постоянная h , в зависимости от соотношения определяющих ее констант, может принимать любые положительные численные значения. Для последовательного расчета концентраций a и m для каждого компонента составляется расчетная таблица по следующей схеме (см. табл. 1).

Таблица 1

$p \backslash q$	1	2	3	...	q
1	$a_{11} \quad m_{11}$	$a_{12} \quad m_{12}$	$a_{13} \quad m_{13}$...	$a_{1q} \quad m_{1q}$
2	—	$a_{22} \quad m_{22}$	$a_{23} \quad m_{23}$...	$a_{2q} \quad m_{2q}$
3	—	—	$a_{33} \quad m_{33}$...	$a_{3q} \quad m_{3q}$
⋮					⋮
p	—	—	—	...	$a_{pq} \quad m_{pq}$
⋮					⋮

В табл. 1 индексом p обозначается номер элементарного слоя, а индексом q — номер порции раствора, введенного в колонку. Табличные величины связаны между собой соотношениями:

$$\begin{aligned}
 a_{11} + h_1 m_{11} &= h_1 m_0, & a_{1q} + h_1 m_{1q} &= a_{1,q-1} + h_1 m_0, \\
 a_{pq} + h_1 m_{pq} &= a_{p,q-1} + h_1 m_{p-1,q-1} & \text{при } p < q, \\
 a_{pp} + h_1 m_{pp} &= h_1 m_{p-1,p-1} & \text{при } p = q,
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

где m_0 — концентрация исходного раствора.

Полученные в результате расчетов табличные значения величин a и m позволяют построить кривые распределения компонентов вдоль колонки на различных стадиях хроматографического процесса.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступило
6 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, Избр. работы, 1946.
² А. I. P. Martin, R. L. Synge, Biochem. J., **35**, 1358 (1941). ³ Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, Усп. хим., **17**, 452 (1948). ⁴ Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон, ДАН, **60**, 401 (1948). ⁵ О. М. Тодес, ЖПХ, **18**, 591 (1945); I. N. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1583 (1940); Н. С. Thomas, ibid., **66**, 1664 (1944). ⁶ Г. Томас, статья в сборн. Хроматография, 1948. ⁷ Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ЖПХ, **21**, 937 (1948); ЖФХ, **22**, 859 (1948); **22**, 979 (1948).