

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. РАЧИНСКИЙ

**О ПРИБЛИЖЕННОМ РАСЧЕТЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХРОМАТОГРАММ**

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

Изложенная ранее <sup>(1)</sup> общая теория приближенного расчета хроматограмм позволяет разработать методику приближенного расчета хроматограмм любого типа. В данном сообщении рассматривается ряд случаев применения этой теории к приближенному расчету молекулярных хроматограмм.

Если в качестве изотермы молекулярной сорбции взять уравнение Лэнгмюра, то система расчетных уравнений будет иметь вид <sup>(1)</sup>:

$$a_i + h_i m_i = a_i^0 + h_i m_i^0 = \mu, \\ a_i = \frac{m_i}{1 + \sum_{j=1}^n m_j}, \quad 1 \leq i \leq n, \quad (1)$$

где  $a_i = S_i / S_{i, \max}$ ,  $m_i = k_i c_i$ ,  $h_i = \Delta / S_{i, \max}$ ,  $k_i$  и  $n$  — число компонентов смеси. Здесь каждый компонент характеризуется определенным значением хроматографической постоянной  $h_i$ .

Рассмотрим простейший случай динамики сорбции одного вещества ( $n = 1$ ). Соответствующая система уравнений имеет вид:

$$a + hm = a^0 + hm^0 = \mu, \quad a = \frac{m}{1 + m}. \quad (2)$$

Решение этой системы будет:

$$\bar{a} = \frac{(\mu + h + 1) \pm \sqrt{(\mu + h + 1)^2 - 4\mu}}{2}, \quad m = \frac{a}{1 - a}. \quad (3)$$

Из двух корней берется тот, который удовлетворяет условию  $0 \leq a \leq 1$ .

Легко показать, что коэффициент распределения  $\alpha = \nu c / gS$  в случае лэнгмюровской изотермы не является постоянной величиной, а зависит от равновесной концентрации вещества в слое. Связь между коэффициентом распределения  $\alpha$  и хроматографической постоянной выражается соотношением:

$$\alpha = h(1 + m). \quad (4)$$

При  $n = 2$  получаем более сложную систему уравнений:

$$a_1 + h_1 m_1 = \mu_1, \quad a_2 + h_2 m_2 = \mu_2, \quad (5)$$

$$a_1 = \frac{m_1}{1 + m_1 + m_2}, \quad \frac{a_1}{a_2} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Разрешая эту систему относительно  $a_1$ , получим кубическое уравнение:

$$Aa_1^3 + Ba_1^2 + Ca_1 + D = 0, \quad (6)$$

где  $A = h_1 - h_2$ ,  $B = (h_2 - h_1)(h_1 + \mu_1 + 1) + (\mu_2 h_1 + \mu_1 h_2)$ ,  
 $C = \mu_1 h_1 - 2\mu_1 h_2 - h_1 h_2 \mu_1 - \mu_1 \mu_2 h_1 - \mu_1^2 h_2$ ,  $D = \mu_2^2 h_2$ .

Если  $m_2 \ll 1$ , то система уравнений (5) несколько упрощается:

$$\begin{aligned} a_1 + h_1 m_1 &= \mu_1, & a_2 + h_2 m_2 &= \mu_2, \\ a_1 &= \frac{m_1}{1 + m_1}, & \frac{a_1}{a_2} &= \frac{m_1}{m_2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Первое и третье уравнения этой системы дают возможность определить по формулам (3) величины  $a_1$  и  $m_1$ . И далее:

$$a_2 = \frac{\mu_2}{1 + h_2 \varepsilon}, \quad \text{где } \varepsilon = \frac{m_1}{a_1} = \frac{m_2}{a_2}, \quad m_2 = a_2 \varepsilon. \quad (8)$$

Большой практический интерес представляет случай, когда  $m_i \ll 1$ . В этом случае изотерма сорбции для каждого компонента смеси будет линейной, каждый компонент будет сорбироваться независимо от другого, и благодаря этому система уравнений (5) еще более упрощается:

$$a_i + h_i m_i = \mu_i, \quad a_i = m_i, \quad 1 \leq i \leq n. \quad (9)$$

Решая эту систему, находим:

$$a_i = m_i = \frac{\mu_i}{1 + h_i}. \quad (10)$$

При помощи этого решения были рассчитаны формулы, характеризующие распределение вещества вдоль колонки при любых значениях  $h_i$ . Ниже приводятся эти формулы для 10 элементарных слоев.

$$a_{1,10} = m_{1,10} = m_0 \left[ 1 - \frac{1}{(1 + h_i)^{10}} \right],$$

$$a_{2,10} = m_{2,10} = m_0 \frac{h_i^2}{(1 + h_i)^{10}} [9];$$

$$a_{3,10} = m_{3,10} = m_0 \frac{h_i^3}{(1 + h_i)^{10}} \{ [1] + [2] + [3] + [4] + [5] + [6] + [7] + [8] \};$$

$$a_{4,10} = m_{4,10} = m_0 \frac{h_i^4}{(1 + h_i)^{10}} \{ 7[1] + 6[2] + 5[3] + 4[4] + 3[5] + 2[6] + [7] \};$$

$$a_{5,10} = m_{5,10} = m_0 \frac{h_i^5}{(1 + h_i)^{10}} \{ 21[1] + 15[2] + 10[3] + 6[4] + 3[5] + [6] \};$$

$$a_{6,10} = m_{6,10} = m_0 \frac{h_i^6}{(1 + h_i)^{10}} \{ 35[1] + 20[2] + 10[3] + 3[4] + [5] \};$$

$$a_{7,10} = m_{7,10} = m_0 \frac{h_i^7}{(1 + h_i)^{10}} \{ 35[1] + 15[2] + 5[3] + [4] \};$$

$$a_{8,10} = m_{8,10} = m_0 \frac{h_i^8}{(1 + h_i)^{10}} \{ 21[1] + 6[2] + [3] \};$$

$$a_{9,10} = m_{9,10} = m_0 \frac{h_i^9}{(1 + h_i)^{10}} \{ 7[1] + [2] \};$$

$$a_{10,10} = m_{10,10} = m_0 \frac{h_i^{10}}{(1 + h_i)^{10}} [1].$$

В этих формулах  $m_0$  обозначает концентрацию исходного раствора. В фигурных скобках стоят линейные комбинации степенных рядов типа  $[q] = \sum_{r=0}^{q-1} (q-r)(1+h)^r$ . Можно легко доказать, что концентрации для верхних слоев при  $q \rightarrow \infty$  стремятся к  $m_0$ , а для нижних слоев к нулю. Для этого нужно преобразовать приведенный выше ряд

$$\sum_{r=0}^{q-1} (q-r)(1+h)^r = (1+h)^q \sum_{r=0}^{q-1} (q-r)(1+h)^{r-q}$$

и принять во внимание, что при  $q \rightarrow \infty$

$$\sum_{r=0}^{\infty} (q-r)(1+h)^{r-q} = \frac{1+h}{h^2}.$$

Таким образом, теория показывает, что при достаточно большом числе  $q$  введенных в колонку элементарных порций раствора в верхних слоях колонки наступает насыщение сорбента, т. е.  $a = m = m_0 = \text{const}$ , тогда как в нижних слоях  $a = m = 0$ . Между этими двумя областями колонки имеется третья область — область перехода от концентрации  $m_0$  к нулевой концентрации. Это будет область фронта зоны. Для того чтобы получить наглядную картину формирования зоны на различных стадиях динамической сорбции, нами выполнен последовательный расчет концентраций для 10 элементарных слоев при трех значениях хроматографической постоянной  $h$ : 0,1; 1; 10. Соответствующие кривые распределения вещества вдоль колонки приведены на рис. 1, 2 и 3. Эти кривые показывают, что характер распределения вещества вдоль колонки всецело зависит от величины хроматографической постоянной: чем меньше  $h$ , тем медленнее будет формироваться область насыщения. Так например, при  $h = 0,1$  (рис. 1) и  $q = 10$  эта область еще не сформировалась. Полученные теоретические результаты находятся в полном согласии с представлениями Н. А. Шилова (2) и других советских ученых (3), согласно которым динамическая сорбция вещества состоит из двух стадий: стадии формирования фронта и стадии его параллельного переноса.

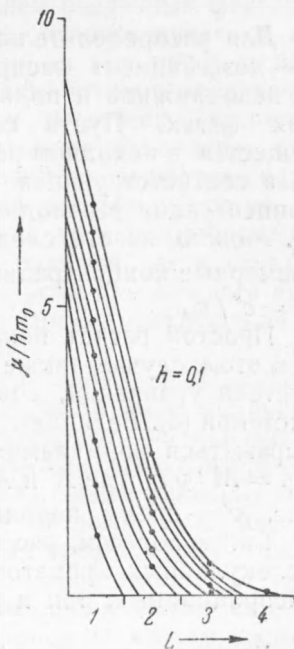


Рис. 1

Следует отметить, что в работах ряда зарубежных ученых (4) развивается другая точка зрения, согласно которой между областью насыщения сорбента и областью нулевой концентрации нет плавного перехода и функция распределения вещества вдоль колонки претерпевает в некоторой точке разрыв. Это представление основано на ложной интерпретации того неопределенного характера решения, которое получается при интегрировании дифференциального уравнения, описывающего динамику сорбции одного вещества. Интересно отметить, что даже в простейшем случае сорбции одного вещества с помощью методов математического анализа мы не можем рассчитать истинное распределение вещества в колонке. Метод расчета хроматограмм, основанный на приближенном исчислении, является пока

единственным методом, позволяющим дать правильное математическое описание реальных хроматографических процессов.

В заключение рассмотрим случай, когда максимальная сорбционная способность сорбента  $S_{\max}$  неизвестна и изотерма сорбции имеет линейный вид:  $S = kc$ .

Введем безразмерные концентрации согласно условию:  $a = S/S_0$  и  $m = c/c_0$ , где  $c_0$  — концентрация исходного раствора,  $S_0$  — соответствующая этой концентрации равновесная концентрация вещества в сорбенте. Тогда получим систему расчетных уравнений, совпадающих с системой (8), но только  $h$  и  $\mu$  будут иметь другой смысл, а именно:

$$h = \Delta / k, \quad \mu = M / gS_0.$$

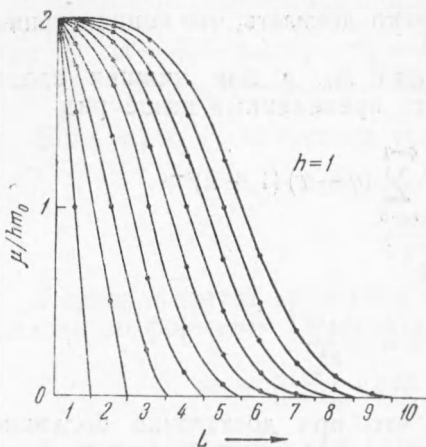


Рис. 2

Для распределительной колонки изотерма имеет вид:  $c' = kc''$ , где  $k$  — коэффициент распределения;  $c'$  и  $c''$  — концентрации вещества в неподвижной и подвижной жидких фазах. Пусть концентрация вещества в исходном растворе есть  $c_0$ , а соответствующая равновесная концентрация в неподвижной фазе  $c'_0$ . Можно ввести следующие безразмерные концентрации:  $a = c' / c'_0$ ,  $m = c'' / c_0$ .

Простой расчет показывает, что и в этом случае также получается система уравнений, совпадающая с системой (8). Величины  $h$  и  $\mu$  будут выражаться формулами:  $h = A'' / A'k$  и  $\mu = M / v'c'_0$ , где  $A'$  и  $A''$  — площади сечения неподвижной и подвижной фаз,  $v'$  — объем неподвижной фазы в элементарном слое.

Таким образом, рассмотренная в данной статье методика расчета молекулярных хроматограмм может использоваться для расчета как адсорбционных, так и распределительных хроматограмм.

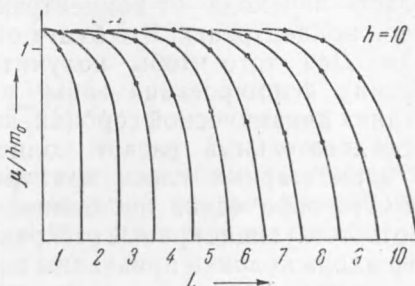


Рис. 3

Московская сельскохозяйственная академия  
им. К. А. Тимирязева

Поступило  
6 X 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Рачинский, ДАН, 88, № 4 (1953). <sup>2</sup> Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь, С. А. Вознесенский, ЖРФХО, 61, 1107 (1929). <sup>3</sup> М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, 1935; М. М. Дубинин, С. Явич, ЖПХ, 9, 1191 (1936); М. М. Дубинин, М. Хренова, ЖПХ, 9, 1204 (1936); О. М. Годес, ЖПХ, 18, 591 (1945); Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ЖПХ, 21, 927 (1948). <sup>4</sup> J. N. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 62, 1583 (1940); D. De Vault, *ibid.*, 65, 532 (1943); J. Weiss, J. Chem. Soc., 145, 297 (1943); Г. Томас, в сборн. Хроматография № 1, 1949.