

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Е. БРЕСЛЕР

К ПОСТРОЕНИЮ ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 25 III 1953)

Равновесные теории хроматографии основываются на предположении о том, что адсорбент в каждой точке хроматографической колонны находится в равновесии с адсорбатом. Равновесные теории приводят к следующему основному уравнению движения хроматографической зоны

$$\frac{w}{q} \frac{\partial c}{\partial x} = - \left(\alpha + \frac{dN}{dc} \right) \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (1)$$

или, для линейной изотермы адсорбции, $N = k'c$:

$$\frac{w}{qk} \frac{\partial c}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial t},$$

где $k = k' + \alpha$; w — скорость течения отмывающего раствора в мл/сек; q — сечение колонны в см²; c — концентрация адсорбируемого вещества в растворе в г/мл; N — адсорбированное количество в г/мл адсорбента; α — пористость адсорбента, т. е. объем пор, занятых раствором, в мл на 1 мл адсорбента.

Равновесные теории предсказывают для разбавленных растворов полное разделение веществ на конечной длине колонны. Результат этот, очевидно, неверен. Для получения количественной теории хроматографии необходим учет кинетических факторов, из которых важнейшими являются три: 1) диффузия адсорбата внутрь зерна адсорбента (внутренняя диффузия); 2) диффузия адсорбата в жидкости, окружающей зерно адсорбента (внешняя диффузия); 3) динамика самого процесса адсорбции.

Американские авторы (1) пытались построить теорию неравновесной хроматографии, заменив истинную колонну, в которой процессы обмена идут непрерывно, набором эквивалентных эффективных тарелок. Значительный шаг вперед был сделан Туницким с сотр. (2), использовавшими косвенные методы статистического расчета для построения теории неравновесной хроматографии. Мы покажем, как задача о движении и деформации зоны может быть решена в общем виде и притом весьма наглядно.

Будем пользоваться уравнением баланса (1)

$$\frac{w}{q} \frac{\partial c}{\partial x} = - \alpha \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\partial N^*}{\partial t}.$$

Здесь c — попрежнему концентрация адсорбата в растворе, окружающем зерно адсорбента; N^* — истинная, т. е. неравновесная величина адсорбции. Рассмотрим для примера действие одного кинетического фактора — внутренней диффузии. Для определенности будем считать зерно адсорбента шариком с малым радиусом R . Решение может быть легко обобщено на частицы любой формы.

Решаем задачу о диффузии адсорбата внутрь зерна адсорбента. Для этого необходимо проинтегрировать уравнение

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) = \frac{k}{D} \frac{\partial c}{\partial t},$$

где $k = k' + \alpha$; D — коэффициент диффузии адсорбата сквозь набухшую крупинку адсорбента.

Для удобства вводим новую переменную $t' = Dt/k$; тогда дифференциальное уравнение переписывается в виде

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c'}{\partial r} \right) = \frac{\partial c'}{\partial t'}.$$

Оно должно быть проинтегрировано при граничном условии $c'|_{r=R} = f(t')$ — заданная функция времени и начальном условии $c'|_{t'=0} = 0$.

Точное решение задачи будет:

$$c'(r, t') = \frac{2\pi}{rR} \sum_{n=1}^{\infty} n (-1)^{n+1} \sin \frac{n\pi r}{R} \int_0^{t'} f(\xi) e^{(n\pi/R)^2 (\xi - t')} d\xi.$$

Нас интересует, по сути дела, не концентрация в данной точке крупинки, а полное количество поглощенного вещества

$$F(t') = k \iiint c' dV = 4\pi k \int_0^R c' r^2 dr = 8\pi Rk \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{t'} f(\xi) e^{(n\pi/R)^2 (\xi - t')} d\xi.$$

Теперь мы можем ввести законное упрощение, вытекающее из того, что размер крупинок R очень мал по сравнению с линейным масштабом колонны. Разложим интегралы, входящие в величину $F'(t')$, по возрастающим степеням малого параметра R^2 . Путем многократного интегрирования по частям получаем:

$$\int_0^{t'} f(\xi) e^{(n\pi/R)^2 (\xi - t')} d\xi = \left(\frac{R}{n\pi}\right)^2 f(t') - \left(\frac{R}{n\pi}\right)^4 f'(t') + \left(\frac{R}{n\pi}\right)^6 f''(t') - \dots$$

Ограничиваясь двумя первыми членами ряда и проведя суммирование по n , получим:

$$F(t') = \frac{4}{3} \pi R^3 k \left[f(t') - \frac{R^2}{15} f'(t') \right] \cong \frac{4}{3} \pi R^3 k f(t' - t_0),$$

где $t_0 = R^2/15$. Переходя от переменной t' к времени t , окончательно получим:

$$F(t) = \frac{4}{3} \pi R^3 k c(t - \tau) = \frac{4}{3} \pi R^3 k c \left(t - \frac{kR^2}{15D} \right),$$

где $c(t)$ — концентрация адсорбируемого вещества вне зерна адсорбента; время запаздывания $\tau = kR^2/15D$.

Это решение, полученное нами вполне строго, но с введением законных математических упрощений, имеет ясный и простой физический смысл. Адсорбция в неравновесных условиях такова, как будто имеет место запаздывание равновесия во времени на величину характеристического времени τ , т. е. адсорбент содержит в момент t столько вещества, как будто он в равновесии с внешней концентрацией $c(t - \tau)$, предшествовавшей рассматриваемому моменту t на время запаздывания τ .

Ничего принципиально нового не вносит рассмотрение внешней диффузии в жидкой оболочке, покрывающей зерно адсорбента, а также рассмотрение третьего фактора — кинетики адсорбции.

Основное уравнение движения адсорбционной зоны в неравновесных условиях может быть записано в форме:

$$\frac{w}{qk} \frac{\partial c}{\partial x} = - \frac{\partial c(t - \tau)}{\partial t}.$$

Разлагая $c(t - \tau)$ в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, содержащим малый параметр τ в первой степени, получаем основное дифференциальное уравнение неравновесной хроматографии:

$$\tau \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} - \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{w}{qk} \frac{\partial c}{\partial x} = 0.$$

Путем замены переменного $T = t - \frac{qk}{w} x$ это уравнение преобразуется к виду

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{qk\tau}{w} \frac{\partial^2 c}{\partial T^2}.$$

Мы можем построить решение этого уравнения для любых начальных условий, но проще всего воспользоваться обычным интегралом уравнения диффузии

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{Ax}} e^{-T^2 / \frac{4qk\tau}{w} x} = \frac{c_0}{\sqrt{Ax}} e^{-(\frac{w}{qk} t - x)^2 / \frac{4w\tau}{qk} x}.$$

Это решение удовлетворяет начальному условию

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{Ax}} e^{-x \cdot \frac{wT}{qk}}.$$

Если пронормировать его таким образом, чтобы все заданное в колонку количество вещества равнялось c_0 , т. е. $\int_0^{\infty} c dx = c_0$, то константа $A = 2\pi \frac{w\tau}{qk}$. Величина $w/qk = v$ представляет собой скорость движения «вершины» хроматографической зоны.

Написанное выше начальное условие соответствует такому случаю, когда введенное в колонку вещество занимало узенькую полосу вблизи $x = 0$, в которой концентрация спадала экспоненциально. Отрезок колонны, на котором концентрация падает в e раз, равняется $4v\tau$. Величина $4v\tau$, как будет видно дальше из численных оценок, мала в сравнении с результирующими расширениями хроматографических зон.

Перепишем теперь полученное нами решение, введя обозначение $x_0 = \frac{w}{qk} t = vt$ — путь, пройденный точкой концентрационного максимума:

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\frac{2\pi w\tau}{qk} x}} e^{-(x-x_0)^2 / \frac{w\tau}{qk} x} = \frac{c_0}{\sqrt{2\pi v\tau x}} e^{-(x-x_0)^2 / 4v\tau x}.$$

Мы видим (рис. 1), что зона представляет собой не вполне симметричную кривую. Когда путь хроматографической зоны достаточно

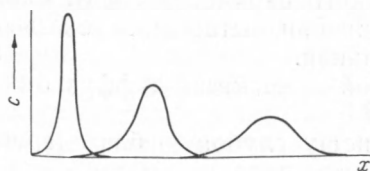


Рис. 1

велик по сравнению с ее шириной, т. е. $x - x_0 = \delta \ll x_0$, то форма зоны опишется с достаточным приближением кривой Гаусса

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{2\pi v\tau(x_0 + \delta)}} e^{-\delta^2 / 4v\tau(x_0 + \delta)} \approx \frac{c_0}{\sqrt{2\pi v\tau x_0}} e^{-\delta^2 / 4v\tau x_0}.$$

Подставляя сюда $x_0 = vt$, получим окончательное решение для движущейся и одновременно расплывающейся хроматографической зоны:

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{2\pi v^2 \tau t}} e^{-\delta^2/4v^2 \tau t} = \frac{c_0}{\sqrt{2\pi D^* t}} e^{-\delta^2/4D^* t}.$$

Расплывание хроматографической зоны происходит как бы под действием диффузии с кажущимся коэффициентом диффузии

$$D^* = v^2 \tau = \frac{w^2 \tau}{q^2 k^2}.$$

Конечно, аналогия с диффузией здесь скорее математическая, чем физическая.

Произведем оценку времени τ и коэффициента квази-диффузии для двух характерных примеров — большой производственной и малой лабораторной колонны. Будем учитывать только запаздывание вследствие диффузии внутрь зерна $\tau = kR^2/15D$. Полагаем для большой колонны $R = 10^{-2}$ см, коэффициент диффузии сквозь набухшую частицу $D \cong 10^{-6}$ см²/сек, коэффициент адсорбции $k = 3$, тогда $\tau = 20$ сек. Так как скорость движения зон $v = w/qk$ в больших колоннах выбирается порядка $3 \cdot 10^{-3}$ см/сек, то первоначальное размытие зоны, принятое в нашем решении, $4v\tau = 4 \cdot 20 \cdot 3 \cdot 10^{-3} = 2,4$ мм. Коэффициент квази-диффузии $D^* = v^2 \tau = 2 \cdot 10 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-4}$ см²/сек. Ширина зоны по истечении 50 час., т. е. когда пройденный путь $x_0 = vt = 500$ см, окажется $2 \cdot \sqrt{2D^* t} = 2 \sqrt{2 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot 50 \cdot 3,6 \cdot 10^3} = 17$ см.

В лабораторной колонке обычно берутся гораздо более мелкие частицы адсорбента. Если считать $R = 0,01$ мм, т. е. на порядок меньше, то $\tau = 0,2$ сек. Скорость движения зон выбирается также на порядок меньше, чем в макроскопических колонках. Это дает для $D^* = 2 \cdot 10^{-8}$ см²/сек, а для ширины зоны после 50 час. хроматографии (путь $x_0 = 50$ см) $2 \sqrt{2D^* t} \cong 2$ мм.

Рассмотрим теперь задачу о полном вытеснении одного адсорбата с поверхности другим. В равновесной теории это приводит к идеально острому разрывному фронту между зонами обеих компонент. Между тем, вследствие того, что десорбция первой компоненты под вытесняющим действием второй происходит с запаздыванием, фронт будет размытым. Процесс идет по кинетическому закону $\frac{dN^*}{dt} = -\frac{1}{\tau} N^*$ или $N^* = N e^{-t/\tau} = N e^{-x/v\tau}$. Здесь принято, что при $x = 0$ $N^* = N$ — адсорбции в передней зоне. Следовательно, координата x отсчитывается в системе, движущейся вместе с вытесняемой зоной. Размытие фронта вытесняемой зоны экспоненциально $N^* = N e^{-x/b}$, причем длина, на которой происходит размытие, $b = v\tau$, зависит все от того же определяющего кинетического параметра τ и от скорости движения зоны v . Четкость разделения при вытеснении оказывается очень высокой, хотя все же не идеальной.

Результаты развитой здесь квази-диффузионной теории согласуются с экспериментом.

В заключение приношу глубокую благодарность Я. С. Уфлянду за плодотворное обсуждение ряда математических вопросов.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
5 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Мейер, Е. Томкинс, в сборн. Хроматографический метод разделения ионов, 1949, стр. 212. ² Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, ЖФХ, 24, № 11, 1350 (1950); Н. Н. Туницкий, И. М. Шендерович, ЖФХ, 26, № 10, 1425 (1952).