

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, Н. М. ТУРКЕЛЬТАУБ и Т. В. ГЕОРГИЕВСКАЯ

**НЕПРЕРЫВНАЯ ХРОМАТЕРМОГРАФИЯ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 17- VII 1953)

Существенным недостатком всех адсорбционных методов анализа является прерывность процесса. Хроматермография (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) устраняет ряд других важных недостатков хроматографического анализа, обладает большой разделительной способностью, но также прерывна. Между тем при решении практических задач весьма часто приходится производить непрерывный анализ потока (контроль производства и др.).

В этой работе излагается новый вариант адсорбционного анализа — непрерывная хроматермография, названная нами «теплодинамическим методом». Работа содержит краткое изложение теории вопроса и результаты некоторых применений нового метода. Ясно, что непрерывный метод не может быть создан на основе проявительных или вытеснительных вариантов адсорбционного анализа, так как они требуют периодического введения анализируемой смеси отдельными порциями. При фронтальном анализе смесь поступает непрерывно, однако после отработки адсорбента необходима его регенерация, вследствие чего анализ является тоже прерывным. Кроме того при фронтальном анализе отсутствует разделение компонентов смеси. В чистом виде выделяется только наименее адсорбирующийся газ. Таким образом, на основе одного фронтального анализа не может быть построен непрерывный анализ сложной смеси.

Положение резко изменяется в случае осуществления хроматографического варианта фронтального метода. Пусть через слой адсорбента пропускается анализируемая смесь. Одновременно вдоль слоя движется температурное поле. В таком хроматермографическом фронтальном анализе может быть достигнуто разделение смеси на отдельные компоненты. Действительно, согласно теории хроматографии, ни один компонент не может проникнуть внутрь печи за точку, в которой температура равна определенной, характеристической для данного вещества величине. Эта температура для случая прямолинейной изотермы определяется соотношением (<sup>1</sup>)

$$T = - \frac{q}{R \ln A\eta},$$

которое следует из равенства  $\tau\Gamma = 1$ . Здесь  $q$  и  $A$  — постоянные в уравнении для коэффициента адсорбции  $\Gamma$ ,  $\Gamma = Ae^{q/RT}$ ,  $\eta = w/\alpha$ , где  $w$  — скорость печи,  $\alpha$  — линейная скорость потока. Важно, что в точке, отвечающей характеристической температуре, должно иметь место непрерывное обогащение (увеличение концентраций).

Таким образом, при соответствующих характеристических температурах будут иметь место резкие максимумы (пики) отдельных веществ. В результате, при правильном выборе параметров можно разделить смесь на отдельные компоненты. Этим устраняется первое из отмечен-

ных выше затруднений при разработке непрерывного фронтального метода анализа.

Легко понять, что движение печи устраняет и второе затруднение. Благодаря высокой температуре верхней части печи вещество полностью десорбируется с адсорбента, который, таким образом, регенерируется. После спуска печи она автоматически поднимается с большой скоростью и вновь медленно движется вдоль слоя. Существенно, что при этом поток газа не прекращается. Длина печи меньше длины слоя, так что за время спуска происходит охлаждение верхней части колонки. Адсорбирующийся при этом в верхней части колонки газ создает более благоприятные условия для следующего цикла. За адсорбционной колонкой имеется непрерывно фиксирующий анализатор, который может автоматически записывать хроматограмму, характеризующую состав газа.

Остановимся вкратце на теории метода. Рассмотрим основные отличия фронтального хроматографического анализа одного вещества от ранее рассмотренных вариантов. Нами было доказано, что для проявительной хроматографии характерно наличие асимптотического распределения. Ясно, что при фронтальной хроматографии такого распределения быть не может. Отсутствие адсорбционной волны вызвано особенностью краевых условий.

Действительно, ранее было показано, что при асимптотическом распределении между концентрацией  $c$  и величиной адсорбции  $a$  существует соотношение  $a = \eta c$  (2). Это условие не выполняется у края слоя. Здесь  $c = c_0$ , в то время как  $a$  меняется со временем.

Рассмотрим распределение одного вещества вдоль слоя при теплодинамическом опыте. Уравнение баланса при бесконечно быстрой кинетике адсорбции запишется следующим образом:

$$-\alpha \frac{\partial c}{\partial x} = \Gamma \frac{\partial c}{\partial t} + c \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (1)$$

или

$$\alpha \frac{\partial \ln c}{\partial x} - \Gamma \frac{\partial \ln c}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad \Gamma = f(x - wt).$$

Таким образом, задача сводится к решению уравнения

$$\alpha \frac{\partial u}{\partial x} + \Gamma \frac{\partial u}{\partial t} = \psi(\varphi), \quad \text{где } u = \ln c, \varphi = x - wt. \quad (2)$$

Целесообразно уравнение в частных производных (2) свести удачным выбором переменной к обыкновенному уравнению. Ясно, что при больших временах вблизи характеристической температуры имеют место условия, отвечающие проявительному хроматографическому анализу. Следовательно, решение уравнения (2) должно перейти при больших временах и длинах в полученное ранее нами уравнение (2):

$$c = \frac{1}{1 - \eta \Gamma}.$$

Однако это уравнение не удовлетворяет, естественно, краевому условию

$$c(0, t) = c_0.$$

Точное решение будет зависеть от характера поля, осуществляющего градиент  $\Gamma$ .

Выберем для конкретности гиперболическое распределение температур, для которого получаются наиболее обозримые решения:

$$\Gamma = \delta / x.$$

Тогда

$$\Gamma = A e^{\gamma(x-wt)}. \quad (3)$$

Здесь  $\gamma = \delta q / R$ .

Целесообразно в качестве новой переменной  $y$  выбрать величину, переходящую при больших  $t$  в  $1 - \eta\Gamma$  и дающую при  $x = 0$  постоянное значение. Учитывая уравнение (3), в качестве такой переменной возьмем

$$y = 1 - \eta\Gamma + \eta\Gamma e^{-\gamma x}.$$

Уравнение (2) примет вид

$$\frac{d \ln c}{dy} = -\frac{1}{y}$$

или

$$c = B/y;$$

$B$  определяется краевым условием. Таким образом,

$$c = \frac{c_0}{1 - \eta\Gamma + \eta\Gamma e^{-\gamma x}}.$$

Мы видим, что при характеристической температуре и больших временах  $c \rightarrow \infty$ . Закон изменения концентраций вблизи характеристической температуры не зависит от типа печи и определяется соотношением

$$c = \frac{c_0}{1 - \eta\Gamma},$$

полученным нами ранее для проявительного анализа.

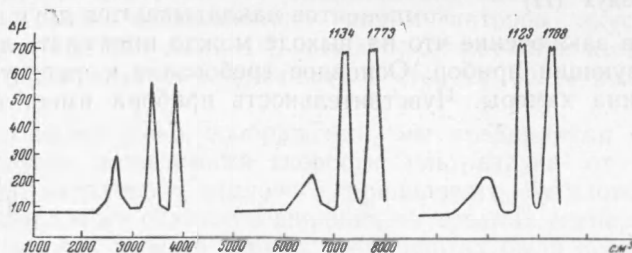


Рис. 1. Непрерывный анализ 4-компонентной смеси метан — пропан — бутан — воздух

Это уравнение показывает, что концентрация весьма быстро убывает (учитывая экспоненциальную зависимость  $\Gamma$  от температуры) при удалении от характеристической температуры и объясняет разделение компонентов при теплодинамическом анализе.

Мы осуществили непрерывную хроматографию на примере газозвушной смеси, содержащей  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Установка состоит из колонки, наполненной адсорбентом (силикагелем), движущейся печи, в которой осуществлен градиент температуры, фиксирующего прибора на выходе, в качестве которого мы используем интерферометр, и приспособлений, обеспечивающих постоянство скоростей газозвушной смеси, очистку ее, измерение скорости и т. п. Анализ производили следующим образом. Через колонку непрерывно пропускалась смесь. Печь медленно опускалась. По мере спуска печи на выходе последовательно появлялись компоненты смеси, концентрация которых непрерывно определялась интерферометром. Спущенная печь быстро поднималась, после чего вновь начинался ее спуск. Таким образом мы получаем хроматограмму, изображенную на рис. 1. Периодическое повторение кривых отвечает числу спусков печи. На рисунке даны коэффициенты обогащения, характеризующие увеличение концентрации на выходе по сравнению с начальной.

Резкое увеличение концентрации делает нецелесообразным применение обычных интегрирующих методов анализа, связанных с определением площадей соответствующих кривых. Целесообразно связать концентрации компонентов с высотой максимума его концентрации на кривой. При малых концентрациях в исходной смеси и при больших обогащениях площадь может быть сколь угодно малой, в то время как максимум будет сохранять конечное и даже большое значение. Это будет наблюдаться особенно четко при анализе малых примесей хорошо адсорбирующихся веществ. Опыты показали, что при постоянстве  $\eta = \omega/\alpha$  и применении печи с постоянным градиентом температуры существует однозначное соответствие между максимальной и начальной концентрацией компонента.

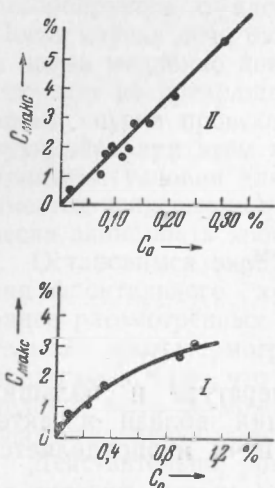


Рис. 2. Калибровочные кривые зависимости  $C_{max}$  от начальной концентрации смесей этан—воздух (I) и пропан—воздух (II)

При малых концентрациях в исходной смеси и при больших обогащениях площадь может быть сколь угодно малой, в то время как максимум будет сохранять конечное и даже большое значение. Это будет наблюдаться особенно четко при анализе малых примесей хорошо адсорбирующихся веществ. Опыты показали, что при постоянстве  $\eta = \omega/\alpha$  и применении печи с постоянным градиентом температуры существует однозначное соответствие между максимальной и начальной концентрацией компонента. На рис. 2 показаны калибровочные кривые для этана и пропана, связывающие эти две величины. Эта кривая сохраняет свое значение и для случая смеси, поскольку на выходе вещества разделяются. Отметим, что преимуществом такого метода перед интегрирующим способом определения является также то, что он не требует высокой степени разделения. Высота максимумов мало меняется, если даже «хвосты» различных компонентов накладываются друг на друга.

Отметим в заключение что на выходе можно применять любой непрерывно действующий прибор. Основное требование к такому прибору — малая величина камеры. Чувствительность прибора имеет второстепенное значение.

Поступило  
15 VII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева, В. А. Соколов, Н. М. Туркельтауб, ДАН, 77, № 3 (1951). <sup>2</sup> А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, В. А. Соколов, ДАН, 88, № 5 (1953).