

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Е. БРЕСЛЕР

**К ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ—ОБРАЗОВАНИЕ  
СТАЦИОНАРНОГО ФРОНТА ЗОНЫ**

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 29 III 1954)

В предыдущих статьях (<sup>1,2</sup>) нами была развита теория движения и размывания хроматографической зоны, учитывающая кинетические факторы — диффузию адсорбата вне и внутрь зерна адсорбента, а также конечную кинетику адсорбции. Кинетические факторы отражены в полученном нами основным дифференциальном уравнении неравновесной хроматографии посредством особого параметра — времени запаздывания  $\tau$ . Физический смысл времени  $\tau$  очень прост — оно показывает, что адсорбция в каждый данный момент времени  $t$  соответствует как бы равновесию с концентрацией раствора, имевшей место в предшествующий момент  $t - \tau$ . Единственное допущение, сделанное нами при выводе уравнения неравновесной хроматографии, заключалось в том, что время запаздывания  $\tau$  предполагалось малым по сравнению со временем протекания процесса хроматографии. Иначе говоря, размер зерна адсорбента  $R$  считался малым по сравнению с масштабом колонны. Ясно, что во всех практически важных случаях это предположение соответствует действительности.

Уравнение неравновесной хроматографии пишется в виде:

$$\frac{w}{q} \frac{\partial c}{\partial x} = -\alpha \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\partial N(t-\tau)}{\partial t}$$

или

$$\frac{w}{q} \frac{\partial c}{\partial x} = -\alpha \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{dN}{dc} \frac{\partial c(t-\tau)}{\partial t},$$

где  $N$  — адсорбированное количество в граммах на 1 мл адсорбента;  $w$  — скорость течения раствора в мл/сек;  $q$  — сечение колонны в см<sup>2</sup>;  $\alpha$  — объем пор в мл на 1 мл адсорбента;  $c$  — концентрация адсорбата в растворе в г/мл.

Ограничиваясь первыми членами разложения по малому параметру  $\tau$  и обозначая  $w/q = v$ , получаем:

$$v \frac{\partial c}{\partial x} = -\left(\alpha + \frac{dN}{dc}\right) \frac{\partial c}{\partial t} + \tau \frac{dN}{dc} \frac{\partial^2 c}{\partial t^2}. \quad (1)$$

Это уравнение еще несколько упрощается, если  $\alpha$  значительно меньше, чем  $dN/dc$ , как это и имеет место в практически важных случаях. Тогда

$$\frac{v}{dN/dc} \frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 c}{\partial t^2}. \quad (2)$$

Уравнение это, вообще говоря, нелинейное, так как изотерма адсорбции не является линейной функцией. При низких концентрациях адсорбата изотерма адсорбции становится линейной, т. е. производная

$dN/dc = k$ . Это позволяет линеаризовать дифференциальное уравнение неравновесной хроматографии. В этом случае оно легко поддается интегрированию. Нами были получены решения основного уравнения для двух наиболее важных случаев.

Для фронтальной хроматографии решение в должном приближении имеет вид:

$$c = \frac{c_0}{2} \left[ \Phi \left( \frac{t-s}{2\sqrt{\tau s}} \right) + 1 \right],$$

где  $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$ . Здесь введено обозначение  $s = x/V$ ,  $V'$  — скорость движения фронта в отсутствие кинетического размытия  $V' = w/qk = v/k$ .

Для элютивной хроматографии получается распределение концентраций

$$c = \frac{a}{2\sqrt{\pi\tau s}} \frac{t}{s} e^{-(s-t)^2/4\tau s}.$$

В случае нелинейной изотермы адсорбции можно легко показать, что наш вывод основного уравнения неравновесной хроматографии остается в полной силе, если  $\tau$  мало. Однако само время запаздывания  $\tau$  становится функцией концентрации. Нами было показано, что в случае, если кинетика процесса определяется внутренней диффузией,  $\tau = kR^2/15D$ , а в случае внешней диффузии  $\tau = k\delta(R+\delta)^2/3DR$ , где  $R$  — радиус зерна адсорбента,  $D$  — коэффициент диффузии адсорбата,  $\delta$  — толщина жидкой пленки вокруг зерна адсорбента. Во всех случаях  $\tau$  оказывается пропорциональным  $k$ , т. е. производной  $dN/dc$ , иначе говоря,

$$\tau = \tau_0 \frac{dN}{dc}.$$

Следовательно, в общем случае нелинейной изотермы адсорбции основное дифференциальное уравнение напишется в виде

$$v \frac{\partial c}{\partial x} = - \left( \alpha + \frac{dN}{dc} \right) \frac{\partial c}{\partial t} + \tau_0 \left( \frac{dN}{dc} \right)^2 \frac{\partial^2 c}{\partial t^2}.$$

В общем виде подобное уравнение не может быть решено.

Однако некоторые практически важные задачи могут быть решены весьма просто. Подобной задачей является вопрос об образовании стационарного фронта хроматографической зоны при ионообменном вытеснении. В статье Г. В. Самсонова <sup>(3)</sup> показано, что при ионообменном вытеснении для каждой из двух компонент, передней и задней, могут быть написаны отдельные уравнения движения зоны. Присутствие вытеснителя сказывается в том, что изотерма адсорбции вытесняемого иона оказывается искривленной, причем именно эта кривизна определяет собой процесс обострения или размытия границы вытесняемой и вытесняющей зон. В работе <sup>(3)</sup> были сформулированы условия, при которых задний фронт вытесняемой зоны и, следовательно, передний фронт вытесняющей зоны должны обостряться по чисто термодинамическим равновесным причинам. Для практики хроматографии только такие случаи и пригодны. Однако кинетические факторы, действующие и при нелинейной изотерме адсорбции, должны всегда стремиться размывать фронт зоны. Борьба этих двух начал может привести к компромисному результату — образованию стационарного фронта с определенной неизменной степенью размытия. Чтобы доказать, что подобный стационарный фронт действительно образуется, необходимо найти стационарное решение основного дифференциаль-

ного уравнения хроматографии, удовлетворяющее граничным условиям. Условие обострения переднего фронта вытеснителя или заднего фронта вытесняемой зоны сводится к требованию, чтобы изотерма адсорбции вытеснителя изображалась кривой, обращенной выпуклостью вверх от оси концентрации.

Для отыскания стационарного фронта, движущегося с некоторой постоянной скоростью  $u$ , величину которой мы должны определить в дальнейшем, мы произведем преобразование координат к системе, движущейся вдоль оси  $x$  со скоростью  $u$ . Уравнения преобразования координат будут  $x' = x - ut$ ;  $t' = t$ . В преобразованном дифференциальном уравнении нужно отбросить все члены, содержащие производные по времени. Тогда преобразованное к движущейся системе координат уравнение хроматографии будет

$$\left( v - \alpha u - u \frac{dN}{dc} \right) \frac{dc}{dx'} = \tau_0 u^2 \left( \frac{dN}{dc} \right)^2 \frac{d^2 c}{dx'^2}. \quad (3)$$

Граничные условия мы поставим на бесконечности, т. е. для простоты будем рассматривать колонну бесконечной длины. Из решения задачи будет видно, что это упрощение несколько не ограничивает ее общности, поскольку стационарное размытие фронта всегда мало по сравнению с реальной длиной колонны. Следовательно, граничные условия будут

$$c = \begin{cases} c_0 & \text{при } x' \rightarrow -\infty, \\ 0 & \text{при } x' \rightarrow \infty; \end{cases} \quad (4)$$

$$\frac{dc}{dx'} = 0 \begin{cases} \text{при } x' \rightarrow -\infty, \\ \text{при } x' \rightarrow \infty. \end{cases}$$

Теперь остается еще конкретизировать форму изотермы адсорбции, т. е. зависимости  $N = N(c)$ . Из соображений простоты мы воспользуемся в качестве приближенного представления уравнением Фрейндлиха  $N = Ac^\varepsilon$ , где  $0 < \varepsilon < 1$ . Известно, что изотерма Фрейндлиха вполне пригодна в качестве интерполяционного выражения в ограниченном интервале концентраций.

Окончательно задача сводится к интегрированию обыкновенного дифференциального уравнения

$$\frac{1}{A\varepsilon\tau_0 u^2} \left[ \frac{(v - \alpha u)}{A\varepsilon} c^{2-2\varepsilon} - u c^{1-\varepsilon} \right] \frac{dc}{dx'} = \frac{d^2 c}{dx'^2}. \quad (5)$$

Эта задача решается элементарно и приводит, с учетом граничных условий (4), к простому решению для распределения концентраций в стационарной зоне:

$$\ln K \left( 1 - \frac{c_0^{1-\varepsilon}}{c^{1-\varepsilon}} \right)^{N_0/c_0} + \frac{N}{c} = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon(2-\varepsilon)} \frac{x}{\tau u}. \quad (6)$$

Так как положение начала координат выбирается произвольно, то в решении содержится неопределенная постоянная  $K$ .

Для скорости движения стационарного фронта получается условие

$$u = \frac{v}{\alpha + \frac{N_0 \varepsilon (3-2\varepsilon)}{c_0 (2-\varepsilon)}}. \quad (7)$$

Следовательно, теория неравновесной хроматографии показывает, что при соответствующих условиях (при  $\varepsilon < 1$ , что означает изотерму

адсорбции, обращенную выпуклостью от оси концентрации) стационарный фронт зоны действительно образуется. Его крутизна определяется величиной

$$\bar{x} = u\tau_0 \frac{\varepsilon(2-\varepsilon)}{1-\varepsilon}, \quad (8)$$

т. е., в конечном счете, временем запаздывания  $\tau$  и скоростью подачи вытеснителя  $u$ .

Образование стационарных зон в случае ионообменного вытеснения при соблюдении условий обострения границ полностью подтверждается экспериментом.

Поступило  
16 III 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Е. Бреслер, ДАН, 90, № 2, 205 (1953). <sup>2</sup> С. Е. Бреслер, Я. С. Уфлянд, ЖТФ, 23, 1443 (1953). <sup>3</sup> Г. В. Самсонов, ДАН, 97, № 4 (1954).