

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. САМСОНОВ

ТЕОРИЯ РАВНОВЕСНОЙ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 26 V 1954)

Основная задача, стоящая перед теорией ионообменной хроматографии, заключается в установлении законов движения границы двух зон ионов. Для того чтобы в процессе хроматографии произошло разделение двух обменивающихся ионов с образованием отдельных зон, необходимо обострение границы этих зон, т. е. вблизи границы концентрация ионов компонента,двигающегося позади, должна резко падать, а концентрация ионов передней зоны должна резко нарастать, если рассматривать эти величины как функции координаты (с началом координат в верхней части колонки). Только при условии обострения фронта зон возможно проведение препаративной ионообменной хроматографии с получением при этом растворов разделенных веществ со значительными концентрациями. Эта задача не может быть решена при помощи ранее развитой теории ионообменной хроматографии⁽¹⁾, которая не привела к установлению функциональной зависимости между параметрами, определяющими законы движения ионов при хроматографии.

Решение поставленной задачи может быть значительно упрощено, если исходить из равновесных представлений, т. е. считать, что равновесие между раствором и ионитом устанавливается мгновенно. Это существенно не исказит полученные результаты, так как хроматографические процессы разделения близких по свойствам веществ ведутся, как правило, при небольших скоростях раствора.

Введение иона-вытеснителя в хроматографическую колонку характеризуется тем, что в колонке начинают перемещаться обменивающиеся ионы с суммарной концентрацией во всех частях колонки, начиная от переднего фронта ионов, равной концентрации вводимого иона (концентрации должны быть выражены в эквивалентах). Для обмена двух ионов это означает:

$$C_1 + C_2 = C_0, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 — концентрации ионов в одном и том же сечении колонки, C_0 — исходная концентрация вводимого иона.

Сверх того, во всех частях колонки для одного определенного адсорбента должна быть постоянной величина обменной емкости m :

$$m_1 + m_2 = m, \quad (2)$$

где m_1 и m_2 — количества поглощенных ионов (в эквивалентах), отнесенные к единице веса ионита, в любом сечении колонки.

Уравнения (1) и (2) вместе с уравнением изотермы ионного обмена

$$\frac{m_1^{1/z_1}}{m_2^{1/z_2}} = k \frac{C_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2}} \quad (3)$$

(k — константа ионного обмена; z_1 и z_2 — заряды ионов) приводят к заключению, что на границе зон двух ионов должна существовать

однозначная зависимость для функций

$$m_1 = \varphi(C_1), \quad m_2 = \psi(C_2). \quad (4)$$

Уравнение материального баланса переноса каждого иона в отдельности может быть записано в виде

$$-\frac{\partial C_i}{\partial x} dx dV = \alpha \frac{\partial C_i}{\partial V} dV dx + \frac{\partial m_i}{\partial V} dV dx, \quad (5)$$

где x — расстояние от верхней точки колонки; V — объем протекшего раствора; α — объем пустот в элементе колонки высотой в 1 см; m_i и C_i — количество поглощенного иона и концентрация иона в некотором сечении колонки.

Принимая во внимание однозначность функций φ и ψ (4), можно привести уравнение (5) к виду

$$\left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_{C_i} = \frac{1}{\alpha + \frac{\partial m_i}{\partial C_i}}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что условием обострения фронта должны явиться: выпуклость к оси концентрации кривой $m_i - C_i$ для иона-вытеснителя и вогнутость такой кривой для вытесняемого иона, т. е. $\frac{\partial^2 m_1}{\partial C_1^2} > 0$ и $\frac{\partial^2 m_2}{\partial C_2^2} < 0$. (Из уравнений (1) и (2) следует, что $\frac{\partial^2 m_1}{\partial C_1^2} = -\frac{\partial^2 m_2}{\partial C_2^2}$.) Таким образом, решение поставленной задачи сводится к вычислению второй производной для функций φ и ψ уравнения (4), исходя из уравнений (1), (2) и (3).

Для обмена ионов с равными зарядами условие обострения фронта (границы зон двух ионов), как можно показать при помощи уравнений (1), (2), (3) и (6), определяется константой ионного обмена. Обострение зоны наблюдается в том случае, когда константа обмена иона-вытеснителя на второй вытесняемый ион больше единицы.

При обмене ионов разной валентности условия обострения фронта зависят от константы обмена, заряда ионов, объемной емкости ионита и концентрации вводимого иона. Переход от обострения к размыванию фронта на одном и том же ионите с одной и той же парой ионов может быть охарактеризован некоторой критической концентрацией вводимого иона (условие перемены знаков вторых производных

φ и ψ , т. е. $\frac{\partial^2 m_1}{\partial C_1^2} = -\frac{\partial^2 m_2}{\partial C_2^2} = 0$):

$$C_{кр} = mk^{\frac{z_1 z_2}{z_1 - z_2}}. \quad (7)$$

При вытеснении ионами меньшего заряда ионов с большим зарядом обострение фронта наблюдается, если

$$C_0 > C_{кр}. \quad (8)$$

При вытеснении ионами большего заряда ионов с меньшим зарядом обострение фронта определяется неравенством

$$C_0 < C_{кр} \quad (9)$$

(первым ионом всегда считается ион-вытеснитель для уравнения (3)).

Уравнение (7) вместе с условиями (8) и (9) позволяет вычислить концентрацию иона-вытеснителя, при которой будет наблюдаться

обострение фронта. Повышение концентрации способствует обострению фронта при вытеснении ионами меньшего заряда ионов с большим зарядом или размыванию фронта при обратном соотношении зарядов вытесняемого иона и иона-вытеснителя. С этим согласуются хорошо известные факты поглощения с большой обменной емкостью до проскока из растворов низкой концентрации многовалентных ионов в производственных процессах умягчения воды и извлечения ряда многовалентных металлов из сточных вод различных производств (²).

Наибольшее значение разработанная теория имеет для вытеснительного процесса ионообменной хроматографии, который имеет место в том случае, когда функции φ и ψ не линейны. Если функции φ и ψ линейны, то движение хроматографических зон описывается законами (³⁻⁵), которые учитывают кинетику процесса.

Поступило
16 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ДАН, 59, 921 (1948). ² И. Э. Апельцин, В. А. Клячко, Ю. Ю. Лурье, А. С. Смирнов, Иониты и их применение, 1949. ³ С. Мейер, Е. Томкинс, Сборн. Хроматографический метод разделения ионов, М., 1949, стр. 212. ⁴ С. Е. Бреслер, ДАН, 90, 205 (1953). ⁵ С. Е. Бреслер, Я. С. Уфлянд, ЖТФ, 23, 1493 (1953).