

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. ТУНИЦКИЙ

О ПОСЛОЙНОМ МЕТОДЕ РАСЧЕТА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 3 VII 1954)

Послойный метод расчета хроматографических процессов разделения ⁽¹⁾ основывается на предположении, что непрерывный процесс в колонке приближенно может рассматриваться как ряд равновесий в небольших слоях сорбента. Предполагается, что после установления равновесия в первом слое раствор из него переводится во второй слой так, что количество сорбируемого вещества в первом слое не изменяется, а в колонку вводится новая порция подаваемого раствора. После этого рассчитывается новое равновесие в первом и втором слое и т. д. В работе ⁽¹⁾ принимается, что для получения надежных результатов для вычисления выходной кривой или распределения веществ по длине колонки необходимо использовать достаточное число элементарных слоев.

Послойный метод был использован для расчета тонких процессов разделения в работе ⁽²⁾, в которой элементарные слои были названы «тарелками». При этом было показано, что теоретические формулы согласуются с опытными данными при определенном предположении о длине элементарного слоя («теоретической тарелки»). Таким образом, разделительная способность колонки может быть охарактеризована числом теоретических тарелок. Однако связь между послойным методом расчета хроматографических процессов и последовательной кинетической теорией хроматографии выяснена не была.

Мы покажем, что результаты расчетов по послойному методу в существенных чертах согласуются с кинетической теорией, если длина элементарных слоев Δ выбрана надлежащим образом. При $\Delta \rightarrow 0$ послойный метод приводит к тем же результатам, что и равновесная теория хроматографии без учета продольной диффузии, которая, как известно, искажает некоторые существенные черты явления. Так, при линейной изотерме сорбции равновесная теория без учета продольной диффузии вообще не дает размытия хроматографических зон, что противоречит опыту.

Ранее было показано ⁽³⁻⁵⁾, что дифференциальные уравнения хроматографии при линейной изотерме сорбции приводят к следующему закону размытия первоначально бесконечно узкой хроматографической полосы:

$$(\overline{x} - x)^2 = 2Kt, \quad (1)$$

где x — координата сорбирующихся частиц, t — время. Соотношением (1) могут быть учтены все факторы, определяющие размытие хроматографической полосы. Обычно в хроматографических процессах условия таковы, что основными кинетическими факторами являются внутренняя диффузия в зернах сорбента и гидродинамические факторы,

описываемые как продольная диффузия. Из соображений размерности и опытных данных ⁽⁶⁾ следует, что эффективный коэффициент продольной диффузии в зернистом слое равен $\alpha l v$ (α — постоянная, l — линейный размер зерен, v — скорость потока).

Если принять, что зерна имеют форму пластинок, то получим

$$K = \frac{l^2}{3} \frac{v^2}{D\Gamma^2} + \frac{\alpha l v}{\Gamma}, \quad (2)$$

где v — скорость потока в см^3 на 1 см^2 сечения; D — коэффициент диффузии в зернах сорбента; Γ — коэффициент сорбции, отнесенный к 1 см^3 зернистого слоя; l — половина толщины пластинок. Первый член учитывает здесь роль внутренней диффузии, которая является решающим фактором в размытии полосы при больших скоростях потока; второй член учитывает гидродинамические факторы, являющиеся решающими при малых скоростях. Легко получить ⁽⁷⁾, что для модели шариков

$$K = \frac{R^2}{15} \frac{v^2}{D\Gamma^2} + \frac{\alpha' R v}{\Gamma}, \quad (3)$$

где R — радиус частиц сорбента; предполагается, что $1 \ll \Gamma < \frac{D_{\text{ж}}}{D} \frac{R}{\delta}$, $D_{\text{ж}}$ — коэффициент диффузии в жидкости, δ — толщина диффузионной пленки.

Мы покажем, что соотношение (1) может быть выведено и из формул, полученных методом послойного расчета. При этом можно установить связь величины Λ с коэффициентом K и, следовательно, со статическими и кинетическими параметрами, описывающими размытие хроматографической полосы.

В работе ⁽²⁾ показано, что если первоначально все вещество находится в начале колонки на нулевой тарелке, то дальнейшее распределение сорбированной его части по длине колонки может быть представлено в виде

$$S_{n,p} = \frac{(n+p-1)}{(n-1)! p!} \frac{C^n}{(1+C)^{n+p}}, \quad (4)$$

где p — номер рассматриваемой тарелки; n — число объемов $\Lambda_{\text{ж}}$, вошедших в данную тарелку к рассматриваемому моменту времени; $C = \Gamma/\kappa$; κ — относительный объем, занятый жидкостью; предполагается, что сечение колонки равно 1 см^2 . При определении величины n предполагается, что колонка первоначально не содержит жидкости.

Пусть N — число элементарных объемов, введенных в нулевую тарелку. Тогда $n = N - p$ и, следовательно:

$$S_{N,p} = \frac{(N-1)!}{(N-1-p)! p!} \left[\frac{C}{1+C} \right]^{N-p} \left[\frac{1}{1+C} \right]^p. \quad (5)$$

Данное выражение допускает и несколько иную интерпретацию. Если частица через определенные интервалы времени имеет вероятность $\frac{1}{1+C}$ сделать скачок и вероятность $\frac{C}{1+C}$ остаться на месте, то $S_{N,p}$ будет, очевидно, вероятностью того, что частица сделает p скачков за $N-1$ интервалов времени и окажется при этом в сорбированном состоянии.

Из уравнения (5) следует:

$$\sum S_{N,p} = \frac{C}{1+C}; \quad (6)$$

$$\bar{p} = (N-1) \frac{1}{1+C}; \quad (7)$$

$$\overline{(p-\bar{p})^2} = (N-1) \frac{1}{1+C} \left(1 - \frac{1}{1+C}\right). \quad (8)$$

Уравнение (6) выражает сохранение числа сорбированных частиц; уравнение (7) показывает, что среднее смещение сорбированных частиц пропорционально объему, пропущенному через колонку. Из (8) при $C \gg 1$ и $N \gg 1$ следует

$$\overline{(x-\bar{x})^2} = \overline{(p-\bar{p})^2} \Lambda^2 = \frac{v\Lambda}{\Gamma} t, \quad (9)$$

т. е.

$$K = \frac{v\Lambda}{2\Gamma}.$$

Таким образом, и в этом методе расчета средний квадрат размытия хроматографической полосы растет пропорционально времени.

Из сопоставления (9) с (2) и (3) находим:

$$\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2, \quad (10)$$

где $\Lambda_1 = \frac{2}{3} \frac{l^2 v}{\Gamma D}$, $\Lambda_2 = 2\alpha l$ для модели пластинок; $\Lambda_1 = \frac{2}{15} \frac{R^2 v}{\Gamma D}$, $\Lambda_2 = 2\alpha' R$ для модели шариков. Λ_1 зависит от внутренней диффузии. По порядку величина Λ_1 может быть вычислена как расстояние, на которое смещается частица в колонке за время диффузии l^2/D , т. е. $\Lambda_1 \approx \frac{l^2}{D} \frac{v}{\Gamma}$. Λ_2 определяется по аналогии с длиной свободного пробега: $D_{\text{пр}} \approx v\Lambda_2$. Если примем типичные для хроматографии значения коэффициентов $\Gamma = 10$ и $D = 10^{-6}$, радиус зерен примем равным $2 \cdot 10^{-2}$ см, $v = 2 \cdot 10^{-2}$ см/сек, то найдем $\Lambda_1 \approx 10^{-1}$ см. Величина Λ_2 имеет порядок величины размера зерен.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
30 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ЖФХ, 22, 859 (1948). ² S. W. Mayer, E. R. Tompkins, J. Am. Chem. Soc., 69, № 11, 2866 (1947); Пер. сборн. Хроматографическое разделение ионов, М., 1949, стр. 212. ³ Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, ЖФХ, 24, 1350 (1950). ⁴ Н. Н. Туницкий, И. М. Шендерович, ДАН, 81, 649 (1951). ⁵ Н. Н. Туницкий, И. М. Шендерович, ЖФХ, 26, 1425 (1952). ⁶ Г. К. Боресков, В. Г. Бахуров, ЖПХ, 20, 721 (1947). ⁷ С. Е. Бреслер, Я. С. Уфлянд, ЖТФ, 23, 1443 (1953).