

УДК 543.544

## ОБЩАЯ ТЕОРИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ХРОМАТОГРАФИЯ

В. П. Чижков

В статье с позиций общей теории разделения рассматриваются основные особенности работы хроматографических колонн; приводятся соотношения, применимые в принципе для любого метода хроматографического разделения бинарных смесей, независимо от природы и величины элементарного акта разделения, положенного в его основу.

Библиография — 34 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	161
II. Аналогия между жидкостной экстракцией и хроматографией в свете общей теории разделения	162
III. Закон распределения относительных концентраций при хроматографическом концентрировании изотопов	171
IV. Новые методы газо-хроматографического разделения	173

## I. ВВЕДЕНИЕ

В связи с разработкой<sup>1</sup> и развитием<sup>2-5</sup> циркуляционного метода в хроматографии, позволяющего многократно использовать для разделения бинарной смеси один и тот же слой неподвижного сорбента, возникла необходимость его сопоставления с другими процессами разделения бинарных смесей в колоннах (дистилляцией, термодиффузией, центрифугированием и т. д.). На первый взгляд для этой цели могла бы служить развитая в работах<sup>6-8</sup> концепция теоретических тарелок. Однако теоретическая тарелка в хроматографии не имеет отношения<sup>9</sup> к понятию теоретической ступени разделения в общей теории разделения<sup>10</sup>.

Сравнительно недавно в работе<sup>11</sup> была разработана концепция идеального каскада в хроматографии. При этом введено понятие ВЭТС\*, совпадающее с аналогичным понятием, употребляемым ранее для хроматографической колонны с полным (специальным) обращением фаз на концах зоны разделения<sup>12-13</sup>. Однако, в связи с поставленной конкретной задачей — сравнение различных вариантов непрерывного циркуляционного разделения бинарных смесей — взаимосвязь между общей теорией разделения и хроматографией, была раскрыта недостаточно полно и ограничивалась, по существу, найденной аналогией между распределением относительных концентраций в хроматографической колонне и в идеальном каскаде тонкого разделения.

С целью более полного отражения имеющейся взаимосвязи в настоящей работе проводится параллель между процессами хроматографического разделения и процессами жидкостной экстракции, на основании чего дается более четкое определение ВЭТС в хроматографии и ее связь с ВЭТТ\*\*, а также рассматриваются оптимальные условия хроматографического разделения. Проводится также аналогия между работой хро-

\* Высота, эквивалентная теоретической ступени.

\*\* Высота, эквивалентная теоретической тарелке.

матографической колонны с полным обращением фаз и прямоугольным каскадом тонкого разделения и рассматриваются некоторые новые методы газохроматографического разделения.

## II. АНАЛОГИЯ МЕЖДУ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ И ХРОМАТОГРАФИЕЙ В СВЕТЕ ОБЩЕЙ ТЕОРИИ РАЗДЕЛЕНИЯ

При изучении процессов хроматографического разделения часто пользуются аналогией между ними и процессами жидкостной экстракции. Именно эта аналогия и привела к развитию в хроматографии концепции теоретической тарелки. Хроматографическая колонка представлялась состоящей из отдельных элементов (тарелок). В каждом таком элементе должно быть установлено равновесие, т. е. процесс протекает следующим образом: сначала вещество попадает в первый элемент и там устанавливается равновесие, затем то же происходит во втором элементе, потом — в следующем и т. д., т. е. мысленно реальный процесс представляется проходящим по образцу процессов, протекающих в машинах Крейга<sup>14-16</sup>.

В настоящем разделе, для дальнейшего развития концепции идеального каскада в хроматографии, мы также воспользуемся аналогией между жидкостной экстракцией и хроматографией.

### 1. Идеальный жидкостно-экстракционный каскад

Проанализируем работу разделительного аппарата, три ступени которого изображены на рис. 1. Аппарат представляет собой каскад, состоящий из  $N$  последовательно соединенных теоретических ступеней разделения. При этом под теоретической, или идеальной ступенью мы будем подразумевать, как это принято<sup>17</sup>, ступень, на которой продолжительность взаимодействия между фазами достаточна для достижения равновесия, характеризуемого элементарным актом разделения. Таким образом, экстракт и рафинат, покидающие теоретическую ступень, представляют собой растворы, находящиеся в термодинамическом равновесии друг с другом.

Ограничимся рассмотрением случая взаимонерастворимых экстрагентов и экстракции с независимым распределением компонентов (что часто наблюдается для разбавленных растворов, особенно если распределяемыми компонентами являются недиссоциированные или не реагирующие ни с одним из компонентов экстрагента вещества<sup>17</sup>). Одна из разделительных ступеней рассматриваемого каскада с указанием потоков и соответствующих концентраций представлена на рис. 2. Разделительная ступень характеризуется тем, что в нее поступает один питающий поток  $L$  с концентрацией  $x$ , а выходит два: один — частично обогащенный извлекаемым компонентом ( $L'$ ,  $x'$ ) и другой — частично обедненный ( $L''$ ,  $x''$ ). В случае экстракции

$$L' = \kappa c_1 + \kappa c_2 = \kappa c_0 \quad (1)$$

$$L'' = \kappa_1 v a_1 + \kappa_1 v a_2 = \kappa_1 v a_0 \quad (2)$$

Здесь  $u$ ,  $v$  — линейные скорости движения экстрагентов,  $\kappa$ ,  $\kappa_1$  — доли сечения ступени, занимаемые экстрагентами,  $c_1$ ,  $c_2$  — количества первого и второго компонентов разделяемой смеси в первом экстрагенте,  $a_1$ ,  $a_2$  — количества первого и второго компонентов во втором экстрагенте.

Учитывая, что

$$L = L' + L'' \quad (3)$$

получим

$$L = \kappa u (c_1 + \lambda a_0) \quad (4)$$

где

$$\lambda = \frac{\kappa_1 v}{\kappa u} \quad (5)$$

— отношение потоков экстрагентов.

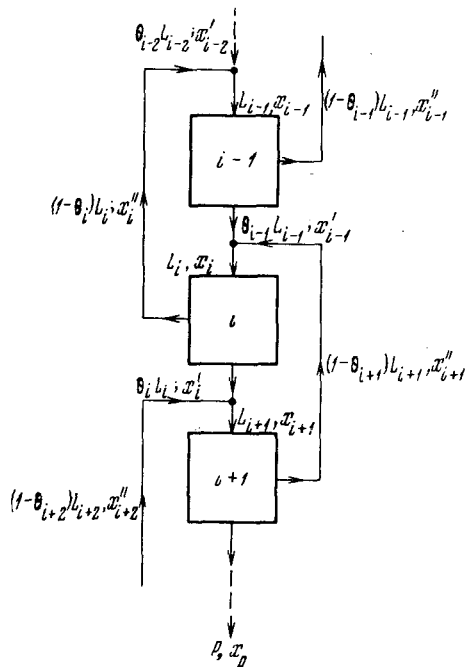


Рис. 1. Каскад

Далее,

$$x' = \frac{c_1}{c_1 + c} = \frac{c_1}{c_0} \quad (6)$$

$$x = \frac{a_1}{a_1 + a_2} = \frac{a_1}{a_0} \quad (7)$$

Так как

$$Lx = L'x' + L''x'' \quad (8)$$

то, подставляя (1), (2), (4), (6) и (7) в (8), получим

$$x = \frac{c_1 + \lambda a_1}{c_0 + \lambda a_0} \quad (9)$$

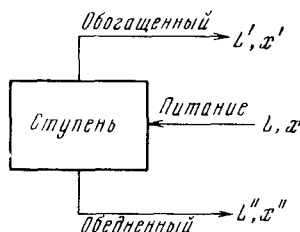


Рис. 2. Ступень каскада

Относительные концентрации<sup>18</sup> соответственно будут определяться следующими уравнениями:

$$\xi' = \frac{x'}{1 - x'} = \frac{c_1}{c_2} \quad (10)$$

$$\xi'' = \frac{x''}{1 - x''} = \frac{a_1}{a_2} \quad (11)$$

$$\xi = \frac{x}{1 - x} = \frac{c_1 + \lambda a_1}{c_2 + \lambda a_2} \quad (12)$$

Вводя отношение обогащенной фракции к питающему потоку (степень деления<sup>18</sup>), получим

$$\theta = \frac{L'}{L} = \frac{c_0}{c_0 + \lambda a_0} \quad (13)$$

Степень разделения, достигаемая в одной ступени, называется<sup>18</sup> коэффициентом разделения  $\alpha$ . Последний определяется как частное от деления стносительной концентрации в обогащенной фракции на относи-

тельную концентрацию в обедненном потоке:

$$\alpha = \frac{\xi'}{\xi''} = \frac{a_2}{a_1} \cdot \frac{c_1}{c_2} = \frac{k_2}{k_1} \quad (14)$$

Здесь  $k_1, k_2$  — коэффициенты распределения.

Другой мерой степени разделения, создаваемой ступенью, является <sup>18</sup> эффективный коэффициент разделения  $\beta$ :

$$\beta = \frac{\xi'}{\xi} = \frac{1 + \lambda k_2}{1 + \lambda k_1} \quad (15)$$

Отсюда

$$\lambda = \frac{\beta - 1}{k_2 - \beta k_1} \quad (16)$$

Как известно <sup>17</sup>, при разделении двух компонентов жидкостной экстракцией наилучшие результаты достигаются при объемном соотношении фаз, соответствующем симметричному разделению:

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{k_2 \cdot k_1}} \quad (17)$$

Попытаемся объяснить этот результат с позиций общей теории разделения. Для этого воспользуемся сформулированным ранее <sup>19, 20</sup> принципом рациональности каскада.

Принципиально роль каждой ступени и всего разделительного каскада заключается только в том, чтобы разделить компоненты смеси. Выражаясь термодинамически, при всех обстоятельствах работа каскада и всех его элементов заключается в уменьшении энтропии (смешивания) системы. Отсюда термодинамически наиболее эффективным (идеальным) следует, очевидно, считать такой каскад, при работе которого во всех узлах каскада не происходит смешивания фракций с разной концентрацией извлекаемого компонента.

Как видно из рис. 1, питание каждой ступени каскада складывается из двух потоков: из обогащенного потока верхней соседней ступени и из обедненной фракции нижней ступени. Только в этих узлах возможно смешение фракций и, следовательно, именно здесь мы должны позаботиться, чтобы не было увеличения энтропии.

Таким образом, согласно принципу идеальности каскада,

$$\dots; x''_{i+2} = x'_i; x''_{i+1} = x'_{i-1}; x''_i = x'_{i-2}; \dots \quad (18)$$

и, следовательно,

$$\dots; x_{i+1} = x'_i; x_i = x'_{i-1}; x_{i-1} = x'_{i-2}; \dots \quad (19)$$

Условия (18) и (19) можно выразить и через относительные концентрации

$$\xi''_{i+1} = \xi'_{i-1} = \xi_i \quad (20)$$

По определению эффективного коэффициента разделения

$$\xi'_i = \beta \xi_i \quad (21)$$

Для идеального каскада, согласно уравнению (20),

$$\xi'_i = \beta \xi''_{i+1} \quad (22)$$

и

$$\xi'_{i+1} = \beta \xi'_i \quad (23)$$

Перемножая два последних уравнения, получим

$$\xi'_{i+1} = \beta^2 \cdot \xi''_{i+1} \quad (24)$$

но, по определению коэффициента разделения,

$$\xi'_{i+1} = \alpha \xi''_{i+1} \quad (25)$$

так что

$$\beta = \sqrt{\alpha} \quad (26)$$

Это отношение между эффективным и термодинамическим коэффициентами разделения является <sup>10, 18-20</sup> основным свойством идеального каскада.

Используя уравнения (14), (15) и (26), нетрудно показать, что условие (17) тождественно основному свойству идеального каскада и является, таким образом, необходимым и достаточным условием для его определения.

Для практически важного случая тонкого разделения <sup>10, 18-20</sup>, когда  $\alpha - 1 \ll 1$ , среднюю геометрическую можно заменить средней арифметической. Тогда

$$\lambda_0 \cong \frac{2}{k_1 + k_2} \quad (27)$$

Полученное уравнение совпадает с выведенным ранее <sup>21</sup> уравнением для расчета оптимального соотношения потоков носителей в противоточной хроматографической колонке и, таким образом, может служить в качестве дополнительного подтверждения справедливости концепции идеального каскада в хроматографии.

Целесообразно отметить, что в общей теории разделения до сих пор рассматривался только один тип идеального каскада — идеальный каскад непрерывного действия, характеризующийся наличием максимума <sup>10, 18-19</sup> на суммарной кривой распределения потоков, положение которого совпадает с точкой питания. Однако, судя по литературным данным <sup>17</sup>, условие (17) справедливо не только для жидкостно-экстракционного каскада с непрерывным питанием, но и для фракционной экстракции в аппаратах Крейга <sup>17</sup>, где распределение потоков компонентов характеризуется гауссовым распределением <sup>17, 22</sup>. Исходя из этого можно рассматривать два типа идеального каскада, отличающихся специфическим распределением потоков компонентов.

Можно показать, что суммарная степень разделения  $q_0$ , создаваемая идеальным каскадом, определяется <sup>10</sup> уравнением следующего вида:

$$q_0 = \frac{\xi_N}{\xi_0} = \alpha^{N/2} \quad (28)$$

Для случая тонкого разделения, соответственно, будем иметь

$$\xi_N = \xi_0 \cdot e^{N/2 \cdot (\alpha - 1)} \quad (29)$$

Здесь  $\xi_0$  — относительная концентрация в точке питания.

На основании записанных уравнений можно представить себе, каким образом возможен переход от второго типа идеального каскада к первому. Действительно, что изменится, если в процессе разделения бинарной

смеси мы будем непрерывно вводить разделяемую смесь в точку питания. Если при этом не будет нарушено условие экстракции с независимым распределением компонентов, то закон распределения относительных концентраций должен сохраниться, так как непрерывный ввод разделяемой смеси можно рассматривать как бесконечное множество импульсных вводов этой смеси в точку литания, что приведет к наложению большого числа кривых распределения Гаусса (см. работу <sup>11</sup>).

## 2. ВЭТС в хроматографии

ВЭТС в хроматографии можно определить, исходя из рассмотрения хроматографической зоны бинарной смеси. Из рис. 3 видно, что

$$A_1^l = A_{\max 1} \exp \left[ -\frac{(s_1^l)^2}{4D_1^* t} \right] \quad (30)$$

$$A_{0,1} = A_{\max 1} \exp \left[ -\frac{(s_1^0)^2}{4D_2^* t} \right] \quad (31)$$

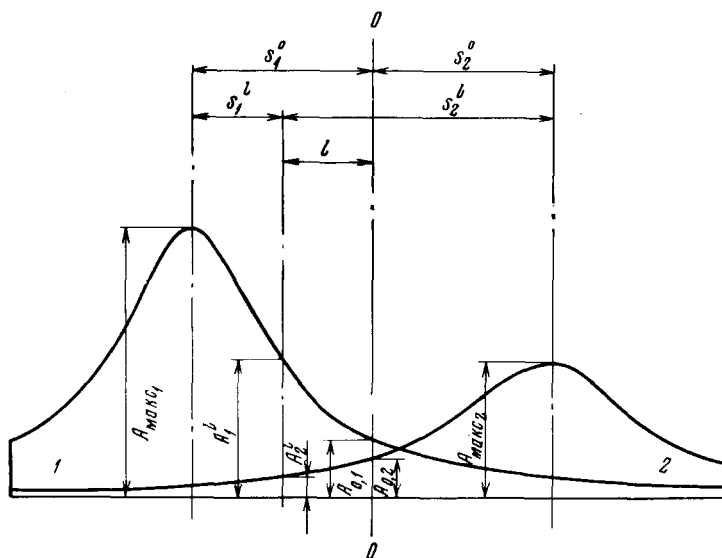


Рис. 3. Хроматографическая полоса

где

$$s_1^l = \pm (l - s_1^0) \quad (32)$$

$$D_1^* = \frac{D_{\text{эфф}1} \kappa}{\Gamma_1} \quad (33)$$

$$A_1 = c_1 \Gamma_1 \quad (34)$$

$$\Gamma_1 = \kappa \left( 1 + \frac{\kappa_1}{\kappa} k \right) = \kappa (1 + k_1') \quad (35)$$

а  $D_{\text{эфф}1}$  — эффективный коэффициент диффузии <sup>22, 23</sup>.

Разделив (30) на (31) и используя соотношение (32), получим

$$\ln \frac{A_1^l}{A_{0,1}} = \frac{l}{4D_1^* t} [2s_1^0 - l] \quad (36)$$

Для второго компонента

$$A_2^l = A_{\max_2} \exp \left[ -\frac{(s_2^l)^2}{4D_2^* t} \right] \quad (37)$$

$$A_{0,2} = A_{\max_2} \exp \left[ -\frac{(s_2^0)^2}{4D_2^* t} \right] \quad (38)$$

где

$$s_2^l = s_2^0 + l \quad (39)$$

Разделив (37) на (38) и используя соотношение (39), получим

$$\ln \frac{A_2^l}{A_{0,2}} = -\frac{l}{4D_2^* t} [2s_2^0 + l] \quad (40)$$

Комбинируя уравнения (36) и (40) и полагая  $D_1^* = D_2^*$ , будем иметь

$$\ln q_0 = \frac{l (s_1^0 + s_2^0)}{2D^* t} \quad (41)$$

Значения  $s_1^0$  и  $s_2^0$  можно найти, если воспользоваться ранее выведенным <sup>11, 21</sup> уравнением для расчета скоростей движения хроматографических зон в системе координат, связанной с сечением питания хроматографической полосы:

$$v_{s_1} = \frac{s_1^0}{t} = \frac{u (1 - \lambda_0 k_1)}{1 + k_1'} \quad (42)$$

$$v_{s_2} = \frac{s_2^0}{t} = \frac{u (1 - \lambda_0 k_2)}{1 + k_2'} \quad (43)$$

Из условия

$$v_{s_2} = -v_{s_1} \quad (44)$$

получим

$$\lambda_0 = \frac{\tilde{\alpha} + 1}{k_2 + \tilde{\alpha} k_1} \quad (45)$$

где

$$\tilde{\alpha} = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} \quad (46)$$

Подставляя (45) в (42) и (43), получим

$$|s_1^0| = |s_2^0| = \frac{\lambda u}{\Gamma_1} \frac{\alpha - 1}{\alpha + \tilde{\alpha}} \cdot t \quad (47)$$

Отсюда

$$\ln q_0 = \frac{l}{\frac{D_{\Phi\Phi_1}}{u}} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha + \tilde{\alpha}} \quad (48)$$

Как известно <sup>10, 17</sup>, применение понятия ВЭТС для колонн практически целесообразно только в случае разделения изотопов, когда  $\alpha - 1 \ll 1$ . При разделении обычных смесей лучшей характеристикой является ВЕП (высота единицы переноса <sup>10, 17</sup>), так как при правильном выборе определяющей фазы ВЕП, в отличие от ВЭТС, не зависит от  $\alpha$ .

Учитывая вышесказанное, преобразуем уравнение (48) для случая, когда  $\alpha - 1 \ll 1$ , т. е. получим

$$\ln q_0 \cong \frac{l}{\frac{D_{эфф}}{u}} \cdot \frac{\alpha - 1}{2} \quad (49)$$

Заметим, что в этих условиях уравнение (45) переходит в уравнение (27), что позволяет нам сравнить выражение (49) с уравнением (29) и получить

$$\text{ВЭТС} = \frac{D_{эфф}}{u} \quad (50)$$

Полученное значение ВЭТС существенно отличается от широко употребляемого в настоящее время в хроматографии <sup>22, 23</sup> понятия ВЭТТ:

$$\text{ВЭТТ} = \frac{2D_{эфф}}{u_0} \quad (51)$$

где  $u_0$  — скорость проявителя в системе координат, связанной с колонной. Представляет, очевидно, интерес сравнить между собой эти два понятия.

При разделении смеси на неподвижном сорбенте в системе координат, связанной с сечением питания <sup>11, 21</sup> имеет место противоток элюента и сорбента, причем справедливо уравнение

$$u_0 = u + v \quad (52)$$

Используя уравнение (27) можно показать, что

$$u = u_0 \cdot \frac{k'}{1 + k'} \quad (53)$$

Подставляя значение  $u$  из уравнения (53) в уравнение (50), получим после некоторых преобразований выражение

$$\text{ВЭТС} = \text{ВЭТТ} \cdot \frac{1 + k'}{2k'}, \quad (54)$$

из которого следует, что значения ВЭТС и ВЭТТ совпадают только при  $k' = 1$ . При  $k' \ll 1$  ВЭТС существенно отличается от ВЭТТ. Заметим, что при  $k' = 0$  (отсутствие сорбции разделяемых компонентов) понятие ВЭТС теряет смысл, так как стремится к бесконечности, что физически понятно, ибо отсутствие сорбции разделяемых компонентов означает одновременно и отсутствие хроматографического разделения.

Для определения ВЕП в хроматографии воспользуемся уравнениями (28) и (48). В условиях, когда  $\tilde{\alpha} = \sqrt{\alpha}$  уравнение (45) превращается в уравнение (17). На основании этого (для любых значений  $\alpha$ ) можно написать

$$\text{ВЭТС} = \frac{D_{эфф1}}{u} \cdot \frac{(\alpha + \sqrt{\alpha}) \ln \alpha}{2(\alpha - 1)} \cdot \frac{\frac{\sqrt{\alpha} - 1}{\sqrt{\alpha}}}{\frac{\sqrt{\alpha} - 1}{\sqrt{\alpha}}} = \frac{D_{эфф1}}{u} \cdot \frac{1/2 \ln \alpha}{1 - \frac{1}{\sqrt{\alpha}}} \quad (55)$$



Из литературных данных известно <sup>17</sup>, что

$$\text{ВЭТС} = \text{ВЭП} \cdot \frac{\ln \varepsilon}{1 - \frac{1}{\varepsilon}} \quad (56)$$

где

$$\varepsilon = k_2 \lambda_0 = \sqrt{\alpha} \quad (57)$$

Сравнивая (55) и (56) видим, что

$$\text{ВЭП} = \frac{D_{\text{эфф}_1}}{u} \quad (58)$$

### 3. О справедливости допущения $D^*_1 = D^*_2$

Уравнение (49) можно преобразовать в формулу, аналогичную формулам для расчета числа теоретических тарелок  $n$  в хроматографической колонке <sup>2, 23, 24</sup>. Действительно, если принять  $l = s^0_1$ , то

$$2 \ln q_0 = 2 \ln \left[ \frac{A_1 \cdot A_{\text{макс}_2}}{A_2 \cdot A_{\text{макс}_1}} \right] = 2 \ln \left[ \frac{A_{\text{макс}_2}}{A_2} \right] = \sigma^2_{\text{макс}} \quad (59)$$

где  $\sigma_{\text{макс}_2}$  — число стандартных отклонений на заданной высоте пика. Согласно уравнениям (49) и (54)

$$\sigma^2_{\text{макс}_2} = \frac{s^0_1}{\text{ВЭТТ}} \cdot \frac{2k'}{1 + k'} (\alpha - 1) \quad (60)$$

Исходя из (47) и (53), имеем

$$s^0_1 = \frac{u_0}{1 + k'} \cdot \frac{k'}{1 + k'} \cdot \frac{\alpha - 1}{2} \cdot t \quad (61)$$

Подставляя (61) в (60), получим

$$t = \frac{\text{ВЭТТ}}{u_0} \cdot \frac{\sigma^2_{\text{макс}_2}}{(\alpha - 1)^2} \cdot \frac{(1 + k')^3}{(k')^2} \quad (62)$$

Так как

$$t = \frac{H}{u_0} (1 + k') \quad (63)$$

где  $H$  — длина хроматографической колонки, то

$$n = \frac{\sigma^2_{\text{макс}}}{(\alpha - 1)^2} \left( \frac{1 + k'}{k'} \right)^2 \quad (64)$$

Согласно Пернеллу <sup>24</sup>:

$$n = \frac{36}{(\alpha - 1)^2} \cdot \left( \frac{1 + k'}{k'} \right)^2 \quad (65)$$

По Жуховицкому <sup>23</sup>:

$$n = \frac{32K_1}{(\alpha - 1)^2} = \frac{32K_1}{(\alpha - 1)^2} \cdot \left( \frac{1 + k'}{k'} \right)^2 \quad (66)$$

где  $K_1$  — критерий разделения.

По Мартину <sup>2</sup>:

$$n = \frac{16\sigma}{(\alpha - 1)^2} = \frac{16\sigma}{(\alpha - 1)^2} \cdot \left( \frac{1 + k'}{k'} \right)^2 \quad (67)$$

Уравнение (64), как мы видим, тождественно уравнениям (65), (66) и (67). Выводы, сделанные на основании записанных уравнений (см., например, работу <sup>24</sup>), несмотря на принятое допущение относительно равенства  $D_1^*$  и  $D_2^*$ , хорошо подтверждаются практикой хроматографического анализа. В связи с этим и выведенное нами уравнение (49), по аналогии и в результате связи с известными, также должно оправдывать себя на практике. И действительно, основываясь на уравнении (49), можно представить себе, например, каким образом возможен переход от периодического варианта проявительной циркуляционной хроматографии к ее варианту непрерывного разделения с периодической подпиткой и отбором <sup>5, 11</sup>. Не прибегая к принятому допущению, трудно объяснить объективный факт существования непрерывной хроматографии по типу метода, предложенного для газовой хроматографии Пихлером и Шульцем <sup>25</sup>.

#### 4. Оптимальные условия хроматографического разделения

Если роль хроматографической колонки состоит только в разделении бинарной смеси до нужной степени чистоты (достаточной, например, для проведения анализа), то в принципе необходимо обеспечить такие условия хроматографического разделения, при которых работа разделения была бы минимальна. Изучение оптимальных условий разделения в общей теории разделения приводит к заключению, что наиболее выгодны каскады с сокращением потоков от одного разделительного элемента к другому (а в случае малых коэффициентов разделения с непрерывным изменением потоков). В подобных каскадах при определенных законах распределения потоков и относительных концентраций (соответствующих распределению в идеальном каскаде) работа разделения минимальна <sup>10</sup>. Учитывая найденную аналогию между хроматографической колонкой и идеальным каскадом, представляет интерес, в связи с этим, выяснить, при каких условиях хроматографическая колонка максимально приближается к идеальному каскаду.

Согласно уравнению (45) при

$$\tilde{\alpha} = \sqrt{\alpha} \quad (68)$$

объемное соотношение потоков фаз в хроматографической колонке становится равным аналогичному соотношению в идеальном каскаде (см. формулу (17)). Таким образом, условие (68) можно назвать оптимальным условием хроматографического разделения. Непосредственно из него и из основного уравнения идеального каскада следует, что в оптимальных условиях

$$\tilde{\alpha} = \beta \quad (69)$$

Подставляя значения  $\tilde{\alpha}$  и  $\beta$  из уравнений (15) и (46) в уравнение (69) и пользуясь уравнением (35), нетрудно показать, что условию (69) отвечает равенство  $u=v$ . Следовательно, судя по уравнениям (5) и (17), условием, тождественным оптимальному, является также равенство

$$\frac{\kappa_1}{\kappa} \sqrt{k_2 k_1} = k'_{\text{эф}} = 1 \quad (70)$$

Любопытно, что предельное значение для  $k'$ , которое было определено <sup>24</sup> из условия минимального времени анализа и которое соответствует полному отсутствию сопротивления массопередаче в неподвижной фазе, составляет  $\sim 0,9$ , что близко к единице.

### III. ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ИЗОТОПОВ

Спеддингу с сотр.<sup>1</sup> впервые удалось экспериментальным путем показать, что соблюдая условия<sup>26</sup> обострения фронтов хроматографической зоны бинарной изотопной смеси, можно провести зону через длину слоя сорбента, превосходящую в 50—100 раз собственную длину зоны без малейшего размытия. Аналогичный результат можно получить, очевидно, используя термический фактор в хроматографии<sup>3,4</sup>; при этом экономичность хроматографического метода обогащения повышается<sup>4</sup>, так как расход дорогостоящих химических реактивов заменяется потреблением низкопотенциального тепла.

На рис. 4 изображена стационарная хроматографическая зона бинарной смеси изотопов, движущаяся вдоль слоя неподвижного сорбента. В системе координат, связанной с зоной, существует<sup>12,13</sup> противоток сорбента и раствора, причем поток смеси с сорбентом равен потоку смеси с раствором:

$$L' = \kappa_1 v a_0 = \kappa u c_0 \quad (71)$$

и

$$\frac{a_1}{a_2} = \text{const} \cdot \frac{c_1}{c_2} \quad (72)$$

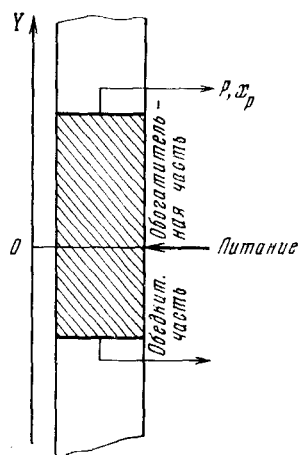


Рис. 4. Стационарная хроматографическая зона

Последнее уравнение справедливо, если сорбент находится в термодинамическом равновесии с раствором. Пользуясь равенством (71) можно написать<sup>12,13</sup> также, что

$$\text{div } I = \frac{\partial x'}{\partial s} - \frac{\partial x''}{\partial s} - \frac{D_{\text{эфф}}}{u} \frac{\partial^2 x'}{\partial s^2} \quad (73)$$

В момент достижения равновесия  $\text{div } I = 0$  и

$$\Delta x = x' - x'' = \frac{D_{\text{эфф}}}{u} \cdot \frac{\partial x'}{\partial s} \quad (74)$$

т. е. в зоне устанавливается такой градиент концентраций, при котором обратный диффузионный поток будет полностью уравновешивать весь поток первого (извлекаемого) компонента.

Для веществ с близкими физико-химическими характеристиками ( $\alpha - 1 \ll 1$ ) уравнение (14) аппроксимируется<sup>18</sup> следующим образом:

$$\Delta x = (\alpha - 1) x' (1 - x') \quad (75)$$

Подставляя (75) в (74), получим, после интегрирования

$$\xi_l = \xi_0 e^{lu/D_{\text{эфф}}(\alpha-1)} \quad (76)$$

Отсюда, в соответствии с уравнением (50),

$$N_{\text{мин}} = \frac{\ln a_0}{\alpha - 1} \quad (77)$$

Полученное уравнение представляет собой известное уравнение Фенске<sup>10</sup> для расчета числа теоретических ступеней разделения в прямоугольном каскаде с полным обращением фаз. Заметим, что для рассматриваемой хроматографической колонки это уравнение можно было бы записать сразу, так как уравнения (71) и (72) ничем не отличаются от известных<sup>10</sup> уравнений массообмена колонны с полным обращением фаз.

При наличии отбора<sup>13</sup> выражение для потока первого компонента через некоторое сечение в обогачительной части зоны должно быть записано следующим образом:

$$I = L' \left[ (\alpha - 1) x' (1 - x') - \frac{D_{эфф}}{u} \frac{dx'}{ds} \right] + Px' \quad (78)$$

где  $P$  — поток отбора. В равновесном состоянии в зоне устанавливается такой градиент концентраций, при котором обратный диффузионный поток будет уравнивать весь поток первого компонента, за исключением потока отбора

$$L' \left[ (\alpha - 1) x' (1 - x') - \frac{D_{эфф}}{u} \cdot \frac{dx'}{ds} \right] + Px' = Px_p \quad (79)$$

$$\frac{dx'}{ds} = \frac{u}{D_{эфф}} (\alpha - 1) x' (1 - x') - \frac{u}{D_{эфф}} \frac{P}{L'} (x_p - x')$$

Пользуясь равенством (50), нетрудно получить

$$\frac{dx'}{dN} = (\alpha - 1) x' (1 - x') - \frac{P}{L'} (x_p - x') \quad (80)$$

т. е. известное<sup>10</sup> уравнение массообмена, широко применяемое в теории разделения изотопов.

Из общей теории разделения известно<sup>10</sup>, что уравнением (80) описывается и каскад, в котором поток  $L'$  является непрерывной функцией номера ступени с максимумом в точке питания. Суммарный поток составит тогда

$$\Sigma L' = \int L' dN = \int L' dx' \frac{dN}{dx'} = \int \frac{dx'}{\frac{1}{L'} \cdot \frac{dx'}{dN}} \quad (81)$$

В идеальном каскаде суммарный поток минимален<sup>10, 18-19</sup>. Согласно (81) суммарный поток минимален, если подынтегральное выражение  $x' \cdot \frac{dN}{dx'}$  минимально при всех  $x'$ , т. е. если обратная величина максимальна

$$\frac{1}{L'} \frac{dx'}{dN} = \frac{(\alpha - 1) x' (1 - x')}{L'} - \frac{P}{L'} \quad (82)$$

Из условия максимума, т. е. дифференцируя выражение (82) по  $L'$  и полагая  $\frac{\partial}{\partial L'} \left( \frac{1}{L'} \frac{dx'}{dN} \right) = 0$ , можно найти<sup>10</sup>

$$L'_{ид} = \frac{2P}{\alpha - 1} \cdot \frac{x_p - x'}{x' (1 - x')} \quad (83)$$

Подставляя (83) в уравнение (80) и проводя интегрирование, получим уравнение (29).

Выражение для величины потока на любую ступень каскада при любых значениях коэффициента разделения методом конечных разностей было получено в работах <sup>27, 28</sup>.

#### IV. НОВЫЕ МЕТОДЫ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Адсорбцию можно рассматривать <sup>29</sup> как результат притяжения молекулы газа к молекулам адсорбента. Вследствие этого притяжения над адсорбентом создается потенциальное поле сил. Если это поле считать постоянным на некотором расстоянии  $h$ , то

$$a = ShC_0 e^{-\Delta v/kT} \quad (84)$$

где  $\Delta v$  — разница между энергией молекулы вблизи адсорбента и в газовой фазе,  $S$  — поверхность адсорбента.

Заметим, что уравнением, аналогичным уравнению (84), описывается <sup>29</sup> и распределение молекул в поле сил тяжести. В связи с этим недавно был предложен <sup>30</sup> новый способ газо-хроматографического разделения изотопов тяжелых элементов в искусственно создаваемом гравитационном поле газовой центрифуги (газо-газовая хроматография), который отличается от известного (в противоточной газовой центрифуге <sup>10</sup>) в той же мере, в какой газо-жидкостная хроматография отличается от дистилляции.

Центрифуга <sup>30</sup> представляет собой цилиндр 1, вращающийся с высокой угловой скоростью (см. рис. 5). Внутренняя стенка цилиндра представляет собой пористую перегородку 2, прочно связанную с цилиндром. Перегородка имеет расположенные перпендикулярно к оси аппарата узкие каналы, в которые молекулы разделяемых компонентов свободно проникают. Вдоль оси центрифуги непрерывным потоком движется газ-носитель. Каналы перегородки при этом также заполнены газом-носителем и играют роль, аналогичную роли адсорбционных центров в газо-адсорбционной хроматографии.

При вращении аппарата создается гравитационное поле, тождественно полю сил сорбции. При вводе в поток газа-носителя пробы разделяемой смеси, благодаря многократному распределению молекул разделяемых компонентов между движущейся газовой фазой и неподвижной, а также разнице в распределении компонентов, обусловленной разницей их молекулярных весов  $\Delta m$ , на выходе аппарата можно получить зоны, соответствующие отдельным компонентам смеси. Коэффициент разделения в этом случае определяется следующим уравнением <sup>10</sup>

$$\alpha = e^{\Delta m \cdot \omega^2 \cdot \Delta r / kT} \quad (85)$$

где  $\omega$  — угловая скорость вращения газовой центрифуги,  $r$  — радиус.

Значительные коэффициенты разделения могут быть получены лишь при сравнительно высоких окружных скоростях и, соответственно очень высоких числах оборотов ( $\sim 60\,000$  об/мин). Так, при разделении изо-

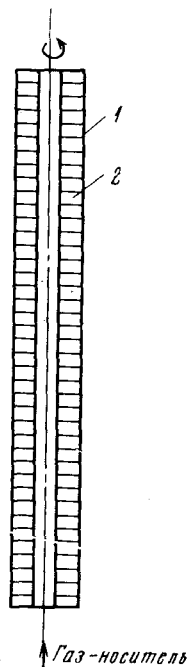


Рис. 5. Газовая центрифуга: 1 — цилиндр, 2 — пористая перегородка

топов урана<sup>10</sup> в противоточной центрифуге с  $\Delta r = 6$  см при  $\Delta m = 3$  г/г·моль,  $k = 8,315 \cdot 10^7$  эрг/г·моль,  $T = 300^\circ \text{K}$  мы имели бы  $\alpha = 1,085$ . Расчет<sup>31</sup> для смеси  $\text{UF}_6$ , содержащей изотопы урана, сделанный в предположении, что различие в абсорбируемости определяется разницей нулевых энергий, дает  $\frac{\Gamma_2 - \Gamma_1}{\Gamma_2 + \Gamma_1} = 10^{-5}$ .

Для получения малых количеств изотопов легких и промежуточных элементов в настоящее время широко применяются термодиффузионные колонны<sup>10</sup> — наиболее простые лабораторные аппараты для разделения изотопов. Однако для разделения в термодиффузионных колоннах (так же как и в случае ректификации) требуются сравнительно большие количества исходной смеси. Представляет в связи с этим интерес хроматографический метод и в термогравитационном поле<sup>21</sup>. Как известно<sup>10</sup>, коэффициент разделения при термодиффузии бинарной смеси определяется уравнением следующего вида:

$$\alpha = 1 + \delta \frac{\Delta T}{T} \quad (86)$$

где

$$\delta = \frac{105}{108} \cdot \frac{\Delta m}{2m} \cdot R_T = \delta_0 \cdot R_T \quad (87)$$

а  $R_T$  — поправочный коэффициент, учитывающий характер межмолекулярных сил.

Совмещение поля газовой центрифуги с тепловым полем может, очевидно, дать метод газохроматографического разделения, не уступающий в ряде случаев хроматографии в сорбционном поле.

Аналогию можно провести дальше, рассмотрев другие известные методы разделения в противоточных колоннах<sup>10</sup>. Выбор метода, как всегда<sup>10</sup>, будет определять значение коэффициента разделения, термодинамический к.п.д. (характеризующий расход энергии), характер аппаратуры и, наконец, условия анализа или масштаб производства. В связи с этим полезно упомянуть, что развитая концепция идеального каскада приводит к введению в хроматографию таких понятий, как работа разделения, делительная мощность и разделительный потенциал<sup>10, 18, 19, 32-34</sup>. Вычисляя стоимость всех расходов на работу разделительной установки в час, можно вычислить стоимость единицы делительной мощности при использовании данного технологического приема. Само собой разумеется, как лучшим технологическим приемом будет тот прием, который обеспечивает минимальную стоимость единицы делительной мощности. Вычисление стоимости одной килограмм-разделительной единицы в час<sup>32</sup> — аналог сравнения разделительных установок по к. п. д., достигаемых в реальных технологических процессах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Spedding, J. Powell, H. Svec, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6125 (1955).
2. A. J. P. Martin, XV Intern. Congress of Pure and applied chemistry, Lissabon, 8-16-IX-1956.
3. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография (Труды 1-ой конф.), Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 115.
4. Б. М. Андреев, Г. К. Боресков, С. Г. Катальников, Хим. пром., **6**, 19 (1961).
5. В. П. Чижков, Зав. лаб., **35**, 129 (1969).
6. A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, Biochem. J., **35**, 1958 (1941).

7. S. W. Mayer, E. R. Tompkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 2866 (1947).
8. E. Glöckauf, Trans. Faraday. Soc., 51, 34 (1955).
9. А. А. Жуховицкий, см.<sup>3</sup>, стр. 5.
10. А. М. Розен, Теория разделения изотопов в колоннах; Атомиздат, М., 1960.
11. В. П. Чижков, Теор. осн. хим. технол., 3, 518 (1969).
12. С. Е. Бреслер, ЖФХ, 32, 628 (1958).
13. С. Е. Бреслер, А. И. Егоров, Б. П. Константинов, Изв. АН СССР, ОХН, 11, 1938 (1960).
14. L. C. Craig, Anal. Chem., 21, 500 (1949).
15. L. C. Craig, Там же, 22, 1346 (1950).
16. L. C. Craig, Там же, 23, 1326 (1951).
17. Р. Трейбал, Жидкостная экстракция, «Химия», М., 1966.
18. М. Бенедикт, Т. Пигфорд, Химическая технология ядерных материалов, Атомиздат, М., 1960.
19. К. Коэн, Научные и технические основы ядерной энергетики, ИЛ, М., 1950.
20. О. К. Давтян, ЖФХ, 31, 283 (1957).
21. В. П. Чижков, Теор. осн. хим. технол., 3, 37 (1969).
22. С. Д. Ногаре, Р. С. Джувет, Газо-жидкостная хроматография, «Недра», Л., 1966.
23. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Гостоптехиздат, М., 1962.
24. Д. Пернелл, К. Квин, Газовая хроматография (Труды 3-го Междунар. симп. в Эдинбурге), «Мир», М., 1964.
25. A. Pichler, H. Schulz, Brennstoffchem, 1958, № 9/10, 39.
26. Г. В. Самсонов, М. Д. Фадеева, Биохимия, 21, 403 (1956).
27. Д. А. Николаев, Л. П. Холпанов, В. А. Малюсов, Н. М. Жаворонков, Теор. осн. хим. технол., 1, 459 (1967).
28. Л. Н. Холпанов, Н. М. Жаворонков, В. А. Малюсов, Там же, 4, 551 (1968).
29. А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман, Физическая химия, «Металлургия», М., 1968.
30. В. П. Чижков, Авт. свид. СССР 231, 204; Бюлл. изобр. и тов. зн., 1968, № 35.
31. А. А. Жуховицкий, Газовая хроматография (Труды 2-ой конф.), «Наука», М., 1964, стр. 7.
32. П. Г. Кузнецов, В. А. Соколов, И. П. Седин, Разделение и анализ углеводородных газов, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 114.
33. В. Н. Вигдорович, А. Е. Вольпян, Л. А. Ниссельсон, Материалы Всес. совещ. по методам получения особо чистых веществ, НИИТЭХИМ: М., 1967, стр. 40.
34. Л. А. Ниссельсон, В. Н. Вигдорович, Там же, стр. 48.

СКБ Института органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва