

Такие линейные соотношения для профилей концентраций в многокомпонентных волнах (рис. 2 и 3) получены и в результате тестовых численных расчетов на ЭВМ для многокомпонентных систем II и III на рис. 4, что подтверждает правильность численных расчетов и их хорошую точность.

Таким образом выбранный метод итерационного счета многокомпонентных равновесий позволяет успешно внедрить модель образования поверхностных комплексов в расчет динамического поведения многокомпонентных нелинейных ионообменных систем.

Данная работа проведена при финансовой поддержке Немецкого научно-исследовательского общества (DFG). Совместный германо-российский Проект N 436 RUS 113/83.

Библиографический список

1. Klein G., Helfferich F. Multicomponent Chromatography M.: Dekker, 1970.
2. Калинин А.И. // Успехи Химии. 1996. Т. 65. С. 103.
3. Horst J., Hoell W.H., Eberle S. // Reactive Polymers. 1990. V. 13. P. 209-231.
4. Hoell W.H., Horst Ju., Wernet M. // Reactive Polymers. 1991. V. 14. P. 251-261.
5. Hoell W.H., Horst Ju., Franzreb M. // Reactive Polymers. 1993. V. 19. P. 123-136.
6. Glueckauf E. Soc.Chem.Ind. Lond., 1955. P. 34.
7. Гельферих Ф. Иониты. М.: Мир, 1962. Гл. 5.
8. Калинин А.И. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1658.
9. Калинин А.И. // Журн. физ. Химии. 1985. Т. 59. С. 2000; Теор. осн. хим. техн. 1985. Т. 20. С. 532.
10. Kalinitchev A. Ind. Eng. Chem. Res. 34. 1995. P. 2625.
11. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. М.: Наука, 1989.

*Ю.Я.ЛЕБЕДЕВ**

*Государственный научно-исследовательский институт
особо чистых биопрепаратов, Санкт-Петербург*

ХРОМАТОГРАММЫ УБЫВАЮЩЕГО ТИПА

Хроматографии как методу разделения веществ 95 лет. Немного меньше – главному принципу хроматографии, сформулированному М.С.Цветом (1910 г): зоны разделяемых веществ выходят из колонки в порядке увеличения их сорбируемости [1]. В настоящее время принцип М.С.Цвета распространяется не только на адсорбционный механизм, но и на другие механизмы разде-

* © Лебедев Ю.Я., 1999

ления: жидкостно-жидкостный (распределительный), ионообменный, эксклюзионный, лигандообменный и др. Если воспользоваться понятием коэффициента равновесного межфазного массораспределения K_d , то принципу М.С.Цвета можно дать следующую количественную формулировку: последовательность пиков из индивидуальных компонентов на хроматограмме соответствует возрастанию коэффициентов равновесного межфазного массораспределения, т.е.

$$K_{d,1} < K_{d,2} < K_{d,3} < \dots, \quad (1)$$

где индекс «1» относится к компоненту, первым выходящему из колонки, индекс «2» - к компоненту, выходящему за первым и т.д.

Можно с уверенностью утверждать, что принцип М.С.Цвета распространяется на симметричные (в рамках квазиравновесной хроматографии) и на асимметричные (в рамках неравновесной линейной хроматографии) пики. Однако к настоящему времени имеются предпосылки как экспериментального, так и теоретического плана для утверждения о существовании (среди асимметричных пиков) хроматограмм нетрадиционного типа, не подчиняющихся правилу (1). Цель работы состоит в обсуждении этих предпосылок и в выявлении особенностей нетрадиционных хроматограмм.

Экспериментальные предпосылки вызваны необычными результатами по хроматографии биологически активных веществ (БАВ). Так, установлена возможность разделения БАВ с близкими коэффициентами K_d ($K_{d,1} = K_{d,2}$) за счет увеличения скорости элюции [2], что явно «выпадает» из формулировки (1). Необычен и эффект инверсии фронтальных кривых для биополимеров, вызванный увеличением скорости движения подвижной фазы [3] (факт установления инверсии во фронтальном, а не в элюционном процессе не имеет принципиального значения). Из него логически следует, что если первоначально (при малой скорости процесса) кривые на хроматограмме характеризовались последовательностью (1), т.е. по правилу $K_{d,1} < K_{d,2}$, то после инверсии (при большой скорости процесса) последовательность кривых на хроматограмме должна быть охарактеризована противоположным правилом $K_{d,1} > K_{d,2}$, совершенно не совместимым с формулировкой (1).

Резюмируя перечисленные экспериментальные факты, можно предположить существование хроматограмм неклассического типа, на которых пики из компонентов располагаются в соответствии с правилом $K_{d,1} = K_{d,2} = K_{d,3} = \dots$ и $K_{d,1} > K_{d,2} > K_{d,3} > \dots$. Будем называть традиционные хроматограммы, отвечающие принципу М.С.Цвета (1), «возрастающими», а нетрадиционные хроматограммы, отвечающие объединенному условию

$$K_{d,1} \geq K_{d,2} \geq K_{d,3} \geq \dots - \quad (2)$$

«убывающими»¹.

Обоснование убывающих хроматограмм (2) с позиций теории квазиравновесной хроматографии («гауссовы» зоны) не представляется возможным. В работе [4] им дано обоснование с позиций теории неравновесной хроматографии для случая, когда кинетика межфазного массообмена лимитируется внутренней диффузией. Теория неравновесной хроматографии базируется на известных дифференциальных уравнениях материального баланса и диффузии для каждого компонента [5-7]

$$\alpha \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \alpha) \frac{\partial a_R}{\partial t} = -\alpha u \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} a_R &= \frac{3}{R^3} \int_0^R a_r r^2 dr, & \frac{\partial a_r}{\partial t} &= \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial a_r}{\partial r} \right), \\ \frac{\partial a_r}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0, & a_r \Big|_{r=R} &= K_d C \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

и на моделировании процесса ввода пробы вещества в колонку (в элюционном варианте хроматографии) с помощью дельта-функции $\delta(t)$ [8]

$$a_r \Big|_{t=0} = 0, \quad c \Big|_{t=0} = 0, \quad c \Big|_{x=0} = \frac{Q}{\alpha u S} \delta(t), \quad (5)$$

Здесь и в дальнейшем $c(x,t)$, $a_r(r,x,t)$, $a_R(x,t)$ - концентрации компонента соответственно в подвижной и неподвижной (локальная и средняя) фазах колонки; Q - масса конкретного компонента, введенного в колонку; x - координата длины, отсчитываемая от верхнего уровня колонки ($0 \leq x \leq h$); t - время; r - радиальная координата длины, отсчитываемая от центра сферической гранулы ($0 \leq r \leq R$);

$$K_{d,i}, D_i, u, h, s, R, \alpha \text{ или } K_d, D, V, V_{св}, V_{ст} - \quad (6)$$

первичные параметры хроматографической системы; $K_{d,i}$, D_i - эффективные коэффициенты равновесного межфазного массораспределения и внутренней диффузии (в порах гранулы) компонента «i», u (V) - линейная (объемная) скорость элюции, R - средний радиус пористых гранул, h и s - высота и площадь сечения колонки, $V_{св}$ и $V_{ст}$ объемы подвижной (объем между гра-

¹ Сходство свойств хроматограмм $K_{d,1}=K_{d,2}=K_{d,3}=\dots$ и хроматограмм $K_{d,1}>K_{d,2}>K_{d,3}>\dots$ оправдывает применение к обеим единого термина «убывающие».

нулами) и неподвижной (объем всех гранул) частей в колонке, α – порозность.

Решения системы (3)-(5) для профилей зон в каждой из фаз колонки имеют наиболее простой вид в символах безразмерных дифференциальных функций распределения Ψ_r , Ψ_R , L и безразмерных координат ρ , λ , τ_x [8,9]:

$$c = (QD/\alpha u s R^2) L(\lambda, \tau_x), \quad (7)$$

$$a_r = \frac{QD}{\alpha u s R^2} K_d \int_0^{\tau_x} L(\lambda, \tau_x - \xi) \Psi_r(\rho, \xi) d\xi, \quad (8)$$

$$a_R = \frac{QD}{\alpha u s R^2} K_d \int_0^{\tau_x} L(\lambda, \tau_x - \xi) \Psi_R(\rho, \xi) d\xi, \quad (9)$$

где Ψ_r , Ψ_R - локальная и средняя кинетические функции, характеризующие диффузионный массоперенос в грануле, а L - динамическая функция, характеризующая совокупный массоперенос (внутренний и продольный) в системе из гранул:

$$\rho = r/R \cdot \lambda_i = 3(1 - \alpha) K_{d,i} D_i h / (\alpha u R^2) = 3V_{cr} K_{d,i} D_i / (V R^2), \quad (10)$$

$$\tau_{x,i} = D_i R^{-2} (t - x/u) = D_i (R^2 V)^{-1} (V - V_{cb}), \quad (11)$$

где V - объем элюата, выходящего из колонки ($V = \alpha u s t = Vt$).

Свойства, явная форма, графики и физический смысл функций Ψ_r , Ψ_R , L обсуждались в работах [10,11]. Координата λ_i при больших значениях ($\lambda_i > 30$ в системах с гауссовыми зонами) имеет смысл (с точностью до множителя 2.5 ед.) числа эффективных теоретических тарелок N ($N = 8(t_x^*/W_t)^2$) [12], где W_t - ширина пика.

Хроматографическую систему из двух разделяемых компонентов удобнее охарактеризовать не первичными параметрами $K_{d,1}$, $K_{d,2}$, D_1 , D_2 , λ_1 , λ_2 (ответственными за свойства конкретного компонента в заданной системе), а вторичными параметрами [13,14], ответственными за свойства пары компонентов:

$$v_K \equiv K_{d,2}/K_{d,1}, \quad v_D \equiv D_2/D_1, \quad (12)$$

$$\left. \begin{aligned} k &\equiv \frac{\alpha u R^2}{(1-\alpha)h} = \frac{VR^2}{V_{\text{ст}}}, \\ \lambda_{1,2} &\equiv (\lambda_1 \lambda_2)^{1/2} = 3k^{-1} (K_{d,1} K_{d,1} D_1 D_2)^{1/2}, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

где v_K, v_D – соответственно коэффициенты различимости пары компонентов в заданной гетерогенной системе по равновесным и кинетическим (в данном случае – диффузионным) свойствам; k – гидроструктурный параметр (с размерностью $\text{см}^2/\text{с}$); $\lambda_{1,2}$ – безразмерная координата динамической системы из двух компонентов. В системе с гауссовыми зонами ($\lambda_i \approx 30$) аналогом координаты $\lambda_{1,2}$ можно считать среднее геометрическое число $N_{1,2}$ эффективных теоретических тарелок [14]

$$N_{1,2} \equiv (N_1 N_2)^{1/2} = 2,5 (\lambda_1 \lambda_2)^{1/2} = 7,5 k^{-1} (K_{d,1} K_{d,2} D_1 D_2)^{1/2}.$$

На основе решений (7)-(9) теоретически обосновано множество новых закономерностей, которые не только уточняют, но и расширяют классические представления о движении хроматографической зоны и самой хроматографии. К нетрадиционным особенностям, получившим теоретическое и экспериментальное обоснование, можно отнести: асимметричность зон; смещение пиков от скорости элюции и размеров гранул [2,3,15]; экстремальные свойства зоны (т.е. наличие максимума, минимума или точки перегиба на кривых «характеристика зоны – координата λ » при $\lambda=0.95$ ед.) [11, 15, 16]; отсутствие в пределах ширины зоны концентрационных точек с равновесным массораспределением между фазами [17]; успешные попытки хроматографии веществ с близкими коэффициентами $K_{d,i}$ на основе различия в коэффициентах D_i [2]; улучшение разрешения пиков от скорости элюции [2, 18]; обращение порядка элюирования компонентов из колонки при варьировании скорости элюции [3,19]; наконец, обнаружение у зоны широкого спектра свойств, закономерно группирующихся по трем режимам – квазиравновесному (К), неравновесному (Н) и переходному (П).

Строгие определения режимов движения зоны даны в рамках аксиоматического подхода. В его основе понятия об «информативной области зоны» и «степени межфазной неравновесности» η_j при массообмене в гетерогенной системе [20, 21]:

$$\eta_j \equiv \ln(a_j/K_{d,c}), \quad j = r, R, \quad (14)$$

и, кроме этого, постулирование для каждого из режимов рациональных границ изменения величины η_R [21]

$$|\eta_R^-| \leq 0.3 \text{ (К)}; |\eta_R^+| > 0.3 \text{ (Н)}; |\eta_R^+| < 0.3 \text{ и } |\eta_R^-| > 0.3 \text{ (П)}. \quad (15)$$

Неравенства (15) можно отнести к «определяющим критериям реализации» движения зоны. На их основе установлены «дополняющие критерии реализации» по переменным λ и τ_x [21]:

$$\tau_x \geq 1.8 \text{ или } \tau_x^* \geq 2.5 \text{ или } \lambda > 8 \text{ (К)}; \quad (16)$$

$$\tau_x \leq 0.03 \text{ или } \tau_x^* < 0.008 \text{ или } \lambda < 0.22 \text{ (Н)}; \quad (17)$$

$$0.03 < \tau_x < 1.8 \text{ или } 0.008 < \tau_x^* < 2.5 \text{ или } 0.22 < \lambda < 8 \text{ (П)}. \quad (18)$$

Из (16)-(18) следует, что К-режим реализуется в случае превышения среднего времени t_x задержки зоны ($\bar{t}_x = (1-\alpha) K_d h / \alpha u$) или реального времени t_x^* задержки зоны ($\bar{t}_x^* = t^* - h/u$, t^* – время удерживания компонента в колонке) над средним временем \bar{t}_R диффузии компонента в грануле ($\bar{t}_R = R^2 / 15D$) как минимум в 40 или 35 раз соответственно (т.е. $t_x \geq 40 \bar{t}_R$ или $t_x^* > 35 \bar{t}_R$), а Н-режим реализуется в случае $\bar{t}_x \leq \bar{t}_R$ или $t_x^* < 0.1 \bar{t}_R$; П-режим реализуется в случае $\bar{t}_R < \bar{t}_x < 40 \bar{t}_R$ или $0.1 \bar{t}_R < t_x^* < 35 \bar{t}_R$.

Свойства движения хроматографической зоны для каждого из режимов обобщены в работе [13].

В связи с обнаружением у зоны трех режимов движения, с существенно различающимися свойствами по-новому должна решаться и задача о режимах самой хроматографии, т.е. задача о закономерностях разделения компонентов. Так, вместо единственного типа режима К-К-К, характерного для традиционной трехкомпонентной хроматографии, возможны режимы К-К-П, К-П-Н, Н-Н-Н и др. типы (всего 27 типов), ранее не принимаемые во внимание. Строгое определение режима хроматографии для смеси из «к» компонентов дано в [14]. Оно базируется на существовании у одного компонента любого из трех режимов (К,Н,П) и на «правиле индексации» разделяемых компонентов, выходящих из колонки. Последним устанавливается однозначное соответствие номера компонента с положением его на хроматограмме [14]:

$$V^*_{i_1}(t^*_{i_1}) < V^*_{i_2}(t^*_{i_2}) < V^*_{i_3}(t^*_{i_3}) < \dots, \quad (19)$$

где $V^*_{i_1}(t^*_{i_1})$ – объем (время) удерживания компонента «i», соответствующий концентрации $c_i^{\text{макс}}$ на хроматограмме.

В одном хроматографическом эксперименте разделение двухкомпонентной смеси может быть осуществлено в любом из девяти типов режимов [13]:

где в соответствии с правилом индексации (19) левый символ отвечает компоненту «1» (раньше выходящему из колонки), а правый – компоненту «2» (позже выходящему из колонки).

Детальный анализ показывает [13, 14]: из девяти теоретически возможных типов режимов (20) на практике могут быть реализованы только пять (в группах I, II, IV, V) или три (в группе III). Конкретно реализуемые в эксперименте типы режимов закодированы в последовательностях с I по V [13]:

I	$(v_K v_D \leq 0.0275)$	К-К, К-П, К-Н, П-Н, Н-Н,
II	$(0.0275 < v_K v_D < 1)$	К-К, К-П, П-П, П-Н, Н-Н,
III	$(v_K v_D = 1)$	К-К, П-П, Н-Н,
IV	$(1 < v_K v_D < 36)$	К-К, П-К, П-П, Н-П, Н-Н,
V	$(v_K v_D \geq 36)$	К-К, П-К, Н-К, Н-П, Н-Н.

При непрерывном увеличении параметров u , R или уменьшении параметра h чередование типов режимов (от К-К до Н-Н), относящихся к каждой группе, строго предопределено (код зафиксирован в последовательностях I-V). Каждая последовательность из режимов может быть воспроизведена в серии экспериментов путем варьирования скорости u , радиуса гранул R , длины колонки h или в одном эксперименте на «длинной» колонке – при последовательном прохождении зонами (из разделяемых компонентов) различных отрезков колонки. Например, в случае $v_K v_D = 0.02$ (I группа) Н-Н тип режима будет реализоваться на отрезке колонны $0 < h < 0.05h_0$, П-Н – на отрезке $0.05h_0 < h < 1.8h_0$, К-Н – на отрезке $1.8h_0 < h < 2.5h_0$, К-П – на отрезке $2.5h_0 < h < 89h_0$, наконец? К-К – на отрезке $h > 89h_0$ (здесь $h_0 = uR^2/K_{d,1}D_1 = 0.02uR^2/K_{d,2}D_2$); в случае же $v_K v_D = 1$ (III группа) Н-Н тип режима будет реализоваться на отрезке $0 < h < 0.05h_0$, П-П – на отрезке $0.05h_0 < h < 1.8h_0$, К-К – на отрезке $h > 1.8h_0$ (здесь $h_0 = uR^2/K_{d,1}D_1 = uR^2/K_{d,2}D_2$). Подобные прогнозы, а также прогнозы по параметрам u , R следуют из критериев реализации (в терминах κ или $\lambda_{1,2}$) для любого типа режима в каждой из групп [13].

Рассматривая все пять групп последовательностей, можно заключить: «совпадающие» типы режимов К-К и Н-Н могут быть реализованы при любых коэффициентах различимости v_K и v_D (т.е. во всех группах), а «совпадающий» П-П и «смешанные» К-П, К-Н, П-Н, П-К, Н-П типы в ограничен-

ном интервале $v_K v_D$ (т.е. не во всех группах); с учетом этого обстоятельства, общее число вариантов хроматографии, принципиально отличающихся по условиям эксперимента, достигает 23. Для каждого установлены критерии реализации [13].

С позиций теории реализация убывающих хроматограмм возможна при хроматографии в условиях конкретных типов режимов. Выявление адекватных режимов, по существу, сводится к установлению критериев реализации убывающих хроматограмм в терминах физико-химических ($K_{d,i}$, D_i) и гидроструктурных (u, R, h) параметров. Такие критерии установлены в работе [4]:

$$v_D^{-1/2} < v_K \leq 1; \quad (21)$$

$$k > k_{\text{отс}} \quad \text{или} \quad \lambda_{1,2} < \lambda_{1,2}^{\text{отс}}, \quad (22)$$

где $k_{\text{отс}}$ или $\lambda_{1,2}^{\text{отс}}$ – «точки отсчета», иначе минимальное или максимальное значения параметров k или $\lambda_{1,2}$, при которых степень разрешения пиков равна нулю ($K_{\text{раз}}=0$), а выше или ниже которых $K_{\text{раз}}>0$.

Критерий (21) дает основание отнести убывающие хроматограммы к IV и V группам. С учетом этого обстоятельства, убывающим хроматограммам (при монотонном варьировании параметра k) будут адекватны только состояния, закодированные в последовательностях IV и V. Общее свойство этих состояний, а значит и убывающих хроматограмм таково: компоненту «1», в отличие от компонента «2», всегда соответствует режим движения, более далекий от равновесного. Это свойство наглядно отражается в записи П-К, Н-К, Н-П и подразумевается в записи К-К, П-П, Н-Н. Физическое содержание этого свойства раскрывается неравенством $v_D > 1$ (частная форма критерия (21))

$$D_1 < D_2 < D_3 < \dots, \quad (23)$$

т.е. коэффициенты диффузии компонентов на убывающей хроматограмме образуют последовательность чисел возрастающего типа [4].

Для ориентировочного прогнозирования возможности реализации убывающих хроматограмм в конкретной системе удобно воспользоваться приближенными критериями в «наглядной» форме (частный случай критерия (21)):

$$v_K \leq 1, \quad v_D > 1. \quad (24)$$

Таким образом, реализация убывающих хроматограмм возможна при требовании разнотипности коэффициентов различимости компонентов относительно единицы ($v_K < 1$, $v_D > 1$) или при требовании неразличимости раз-

деляемых компонентов по равновесным свойствам ($v_K=1$) с выраженным различием компонентов по кинетическим свойствам ($v_D>1$). Первое требование возможно обеспечить в системах со слабым и сильным «взаимодействием сорбент-сорбат», т.е. по-видимому, в молекулярной, ионообменной, лигандообменной хроматографии при разделении веществ с различающимися молекулярными массами, в том числе адсорбционной хроматографии полимеров [22]. Второе требование, по-видимому, возможно обеспечить в системах с «критическими условиями» ($K_{d,1}=K_{d,2}$) по взаимодействию молекул с матрицей пористой среды, в том числе при хроматографии полимеров в критических условиях [22].

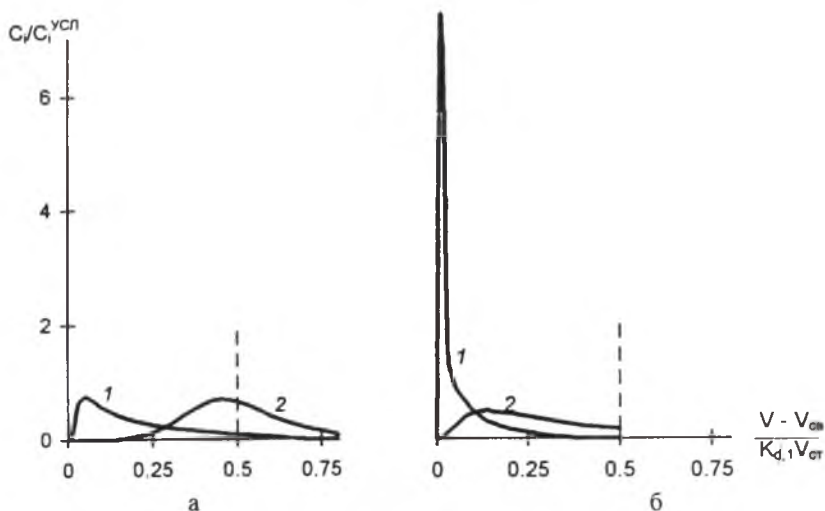


Рис. 1. Убывающие хроматограммы идеализированной смеси в Н-П режиме. $v_K=0.5$, $v_D=100$; $c_i^{y.c.n.}=Q/[3V_{cr}(K_{d,1}K_{d,2}v_D)^{1/2}]$; $u_a:u_b=1:10$ ($R = \text{const}$) или $R_a:R_b=1:3,16$ ($u = \text{const}$). Относительные равновесные объемы задержки $(V_i^* - V_{cm})/K_{d,i}V_{cr}$ компонентов 1 и 2 имеют на оси абсцисс величины 1 и 0.5 (пунктир) соответственно

Типичные убывающие хроматограммы и кривые разрешения пиков для систем, физико-химические параметры которых удовлетворяют критериям (21)-(22), приведены на рис. 1, 2. Расчет выполнен с привлечением математической части теории [17], в том числе соотношений (7), (10)-(13). Пример экспериментальных хроматограмм (для частного случая $v_K=1$) приведен в работе [2]. Характеристики расчетных (рис. 1) и экспериментальных [2]

хроматограмм подтверждают тезис о превалировании неравновесных свойств движения первого компонента над свойствами второго.

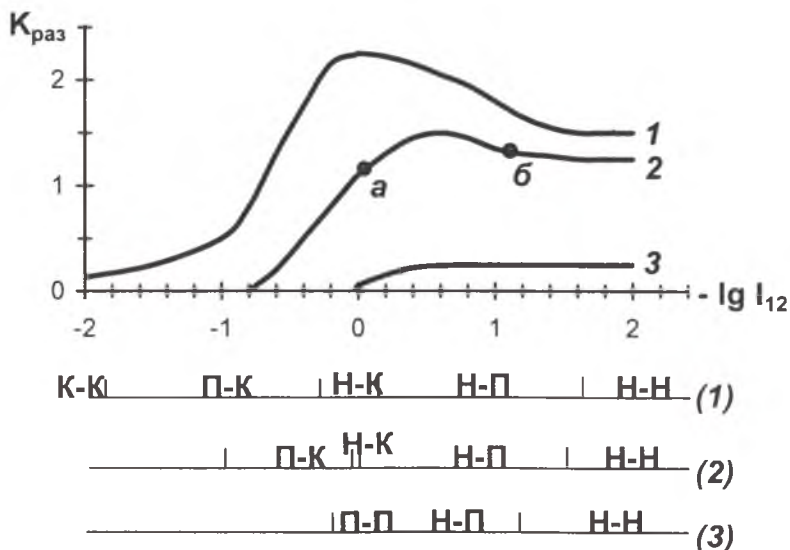


Рис. 2. Типичные кривые разрешения пиков, адекватные убывающим хроматограммам; $v_K=1$ (1), 0.5 (2) и 0.2 (3), $v_D=100$ (1,2) и 50 (3). Точки *a* и *b* соответствуют хроматограммам (а) и (б) на рис. 1; $-\lg \lambda_{1,2} = \lg[\kappa/(9K_{d,1}K_{d,2}D_1D_2)^{1/2}]$

По кривым разрешения пиков (рис. 2) отчетливо прослеживается область допустимых значений гидроструктурных параметров, в которой возможна реализация убывающих хроматограмм. В общем случае ($v_K < 1$, $v_D > 1$) эта область ограничена критерием (22). В системах же с «критическими условиями» ($K_{d,1} = K_{d,2}$, $v_K = 1$, $v_D > 1$) реализация убывающих хроматограмм возможна во всей области изменения параметра κ (или $\lambda_{1,2}$); в последнем случае можно условно говорить о предельной величине точки отсчета ($\kappa_{отс} = 0$, $\lambda_{1,2}^{отс} = \infty$), находящейся в границах К-К режима (кривая 1 на рис. 2).

Точки отсчета, находящиеся в границах К-К (IV-V группы) или П-К режимов (например, для систем, характеризующихся кривыми 1 и 2 на рис. 2 с $\kappa_{отс} = 0$, $\lambda_{1,2}^{отс} = \infty$ и $\kappa_{отс} = 3.33 K_{d,2}D_2$, $\lambda_{1,2}^{отс} = 6.3$ соответственно), можно установить по формулам [4]:

$$\left. \begin{aligned} k_{\text{отс}} &= 6.6K_{d,2}D_2(1 - v_K)/(1 - v_D^{-1}) \\ \lambda_{1,2}^{\text{отс}} &= 0.45(1 - v_D^{-1})(v_K v_D)^{1/2}/(1 - v_K) \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

а находящиеся в границах Н-К режима – по формулам [4]

$$k_{\text{отс}} = 1.5K_{d,1}D_1/v_K, \quad \lambda_{1,2}^{\text{отс}} = 2 v_K^{3/2} v_D^{1/2}. \quad (26)$$

В последнем случае убывающие хроматограммы возможны при скоростях элюции

$$u > 1.5(1 - \alpha)hK_{d,1}D_1/(\alpha R^2 v_K)$$

или при радиусах гранул

$$R > [1.5(1 - \alpha)hK_{d,1}D_1/(\alpha u v_K)]^{1/2},$$

или при длинах колонки

$$h < \alpha v_K u R^2 / ((1 - \alpha)1.5K_{d,1}D_1)$$

(последние соотношения следуют из формул (13), (22), (26)). Наконец, подчеркнем, что существование точек отсчета в границах Н-Н режима невозможно.

Кривые разрешения пиков, адекватные убывающим хроматограммам, представляя собой частный случай более общих кривых – кривых разрешения «инверсионного типа» [19]. Действительно, на инверсионных кривых разрешения пиков (рис. 3) правая ветвь характеризует свойства убывающих хроматограмм, а левая ветвь – свойства возрастающих хроматограмм. При этом точки отсчета приобретают смысл «точек инверсии» ($k_{\text{инв}}$, $\lambda_{1,2}^{\text{инв}}$). Так, кривые 2 и 3 на рис. 2 расширяются до кривых 2 и 4 на рис. 3. Увеличивается до шести типов (от Н-Н до К-К) и число режимов, которые пробегает хроматографическая система при варьировании параметра κ (или $\lambda_{1,2}$), (рис. 3). Дополнительный тип режима (вместо пяти типов, закодированных в группах I, II, IV, V) появляется вследствие разбиения границ существования инверсионного типа режима на два самостоятельных типа, например, на К-К и К-К (кривая 1), К-П и П-К (кривая 2) и т.д. (рис. 3). При этом порядок чередования типов режимов в последовательностях инверсионного типа до

точки инверсии ($\kappa < \kappa_{инв}$) отвечает порядку в группе I (или II), а за точкой инверсии ($\kappa > \kappa_{инв}$) - порядку в группе IV (или V). Четыре (из восьми возможных [19]) последовательности типов режимов, относящиеся к «смешанным» группам, соответственно к I-IV (1, 2, 4) и к II-V (3), проиллюстрированы под рис. 3. Другие четыре инверсионные последовательности, относящиеся к смешанным группам I-IV и II-V, приведены в работе [19].

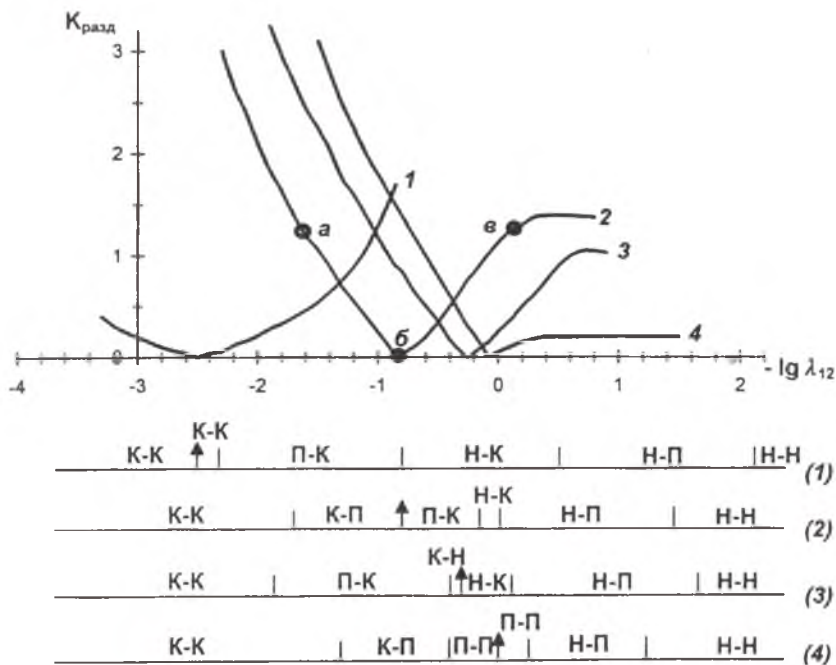


Рис. 3. Универсальные инверсионные кривые разрешения пиков ν_K, ν_D (до инверсии $\kappa < \kappa_{инв}$): 1.05, 0.001 (1); 2, 0.01 (2); 10, 0.001 (3); 5, 0.02 (4); «↑» – точки инверсии ($-\lg \lambda_{1,2}^{инв}$); точки а, б, в на кривой 2 соответствуют хроматограммам 1а, 1б, 1в на рис. 4

Таким образом, в рамках теории неравновесной хроматографии, лимитирующей внутридиффузионной кинетикой межфазного массообмена и линейной изотермой массораспределения, существование убывающих хроматограмм вполне реально и может быть объяснено превалированием неравновесных свойств движения у компонента, выходящего из колонки пер-

вым, а также особым сочетанием гидроструктурных параметров. Принимая во внимание этот факт, зададимся вопросом о критериях реализации традиционных, т.е. возрастающих хроматограмм (1). Из вышеизложенной теории можно заключить, что возрастающие хроматограммы реализуются в любых границах параметров v_K , v_D и κ , за исключением границ, контролирующихся критериями (21) и (22). Иначе, в группах I-V (т.е. в границах $v_K v_D \leq 1$ и $v_K v_D > 1$) они реализуются полностью (т.е. с последовательностями I-V), если их параметры не попадают в границы

$$1 < v_K < 1/v_D^{1/2}, \kappa < \kappa_{\text{инв}}, \quad (27)$$

и частично (т.е. с последовательностями I, II до $\kappa < \kappa_{\text{инв}}$), если параметры системы попадают в границы (27); здесь в соответствии с правилом индексации (19) $v_K = K_{d,2}/K_{d,1}$ и $v_D = D_2/D_{1,1}$, а $\kappa_{\text{инв}}$ и $\lambda_{1,2}^{\text{инв}}$ определяются формулами (25)-(26) при замене у коэффициентов $K_{d,i}$, D_i индексов 1 (2) на 2 (1).

Перевод хроматограмм, удовлетворяющих критериям (21) (в случае $\kappa > \kappa_{\text{инв}}$) или (27) (в случае $\kappa < \kappa_{\text{инв}}$), от одного вида (например, от «возрастающего») к другому («убывающему») проиллюстрирован на рис. 4. В случае фиксированных физико-химических параметров $K_{d,i}$, D_i такой перевод, как следует из рис. 4, возможен за счет увеличения скорости элюции или размеров гранул, или уменьшения длины колонки.

Выясним теперь влияние гидроструктурных параметров (u , R , h или в общей форме κ) на эффективность разделения, связанного с убывающими хроматограммами. Это влияние четко прослеживается по кривым разрешения пиков на рис. 2 и 3 (в случае $\kappa > \kappa_{\text{инв}}$, или $\lambda_{1,2} < \lambda_{1,2}^{\text{инв}}$). На кривых имеются участки, характеризующиеся ростом величины $K_{\text{разд}}$ с увеличением параметра κ . Условная ширина этого участка ($\kappa_{\text{отс}} < \kappa < \kappa_{\text{макс}}$) по оси абсцисс зависит от величины коэффициентов различимости v_K и v_D компонентов в заданной системе. Несомненно, что улучшение качества разделения компонентов при переходе к большим скоростям, крупным гранулам или к коротким колонкам представляет значительный практический интерес.

Механизм этого эффекта вызван превалированием неравновесных свойств в движении компонента «1» по сравнению с компонентом «2». В связи с разной степенью межфазной неравновесности компонентов увеличение параметров u , R или $1/h$ приводит к расширению расстояния между зонами, т.к. скорости движения зон при варьировании этих параметров не одинаковы - скорость выше у зоны с компонентом «1». Эта тенденция ярче выражена в «смешанных» (Н-К, П-К, Н-П), чем в «совпадающих» (П-П, К-К) типах режимов. Независимость же величины $K_{\text{разд}}$ от параметра κ в границах Н-Н режима хроматографии обусловлена нивелируемостью «выигрыша» в ширинах зон «проигрышем» в расстоянии между ними [2].

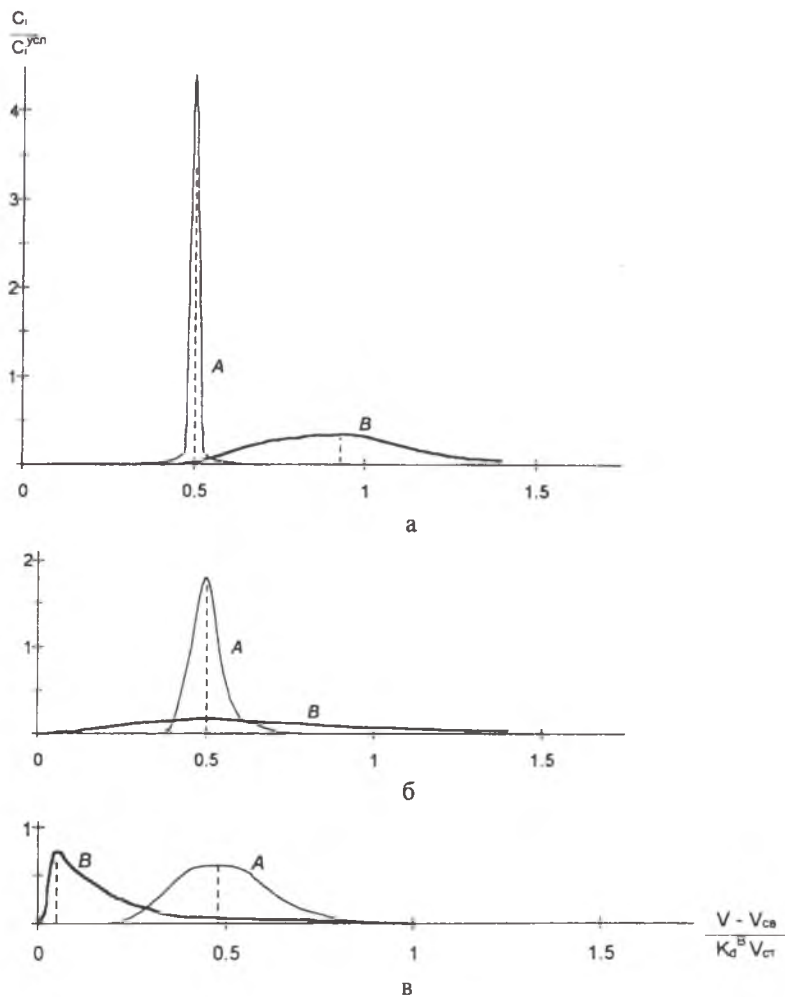


Рис. 4. Хроматограммы идеализированной смеси до (а)-, в (б)- и после (в) точки инверсии системы. $C_i^{учн} \equiv Q / [3V_{св}(K_d^A K_d^B D_B D_A^{-1})^{1/2}]$; $v_K=2$, $v_D=0.01$ (до точки инверсии) или $v_K=0.5$, $v_D=100$ (после точки инверсии); $K_{d,i}$, $D_i = \text{const}$; $u_a:u_b^{инв}:u_a=1:5.6:50$ ($V_{св}$, $R = \text{const}$) или $R_a:R_b^{инв}:R_a=1:2.37:7.07$ ($V_{св}$, $u = \text{const}$); а - К-П режим, возрастающая хроматограмма; б - К-П (или П-К) режим, инверсионная хроматограмма; в - Н-П режим, убывающая хроматограмма

В заключение - главный вывод работы: в терминах коэффициентов равновесного межфазного массораспределения $K_{d,1}$ полная система хроматограмм допускает существование хроматограмм с $K_{d,1} < K_{d,2} < K_{d,3} < \dots$, а также хроматограмм с $K_{d,1} = K_{d,2} = K_{d,3} = \dots$ и с $K_{d,1} > K_{d,2} > K_{d,3} > \dots$, где индексы 1, 2, 3, ... относятся к компонентам, выходящим из колонки соответственно первым, вторым и т.д.

Библиографический список

1. Сенченкова Е.М. Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии. М.: Наука, 1991. С. 156, 160.
2. Коликов В.М., Мчедlishvili Б.В., Лебедев Ю.Я., Красильников И.В. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 3. С. 562.
3. Elkin G.E., Glazova N.V. // Chromatography of polymers and related substances. Abstracts of papers. Bratislava. 18-22 September 1995. P.76.
4. Лебедев Ю.Я. // Журн физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1877.
5. Rosen I.V. // I. Chem. Physics. 1952. V. 20. P. 387.
6. Мясников И.А., Гольберт К.А. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. С. 1311.
7. Бреслер С.Е., Уфлянд Я.С. // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. № 8. С. 1443.
8. Лебедев Ю.Я., Самсонов Г.В. // Коллоид. журн. 1975. Т. 37. № 6. С. 1109.
9. Лебедев Ю.Я., Самсонов Г.В. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 2. С. 534.
10. Лебедев Ю.Я. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1087.
11. Лебедев Ю.Я. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 2991.
12. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1980. Т. 54. № 7. С. 1822.
13. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1995. Т. 69. № 4. С. 757.
14. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1995. Т. 69. № 6. С. 1080.
15. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1989. Т. 63. № 4. С. 1128.
16. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1991. Т. 65. № 10. С. 2607.
17. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1994. Т. 68. № 10. С. 1733.
18. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1988. Т. 62. № 9. С. 2387.
19. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1997. Т. 71. № 6. С. 1117.
20. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1993. Т. 67. № 4. С. 765.
21. Лебедев Ю.Я. // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1915.
22. Горбунов А.А., Скворцов А.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28. № 11. С. 2453.