

УДК 541.64:543.54

**МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА  
РАЗДЕЛЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ  
КОЛОНКАХ**

*Л. З. Виленчик, Б. Г. Беленъкий*

**Кинетика процесса сорбции — десорбции.** Введение средних вероятностей сорбции  $\lambda_i$  [1] и десорбции  $\lambda'_i$  макромолекул в единицу времени позволяет в простой и наглядной форме описать кинетику процесса хроматографирования, сущность которой состоит в регулировании обмена макромолекулами между фазами колонки [2]. При этом число макромолекул  $i$ -го сорта, переходящих из подвижной фазы произвольного элементарного объема колонки [1] в неподвижную (т. е. сорбирующихся) за время  $\Delta t$ , пропорционально вероятности  $\lambda_i$  перехода одной макромолекулы, числу  $c_i V_0$  макромолекул в этом объеме и времени  $\Delta t$ , т. е. равно  $\lambda_i c_i V_0 \Delta t$ . За это же время из неподвижной фазы объема  $dV$  в подвижную перейдет (т. е. десорбируется) макромолекул  $i$ -го сорта  $\lambda'_i c'_i V_n \Delta t$ , где  $c_i(z, t)$  и  $c'_i(z, t)$  — концентрации  $i$ -х макромолекул в подвижной и неподвижной фазах, которые занимают в элементарном объеме  $dV$  (впрочем, как и во всей колонке) части  $V_0$  и  $V_n$  соответственно. Разность  $\Delta N_i$  между числом сорбировавшихся и десорбировавшихся внутри  $dV$  макромолекул определяется следующим образом:

$$\Delta N_i = \lambda_i c_i V_0 \Delta t - \lambda'_i c'_i V_n \Delta t = \Delta(c'_i V_n) \quad (1)$$

Разделив обе части равенства (1) на  $\Delta t$  и переходя к пределу при  $\Delta t$ , стремящемся к нулю, получим уравнение кинетики сорбции

$$\frac{\partial c'(z, t)}{\partial t} V_n = \lambda_i c_i(z, t) V_0 - \lambda'_i c'_i(z, t) V_n, \quad (2)$$

которое связывает концентрации соответствующих полимерных фракций в подвижной и неподвижной фазах колонки. При его решении можно считать, что в начальный момент времени все исследуемое вещество было либо сосредоточено в подвижной фазе колонки, либо распределено между обеими ее фазами таким образом, что между ними установилось динамическое равновесие.

В первом случае начальное условие записывается в виде

$$c'_i(z, 0) = 0 \quad (3)$$

во втором —

$$c'_i(z, 0) = K_{p_i}^{\text{ст}} c_i(z, 0) \quad (4)$$

где  $K_{p_i}^{\text{ст}}$  — равновесный коэффициент распределения вещества между фазами.

В соответствии с такими начальными условиями решением уравнения (2) оказывается либо

$$c_i'(z, t) = \lambda_i \frac{V_0}{V_n} \int_0^t c_i(z, t') e^{\lambda_i'(t-t')} dt', \quad (5)$$

либо

$$c_i'(z, t) = K_{p,i}^{st} c_i(z, 0) + \lambda_i \frac{V_0}{V_n} \int_0^t c_i(z, t') e^{\lambda_i'(t-t')} dt' \quad (6)$$

Соотношение между вероятностями сорбции и десорбции в гелевой хроматографии полимеров. Определив в [1] с помощью принципов случайных блужданий вероятность сорбции  $\lambda$ , мы говорили, что вероятность десорбции  $\lambda'$  разумнее всего выразить через  $\lambda$ , используя термодинамические особенности хроматографического процесса, что позволит избежать моделирования поведения макромолекул в неподвижной фазе колонки.

В стационарном случае, когда колонка не промывается растворителем, процесс сорбции — десорбции является равновесным и регулируется условием

$$\frac{\partial c_i'(z, t)}{\partial t} = 0 \quad (7)$$

Это приводит к равенству

$$\frac{c_i'(z, t)}{c_i(z, t)} = \frac{V_0}{V_n} \left( \frac{\lambda_i}{\lambda'_i} \right)^{st} \equiv K_{p,i}^{st}, \quad (8)$$

следующему из уравнения (2). Символ  $st$  означает стационарность процесса, а  $V_n$  представляет часть объема колонки, занятую порами сорбента.

С другой стороны, равновесность процесса характеризуется равенством химических потенциалов компонентов в каждой из фаз

$$\mu_i = \mu'_i, \quad (9)$$

где  $\mu_i$  и  $\mu'_i$  — химические потенциалы  $i$ -й фракции в каждой из фаз колонки.

В гелевой хроматографии макромолекулы, попавшие в неподвижную фазу, фактически находятся только внутри доступных для них пор. Поэтому в равенстве (9)  $\mu'_i$  следует определять как функцию концентрации макромолекул  $c_i^{\text{дост}}$ , именно, в объеме этих пор [1], т. е.

$$\mu(c_i) = \mu'(c_i^{\text{дост}}) \quad (10)$$

Задавая химические потенциалы обычным способом

$$\left. \begin{aligned} \mu(c_i) &= \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i c_i \\ \mu'(c_i^{\text{дост}}) &= \mu_i^0 + RT \ln \gamma'_i c_i^{\text{дост}} \end{aligned} \right\}, \quad (11)$$

получим

$$\frac{c_i}{c_i^{\text{дост}}} = \frac{\gamma'_i}{\gamma_i} \exp \left[ - \frac{\mu_i^0 - \mu_i^0}{RT} \right] \quad (12)$$

Выражая  $c_i^{\text{дост}}$  через концентрацию  $c_i'$ , которой мы уже пользовались

$$c_i' = c_i^{\text{дост}} \frac{V_i^{\text{дост}}}{V_n}, \quad (13)$$

найдем

$$\frac{c_i'}{c_i} = \frac{V_i^{\text{дост}}}{V_{\text{n}}} \frac{\gamma_i}{\gamma_i'} \exp \left[ -\frac{\mu_i^0 - \mu_i^{0'}}{RT} \right] \quad (14)$$

Здесь  $V_i^{\text{дост}}$  — часть  $V_{\text{n}}$ , состоящая из объема пор, доступных для макромолекул  $i$ -го сорта [1],  $\gamma_i$  и  $\gamma_i'$ ,  $\mu_i^0$  и  $\mu_i^{0'}$  — коэффициенты химических активностей и стандартные химические потенциалы макромолекулярных фракций в каждой из фаз.

Используя равенство (8), получим искомое соотношение между вероятностями сорбции и десорбции в стационарном случае

$$\left( \frac{\lambda_i}{\lambda_i'} \right)^{\text{ст}} = \frac{\gamma_i}{\gamma_i'} \frac{V_i^{\text{дост}}}{V_0} \exp \left[ \frac{\mu_i^0 - \mu_i^{0'}}{RT} \right] \quad (15)$$

Найдем соотношение между вероятностями сорбции и десорбции в условиях хроматографического опыта. Квазиравновесность процесса, связанная с промыванием колонки, приводит к замене равенства (9) на

$$\mu_i' = \mu_i + \Delta \mu_i, \quad (16)$$

где  $\Delta \mu_i$  — малая величина, появляющаяся из-за отклонения концентрации  $c_i$  от равновесной.

Предполагая, что области равновесных концентраций подвижной и неподвижной фаз смешены друг относительно друга на расстояние  $\Delta z$ , перепишем условие (16) в виде

$$\mu'(c_{i_{\text{эфф}}}^{\text{дост}}(z, t)) = \mu(c_i(z + \Delta z, t)) \quad (17)$$

Разлагая правую часть этого равенства в ряд и вводя «время запаздывания»  $\tau$  [3], получим

$$\mu'(c_{i_{\text{эфф}}}^{\text{дост}}) = \mu \left( c_i + \frac{\partial c}{\partial z} u \tau_i \right),$$

или

$$\mu_i^0 + RT \ln \left( \gamma_i' c_i' \frac{V_{\text{n}}}{V_i^{\text{дост}}} \right) = \mu_i^0 + RT \ln \left[ \gamma_i \left( c_i + \frac{\partial c_i}{\partial z} u \tau_i \right) \right]$$

Откуда

$$\frac{c_i}{c_i'} + \frac{1}{c_i'} \frac{\partial c_i}{\partial z} u \tau_i = \frac{\gamma_i'}{\gamma_i} \frac{V_{i_{\text{эфф}}}^{\text{дост}}}{V_{\text{n}}} \exp \left[ -\frac{\mu_i^0 - \mu_i^{0'}}{RT} \right] \quad (18)$$

С другой стороны, подставляя равновесную концентрацию в уравнение кинетики сорбции (2), найдем

$$V_0 \lambda_i \left( c_i + \frac{\partial c_i}{\partial z} u \tau_i \right) - \lambda_i' c_i' V_{\text{n}} = 0 \quad (19)$$

Это приводит к выражению

$$\frac{V_{\text{n}}}{V_0} \frac{\lambda_i'}{\lambda_i} = \frac{c_i}{c_i'} + \frac{1}{c_i'} \frac{\partial c_i}{\partial z} u \tau_i, \quad (20)$$

которое при замене его правой части в соответствии с (18) сводится к равенству

$$\frac{\lambda_i}{\lambda_i'} = \frac{\gamma_i}{\gamma_i'} \frac{V_{i_{\text{эфф}}}^{\text{дост}}}{V_0} \exp \left[ -\frac{\mu_i^0 - \mu_i^{0'}}{RT} \right], \quad (21)$$

формально совпадающему с (15), но отличающемуся от него величиной объема доступных пор, определенного равенством (22), полученным в [1]

$$V_{i_{\text{эфф}}}^{\text{дост}} = V_i^{\text{дост}} \exp \left[ - \frac{(r + a_i)^2 u^2}{D_i^2} \right], \quad (22)$$

где  $(r + a_i)$  характеризует ширину каналов подвижной фазы,  $u$  — скорость элюции,  $D_i$  — коэффициент диффузии макромолекул  $i$ -го сорта в данном растворе. Полученный результат можно сформулировать в виде следующей теоремы.

**Теорема 1.** Соотношение между вероятностями сорбции и десорбции определяется «пористостью» сорбента и молекулярными характеристиками исследуемого полимера. Его зависимость от скорости промывания колонки обусловлена изменением эффективного объема доступных пор. Соотношение это записывается в виде (21) и в стационарном случае сводится к коэффициенту распределения, умноженному на коэффициент пористости  $V_n/V_0$ .

**Динамика сорбции.** Решающую роль в изучении динамики сорбции играет уравнение баланса веществ, к выводу которого мы приступаем.

Пусть внутри пористой среды, заполняющей колонку, движется установившийся поток, являющийся раствором нескольких полимерных фракций. Этот поток будем считать ламинарным, а жидкость в нем несжимаемой. Выделим в колонке произвольный объем подвижной фазы  $V$ , ограниченный стенками каналов и двумя поперечными сечениями. Число макромолекул  $i$ -й фракции  $N_i$ , проходящих в единицу времени через поверхность  $S$ , ограничивающую этот объем, равно

$$N_i = - \iint_S J_i ds - \iiint_V \left[ \frac{\partial c_i}{\partial t} \right]_{\text{сорб}} dV \quad (23)$$

Здесь  $J_i = c_i \mathbf{u} - D_i \cdot \text{grad } c_i$  есть поток макромолекул через поверхность  $S$ , слагающийся из конвективного  $c_i \mathbf{u}$  и квазидиффузионного  $D_i \cdot \text{grad } c_i$  потоков;  $\left[ \frac{\partial c_i}{\partial t} \right]_{\text{сорб}}$  — изменение числа макромолекул внутри элемента рассматриваемого объема в результате сорбции — десорбции.

С другой стороны, изменение количества макромолекул в объеме  $V$  за единицу времени равно

$$\iiint_V \frac{\partial c_i}{\partial t} dV \quad (24)$$

Объединяя (23) и (24), получим следующее уравнение баланса

$$\iiint_V \frac{\partial c_i}{\partial t} dV = - \iiint_V \left( \text{div } J_i + \left[ \frac{\partial c_i}{\partial t} \right]_{\text{сорб}} \right) dV \quad (25)$$

Ввиду произвольности объема  $V$  отсюда следует

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \text{div } J_i + \left[ \frac{\partial c_i}{\partial t} \right]_{\text{сорб}} = - (\mathbf{u} \cdot \text{grad } c_i) - c_i \text{div } \mathbf{u} + D_i \cdot \Delta c_i - \left[ \frac{\partial c_i}{\partial t} \right]_{\text{сорб}}$$

Ограничеваясь случаем  $u = u_z \equiv u$ ,  $\text{grad } c_i = \partial c_i / \partial z$ , получим

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - u \frac{\partial c_i}{\partial z} - \left[ \frac{\partial c_i}{\partial t} \right]_{\text{сорб}} \quad (26)$$

Из уравнения (2) видно, что

$$\frac{V_n}{V_0} \frac{\partial c'_i}{\partial t} = - \left[ \frac{\partial c_i}{\partial t} \right]_{\text{сорб}}$$

Используя это, перепишем уравнение (26) в виде (27) и решим его совместно с (4)

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_i}{\partial t} &= D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - u \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{V_n}{V_0} \lambda_i' c_i' - \lambda_i c_i \\ \frac{\partial c_i'}{\partial t} &= \frac{V_0}{V_n} \lambda_i c_i - \lambda_i' c_i\end{aligned}\quad (27)$$

Полученная система дифференциальных уравнений полностью описывает процесс, происходящий в хроматографической колонке. С учетом решения (5) уравнения (2) эта система сводится к следующему интегро-дифференциальному уравнению:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - u \frac{\partial c_i}{\partial z} - \lambda_i c_i + \lambda_i \lambda_i' \int_0^t c_i(z, t') e^{\lambda_i'(t'-t)} dt' \quad (28)$$

Его решение будем искать в виде бесконечного ряда по степеням  $\lambda_i'$

$$c_i(z, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda_i'^k c_{i,k} \quad (29)$$

Поскольку этот ряд равномерно сходится по отношению к  $t$  в промежутке от нуля до  $t$ , то, подставляя его вместо  $c_i(z, t)$  в (28), можно почленно интегрировать и, приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях  $\lambda_i'$  в обеих частях полученного равенства, получить формулы для последовательного определения  $c_{i,k}(z, t)$

$$\begin{aligned}\sum_{k=0}^{\infty} \lambda_i'^k c_{i,k} &= \frac{1}{\lambda_i} \left[ D_i^* \frac{\partial^2 \sum \lambda_i'^k c_{i,k}}{\partial z^2} - \frac{\partial \sum \lambda_i'^k c_{i,k}}{\partial z} - \frac{\partial \sum \lambda_i'^k c_{i,k}}{\partial t} \right] + \\ &+ \lambda_i' \int_0^t \sum \lambda_i'^k c_{i,k}(z, t') e^{\lambda_i'(t'-t)} dt'\end{aligned}$$

Откуда находим

$$c_{i,0} = \frac{1}{\lambda_i} \left[ D_i^* \frac{\partial^2 c_{i,0}}{\partial z^2} - u \frac{\partial c_{i,0}}{\partial z} - \frac{\partial c_{i,0}}{\partial t} \right] \quad (30)$$

$$c_{i,1} = \frac{1}{\lambda_i} \left[ D_i^* \frac{\partial^2 c_{i,1}}{\partial z^2} - u \frac{\partial c_{i,1}}{\partial z} - \frac{\partial c_{i,1}}{\partial t} \right] + \int_0^t c_{i,0}(z, t') e^{\lambda_i'(t'-t)} dt' \quad (31)$$

$$c_{i,2} = \frac{1}{\lambda_i} \left[ D_i^* \frac{\partial^2 c_{i,2}}{\partial z^2} - u \frac{\partial c_{i,2}}{\partial z} - \frac{\partial c_{i,2}}{\partial t} \right] + \int_0^t c_{i,1}(z, t') e^{\lambda_i'(t'-t)} dt' \quad (32)$$

В элютивной хроматографии колонку можно рассматривать неограниченной с обеих концов, т. е. протянувшейся вдоль оси  $OZ$  от  $-\infty$  до  $\infty$ . При этом начало координат удобно считать лежащим в сечении колонки, в которое в начальный момент времени  $t = 0$  был внесен предельно узкий слой исследуемого вещества, т. е.

$$c_i(z, 0) = q_i \delta(z), \quad (33)$$

где  $q_i$  — количество внесенного вещества,  $\delta(z)$  — дельта-функция Дирака.

С момента времени  $t > 0$  колонка промывается растворителем. Процесс, происходящий в ней, описывается интегро-дифференциальным уравнением (28) или, что то же, совокупностью уравнений (30)–(32)

и т. д. В такой постановке каждое из этих уравнений идентично с дифференциальными уравнениями, описывающими процесс распространения тепла в бесконечном стержне.

Начальные условия для решения уравнений (30) — (32) выберем следующим образом:

$$c_i(z, 0) = q_i \delta(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda_i'^k c_{i,k}(z, 0) \quad (34)$$

Приравнивая члены с одинаковыми степенями  $\lambda_i'$  в правой и левой частях равенства (34), получим

$$\begin{aligned} c_{i,0}(z, 0) &= q_i \delta(z) \\ c_{i,k}(z, 0) &= 0, \text{ для } k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (35)$$

Уравнения (31) — (33) с начальными условиями (35) будем решать с помощью следующей подстановки:

$$c_{i,k}(z, t) \equiv m_{i,k}(z, t) e^{\alpha_i z + \beta_i t} \quad (36)$$

$$\alpha_i \equiv u / 2D_i^*, \quad \beta_i \equiv -(u^2 / 4D_i^* + \lambda_i)$$

Тогда из (31) получим

$$\frac{\partial m_{i,0}(z, t)}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 m_{i,0}(z, t)}{\partial z^2} \quad (37)$$

Его решение

$$m_{i,0}(z, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{4D_i^* t}} e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4D_i^* t}} c_{i,0}(\xi, 0) e^{-\alpha_i \xi} d\xi \quad (38)$$

при использовании условия (35) приводит к отысканию «нулевого приближения» решения уравнения (28)

$$c_{i,0}(z, t) = \frac{q_i}{\sqrt{4\pi D_i^* t}} e^{-\frac{(z-ut)^2}{4D_i^* t} - \lambda_i t} \quad (39)$$

Уравнение (31) сводится к следующему:

$$\frac{\partial m_{i,1}}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 m_{i,1}}{\partial z^2} + \lambda_i e^{-\alpha_i z - \beta_i t} \int_0^t c_{i,0}(z, t') e^{\lambda_i'(t'-t)} dt' \quad (40)$$

Решая (40) и возвращаясь к искомой функции  $c_{i,1}(z, t)$ , получим

$$\begin{aligned} c_{i,1}(z, t) &= \lambda_i e^{\alpha_i t + \beta_i t} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^t \frac{d\xi dt'}{\sqrt{4\pi D_i^* (t-t')}} e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4D_i^* (t-t')}} e^{-\alpha_i \xi - \beta_i t'} \times \\ &\times \int_0^{t'} c_{i,0}(z, t'') e^{\lambda_i'(t''-t')} dt'' = q_i \lambda_i \int_0^t \int_{t-t'}^{t'} \frac{dt' dt''}{\sqrt{4\pi D_i^* t''}} e^{-\frac{(z-ut'')^2}{4D_i^* t''} - \lambda_i t'' + \lambda_i'(t''-t)} \end{aligned} \quad (41)$$

Уравнение (32) сводится к

$$\frac{\partial m_{i,2}}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 m_{i,2}}{\partial z^2} + \lambda_i e^{-\alpha_i z - \beta_i t} \int_0^t c_{i,1}(z, t') e^{\lambda_i'(t-t')} dt' \quad (42)$$

Решая его, как и (40), найдем

$$c_{i,2}(z, t) = q_i \lambda_i^2 \int_0^t \int_0^{t'} \int_0^{t''} \int_0^{(t+t'-t'')} \frac{dt' dt'' dt''' dt''''}{\sqrt[4]{4\pi D_i t''''}} \times \\ \times \exp \left[ -\frac{z - ut''''}{4D_i t''''} - \lambda_i t''' + \lambda_i'(t'''' - t) \right] \quad (43)$$

Здесь  $t'$ ,  $t''$ ,  $t'''$ ,  $t''''$  — переменные интегрирования. Остальными членами ряда (34), которые вычисляются аналогичным образом, можно пренебречь ввиду их малости.

Найдем математическое ожидание  $a_i(\lambda_i, t)$  макромолекул  $i$ -й фракции в подвижной фазе колонки

$$a_i(\lambda_i, t) = \frac{1}{q_i} \int_{-\infty}^{+\infty} z c_i(z, t) dz = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda_i'^k a_{i,k} \quad (44)$$

Подставляя в (44) выражения (39), (41) и (43), найдем

$$a_{i,0} = ut e^{-\lambda_i t} \quad (45)$$

$$a_{i,1} = ut e^{-\lambda_i t} \frac{\lambda_i \lambda_i'}{\lambda_i' - \lambda_i} \left( t - \frac{2}{\lambda_i' - \lambda_i} - 2 \frac{e^{-(\lambda_i' - \lambda_i)t} - 1}{t(\lambda_i' - \lambda_i)^2} \right) \quad (46)$$

Выражения для  $a_{i,1}$  и  $a_{i,2}$  значительно упрощаются в случае равенства  $\lambda_i$  и  $\lambda_i'$ . При этом

$$a_{i,1} = ut e^{-\lambda_i t} \frac{\lambda_i^2 t^2}{3} \quad (47)$$

$$a_{i,2} = ut e^{-\lambda_i t} \frac{3\lambda_i^4 t^4}{40} \quad (48)$$

Подставляя (45) и (46) в (44), получим

$$a(\lambda_i, \lambda_i', t) = ut e^{-\lambda_i t} \times \\ \times \left[ 1 + \frac{\lambda_i \lambda_i'}{\lambda_i' - \lambda_i} \left( t - \frac{2}{\lambda_i' - \lambda_i} - 2 \frac{e^{-(\lambda_i' - \lambda_i)t} - 1}{t(\lambda_i' - \lambda_i)^2} \right) + \dots \right] \quad (49)$$

Для дисперсии, используя выражения (39), (41), (43) и (49), найдем

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{q_i} \int_{-\infty}^{+\infty} (z - a_i)^2 c_i(z, t) dz \approx 2D_i t \frac{a_i}{ut} \quad (50)$$

**Описание хроматографического процесса с помощью равновесных коэффициентов распределения и обсуждение полученных результатов.** Анализ полученных величин  $a_i$ ,  $\sigma_i$  и  $c_i(z, t)$  показывает, что хроматограмма отличается от гауссовой кривой. Ее максимум и математическое ожидание смешены друг относительно друга. Это смещение есть функция скорости промывания колонки, времени «запаздывания»  $t$ , специфических свойств сорбента и исследуемого полимера и отчетливо проявляется в зависимости коэффициента распределения от этих параметров.

Рассматриваемый как функция времени и координат коэффициент распределения данной макромолекулярной фракции, определяемый равенством  $K_{p,i} \equiv c'_i / c_i$ , с помощью (20) может быть представлен в виде

$$K_{p,i}(z, t) = \frac{V_0}{V_\pi} \frac{\lambda_i}{\lambda_i'} \left( 1 + \frac{1}{c_i} \frac{\partial c_i(z, t)}{\partial z} ut_i \right) \quad (51)$$

В точке максимума кривой  $\frac{\partial c_i(z, t)}{\partial z} = 0$  и  $K_p$  принимает значение

$$K_{p_i} = \frac{V_0}{V_n} \frac{\lambda_i}{\lambda'_i} = \frac{\gamma_i}{\gamma'_i} \frac{V_{i_{\text{эфф}}}^{\text{дост}}}{V_n} \exp \left[ -\frac{\mu_i^0 - \mu_i^{0'}}{RT} \right] \quad (52)$$

Таким образом, мы приходим к следующему результату.

**Теорема 2.** Отношение вероятностей сорбции и десорбции вне зависимости от режима работы хроматографической колонки определяет равновесный коэффициент распределения (52), который соответствует максимуму хроматографического пика.

Если пренебречь отклонением кривой от гауссова вида и считать

$$c_i(z, t) = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(z-a_i)^2}{2\sigma_i^2}}, \quad (53)$$

то из (51) последует

$$K_{p_i}(z, t) = \frac{\lambda_i}{\lambda'_i} \frac{V_0}{V_n} \left[ 1 - \frac{z - a_i}{\sigma_i^2} u \tau_i \right] \quad (54)$$

Легко видеть, что позади максимума пика ( $|z| < |a_i|$ ) коэффициент распределения в колонке завышен, а впереди ( $|z| > |a_i|$ ) — занижен по сравнению со значением в максимуме  $V_0 / V_n \cdot \lambda_i / \lambda'_i$ , где между обеими фазами колонки всегда имеет место динамическое равновесие.

Стремление к установлению равновесиягонит макромолекулы, находящиеся в «хвосте» пика, из неподвижной фазы в подвижную. Иными словами, в хвосте имеет место явно выраженная тенденция к уменьшению величины  $K_{p_i}(z, t)$  до равновесного значения  $V_0 / V_n \cdot [\lambda_i / \lambda'_i]^{\text{ст}}$ .

Для макромолекул, опережающих максимум пика, стремление к равновесию направляет макромолекулы из подвижной фазы в неподвижную, что приводит к росту  $K_p$  до значения  $V_0 / V_n \cdot [\lambda_i / \lambda'_i]^{\text{ст}}$ .

Математически описанные метаморфозы, происходящие с макромолекулами, выражаются изменением знака и абсолютной величины производной  $\partial c_i'(z, t) / \partial t$ , которая для гауссовой кривой выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial c_i'(z, t)}{\partial t} = \frac{V_0}{V_n} \lambda_i u \tau_i c_i(z, t) \frac{z - a_i}{\sigma_i^2} \quad (55)$$

Увеличение скорости промывания колонки приводит к росту разности  $|K_{p_i}(z, t) - \frac{\lambda_i}{\lambda'_i} \frac{V_0}{V_n}|$ , что делает обмен между фазами более интенсивным. Вследствие этого, а также уменьшения величины  $\lambda_i / \lambda'_i \cdot V_0 / V_n$  с ростом скорости элюции, для вымывания макромолекул нужен меньший элюционный объем.

Действительно, используя выражение для  $a_i$ , находим

$$V_e = \frac{Sl e^{\lambda_i t}}{1 + \frac{\lambda_i \lambda'_i}{\lambda'_i - \lambda_i} \left[ t - \frac{2}{\lambda'_i - \lambda_i} - 2 \frac{e^{-(\lambda'_i - \lambda_i)t} - 1}{t(\lambda'_i - \lambda_i)^2} \right] + \dots} \quad (56)$$

Здесь  $t$  — фиксированное время наиболее вероятного выхода макромолекулы из колонки,  $S$  — суммарное сечение всех каналов колонки,  $l$  — ее длина. Из этого выражения видно, что количество растворителя  $V_e$ , необходимое для вымывания из колонки половины исследуемого вещества, растет вместе с ростом  $\lambda_i$ . Но  $\lambda_i$  убывает с ростом скорости  $u$ , с увеличением размеров каналов и уменьшением других возможностей для сорбции. Следовательно,  $V_e$  будет уменьшаться с ростом  $u$ .

Линейная связь между концентрациями в подвижной и неподвижной фазах, справедливая для макромолекул, находящихся в максимуме хроматографического пика, позволяет значительно упростить описание движения макромолекулярных фракций вдоль колонки. Оказывается, что максимум хроматографического пика распределен по гауссовому закону

$$c_i(z, t) = \frac{q_i}{\sqrt{4\pi D_i^* / \left(1 + K_{p_i} \frac{V_n}{V_0}\right)}} \exp \left[ -\frac{\left(z - \frac{ut}{1 + K_{p_i} V_n / V_0}\right)^2}{4D_i^* t / \left(1 + K_{p_i} \frac{V_n}{V_0}\right)} \right] \quad (57)$$

Со следующими значениями математического ожидания и дисперсии:

$$\mu_i = \frac{ut}{1 + K_{p_i} V_n / V_0}, \quad \sigma_i^2 = \frac{2D_i^* t}{1 + K_{p_i} V_n / V_0}, \quad (58)$$

где коэффициент распределения  $K_{p_i}$  определен формулой (52).

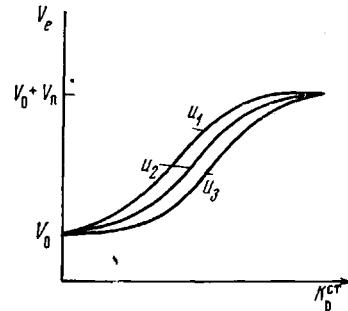
Удерживаемый объем  $V_e$ , соответствующий максимуму хроматографического пика, определяется с помощью  $K_p$  следующим образом:  $V_e = V_0 + V_n K_p$ . Это приводит к зависимости  $V_e$  от стационарной части  $K_p$ , изображенной на рисунке и объясняющей связь  $V_e$  с  $u$ , обнаруженную Яу, Малоне [4], Халлером [5] и др.

Из развитого в работе формализма естественным образом следует возможность построения универсальной калибровочной кривой, общей для всех полимеров. Экспериментальные работы в этом направлении уже проводятся [6—8]. В них в качестве универсального калибровочного параметра используется объем макромолекул или пропорциональная ему величина — произведение характеристической вязкости на молекулярный вес  $[\eta] \cdot M$ . По-видимому, с тем же успехом в качестве универсального калибровочного параметра может быть использован коэффициент диффузии макромолекул. Естественно, что наиболее точным универсальным калибровочным параметром является  $K_{p_i}^{ct} = \lambda_i / \lambda_i' \cdot V_0 / V_n$ , куда входят структурные и гидродинамические характеристики макромолекул и хроматографической колонки и термодинамические свойства системы полимер — сорбент — растворитель.

Установление зависимости  $V_e$  от скорости элюции позволяет поставить вопрос об оптимизации хроматографического эксперимента, ибо от этих же параметров зависит и коэффициент квазидиффузии  $D_i^*$ , ответственный за размывание хроматографического пика, а эффективность хроматографии связана с коэффициентом разделения  $K_p$  формулой

$$K_p = \frac{V_e^{i+1} - V_e^i}{\sqrt{2D_i^* t} + \sqrt{2D_{i+1}^* t}}$$

Авторы благодарны Ю. Е. Эйнеру за дискуссию по затронутым в работе вопросам.



Зависимость удерживаемых объемов  $V_e$  от стационарной части коэффициента распределения

$$K_p^{ct} = \frac{\gamma_i}{\gamma'_i} \frac{V_i}{V_n} \exp \left[ -\frac{\mu_i^0 - \mu_i^{0'}}{RT} \right], \quad u_1 < u_2 < u_3 — \text{скорости элюции}$$

## Выводы

Элютивная динамика сорбции макромолекул на пористых сорбентах рассмотрена с использованием принципов случайных блужданий и квазиравновесности хроматографического процесса. Показано, что последний может быть охарактеризован отношением вероятностей сорбции и десорбции, которое задает равновесный коэффициент распределения в максимуме хроматографического пика. Зависимость этого отношения от скорости элюции ( $u$ ) приводит к согласующейся с экспериментом связи  $\mu$  с удерживаемым объемом. Теоретически обоснована возможность универсальной калибровки хроматографа для анализа полимеров.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7 VIII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. З. Виленчик, Б. Г. Белен'кий, J. Chromatogr., 56, 13, 1971.
2. В. В. Рачинский, Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии, изд-во «Наука», 1968.
3. С. Е. Бреслер, Л. С. Уфлянд, Ж. техн. физики, 23, 1443, 1953.
4. W. W. Yau, C. P. Malone, J. Polymer Sci., 8, B-5, 663, 1967.
5. W. Haller, J. Chromatogr., 32, 676, 1968.
6. H. Benouit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, I. G. Zilliach, J. Chem. Phys., 63, 1507, 1966.
7. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benouit, Polymer Letters, 5, 753, 1967.
8. G. Meyerhoff, Makromolek. Chem., 89, 282, 1965.

---

## MOLECULAR-STATISTICAL DESCRIPTION OF THE PROCESS OF SEPARATION OF MACROMOLECULES IN CHROMATOGRAPHIC COLUMNS

*L. Z. Vilenchik, B. G. Belen'kit*

### Summary

The elutive dynamics of sorption of macromolecules on porous sorbents have been considered using the results of the random walk theory under the assumption that the chromatographic process is a quasi-equilibrium one. This process is characterized by the ratio of the sorption-desorption probabilities in unit time, which determines the distribution coefficient at the chromatographic peak maximum and depends on the elution rate. The conditions for universal calibration of the chromatograph have been established.

---