

рении растворов, близких по свойствам, измеряли приращения ΔT^* , которые фиксировали по смещению начала особенности. Зная цену деления шкалы осциллографа в единицах R_i , определяли ΔR_i , соответствующее смещению, и соответственно ΔT^* . Погрешность измерения ΔT^* составляла в этом случае $\pm 1^\circ$.

В работе исследовали зависимость ΔT^* от концентрации для малоконцентрированных растворов полистирола в мономере, которая представлена на рис. 6. Зависимости ΔT^* от условий полимеризации в диапазоне температур 114–130° не наблюдалось.

Поступила в редакцию
13 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Дмитренко, А. В. Гурская, Б. И. Ильин, Г. Г. Спирин, Высокомолек. соед., A16, 1417, 1974.
2. Г. Карслоу, Д. Егер, Теплопроводность твердых тел, «Наука», 1964.
3. J. K. Horrocks, E. McLoughlin, Proc. Roy. Soc. (L), A273, 259, 1963.
4. П. А. Павлов, В. П. Скрипов, Теплофизика высоких температур, 1965, № 1, 109.
5. В. П. Скрипов, Метастабильная жидкость, «Наука», 1972.
6. G. W. Schulz, E. Huseman, Phys. Chem., 1334, 187, 1936.
7. Сб. Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1953, № 2.
8. Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972.

УДК 541.64:543.544

О ВНУТРИДИФФУЗИОННЫХ РЕЖИМАХ РАБОТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ ПРИ ЭЛЮТИВНОМ РАЗДЕЛЕНИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Г. Э. Елькин, Ю. Я. Лебедев, Г. В. Самсонов

Проведено исследование асимптотических решений элютивной задачи хроматографии при внутридиффузационной кинетике процесса. Показано, что при хроматографии веществ, медленно диффундирующих в неподвижной фазе (например, при гель-хроматографии) возможны два резко отличающихся по своим характеристикам режима: «начальный», имеющий место при малых длинах колонки, больших скоростях элюента и крупных зернах неподвижной фазы, и предельный – при больших длинах колонки, малых скоростях элюента, мелком зерне. В первом случае зона хроматографируемого вещества асимметрична, положение максимума не совпадает с равновесным; во втором – симметричная зона движется по законам, хорошо известным в теории хроматографии. Показано, что осуществимость того или иного режима работы хроматографической колонки определяется безразмерным критерием – обобщенной длиной колонки.

Существующие теории хроматографических процессов разделения и анализа высокомолекулярных веществ (например, теория гель-проникающей хроматографии) основаны на использовании представлений, вполне оправдавших себя при описании хроматографических процессов, протекающих с участием низкомолекулярных соединений (ионов минеральных солей, кислот и оснований, простейших органических молекул и ионов аминокислот и низших пептидов). Большинство подобных теорий, если отвлечься от деталей, описывает один и тот же режим, основные черты которого сводятся к следующему: зоны индивидуальных разделяемых веществ или узких фракций полимеров на выходе из колонки описываются кривыми, близкими к симметричной гауссовой форме. Максимальная концентрация в зоне обратно пропорциональна квадратному корню из расстояния, пройденного зоной по колонке. Элюционный объем, соответствующий максимальной концентрации вещества в зоне (удерживаемый объем), определяется равновесным коэффициентом распределения K_d и не зависит от кинетических характеристик процесса. Подобная картина хроматографического процесса предсказывается теориями, построенными на методе послойного расчета [1], на статистическом рассмотрении процесса адсорбции [2], на использовании концепций «движущих сил» в массообмене [3] или на использовании понятия «времени запаздывания» [4]. В связи с этим в развивающихся до последнего времени теориях хроматографии высокомолекулярных веществ [5, 6] основное внимание уделялось закономерностям перемещения максимума хроматографической зоны, для чего, если речь идет о рассматриваемом режиме, достаточно использовать теорию равновесной хроматографии. Влияние различных неравновесных факторов, ответст-

венных за размывание зоны (внутренняя и внешняя диффузия, продольное перемешивание, скорость собственно акта сорбции), в хроматографических процессах подобного типа учитывается путем простого суммирования соответствующих характеристических величин — кинетических сопротивлений, времен запаздывания, коэффициентов квазидиффузии. Отклонения от этих простых закономерностей, предсказываемые некоторыми из перечисленных теорий, как правило, не рассматриваются, поскольку неизвестно, являются ли они следствием выхода за пределы применимости теорий или отражают реальное физическое явление.

Анализ границ применимости исходных предпосылок и уравнений показывает, что такие теории справедливы лишь для относительно быстро протекающих процессов межфазного массообмена. Если наиболее медленным из таких процессов является внутренняя диффузия, то обычное условие применимости упомянутых выше теорий хроматографии может быть приведено к виду

$$t_{\max} \gg R^2/e\bar{D} \quad (1)$$

где t_{\max} — время появления из колонки максимума зоны, сек.; R — радиус набухшего сферического зерна сорбента или геля, см; \bar{D} — эффективный коэффициент диффузии внутри зерна сорбента или геля, $\text{см}^2/\text{сек}$; e — числовой множитель, равный 15 для сферического зерна. При соблюдении условия (1), которое, однако, нуждается в уточнении, максимум зоны движется по закону, близкому к предсказываемому равновесной теорией. По причинам, которые станут яснее из дальнейшего, будем называть такой режим хроматографии предельным. Однако условие (1) становится трудно выполнимым уже при хроматографии сравнительно простых органических веществ, а тем более высокомолекулярных вследствие резкого замедления их диффузии внутри зерна сорбента, о чем свидетельствуют, например, имеющиеся в литературе данные о кинетике сорбции таких веществ в набухающих ионообменных смолах (коэффициенты диффузии в гелевой фазе составляют для них величины 10^{-6} — $10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ или еще меньшие). Характеристическое время внутренней диффузии (время запаздывания) $R^2/15\bar{D}$ достигает для таких систем десятков минут или даже часов.

Существующие теории не отвечают на вопрос, каковы закономерности хроматографии, если условие (1) не выполнено. Для этого необходим более общий подход, позволяющий описать неравновесный хроматографический процесс не только на его поздних, но и на более ранних стадиях. Во внутридиффузионном случае такой подход сводится к моделированию кинетики как процесса нестационарной диффузии, подчиняющейся второму закону Фика, с постоянным (в первом приближении) коэффициентом диффузии [7—11]. Решение этой задачи при заданном в неявном виде равновесном граничном условии на поверхности зерна хорошо известно в теории теплопроводности и диффузии [12]. Для сферического зерна при линейной изотерме (т. е. постоянстве K_d) и нулевом начальном условии это решение может быть представлено в виде кинетического уравнения

$$\frac{\partial \langle a \rangle}{\partial t} = 6K_d \frac{\bar{D}}{R^2} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \sum_{n=1}^{\infty} \left[\exp - \left(\frac{n\pi}{R} \right)^2 \bar{D}(t-\xi) \right] c(x, \xi) d\xi, \quad (2)$$

где $\langle a \rangle$ — средняя по объему зерна концентрация вещества в неподвижной фазе в момент времени t в сечении колонки, находящемся на расстоянии x от начала; $c(x, t)$ — концентрация в подвижной фазе, зависящая от координаты x и времени t . Это уравнение должно быть решено совместно с дифференциальным уравнением материального баланса, которое без учета продольного перемешивания может быть записано в виде

$$\alpha \frac{\partial c}{\partial t} + (1-\alpha) \frac{\partial \langle a \rangle}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

где v — линейная скорость движения раствора в колонке над слоем сорбента; α — доля свободного объема колонки. Задача сводится к нахождению функции $c(x, t)$, удовлетворяющей (2), (3) и начально-краевым условиям

$$c(x, +0) = 0 \quad (4)$$

$$c(+0, t) = \varphi(t) \quad (5)$$

Строгие численные и аналитические решения этой и более сложной задачи были получены различными авторами для фронтального процесса ($\varphi(t) = c_0 = \text{const}$) [7, 8], но не было проведено анализа этих решений, позволяющего оценить режимы хроматографического процесса. Истинный хроматографический процесс для любой системы, в том числе при хроматографии высокомолекулярных веществ (элюция бесконечно узкой зоны), также может быть описан системой (2), (3) при условиях (4)

и (5), если граничное условие (5) для $x \rightarrow +0$ задать в виде

$$c(+0, t) = \frac{Q}{vS} \delta(t), \quad (6)$$

где $\delta(t)$ — дельта-функция Дирака, используемая в качестве математического представления бесконечно узкой зоны; S — площадь сечения колонки, Q — количество введенного в колонку вещества.

Точное решение элюционной задачи для любых периодов хроматографического процесса имеет вид, не удобный для расчетов и теоретического анализа. Более удобны асимптотические решения для малых и больших времен, получаемые путем задания соответствующих асимптотических представлений ряда, стоящего под интегралом в (2) [9, 10]. Для малых времен нами, как и в [10], использовано следующее представление:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[- \left(\frac{n\pi}{R} \right)^2 \bar{D}t \right] \approx \frac{1}{2} \left(\frac{R}{\sqrt{\pi \bar{D}t}} - 1 \right) \quad (7)$$

Для больших времен в отличие от [10] использовано полученное операционным методом выражение

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[- \left(\frac{n\pi}{R} \right)^2 \bar{D}t \right] \approx \exp \left(-\pi^2 \frac{\bar{D}}{R^2} t \right) + \frac{(\pi^2 - 6) R^2}{6\pi^2 \bar{D}} \delta(t), \quad (7')$$

в котором член $\delta(t)$ учитывает особенность ряда при $t \rightarrow 0$. Использование таких представлений при решении системы (2) — (5) приводит к получению взаимно перекрывающихся асимптотических решений ряда хроматографических задач. Асимптотическое решение элютивной задачи для малых времен имеет вид

$$c = \begin{cases} 0 & \text{при } \tau < 0 \\ \frac{\bar{D}Q\lambda}{2\sqrt{\pi} R^2 v S \tau^{3/2}} \exp(\lambda - \lambda^2/4\tau) & \text{при } \tau > 0 \end{cases} \quad (8)$$

Здесь обобщенные переменные безразмерное время τ и безразмерная длина λ в совокупности включают все постоянные (для данного опыта) параметры хроматографической системы

$$\tau = \frac{\bar{D}}{R^2} \left(t - \alpha \frac{x}{v} \right); \quad \lambda = 3(1-\alpha) K_d \frac{\bar{D}}{R^2 v} x \quad (9)$$

Выражение (8) может быть получено также дифференцированием по времени решения для соответствующей фронтальной задачи [9]. Для больших времен, используя выражение (7'), получаем

$$c = \begin{cases} 0 & \text{при } \tau < b\lambda \\ \frac{\pi \bar{D} Q}{R^2 v S} \sqrt{\frac{2\lambda}{\tau - b\lambda}} \exp[-\pi^2(\tau - b\lambda) - 2\lambda] I_1(z) (2\pi\sqrt{2\lambda(\tau - b\lambda)}) & \text{при } \tau > 0, 13\lambda \end{cases} \quad (10)$$

где $I_1(z)$ — функция Бесселя первого порядка от мнимого аргумента; $b = (\pi^2 - 6)/3\pi^2 \approx 0,13$.

В совокупности оба решения с достаточной для качественного теоретического анализа и практических оценок точностью описывают процесс при всех значениях величины τ . Для случая $\tau \leq 0,19$ следует использовать формулу (8), а для $\tau \geq 0,19$ — формулу (10) (неравенства соответствуют областям минимального расхождения решений). Особенности соответствующих режимов лучше всего прослеживаются при сопоставлении выходных кривых для различных фиксированных значений безразмерной величины λ . Такие кривые, рассчитанные с помощью формул (8) и (10), приведены на рис. 1 и 2 в координатах концентрация — объем элюента. Для удобства сравнения с экспериментальными данными кривые рассчитаны с использованием близких к встречающимся в гель-хроматографических экспериментах значениям параметров, определяющихся, согласно (9), безразмерные координаты τ и λ . Из рис. 1 и 2 видно, что лишь при $\lambda \gg 1$ форма кривых эволюционирует приблизительно так, как это предсказывается существующими теориями для предельного — квазиравновесного режима. Эволюция кривых при $\lambda \leq 1$ подчиняется другим закономерностям: кривые резко асимметричны, с крутым передним фронтом и раз-

мытой задней границей; уменьшение концентрации в максимуме и увеличение ширины зоны происходят гораздо сильнее, чем при предельном режиме. Концентрация элюируемого вещества на задней границе зоны сравнительно медленно, асимптотически приближается к нулю, что при очень малых λ может приводить к не-полному элюированию вещества из колонки за конечный промежуток времени, по истечении которого концентрация на выходе практически перестанет уменьшаться, оставаясь хотя и малой, но не равной нулю. Этот эффект, как бы необратимого связывания неподвижной фазой, часто наблюдается при хроматографии высокомолекулярных веществ. С точки зрения рассматриваемой теории он вызывается не каким-либо сильным специфическим взаимодействием вещества с неподвижной фазой в колонке, а только неблагоприятными кинетическими условиями

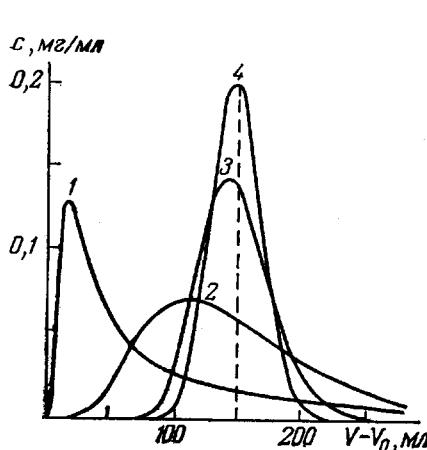


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость c от $V - V_0$ при $K_d = 0,5$, $L = 106$ см, $S = 4$ см 2 , $\alpha = 0,3$, $Q = 10$ мг и $\lambda = 0,2$ (1), 2,0 (2), 10,0 (3), 20,0 (4); $D = 2 \cdot 10^{-9}$ (1, 2) и $1 \cdot 10^{-8}$ см 2 /сек (3, 4); $R = 0,01$ (1-3) и $0,0071$ см (4); $v = 40$ (1) и 4 мл/см 2 .час (2-4). Здесь и на рис. 2 пунктирная линия соответствует предельному положению элюционного объема

Рис. 2. Зависимость c от $V - V_0$ при $D = 1 \cdot 10^{-8}$ см 2 /сек, $R = 0,01$ см, $v = 4$ мл/см 2 .час, $S = 4$ см 2 , $\alpha = 0,3$, $Q = 10$ мг и $\lambda = 0,8$ (1), 2,0 (2), 4,0 (3), 10,0 (4); $K_d = 0,04$ (1), 0,25 (2), 0,5 (3, 4); $L = 106$ (1, 4), 42,2 см (2, 3)

процесса - очень медленной диффузии в зерно и из зерна сорбента. Для краткости будем называть такой неустановившийся нерегулярный режим хроматографии «начальным». Необходимо отметить, что реальный хроматографический процесс может закончиться прежде, чем режим работы колонки перестанет быть «начальным». Существенно, что при работе колонки в таком «начальном» режиме момент выхода из колонки максимума зоны определяется условием

$$\tau_{\max} = \lambda^2 / 6, \quad (11)$$

в то время как равновесная теория дает для этого момента выражение

$$\tau_{\max} = \lambda / 3, \quad (12)$$

которое соответствует обычному соотношению для равновесного удерживаемого объема [6]

$$V_{\max}^{\text{равн}} = V_0 + K_d V_i, \quad (13)$$

где $V_0 = \alpha S L$ - свободный объем в слое высотой L (заменив x на постоянную величину L); $V_i = (1 - \alpha) S L$ - объем неподвижной фазы в слое высотой L , причем сумма этих объемов определяет геометрический объем колонки $V_t = S L = V_0 + V_i$. Удерживаемый объем при «начальном» режиме, соответствующий условию (11), оказывается меньше равновесного (13) и зависит не только от коэффициента распределения K_d , но также и от коэффициента диффузии D , радиуса зерна R и скорости v . Если ввести понятие относительного удерживаемого объема $(V_{\max} - V_0) / V_t$ (часто используемого в гель-хроматографии), то выражению (11) можно придать вид

$$\frac{V_{\max} - V_0}{V_t} = \frac{\lambda}{2} K_d \text{ («начальный режим», } \lambda \leq 1\text{)}, \quad (14)$$

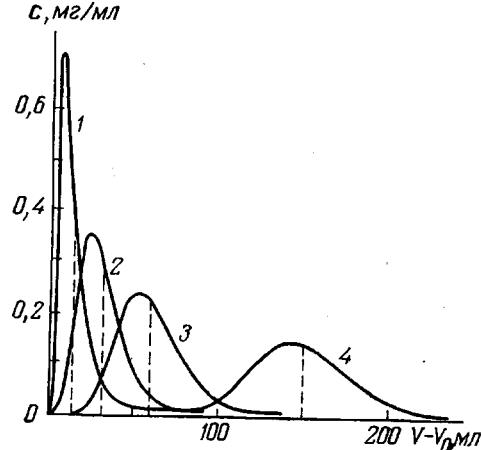


Рис. 2

т. е. относительный удерживаемый объем в «начальном» режиме хроматографического процесса возрастает пропорционально безразмерной длине λ . Если считать такую линейную зависимость отличительным признаком «начального» режима хроматографического процесса, то неравенство

$$0 \leq \lambda \leq 1 \quad (15)$$

совместно с уравнением (9) определяет границы существования такого режима.

Аналогичным образом, определяя условия максимума для функции $c(\lambda, t)$ из уравнения (10), получим выражение для удерживаемого объема V_{\max} при боль-

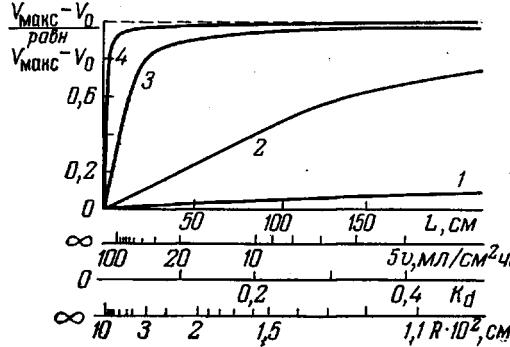


Рис. 3. Зависимости относительного элюционного объема от длины колонки при $v=4 \text{ мл}/\text{см}^2\text{час}$, $K_d=0,5$, $R=-0,01 \text{ см}$; скорости элюента при $L=212 \text{ см}$, $K_d=0,5$, $R=0,01 \text{ см}$; коэффициента распределения при $L=212 \text{ см}$, $v=4 \text{ мл}/\text{см}^2\text{час}$, $R=0,01 \text{ см}$ и радиуса набухшего зерна при $L=212 \text{ см}$, $v=4 \text{ мл}/\text{см}^2\text{час}$, $K_d=0,5$; $D=10^{-10}$ (1), 10^{-9} (2), 10^{-8} (3) и $10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ (4)

ших λ . Для этого можно воспользоваться известным асимптотическим представлением функции Бесселя (начиная с $\lambda=2$) [13].

$$I_1(z) = \frac{e^z}{\sqrt{2\pi z}} \left[1 + O\left(\frac{1}{z}\right) \right], \quad (16)$$

что после подстановки в (10) и нахождения условия максимума приводит к выражению

$$\frac{V_{\max} - V_0}{V_i} = \left(\frac{\pi^2 - 3}{\pi^2} + \frac{3}{\pi^2} \sqrt{1 - 1,5/\lambda} - 9/4\pi^2\lambda \right) K_d. \quad (17)$$

Из выражения (17) следует, что равенство V_{\max} и $V_{\max}^{\text{рабн}}$ достигается лишь в пределе при $\lambda \gg 1$, точнее при $\lambda \geq 9$ с отклонением не выше 5%. Если это приближенное равенство считать характерным признаком предельного квазиравновесного режима, то границы существования такого режима определяются неравенством

$$9 \leq \lambda < \infty. \quad (18)$$

При промежуточных значениях $1 \leq \lambda \leq 9$ осуществляется переходный режим, при котором особенности «начального» режима выражены гораздо слабее и постепенно исчезают с ростом λ . Из выражений (9), (14) и (16) и рис. 3 следует, что удерживаемый объем должен зависеть при прочих равных условиях от линейной скорости раствора v , что уже отмечалось в [14]. Однако в работах [15, 16] наличие такой зависимости отвергается. С точки зрения рассматриваемой теории, наличие или отсутствие упомянутой зависимости обусловлено лишь тем, в каком режиме происходит хроматографический процесс, т. е. какова величина критерия λ . Чтобы получить заметную зависимость V_{\max} от скорости, нужно так изменить параметры процесса, чтобы удовлетворить неравенству (15), например сильно увеличить скорость v (рис. 1), либо каким-либо другим способом изменить условия эксперимента, влияющие на величину λ , согласно уравнению (9).

Следует отметить также, что относительный удерживаемый объем $(V_{\max} - V_0)/V_i$, согласно выражениям (9), (12) и (14), при прочих равных условиях зависит от высоты слоя неподвижной фазы. Очень сильная при «начальном» режиме, эта зависимость постепенно ослабевает в переходном и исчезает в предельном режиме. Учет описанных выше закономерностей позволяет сократить число предварительных хроматографических экспериментов, необходимых для определения оптимальных условий того или иного хроматографического разделения. При наличии же данных о внутридиффузионной кинетике и равновесии возможна и априорная оценка таких условий.

Приведенный анализ «начального» режима хроматографического процесса описывает поведение зон узких фракций полимеров (или индивидуальных биополимеров). Для медленно диффундирующих в геле вещества весь хроматографический процесс вплоть до выхода пика вещества из колонки может протекать с переменной скоростью движения компонентов и образованием несимметричных выходных кривых. Используя полученные в настоящей работе соотношения, можно предска-

зать условия перехода к единственному предельному режиму аналитической хроматографии полимеров. При этом выполнение условий, требуемых критериальными характеристиками, весьма существенно и для анализа молекулярно-весового распределения, так как проведение процесса в «начальном» режиме приведет к нарушению основных принципов, заложенных в идеи существующих методов хроматографического, в частности гель-хроматографического, фракционирования полимеров по молекулярным весам, где предполагается существование симметричных зон для узких фракций веществ и постоянство скорости их перемещения вдоль колонки.

Ленинградский химико-фармацевтический
институт
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. P. Martin, R. S. Syngle, Biochem. J., 35, 138, 1941.
2. Н. Н. Туницкий, Диффузия и случайные процессы, «Наука», 1970.
3. А. А. Жуховицкий, Л. И. Забежинский, А. Н. Тихонов, Ж. физ. химии, 19, 253, 1945.
4. C. E. Bresler, Я. С. Уффланд, Ж. техн. физики, 23, 1443, 1953.
5. I. Porath, Pure Appl. Chem., 6, 233, 1963.
6. T. C. Laurent, J. Killander, J. Chromatogr., 14, 317, 1964.
7. J. B. Rosen, J. Chem. Phys., 20, 387, 1952.
8. И. Я. Мясников, К. А. Гольберг, Ж. физ. химии, 27, 1311, 1953.
9. П. П. Золотарев, Л. В. Радушкевич, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1906.
10. П. П. Золотарев, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2403, 2408.
11. Л. К. Цабек, Ж. физ. химии, 44, 2425, 1970.
12. Н. С. Кошляков, Э. Б. Глинер, М. М. Смирнов, Уравнения в частных производных математической физики, «Высшая школа», 1970.
13. Г. Джейфрис, Б. Свирлс, Методы математической физики, «Мир», 1970, вып. 3.
14. W. W. Yay, C. P. Malone, J. Polymer Sci., B5, 663, 1967.
15. M. Hess, R. F. Kratz, J. Polymer Sci., 4, A-2, 7311, 1966.
16. J. C. Giddings, K. L. Mallik, Analyt. Chem., 38, 997, 1966.

УДК 541.64:539(107+26)

О МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

И. А. Барановская, В. Е. Эскин

Выполнены две серии измерений кажущегося молекулярного веса M_k для статистического сополимера стирола с метилметакрилатом (весовая доля стирола 0,32) в наборе растворителей с использованием разных способов приготовления и очистки растворов. Для исследованного образца сополимера не обнаружено различия в дисперсности раствора в зависимости от растворителя и процедуры: во всех случаях получены величины M_k для данного растворителя, совпадающие в пределах погрешности измерений. Композиционная неоднородность сополимера Q/M , по данным всех измерений в пяти растворителях равна 0,070.

Известно, что светорассеяние является одним из немногих экспериментальных методов количественного изучения композиционной неоднородности сополимеров (неоднородности по химическому составу макромолекул). Поэтому в работах, посвященных изучению композиционной неоднородности сополимеров светорассеянием, значительное место уделяется методике эксперимента, границам чувствительности метода и погрешности в определении параметров композиционной неоднородности [1–3].

В частности, в работе [4] было сообщено, что неполная растворимость некоторых сополимеров (возможное наличие полимолекулярных агрегатов) может вызывать получение в определенных растворителях завышенных значений кажущегося молекулярного веса M_k и, как следствие, высоких значений параметра неоднородности $Q = \sum_i \gamma_i M_i (\Delta x_i)^2$ (γ_i – весовая доля молекул с молекулярным весом M_i и отклонением Δx_i состава от среднего по образцу x). С целью проверки, в какой мере