

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ФОРМИРОВАНИЕ СИММЕТРИИ КРИВЫХ ЭЛЮИРОВАНИЯ В ЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКЕ АДсорбЦИИ

© 2023 г. А. В. Ларин^{а,*}, И. А. Полунина^а

^аИнститут физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071 Москва, Россия

*e-mail: larin@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

Проведено моделирование кривых элюирования при постоянной относительной длине слоя адсорбента, но при разных значениях константы b , включающей в себя кинетическую и адсорбционную константы и скорость подвижной фазы. Рассчитаны коэффициенты симметрии. Обнаружено, что коэффициенты симметрии на выбранных высотах не зависят от значения константы b и имеют функциональную зависимость от относительной длины слоя адсорбента. Установлено наличие закономерности формирования симметрии кривых элюирования в линейной динамике адсорбции.

Ключевые слова: кривые элюирования, динамика адсорбции, коэффициенты симметрии, закономерность формирования симметрии

DOI: 10.31857/S0044453723080137, **EDN:** QVFSMU

Дискуссии о симметрии кривых элюирования в линейной динамике адсорбции уже более 60 лет. Вначале этим вопросом интересовались, в основном, при обсуждении результатов, полученных на относительно коротких колонках в неаналитической хроматографии. При этом акцент делался на разницу между кинетикой адсорбции и десорбции. В дальнейшем, с развитием метода моментов, было бездоказательно предположено, что высшие моменты являются туннелем, по которому можно оценивать симметрию кривых элюирования. Такие работы, включая точность вычисления третьего момента [1], постоянно проводятся.

С другой стороны, была разработана достоверная модель слоя равновесной адсорбции [2], которая использует дискретное уравнение материального баланса. Это позволяет получать реальные аналитические и численные решения в различных вариантах динамики адсорбции в широких интервалах изменения концентрации. Соответствие этой модели и теории тарелок достаточно подробно обсуждены в [3]. В одной из первых работ по применению модели слоя равновесной адсорбции в хроматографии [4] экспериментально было изучено элюирование хлористого этила в потоке гелия на активированном угле парогоазовой активации при 150°C и дана оценка зависимости коэффициента симметрии кривых элюирования от относительной длины слоя адсорбента. Позднее в [5] было изучено элю-

ирование метана в потоке гелия на полимерном активированном угле, где также сравнивались экспериментальные и смоделированные на основе численных решений коэффициенты симметрии. Актуальным является вопрос об использовании полученных зависимостей коэффициентов симметрии от относительной длины слоя адсорбента для других условий и адсорбируемых веществ. Целью работы являлось доказательство существования закономерности формирования симметрии кривых элюирования в линейной динамике адсорбции.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Кривые элюирования рассчитывали по уравнению модели слоя равновесной адсорбции [3]

$$c_n(t)/c_{ml} = \exp(-bt)(bt)^{n-1}/(n-1)!, \quad (1)$$

где $c_n(t)$ — кривая элюирования на слое адсорбента, равного n , $n = L/L_e$ — относительная длина слоя адсорбента, L — абсолютная длина слоя адсорбента, L_e — эффективная кинетическая константа модели, t — время, c_{ml} — максимальная концентрация кривой элюирования при длине слоя адсорбента $n = 1$, константа $b = u/HL_e$, u — линейная скорость элюента, H — константа Генри. Доказано [6], что уравнение (1) корректно как

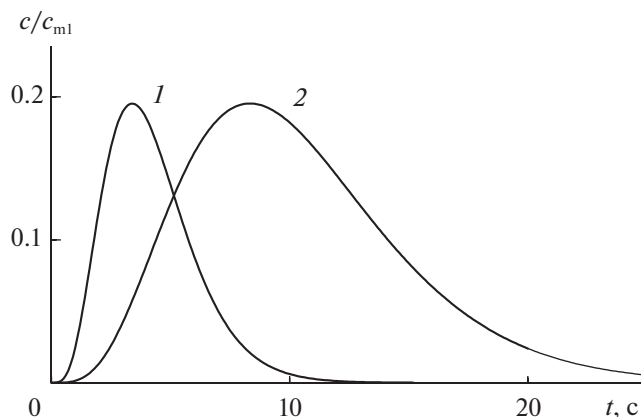


Рис. 1. Кривые элюирования метана (1) и перфторметана (2) в потоке гелия на активированном угле, рассчитанные для $n = 5$.

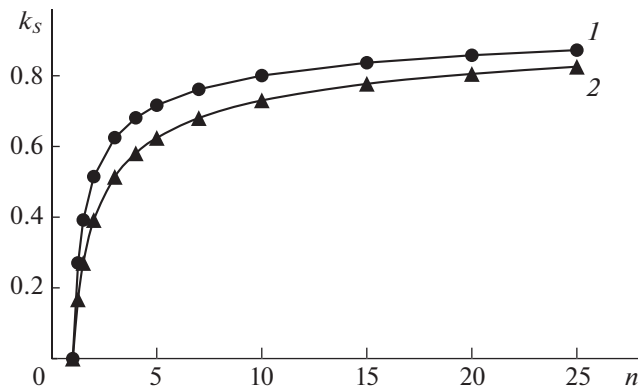


Рис. 2. Закономерности формирования симметрии в виде зависимостей коэффициента симметрии, измеренного на высотах 0.607 (1) и 0.368 (2), от относительной длины слоя адсорбента.

для натуральных, так и для действительных n в интервале $n > 0$.

Моделирование выходных кривых проводили применительно к опытным данным элюирования метана и перфторметана на активированном угле парогазовой активации при 20°C и линейной скорости потока гелия 5 м/мин. Константы b метана и перфторметана равны, соответственно, 1.18 и 0.48 с⁻¹. Их общий вид при $n = 5$ представлен на рис. 1.

Коэффициент симметрии (k_{Sh}), согласно [4], определяется как отношение

$$k_{Sh} = (t'_r - t_{lh}) / (t_{rh} - t'_r), \quad (2)$$

где h — относительная от максимума высота кривой элюирования, t'_r — исправленное время удерживания, или абсцисса, соответствующая максимуму, t_{lh} — абсцисса левой (от максимума) кривой элюирования, соответствующая концентрации на высоте h , и t_{rh} — абсцисса правой (от максимума) кривой элюирования, соответствующая концентрации на высоте h .

Коэффициенты симметрии для двух кривых, представленных на рис. 1, рассчитывали для h , равных 0.368, 0.5 и 0.607. Именно эти высоты используются в хроматографии при вычислении n . Для увеличения точности измерения абсцисс t_{lh} и t_{rh} расчет кривых элюирования проводили с шагом 0.0001 с. Для точного вычисления времени выхода максимума или исправленного времени удерживания использовали зависимость, полученную ранее с применением численных методов [7], и представленную позднее аналитически в [8]

$$t'_r = (n - 1) / b. \quad (3)$$

Также были получены зависимости k_{Sh} от n для h , равных 0.607 и 0.368, когда все вычисления

проведены при разных n , в том числе и дробных. Для вычисления факториалов действительных чисел использовали гамма-функцию Эйлера, значения которой табулированы [9]: $\Gamma(1.25) = 0.9064$ и $\Gamma(1.5) = 0.8862$. Полученные зависимости представлены на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные на рис. 1 кривые элюирования характеризуются особым свойством, заключающимся в постоянстве их высоты в указанных координатах. Это свойство было изучено достаточно давно и должно быть кратко пояснено, чтобы не появились возможные вопросы о соблюдении материального баланса.

В [8] аналитически получено уравнение (3), подстановка которого в (1) дает зависимость максимумов кривых элюирования (c_{max})

$$c_{max} / c_{m1} = \exp(1 - n) (n - 1)^{n-1} / (n - 1)! \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что величина c_{max} / c_{m1} определяется только значением n . В этой связи, наблюдаемое постоянство максимумов кривых элюирования на рис. 1, сводится к величине c_{m1} , значение которой зависит от константы Генри и, следовательно, от величины выбранной константы b . Таким образом, переходя к абсолютным значениям максимальных концентраций, их высоты при увеличении константы b будут пропорционально возрастать, а материальный баланс будет соблюдаться.

В результате вычислений обнаружено, что обе кривые элюирования, вычисленные при $n = 5$ и двух разных константах b , имеют следующие значения коэффициентов симметрии, вычисленных с точностью до ± 0.0001 . Для высоты $h = 0.368$ коэффициенты симметрии равны друг другу, а их

численное значение составляет 0.6245. При $h = 0.5$ коэффициенты симметрии равны 0.6755, а при $h = 0.607$ равны 0.7168.

Также обнаружено, что любой отрезок, используемый для вычисления коэффициента симметрии на кривой 2, соотносится с аналогичным отрезком на кривой 1 как отношение константы b_1 к константе b_2 .

Таким образом, установлено, что изменения симметрии кривых элюирования в линейной динамике адсорбции, полученные при разных высотах, зависят только от n при любых b , и существуют в рамках единой закономерности. Численное доказательство этой закономерности уже достаточно, но желателен поиск других возможностей подтверждения и объяснения этого факта. В [10] анализировались численные решения для кривых элюирования в линейной динамике адсорбции и были обнаружены некоторые особые свойства этих кривых. Возможно, внимательный анализ уравнения (1), которое является подынтегральным выражением гамма-функции Эйлера, позволит получить более расширенные данные о происходящих процессах.

Обнаруженная закономерность может численно видоизменяться из-за влияния начального сигнала, его формы и продолжительности. Предварительные экспериментальные исследования показали [5], что такое влияние проявляется в области малых значений относительной длины слоя адсорбента и должно быть внимательно изучено в области средних и высоких значений относительной длины слоя адсорбента.

В качестве иллюстрации приведем часть обнаруженной закономерности в виде зависимостей изменения коэффициента симметрии на высотах h , равных 0.368 и 0.607, от относительной длины слоя адсорбента, представленных на рис. 2. Зависимость для $h = 0.5$ представлена ранее [5], когда она еще не была частью закономерности. Кривые элюирования вычислялись для констант b , существенно отличающихся друг от друга. Зависимости, представленные на рис. 2, наиболее резко возрастают в интервале $1 \leq n < 10$, изменяясь при этом от нуля до 0.7 и 0.8. Затем происходит асимптотическое приближение к единице. При $n = 100$ коэффициенты симметрии равны: $k_{S0.368} = 0.9096$ и $k_{S0.607} = 0.9359$.

Большое значение установленная закономерность может сыграть в анализе неразделенных кривых элюирования в хроматографии. Представленные на рис. 2 кривые весьма близко находятся по отношению друг к другу. При увеличении относительной длины слоя адсорбента эта разница может приблизиться к границам ошибки измерения коэффициента симметрии экспериментального хроматографического пика. Для решения этой проблемы можно измерять коэффициенты симметрии на других высотах. При $n = 100$ коэффициенты симметрии равны: $k_{S0.8} = 0.956$ и $k_{S0.2} = 0.8867$. Это уже ощутимая разница, что дает возможность сканирования и проверки кривых элюирования по их высоте и раскрывает новые возможности в этом разделе хроматографии.

Таким образом, путем численного моделирования показано, что коэффициенты симметрии имеют функциональную зависимость от относительной длины слоя адсорбента и тем самым доказано наличие закономерности формирования симметрии кривых элюирования в линейной динамике адсорбции.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН (№ 12201130052-1).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Misra Sh., Wahab M.F., Petel D.C., Armstrong D.W. // J. Sep. Sci. 2019. V. 42. P. 1644.
2. Ларин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 236.
3. Ларин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 3.
4. Губкина М.Л., Ларин А.В., Шеховцова Л.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 3. С. 513.
5. Ларин А.В., Полунина И.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 6. С. 580.
6. Ларин А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 2. С. 367.
7. Ларин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1212.
8. Поляков Н.С., Ларин А.В., Губкина М.Л., Долгая М.Е. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1638.
9. Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф. // Специальные функции. Наука. Москва. 1977. 344 с.
10. Ларин А.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 810.