

О выборе оптимальных параметров капиллярных натекаателей. Николаев В. И., Шевченко С. И. — В кн.: Научное приборостроение. Л., «Наука», 1983, с. 74—78.

Проводится обоснование диапазона допустимых параметров капиллярных натекаателей (КН), к которым предъявляются требования сохранения профиля концентрации и обеспечения необходимых вакуумных условий в масс-спектрометре. Рассмотрен режим, когда жидкость истекает из КН в виде струи или капель. Поток жидкости через КН в этом режиме считается пуазейлевским. Дисперсия растворенного компонента при прохождении его через КН рассмотрена в приближении Тейлора как дисперсия в заданном потоке растворителя. Линии $\tau = \tau(l)$ для равных потоков Q и равных временных уширений, нанесенные на один рисунок, дают область допустимых параметров (длины l и радиуса r) КН. Подобные области допустимых параметров построены для различных растворителей: воды, изопропилового спирта и этиленгликоля. Приведенная методика дает возможность правильного выбора КН при их практическом использовании. Лит. — 10 назв., ил. — 1.

О ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ КАПИЛЛЯРНЫХ НАТЕКАТЕЛЕЙ

Капиллярные натекатели (КН) находят широкое применение для непрерывного ввода жидкостей в область с низким давлением [1—3]. В работах [1—3] дано подробное теоретическое и экспериментальное обоснование применения микрокапиллярных систем ввода жидкой пробы в масс-спектрометр, однако в предложенной методике выбора параметров КН не рассматриваются вопросы, связанные с размыванием профилей концентраций компонентов раствора при течении по КН.

На основе анализа известных представлений о течении жидкостей и многокомпонентных растворов проводится обоснование диапазона допустимых параметров КН, к которому предъявляются следующие требования: сохраняется профиль концентрации и обеспечиваются необходимые вакуумные условия в масс-спектрометре.

В настоящей работе рассматриваются КН, соединяющие жидкостной хроматограф с масс-спектрометром. Предполагается, что в качестве КН используются капилляры круглого сечения.

Прохождение жидкости через КН. Выбор параметров КН, удовлетворяющих упомянутым выше требованиям, зависит от многих факторов, учет которых в общем случае является сложной задачей. Однако если концентрация исследуемого вещества в пробе мала, что является характерным для хроматографического анализа жидкостей ($\sim 10^{-2}$ — $10^{-4}\%$ [4]), то в случае ламинарного потока в капилляре течение растворителя можно считать независимым от поведения растворенного вещества [5]. Как известно, при турбулентном течении происходит сильное перемешивание, т. е. изменение профиля концентрации растворенного вещества. Критерием ламинарности потока является число Рейнольдса [5]:

$$\text{Re} = \frac{u_0 d}{\nu} < \text{Re}_0 \sim 2000, \quad (1)$$

где u_0 — скорость потока жидкости; d — характерный размер неоднородности; $\nu = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость жидкости (η — вязкость жидкости; ρ — плотность).

Если течение развитое пуазейлевское [5], то

$$u_0 = \frac{\Delta p a^2}{4\eta l}; \quad (2)$$

где a — радиус капилляра; Δp — разность давлений на входе и выходе капилляра; l — длина капилляра.

Тогда неравенство (1) принимает вид

$$\text{Re} = \frac{\Delta p a^3 \rho}{2\eta^2 l} < \text{Re}_0. \quad (3)$$

Например, для $\Delta p = 10^6$ дин/см², $a = 2.5 \cdot 10^{-3}$ см, $\rho = 1$ г/см³, $l = 10$ см и $\eta = 10^{-2}$ П $\text{Re} \approx 8$, т. е. заведомо выполняется условие (1), что соответствует режиму ламинарного течения. Задачу о течении раствора в КН принято разбивать на две независимые задачи: течение растворителя через КН и дисперсия компонентов раствора с низкой концентрацией в потоке растворителя.

Существенное значение для выбора параметров КН имеет режим истечения жидкости из капилляра. При условии

$$\frac{a^2}{l} < 5 \cdot 10^{-12} p_n, \quad (4)$$

где p_n — давление насыщенных паров жидкости, реализуется режим свободного испарения, т. е. поток через капилляр равен потоку испаряющейся с поверхности мениска жидкости внутри или на кромке капилляра [2, 3].

При $l = 10$ см даже для сравнительно летучих жидкостей с $p_n \approx 10^3$ дин/см² требуется капилляр с радиусом $a < 2.2 \cdot 10^{-4}$ см. При меньших p_n требуемый радиус капилляра еще меньше, что резко ограничивает величину потока через КН. Невыполнение условия (3) может привести к появлению вблизи мениска зоны, обогащенной труднолетучим компонентом, и в итоге к закупорке КН [2, 3]. Для ввода труднолетучих веществ более предпочтительным является режим, когда жидкость истекает из капилляра в виде капель или струи, в дальнейшем испаряющихся в вакууме. Это реализуется, например, в процессах электрогидродинамического [6] или ультразвукового [7] распыления жидкости в вакуум.

Условием существования такого режима является выражение

$$\Delta p > \frac{2\gamma}{a}, \quad (5)$$

где γ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

При течении жидкости вдоль КН можно выделить две зоны: относительно короткую зону вблизи начала КН, где происходит перестройка течения от однородного к пуазейлевскому, и зону пуазейлевского течения. Длину первой зоны можно оценить из выражения [5]

$$x \approx \frac{a^2 u_0}{\eta}.$$

Для $a = 2.5 \cdot 10^{-3}$ см, $\eta = 10^{-2}$ П, $u_0 = 1.5 \cdot 10^{-2}$ см/с $x \approx 0.1$ см. Далее устанавливается течение Пуазейля с распределением скорости по сечению

$$u = u_0 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right). \quad (6)$$

Поток жидкости через КН определяется в основном гидродинамическим сопротивлением второй зоны и выражается формулой Пуазейля [5]

$$Q = \pi \frac{\Delta p a^4}{8\eta l}. \quad (7)$$

В первой зоне распределение скорости потока еще не является развитым, и вследствие малости этой зоны можно считать, что размывание профиля концентрации в ней мало по отношению к размыванию в зоне Пуазейлевского течения.

Дисперсия компонента с малой концентрацией в потоке растворителя. Требование сохранения профиля концентрации растворенного вещества в потоке растворителя формально можно записать в виде неравенства

$$t \gg \Delta t, \quad (8)$$

где t — масштаб неоднородности начального распределения профиля концентрации; Δt — уширение профиля при прохождении КН.

В работе [8], анализируя уравнение дисперсии компонента в потоке растворителя

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) \frac{\partial C}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \right), \quad (9)$$

где C — концентрация компонента, присутствующего в небольшом количестве; D — коэффициент диффузии, Тейлор выделил два режима:

1) дисперсию за счет конвекции, когда время наблюдения мало, диффузия не успевает оказать заметного влияния на профиль концентрации и основной вклад в Δt дает распределение скорости потока по сечению капилляра;

2) дисперсию за счет конкуренции конвекции и молекулярной диффузии. Граница между этими двумя режимами определяется выражением

$$a^2 = 7.6l \sqrt{\frac{\eta D}{\Delta p}}. \quad (10)$$

При первом режиме средняя по сечению концентрация, определяемая формулой $\bar{C} = (2/a_0^2) \int_0^a C(r) r dr$, после прохождения капилляра получает временное уширение

$$\Delta t = \frac{l}{u_0}, \quad (11)$$

а во втором режиме

$$\Delta t = 2 \frac{\sqrt{2K\tau}}{u_0}, \quad (12)$$

где $K = a^2 u_0^2 / 192D$, $\tau = 2l/u_0$ — время прохождения пика через КН.

Различные авторы обсуждали применимость модели Тейлора в области вблизи условия (10). Обзор этих работ можно найти в [9]. В [10] методом последовательных приближений найдено решение задачи (9) в точной постановке и получены результаты, обобщающие работу Тейлора.

Определение допустимых параметров КН. Определяющим фактором при выборе параметров КН является поток жидкости Q , обеспечивающий заданный расход исследуемого компонента Q_i . Расход пробы ограничивается, с одной стороны, чувствительностью масс-спектрометра и, с другой стороны, скоростью откачки вакуумной системы. Для величины потока должно выполняться неравенство

$$\frac{Q_{\min}}{C_i} < Q < Q_{\max}, \quad (13)$$

где $Q_{\min} = C_i Q_i$ — чувствительность масс-спектрометра; C_i — концентрация i -го компонента раствора; Q_{\max} — скорость откачки вакуумной системы.

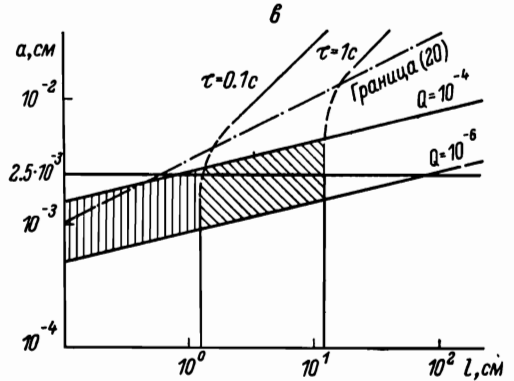
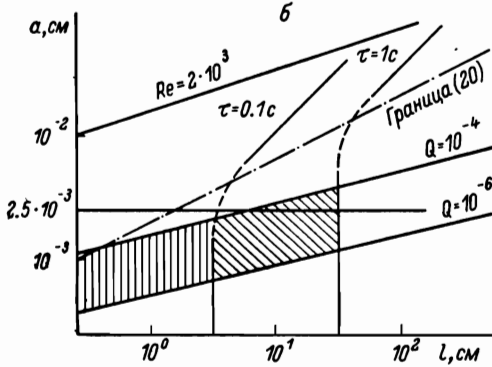
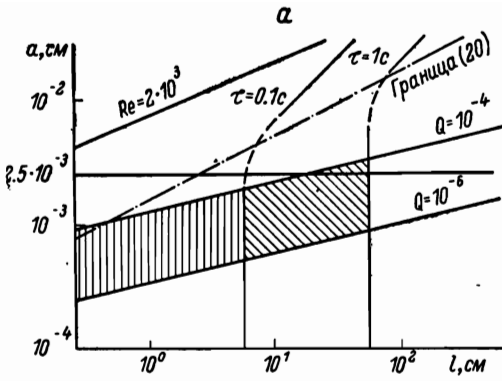
Подставив (6) в (13), легко получить ограничения на радиус КН

$$l^{1/4} \left(\frac{8\eta}{\pi \Delta p} \frac{Q_{\min}}{C_i} \right)^{1/4} < a < l^{1/4} \left(\frac{8\eta}{\pi \Delta p} Q_{\max} \right)^{1/4}. \quad (14)$$

Для масс-спектрометра характерным является диапазон потоков (в $\text{см}^3/\text{с}$)

$$10^{-8} < Q < 10^{-4}. \quad (15)$$

При выборе параметров КН можно ограничиться требованиями (8) и (14). Конкретный вид неравенства (8) зависит от режима работы КН. Так, для первого режима (8) выглядит как



Графики зависимостей (14), (18)–(21) для воды (а), изопропилового спирта (б) и этиленгликоля (е).

Допустимая длина капилляра: а — $18 < l < 60$; б — $6 < l < 30$; е — $0.9 < l < 10$.

$$t \gg \frac{l}{u_0}, \quad (16)$$

а для второго

$$t \gg 2 \frac{\sqrt{4Kl}}{u_0^{3/2}}. \quad (17)$$

В неравенствах (16) и (17) уже заключена связь между параметрами КН a и l . Более удобно для рассмотрения написать эти зависимости в виде $l = f(a, t)$ или $a = f(l, t)$, где f — некая функция. С учетом формулы (2) для области допустимых параметров границы имеют вид в первом режиме

$$l = a \sqrt{\frac{\Delta p t}{4\eta}} \quad (18)$$

и во втором режиме

$$l = t \sqrt{\frac{3D\Delta p}{\eta}}. \quad (19)$$

Для границы между двумя режимами

$$a = l^{1/2} \left(7.6 \sqrt{\frac{\eta D}{\Delta p}} \right)^{1/2}. \quad (20)$$

В подобном виде запишем границу между ламинарным и турбулентным течением (3):

$$a = l^{1/3} \left(2 \cdot 10^3 \frac{2\eta^2}{\rho \Delta p} \right)^{1/3}. \quad (21)$$

На рисунке представлены графики зависимостей (14), (18)—(21) при значениях $Q_{\min}/C_i=10^{-6}$, $Q_{\max}=10^{-4}$ см³/с для воды в качестве растворителя ($\eta=1\cdot 10^{-2}$ П), $D=10^{-5}$ см²/с, $\Delta p=10^5$ Па (10^6 дин/см²), $t=0.1$; 1 с. В заштрихованной области выполняются оба упомянутых требования, определенные в (8) и (13). Поэтому для данного основного компонента (воды) и, например, для радиуса $a=2.5\cdot 10^{-3}$ см допустимая длина капилляра (в см) $18 < l < 60$.

Подобные графики построены также для изопропилового спирта ($\eta=2.9\cdot 10^{-2}$ П) и этиленгликоля ($\eta=0.2$ П) при тех же остальных параметрах.

Приведенные в данной статье формулы и методика позволяют оценивать диапазон допустимых значений длины и радиуса КН, что дает возможность правильного выбора КН при их практическом использовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тальрозе В. Л., Карнов Г. В., Городецкий И. Г., Скурат В. Е. — ЖФХ, 1968, т. 42, с. 3104.
2. Золотой Н. Б., Карнов Г. В., Скурат В. Е., Тальрозе В. Л. — ДАН СССР, 1979, т. 244, с. 585.
3. Городецкий И. Г. Масс-спектрометрический анализ газовых и жидких смесей при давлениях выше атмосферного. Автореф. канд. дис. М., 1972.
4. Перри С., Амос Р., Брюер Н. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М., 1974.
5. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М., 1978.
6. Коженков В. И., Фукс Н. А. — Усп. химии, 1976, т. 65, с. 2274.
7. McCormack P. D., Craue L., Birch S. — Brit. J. Appl. Phys., 1965, v. 16, p. 395.
8. Taylor G. — Proc. Roy. Soc., 1953, v. A219, p. 1137.
9. Ananthakrishnan V., Gill W. N., Barduhu A. J. — Amer. Inst. Chem. Engng J., 1965, v. 11, p. 6.
10. Марон В. И. — Изв. АН СССР. Сер. Механика жидкости и газа, 1972, № 3, с. 97.