

Исследование воны ненасыщенности в тонких слоях адсорбентов при капиллярной пропитке с использованием денситометрического и радиометрического методов. Ч е ч е в и ч к и н В. Н., Р ы с ь е в О. А., Ю р к е в и ч А. А. — В кн.: Научное приборостроение. Теоретические и экспериментальные исследования. Л.: Наука, 1984, с. 38—43.

Показано, что при капиллярной пропитке пористого слоя происходит неравномерное заполнение каналов слоя, и зона неравномерного насыщения слоя растворителем, распространяющаяся на довольно большое расстояние, представляет собой зону распределения растворителя в порах слоя в зависимости от величины отрицательного капиллярного давления. Установлено, что по длине зоны неравномерного насыщения слоя растворителем наблюдается уменьшение линейной скорости растворителя от «сухого» участка до предельно смоченного, а также уменьшение степени дробления потока растворителя в мелких каналах за счет преимущественного движения растворителя по более крупным каналам и порам слоя. Проведенные исследования позволяют объяснить неудовлетворительную воспроизводимость результатов анализа в тонкослойной хроматографии, а также наметить пути улучшения ее аппаратного оформления. Лит. — 12 назв., ил. — 5.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОНЫ НЕНАСЫЩЕННОСТИ В ТОНКИХ СЛОЯХ АДСОРБЕНТОВ ПРИ КАПИЛЛЯРНОЙ ПРОПИТКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКОГО И РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДОВ

Течение жидкости через тонкий слой под действием капиллярных сил в тонкослойной хроматографии является довольно сложным процессом. Обычно пористую среду представляют различными моделями, используя, как правило, капиллярную модель или модель сферических частиц [1—4]. Слой адсорбента, состоящий из плотно упакованных частиц, может быть рассмотрен с некоторыми приближениями в рамках капиллярной модели. Поры слоя, образованные промежутками между частицами, представляют собой систему гофрированных каналов, заполнение которых осуществляется в соответствии с величиной отрицательного капиллярного давления [5]. Сильная гофрировка каналов слоя приводит к образованию пор-ловушек, которые заполняются пропитывающей, смачивающей жидкостью гораздо позднее, чем соединяющие их более узкие, каналы. Подобные явления приводят к тому, что пропитка пористого тела жидкостью осуществляется неравномерно и область неравномерного заполнения пор жидкостью может простираться на большие расстояния, соизмеримые с размерами пористого тела [6].

Для изучения закономерностей капиллярной пропитки тонких слоев, состоящих из упакованных частиц, использовали устройства и практические операции, применяемые в тонкослойной хроматографии [7, 8]. При продвижении подвижной фазы через тонкий слой отношение количества подвижной фазы к стационарной не является постоянным: вблизи фронта растворителя оно меньше, чем на некотором расстоянии позади него [7]. Подвижная фаза не проникает во все каналы пористого тела одновременно [9]: сначала заполняются более узкие каналы, где капиллярные силы являются большими, а затем более широкие, имеющие меньшее значение отрицательного капиллярного давления. С другой стороны, движение жидкости в частично смоченном слое происходит в первую очередь в каналах большего размера, имеющих значительно меньшее гидродинамическое сопротивление потоку, чем более мелкие капилляры. И наконец, наличие в структуре слоя сорбента пор-ловушек может приводить к тому, что отдельные каналы могут заполняться жидкостью только частично. Таким образом, фронт растворителя, движущегося по пластине, представляет собой протяженную зону с некоторым распределением растворителя по каналам различных размеров.

Целью настоящей работы являлось изучение структуры фронта жидкости в процессе капиллярной пропитки пористого слоя. Для регистрации процесса смачивания тонкого слоя растворителем использовали непрерывное денситометрическое детектирование в сочетании с операциями, применяемыми в проточной тонкослойной хроматографии [10, 11]. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. На стеклянную подложку 1 наносился слой сорбента 2 толщиной 0.25 мкм. Для предотвращения испарения растворителя слой сорбента сверху накрывался стеклянной крышкой 3 таким образом, чтобы зазор между слоем сорбента и верхней крышкой составлял 1.0 мм. Растворитель на слой подавался из емкости 4 при помощи бумажного фитиля 5. Избыточное количество

растворителя после прохождения им всей пластины впитывалось бумажной массой 6. Денситометрическая регистрация прохождения растворителя через зону детектирования осуществлялась при использовании в качестве источника излучения радиolumинесцентного источника света 7 с максимумом в спектре излучения 470 нм и световым потоком $4 \cdot 10^9$ квантов/с [12]. В качестве приемника света 8 использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ=97. Введение в слой проб осуществлялось через отверстие 9 в верхней стеклянной крышке, которое для предотвращения испарения растворителя закрывалось покровным стеклом 10. Применение радиolumинесцентного источника света, обладающего высокой стабильностью светового потока, позволило получать запись кривых насыщения тонкого слоя растворителем с высокой воспроизводимостью.

При денситометрическом детектировании процесса прохождения фронта растворителя через зону детекции на ленте самописца получали характерную

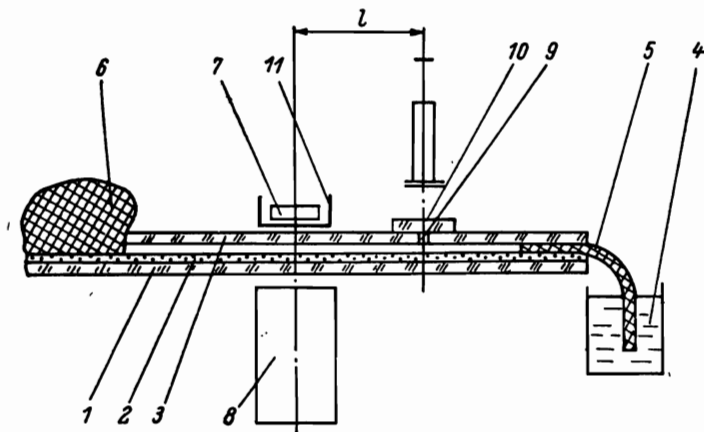


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — стеклянная подложка разделительной камеры; 2 — слой сорбента; 3 — стеклянная крышка разделительной камеры; 4 — сосуд с растворителем; 5 — подводный фитиль; 6 — отводной фитиль; 7 — радиolumинесцентный источник диффузного света; 8 — фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-97); 9 — отверстие для ввода проб; 10 — покровное стекло; 11 — шторка для источника света.

кривую, названную нами «фронтотграммой». Типичная форма фронтотграммы представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, прямолинейный участок на этой кривой соответствует сигналу на «сухом» слое адсорбента (участок А), восходящая ветвь соответствует, очевидно, преадсорбции паров растворителя «сухим» адсорбентом (участок В). Нисходящая ветвь отражает процесс смачивания слоя растворителем (участок В), а второй прямолинейный участок соответствует сигналу от насыщенного растворителем тонкого слоя (участок Г). Следует отметить, что участок В наблюдается не для всех адсорбентов. Так, при смачивании слоев, образованных непористыми частицами, например кварца или целлюлозы, участок В на фронтотграммах отсутствовал. Величина средней скорости растворителя (\bar{v} мм/мин) рассчитывалась по формуле

$$\bar{v} = \frac{l}{\tau_1},$$

где l — длина слоя, или расстояние от места ввода растворителя до зоны детекции, мм (см. рис. 1); τ_1 — время прохождения фронтом растворителя слоя длины l , мин (см. рис. 2).

Следует отметить, что величина τ_1 рассчитывалась непосредственно из фронтотграммы и является одним из параметров, характеризующих процесс смачивания тонкого слоя растворителем. Этот параметр может быть определен очень точно (с погрешностью, не превышающей 0.1—0.5%) и характеризует среднюю скорость движения растворителя на участке слоя от места его ввода до зоны

детектирования. Величина зоны неравномерного насыщения слоя растворителем l_n мм (см. рис. 2) рассчитывалась по формуле

$$l_n = \bar{v}(\tau_2),$$

где τ_2 — время изменения сигнала детектора, соответствующее прохождению зоны неравномерного насыщения через зону детекции, мин (см. рис. 2).

Величина τ_2 является вторым параметром, характеризующим процесс смачивания тонкого слоя растворителем и тоже определяется непосредственно из фронтограммы. Граница между зонами B и B , соответствующая максимуму на фронтограмме, является опорной точкой для выбранных нами параметров τ_1 , τ_2 , \bar{v} и l_n . В физическом смысле эта точка характеризует момент, при кото-

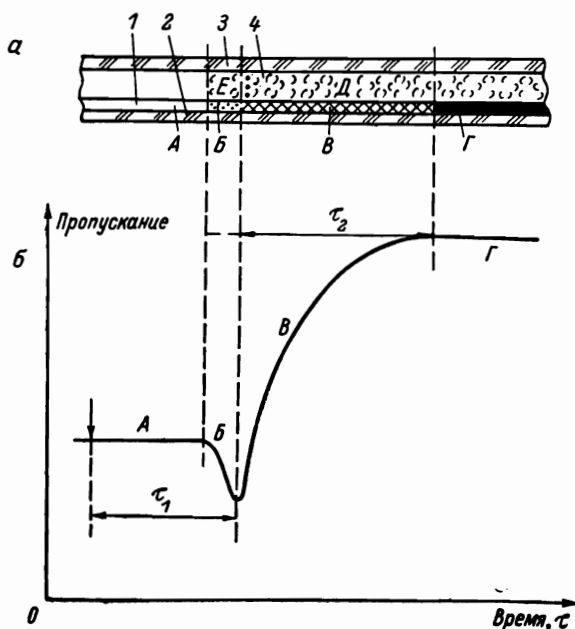


Рис. 2. Схема разделительной камеры (а) и типичная запись денситометрического детектора при смачивании пористого слоя растворителем — фронтограмма (б).

1 — стеклянная подложка; 2 — слой сорбента; 3 — стеклянная крышка разделительной камеры; 4 — воздушный зазор, насыщенный парами растворителя.

ром процесс заполнения адсорбирующих пор по механизму адсорбции переходит в процесс заполнения капилляров слоя по механизму капиллярного впитывания. Поэтому v представляет собой некую усредненную характеристику процесса смачивания.

Как уже упомянуто выше, в работе [9] было высказано не подтвержденное экспериментально предположение о том, что в процессе заполнения пористого слоя сначала заполняются более узкие каналы, где капиллярные силы являются большими, а затем более широкие, имеющие меньшее значение отрицательного капиллярного давления. Однако в частично смоченном слое движение жидкости происходит преимущественно в каналах большего диаметра, имеющих меньшее значение гидродинамического сопротивления потоку, чем более узкие капилляры.

Для экспериментальной проверки высказанных предположений мы сочли необходимым измерить значения линейной скорости растворителя в разных точках участка B на слое. Регистрацию истинной линейной скорости движения по тонкому слою растворителя, в качестве которого применяли бидистиллированную воду, осуществляли с помощью введения незначительных по объему (чтобы не вносить искажений в поток) строго дозированных проб тритиевой воды (${}^3\text{H}_2\text{O}$). Объем пробы составлял 0.5 мкл. Для дозирования проб меченой воды использовали микрошприц «Гамильтон» модели 7001. Это позволяло по-

лучить стандартные отклонения при дозировании пробы 0.5 мкл в пределах 3—4%. В тонкий слой при приготовлении вводили мелкодисперсный порошок

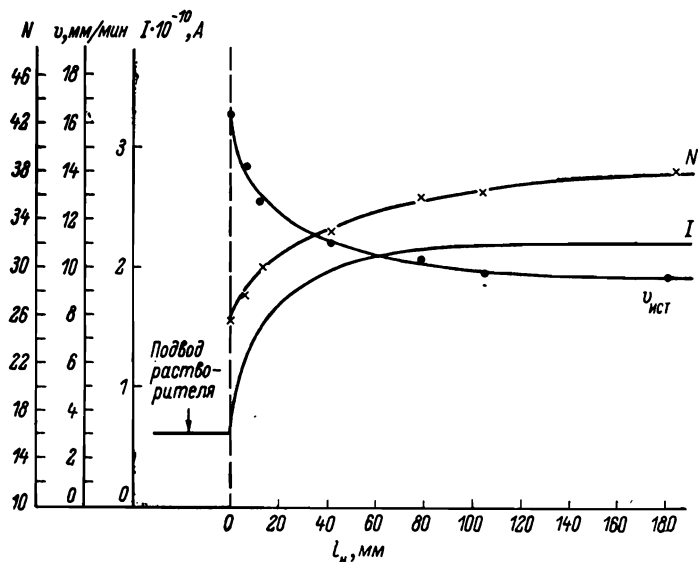


Рис. 3. Изменения параметров слоя частиц кварца по длине зоны насыщенности.

I — запись сигнала денситометрического детектора при смачивании слоя; N — изменение эффективности хроматографического разделения (числа теоретических тарелок) по длине слоя; $v_{ист}$ — изменение линейной скорости движения воды по длине слоя.

сцинтиллятора (светосостав $K=70$) в количестве 10 вес.%. Меченый растворитель, проходя через зону детекции, вызывал увеличение сигнала за счет свечения люминофора. При этом радиолуминесцентный источник света закрывался

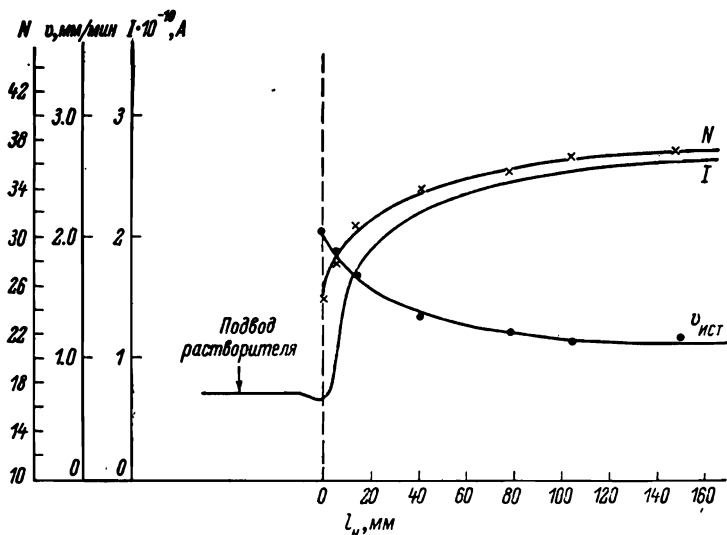


Рис. 4. Изменение параметров слоя силикагеля по длине зоны насыщенности (силикагель фирмы «Вёльм», ФРГ).

шторкой для предотвращения подсветки детектора.

Величина истинной линейной скорости $v_{ист}$ растворителя определялась по формуле

$$v_{ист} = \frac{l}{b_1},$$

где b_1 — время удерживания пробы тритиевой воды в хроматографической системе вода—адсорбент.

Из-за дробления потока узкие зоны меченого растворителя размываются. Для характеристики гидродинамического размывания фронта растворителя в тонком слое использовали известный параметр — число теоретических тарелок, применяющийся для характеристики эффективности хроматографической системы и рассчитывающийся по формуле [7]

$$N = 16 \left(\frac{b_1}{b_2} \right)^2,$$

где N — число теоретических тарелок; b_2 — ширина пика на хроматограмме при прохождении пробы тритиевой воды через зону детекции.

В нашем случае, когда использовался меченый растворитель, увеличение или уменьшение эффективности означало соответственно уменьшение или увеличение степени дробления потока в слое.

Результаты исследований зоны ненасыщенности на трех типах слоев, сформированных из отфракционированных частиц дробленного кварца, силикагеля и целлюлозы (рис. 3—5), показывают, что денситометрический метод позволяет надежно регистрировать процесс капиллярной пропитки пористого слоя адсорбента. При пропитке жидкостью оптическая плотность слоя сначала увеличивается, а потом постепенно уменьшается, т. е. слой становится более прозрачным. Это объясняется тем, что при преадсорбции растворителя в порах адсорбента происходит образование многочисленных оптических границ, интенсивно

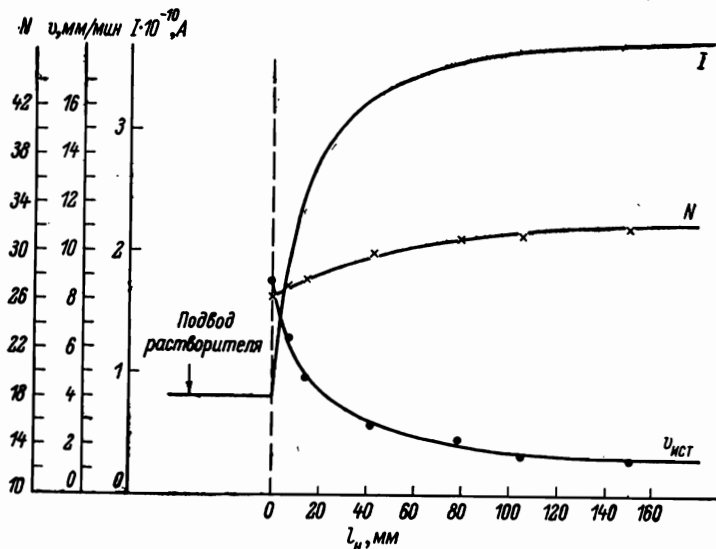


Рис. 5. Изменение параметров слоя целлюлозы по длине зоны ненасыщенности (целлюлоза фирмы «Ватман», Англия).

рассеивающих свет, а затем, по мере заполнения растворителем пор слоя, эти оптические границы исчезают, что вызывает увеличение прозрачности слоя. Зона неравномерного насыщения слоя растворителем (участок В) имеет довольно значительные размеры, что согласуется с выводами работы [6].

Уменьшение величины линейной скорости растворителя по длине зоны ненасыщенности l_n можно объяснить преимущественным заполнением каналов малого размера в начальной части зоны ненасыщенности, где величина отрицательного капиллярного давления, обуславливающая скорость течения растворителя через каналы, максимальная. Увеличение числа теоретических тарелок по длине зоны неравномерного насыщения слоя адсорбента можно объяснить интенсификацией процесса вихревой диффузии в начале зоны (за счет сильного дробления потока в мелких капиллярах), а также высокой линейной скоростью растворителя в каналах малого размера. В смоченном слое, где поток стабилизировался и течение растворителя происходит в основном по крупным каналам, обладающим меньшим гидравлическим сопротивлением, вихревая диффузия,

очевидно, менее интенсивна, что определяет меньшую степень размытия зон меченого растворителя.

Выводы

1. Применение радиолюминесцентных источников диффузного света в денситометрических измерениях на тонких слоях позволяет регистрировать процесс заполнения пористого слоя растворителем.

2. При капиллярной пропитке пористого слоя происходит неравномерное заполнение каналов слоя, и зона неравномерного насыщения слоя растворителем, распространяющаяся на довольно большое расстояние, представляет собой зону распределения растворителя в порах слоя в зависимости от величины отрицательного капиллярного давления.

3. Установлено, что по длине зоны неравномерного насыщения слоя растворителем наблюдается уменьшение линейной скорости растворителя от «сухого» участка до предельно смоченного, а также уменьшение степени дробления потока растворителя в мелких каналах за счет преимущественного движения растворителя по более крупным каналам и порам слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шейдеггер А. З. Физика течения жидкостей через пористые среды. М., 1960.
2. Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М., 1971.
3. Кусаков М. М., Некрасов Д. Н. — Ж. физ. химии, 1960, т. 34, с. 1602.
4. Койда Н. У., Бузбиндер М. А. — Ж. физ. химии, 1962, т. 36, с. 1205.
5. Вольфкович Ю. М., Сосенкин В. Е. — Электрохимия, 1977, т. 13, вып. 12, с. 1838.
6. Чирков Ю. Г., Черненко А. А. — Электрохимия, 1978, т. 14, вып. 4, с. 529.
7. Перри С., Амос А., Брюер П. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М., 1974.
8. Златкис А., Кайзер Р. Высокоэффективная тонкослойная хроматография. М., 1979.
9. Gutochon G., Siouffi A. — J. Chromatogr., Sci., 1978, v. 16, N 10, p. 470.
10. Воронцов А. М., Канев А. С., Рысьев О. А., Чечевичкин В. Н. — Ж. физ. химии, 1980, т. 54, № 11, с. 2950.
11. Канев А. С., Рысьев О. А., Чечевичкин В. Н. — Заводская лаборатория, 1981, т. 47, № 4, с. 13.
12. Мигальченко Г. А. — Приборы и техника эксперимента, 1965, № 1, с. 161.