

ОЦЕНИВАНИЕ ДИФФУЗИОННОГО ПОТОКА ПРИ КОНВЕКТИВНОМ МАССОПЕРЕНОСЕ В ТОНКОМ КОАКСИАЛЬНОМ КАПИЛЛЯРЕ КОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ

© 1996, А.Л.Буляница, В.Е.Курочкин, Е.Д.Макарова

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 27.12.96

В работе предложена методика расчета диффузионного потока на внутреннюю стенку тонкого короткого коаксиального капилляра при конвективном массопереносе в жидкости, учитывающая геометрию коаксиального капилляра и влияние входного участка и пристеночного диффузионного слоя.

Проточные системы, в том числе, аналитические, широко применяются в различных областях науки и техники [1-4].

Достоинствами проточных систем (ПАС) являются быстрдействие, высокая производительность, а также возможность изменения аналитических характеристик с помощью варьирования гидродинамического режима и адаптации к различным методикам анализа.

При проектировании новых ПАС основная проблема заключается в выборе оптимального сочетания конструкции чувствительных элементов (ЧЭ) и гидродинамического режима, которое позволяет обеспечить требуемые аналитические характеристики.

В задачах создания ПАС в классе микроанализа вышеуказанная проблема приобретает еще большую значимость, так как вследствие миниатюрности ЧЭ значительно затруднена априорная оценка рабочих параметров и аналитических характеристик. Это связано с отсутствием развитой теории массопереноса, учитывающей влияние входных участков (ВхУ) и диффузионных слоев (ДС).

В статье рассмотрены особенности массопереноса в миниатюрном амперометрическом датчике коаксиальной конструкции, рабочим электродом которого являлась платиновая проволока, расположенная по оси коаксиального капилляра. Теоретические результаты сопоставлены с экспериментальными данными, полученными при варьировании геометрических размеров ЧЭ и величин расхода электроактивного вещества.

Выбранный датчик является удобным и простым устройством, позволяющим моделировать различные

типы функциональных элементов аналитических, разделительных или концентрирующих проточных микросистем.

Оценка диффузионного потока на внутреннюю стенку коаксиального капилляра в рамках анализа паузейлевого профиля конвективной скорости

В данном разделе исследуется влияние геометрии коаксиального капилляра (КК), в частности, параметра χ - отношения внутреннего (а) и внешнего (b) радиусов КК на величину диффузионного потока на внутреннюю стенку.

Оценка величины диффузионного потока проводилась на основе 1) положения о поглощении вещества внутренней стенкой, 2) гипотезы о паузейловом логарифмическом профиле скорости, 3) при длине пробы столь большой, что эффектом размывания пробы пренебрегали. (К тому же, химическая реакция проходила только на внутренней стенке КК.)

Согласно [5] этот профиль определяется выражением:

$$V(r) = \frac{2 \cdot \langle V \rangle}{W} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{a^2} + \Lambda \cdot \ln \left(\frac{r}{a} \right) \right) \quad (1)$$

где $\langle V \rangle$ - средняя скорость транспортировки вещества,

$$W = \frac{1}{\chi^2} + 1 - \Lambda \quad \text{и} \quad \Lambda = \left(\frac{1}{\chi^2} - 1 \right) / \ln \left(\frac{1}{\chi} \right)$$

*Работа выполнялась при частичной поддержке по гранту по исследованиям в области "Фундаментальные проблемы охраны окружающей среды и экологии человека". Госком РФ по высшему образованию 1996-1997 г.

При конвективном массопереносе вещество участвует одновременно в двух движениях: конвективном и диффузионном. Конвективное движение обеспечивает перенос вещества в аксиальном направлении. Влиянием диффузии на аксиальный перенос вещества можно пренебречь в случае больших значений характеристического числа Пекле (Pe). Диффузионное движение осуществляется в радиальной плоскости, так как благодаря стационарности конвективного движения отсутствует аксиальная составляющая градиента концентрации вещества. Таким образом, движение вещества можно разложить на две ортогональных не зависящих друг от друга составляющих — конвективную и диффузионную.

Диффузионный поток $Q(t)$ определяется количеством вещества, поступившим на внутреннюю стенку КК в моменты времени близкие к t , то есть, от t до $t+dt$. Если dU — элементарный объем вещества, поступивший на внутреннюю стенку КК во времена от t до $t+dt$, то $Q(t)$ определяется равенством

$$Q(t) = C_0 \cdot \frac{dU}{dt} \quad (2)$$

где C_0 - исходная концентрация анализируемого вещества.

Элементарный объем dU представляет собой совокупность кольцевых цилиндров площадью $2\pi r dr$ и высотой $dh=V(r) dt$. Радиус граничного цилиндра r' определяется диффузионным расстоянием и является функцией времени t . Тогда диффузионный поток $Q(t)$ можно представить в виде:

$$Q(t) = C_0 \int_a^{r'(t)} 2\pi \cdot r V(r) dr \quad (3)$$

Таким образом, требуется оценить диффузионное расстояние $r'(t)$ в условиях, когда зоной поглощения вещества является окружность радиуса a (проекция внутренней стенки КК на радиальную плоскость).

Кратчайшим путем диффузионного движения является направление нормали к поверхности внутренней стенки. Так как диффузионное расстояние отсчитывается по направлению нормали (в соответствии с координатной осью r), то любое отклонение траектории движения вещества от этого направления приводит к уменьшению усредненного по всему веществу диффузионного расстояния, что, в свою очередь, приведет к уменьшению $r'(t)$ и, согласно (3), диффузионного потока $Q(t)$.

Для оценки "оптимальности" движения вещества к внутренней стенке-"поглотителю" требуется соотнести длину траектории движения вещества с диффузионным расстоянием. Вещество, попавшее на "поглотитель", могло двигаться с отклонением от нормали на угол, величина которого не превосходит предельного значения, определяемого геометрией КК (значением λ). В рассматриваемом случае влияние броуновского движения частиц вещества мало по сравнению с влиянием градиента концентрации. Если $a \ll (b-a)$, то предельное угловое отклонение движения вещества от нормали невелико и средняя длина траектории практически совпадает с диффузионным расстоянием. При других условиях, угловое отклонение траектории от нормального направления может привести к существенному уменьшению диффузионного расстояния по сравнению с $\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}$, где D — коэффициент диффузии вещества в жидкости.

Формула (3) в явном виде может быть представлена как

$$Q(t) = C_0 \cdot \int_a^{a+\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} 2 \cdot \pi \cdot r \cdot V(r) \cdot dr \quad (4)$$

Здесь диффузионное расстояние определяется как $\sqrt{\pi \cdot D \cdot \alpha \cdot t}$ и α — коэффициент, учитывающий ослабление диффузионного потока вследствие распределения вещества по направлениям, является функцией λ .

Для оценки предельного диффузионного потока ΔQ следует сопоставить максимальное радиальное перемещение вещества ($r^* - a$) с предельно допустимым аксиальным, то есть, с длиной "поглотителя" L . Условие реализации предельного диффузионного потока ΔQ состоит в равенстве конвективного (t_k) и диффузионного (t_d) времен. Причем,

$$t_d = \frac{(r^* - a)^2}{\pi \cdot D \cdot \alpha} \quad \text{и} \quad t_k = \frac{L}{V(r^*)}$$

$V(r^*)$ определяется в соответствии с профилем (1).

Если средняя скорость транспортировки вещества настолько велика, что

$$t_k = t_d < (b - a)^2 / \pi \cdot D \cdot \alpha,$$

то предельное значение диффузионного потока

$$\Delta Q = 2 \cdot C_0 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot R(Z_0) \cdot \langle V \rangle / W \quad (5)$$

где

$$R(Z_0) = \Lambda \cdot (1 + Z_0)^2 \cdot \ln(1 + Z_0) + (1 - \Lambda/2) \cdot [(1 + Z_0)^2 - 1] + [(1 + Z_0)^4 - 1]$$

а Z_0 - корень уравнения (6):

$$Z_0^2 \cdot \left[1 - (1 + Z_0)^2 + \Lambda \cdot \ln(1 + Z_0) \right] = \frac{D \cdot \pi \cdot \alpha \cdot L \cdot W}{2 \cdot a^2 \cdot \langle V \rangle}$$

при $Z_0 \leq T_1$

$$Z_0^2 \cdot \left[1 - \Lambda/2 + \Lambda/2 \cdot \ln(\Lambda/2) \right] = \frac{D \cdot \pi \cdot \alpha \cdot L \cdot W}{2 \cdot a^2 \cdot \langle V \rangle}$$

при $Z_0 > T_1$

$$T_1 = \sqrt{\Lambda/2} - 1 \text{ — относительная координата}$$

максимума скорости профиля (1).

При малых скоростях $t_k = t_d \geq (b-a)^2 / \pi \cdot D \cdot \alpha$, все вещество, поступившее в КК, достигает внутренней стенки, и величина предельного диффузионного потока определяется выражением

$$\Delta Q = C_0 \cdot \pi \cdot (b^2 - a^2) \cdot \langle V \rangle.$$

Максимальное значение скорости $\langle V \rangle_{\text{кр}}$, при котором все вещество, поступившее в КК, достигает внутренней стенки есть (7):

$$\langle V \rangle_{\text{кр}} = \frac{D \cdot \pi \cdot \alpha \cdot L \cdot W}{2 \cdot (b-a)^2 \cdot [1 - \Lambda/2 + \Lambda/2 \cdot \ln(\Lambda/2)]}$$

Если $\langle V \rangle$ столь велика, что корень уравнения (6) $Z_0 \ll 1$, величина предельного диффузионного потока ΔQ определяется выражением (8):

$$\Delta Q = 2 \cdot C_0 \cdot \pi \cdot a \cdot (D \cdot \pi \cdot \alpha \cdot L)^{2/3} \cdot \left(\frac{(\Lambda - 2) \langle V \rangle}{W} \right)^{1/3}$$

Зависимость $\Delta Q \sim \langle V \rangle^{1/3}$ хорошо известна [5-7].

Для оценки коэффициента α , определяющего диффузионное расстояние, в работе предложены две методики, которые иллюстрируются с помощью рис. 1а и 1б.

Первая методика оценки α условно названа методикой "среднего косинуса". Так, элементарный объем (ЭО) вещества с начальной координатой M за время диффузии t проходит путь

$\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}$, но если это движение происходит под

углом φ к нормали MO , диффузионное расстояние будет равным

$$\cos(\varphi) \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t} \text{ или } \sqrt{\pi \cdot D \cdot t \cdot \cos(\varphi)^2}.$$

Полагаем, что ЭО попадает на внутреннюю стенку, если движется под углами ψ к направлению MO , не превосходящими ψ . Очевидно, что граничный допустимый угол ψ отклонения от нормального направления MO есть функция начальной координаты ЭО. Проведя усреднение $\cos(\varphi)$ и предполагая равную вероятность выбора угла в пределах от 0 до ψ , можно получить среднее значение $\langle \cos(\varphi) \rangle$, квадрат которого и будет играть роль α .

Выражение для среднего косинуса имеет вид:

$$\langle \cos(\varphi) \rangle = \frac{2}{1/\chi^2 - 1} \cdot \int_1^{\chi} \frac{dx}{\arcsin(1/x)} \quad (9)$$

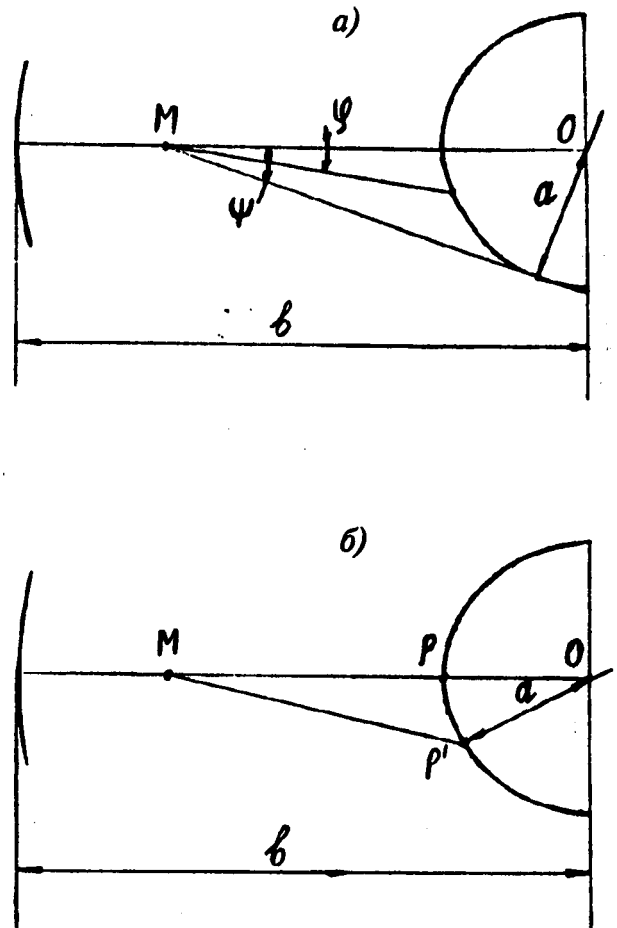


Рис. 1. Схемы к методикам: а) "среднего косинуса"; б) "среднего расстояния".

В случае $\chi \rightarrow 0$, (то есть, $a \ll b$), $\langle \cos(\varphi) \rangle \rightarrow 1$ и $\alpha \rightarrow 1$. По существу, внутренняя стенка КК в радиальной плоскости практически вырождается в точку, и в этих условиях диффузионное движение практически всех ЭО вещества можно считать нормальным к стенке. По мере роста χ радиус $r=a$ внутренней стенки становится соизмерим со средним расстоянием, проходимым диффундирующим веществом до стенки, и угол отклонения направления движения ЭО от нормали становится достаточно большим, что и приводит к уменьшению $\langle \cos(\varphi) \rangle$, α , диффузионного расстояния и диффузионного потока (в соответствии с уравнениями (4-6) или (8)).

Описанная выше методика расчета коэффициента α обладает следующими достоинствами: простотой и наглядностью оценки (9), а также адекватностью асимптотической оценки при $\chi \rightarrow 0$. Кроме того, убывающий характер (9) с ростом χ также полностью соответствует качественным представлениям о поведении α . При $\chi \rightarrow 1$ $\langle \cos(\varphi) \rangle$ стремится к $2/\pi$, что соответствует $\alpha \approx 0,41$. Значения α , оцененные по методике "среднего косинуса", представлены в таблице 1.

Таблица.1. Зависимость коэффициента α от параметра χ . Оценки получены методом: 1 - среднего косинуса (α_1), 2 - среднего расстояния (α_2).

χ	α_1	α_2
0,167*	0,96	0,92
0,333*	0,89	0,78
0,500*	0,81	0,59
0,667*	0,73	0,39
0,800	0,64	0,21
0,850	0,61	0,17

* Величина χ соответствует условиям эксперимента.

Однако, методика "среднего косинуса" обладает существенным недостатком, так как не учитывает кривизну поверхности внутренней стенки КК. Методика, учитывающая указанный эффект, названа методикой "среднего расстояния", и иллюстрируется рис.16.

Коэффициент α зависит от отношения среднего расстояния, пройденного ЭО в направлении МО, к величине среднего расстояния до внутренней стенки КК. В указанной модели учтено, что попадание ЭО в необходимый диапазон направлений, то есть, движение под углом к нормали не более, чем ψ , еще не означает попадания на внутреннюю стенку КК. Необходимо учесть, что ЭО при движении под большими углами к направлению нормали, во-

первых, проходит большее расстояние до внутренней стенки, во-вторых, затрачивает на это движение больше времени. Очевидно, что влияние кривизны внутренней стенки КК должно быть особенно существенным в случаях χ близких к 1. Методика "среднего расстояния" уточняет методику "среднего косинуса". Эффект влияния кривизны внутренней стенки учтен с помощью дополнительной весовой функции, рассчитанной для каждого ЭО через относительное удлинение пути в зависимости от направления движения ЭО к внутренней стенки. Эта функция определяется отношением расстояний MP/MP' (рис.16).

Аналитический расчет α по методике "среднего расстояния" требует вычисления неполных эллиптических интегралов I-го и II-го рода, то есть, применения численных методов. Это и является основным ее недостатком. Вместе с тем, методика "среднего расстояния", благодаря учету кривизны внутренней стенки КК более адекватна, и обеспечивает более точную оценку α , которая также представлена в таблице 1.

Для КК с $\chi \leq 0,333$ обе оценки α практически совпадают, что говорит о малом влиянии кривизны внутренней стенки. Это вполне естественно, так как в этих условиях $r=a$ достаточно мал по сравнению со средним расстоянием, проходимым диффундирующим веществом до внутренней стенки.

Для дальнейших расчетов в качестве оценки α взято среднее из оценок α_1 и α_2 : $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2) / 2$.

Обе методики оценивания α базируются на гипотезе о равномерном распределении ЭО по направлениям. Подобный произвол объясняется не физическими, а иными соображениями. Очевидно, что наиболее вероятным является нормальное (МО) направление движения ЭО, прежде всего, из-за малости броуновского движения по сравнению с диффузионным. Закон распределения ЭО по направлениям можно предложить, например, на базе гипотезы об упрощенном двухточечном взаимодействии вещества. Так движение ЭО от точки М под углом φ к нормали можно сопоставить с взаимодействием точек М и Р', при этом, нормальному движению соответствует взаимодействие более близких точек М и Р (см. рис.16).

Потенциалы двухточечных взаимодействий, при этом, обратно пропорциональны расстояниям между точками. В соответствии с уменьшением потенциала взаимодействия должна уменьшиться и доля ЭО, двигающегося к стенке КК в выбранном направлении. То есть, качественно, распределение ЭО по углам φ , определяющим

отклонение траектории движения от нормали, носит убывающий по мере роста φ характер. Максимум плотности распределения вероятностей соответствует $\varphi=0$, моменты распределения неизвестны. Равномерное распределение ЭО по направлениям приводит к минимизации (по всем возможным одномодовым распределениям) оценки α .

Результатом применения предложенных методик оценивания α является оценка диффузионного расстояния в зависимости от геометрии КК, что позволяет оценить диффузионный поток при конвективном массопереносе в рамках положений о паузейловом конвективном движении и поглощения вещества на внутренней стенке КК.

Влияние ВхУ на диффузионный поток в КК

Геометрическое преобразование круглой трубы в коаксиальную геометрию, благодаря встраиванию в проток ЧЭ, приводит к трансформации параболического конвективного скоростного профиля в логарифмический (1). Эта трансформация происходит на ВхУ КК, вследствие чего на ВхУ формируется переменный по аксиальной координате скоростной профиль. Знание конвективного скоростного профиля на ВхУ требуется для уточнения значения диффузионного потока $Q(t)$ в соответствии с (3) и его предельного значения ΔQ .

Для исследования влияния ВхУ на диффузионный поток необходимо решить две теоретических задачи:

- 1) оценить длину ВхУ КК - h' ,
- 2) описать профиль конвективной скорости на ВхУ.

Решение обеих задач позволит уточнить среднее значение конвективной скорости $V(r)$ по длине L , и, тем самым, произвести уточнение конвективного и диффузионного времен. Знание профиля конвективной скорости на ВхУ в сочетании с уточнением диффузионного времени приведет к уточнению оценки диффузионного потока (3) и его предельного значения (4), (5), (8).

В работе [8] приведены оценки (h_0) длин ВхУ для различных КК. Однако, непосредственное применение этих оценок неправомерно, так как исходным трансформируемым скоростным профилем был равномерный ($V(r)=\langle V \rangle = \text{const}$), а не параболический.

Будем считать, что длина ВхУ (h_0 или h') пропорциональна изменению скоростного профиля от исходного $V_1(r)$ до конечного $V_2(r)$.

Это изменение можно оценить с помощью нормы N , имеющей размерность скорости и определяемой выражением (10):

$$N[V_1(r), V_2(r)] = \left[\frac{\int_0^b 2\pi r [V_1(r) - V_2(r)]^2 dr}{\int_0^b 2\pi r dr} \right]^{1/2}$$

В этом случае h' оценивается через пропорцию, используя оценку h_0 :

$$\gamma = \frac{h'}{h_0} = \frac{N[V_{\text{пар}}(r), V_{\text{лог}}(r)]}{N[V_{\text{равн}}(r), V_{\text{лог}}(r)]} \quad (11)$$

Здесь $V_{\text{пар}}(r) = 2 \cdot \langle V \rangle \cdot (1 - \chi^2) \cdot (1 - r^2/b^2)$,

$V_{\text{равн}}(r) = \langle V \rangle \cdot (1 - \chi^2)$ и $V_{\text{лог}}(r)$, который определяется (1). Множитель $(1 - \chi^2)$ для параболического и равномерного профилей конвективной скорости обеспечивает равенство секундного расхода жидкости в круглой трубе и КК.

Очевидно, что обе нормы, входящие в (11), являются функцией только параметра χ и, следовательно, γ есть функция χ . Значения γ для различных χ представлены в таблице 2.

Табл.2. Сравнительная длина входных участков γ в зависимости от геометрического параметра КК χ .

χ	γ	χ	γ
0,100	0,80	0,667*	2,53
0,167*	1,08	0,800	2,66
0,333*	1,70	0,850	2,66
0,500*	2,19	0,900	2,63

* Величина χ соответствует условиям эксперимента.

Заметим, что при $\chi \rightarrow 0$ $\gamma \rightarrow 0$. Этот эффект объясняется тем, что профиль (1) вырождается в параболический, тем самым, конечный профиль становится сколь угодно близок к исходному. Указанная закономерность отмечена во многих работах, в том числе, в [5]. Кроме того, при $\chi \leq 0,15$ $h' < h_0$, для КК с $\chi \geq 0,667$ значения γ близки друг к другу и мало отличаются от 2,55 (в частности, $\gamma_{\text{max}} \approx 2,68$, что реализуется при $\chi \approx 0,83$). При $\chi \rightarrow 1$ $\gamma \rightarrow \sqrt{6} \approx 2,45$.

Таким образом, процедура (11) в сочетании с оценкой [8] позволяет рассчитывать длину ВхУ для КК любой геометрии.

Описание профиля конвективной скорости на ВхУ базируется на гипотезе неразрывности; а именно, на ВхУ происходит "плавная" непрерывная трансформация параболического профиля в логарифмический (1). Неразрывность профиля конвективной скорости на ВхУ достигается выполнением двух условий: во-первых, смыкание пограничных слоев от внутренней и внешней стенок КК происходит в радиальном сечении $r_0 = a(1+T_1)$, соответствующем максимуму профиля (1), во-вторых, профиль относительной скорости в пограничном слое одинаков для любой аксиальной координаты ВхУ. Под относительной скоростью U понимается отношение конвективной скорости в пограничном слое к скорости на его границе.

Были введены безразмерные координаты: y — относительная аксиальная координата, нормированная на длину h' , x — относительная глубина пограничного слоя, отсчитываемая от стенки КК, причем $x = (r-a)/\delta_1(y)$ или $x = (b-r)/\delta_2(y)$ — для слоев образованных от внутренней и внешней стенок соответственно, где толщины пограничных слоев подчиняются закону $\delta_{1,2} \sim \sqrt{y}$ [6].

Благодаря гипотезе неразрывности профиля конвективной скорости можно утверждать, что по завершении ВхУ, то есть, при $y=1$, пограничные слои, образованные от стенок КК соответствуют частям профиля (1) при $r=[a, r_0]$ и $r=[r_0, b]$ для внутренней и внешней стенок соответственно.

На границах пограничных слоев скорость пропорциональна $1 - \Lambda/2 + \Lambda/2 \cdot \ln(\Lambda/2)$; а в радиальном сечении r , соответствующем относительной глубине x пограничного слоя, образованного от внутренней стенки, скорость пропорциональна $1 - (1 + T_1 \cdot x)^2 + \Lambda \cdot \ln(1 + T_1 \cdot x)$. В этом случае, профиль относительной скорости по завершении ВхУ в пограничном слое, образованном у внутренней стенки КК, определяется равенством:

$$U_1(x) = \frac{1 - (1 + T_1 \cdot x)^2 + \Lambda \cdot \ln(1 + T_1 \cdot x)}{1 - \Lambda/2 + \Lambda/2 \cdot \ln(\Lambda/2)} \quad (12)$$

В соответствии с принятой гипотезой неразрывности скоростного профиля, в любой промежуточной точке ВхУ профиль относительной скорости в пограничном слое, образованном у внутренней стенки КК, также имеет вид (12).

Профиль относительной скорости в пограничном слое, образованном от внешней стенки КК, описывается похожим выражением. Так толщина пограничного слоя определяется выражением $\delta_2(y) = a \cdot T_2 \cdot \sqrt{y}$, где $T_2 = 1/\chi - 1 - T_1$, а скоростной профиль $U_2(x)$ принимает вид:

$$U_2(x) = \frac{2/\chi \cdot T_2 \cdot x - (T_2 \cdot x)^2 + \Lambda \cdot \ln(1 - \chi \cdot T_2 \cdot x)}{1 - \Lambda/2 + \Lambda/2 \cdot \ln(\Lambda/2)}$$

Для профиля $U_2(x)$ относительная глубина пограничного слоя x отсчитывается от внешней стенки $r=b$.

Оба скоростных профиля $U_{1,2}(x)$ можно с помощью стандартных процедур разложить в ряд по степеням x . Коэффициенты разложения являются функциями параметра χ . Вне пограничного слоя форму профиля считаем соответствующей исходному параболическому.

Учитывая зависимости $\delta_{1,2}(y)$, профили $U_{1,2}(x)$ и невозмущенный в пограничных слоях параболический профиль, распределение конвективной скорости на ВхУ примет вид (13):

$$V(r, y) = V_0(y) \cdot \left[1 - \chi^2 \cdot (a + \delta_1(y))^2 \right] \cdot U_1\left(\frac{r-a}{\delta_1(y)}\right)$$

при $a \leq r < a + \delta_1(y)$,

$$V(r, y) = V_0(y) \cdot (1 - \chi^2 \cdot r^2)$$

при $a + \delta_1(y) \leq r < b - \delta_2(y)$,

$$V(r, y) = V_0(y) \cdot \left[1 - \chi^2 \cdot (b - \delta_2(y))^2 \right] \cdot U_2\left(\frac{b-r}{\delta_2(y)}\right)$$

при $b - \delta_2(y) \leq r < b$.

Функция $V_0(y)$ определяется из условия равенства секундного расхода π для профиля в любой точке ВхУ. В явном виде $V_0(y)$ выражается как

$$V_0(y) = \frac{\pi \cdot \langle V \rangle \cdot (b^2 - a^2)}{G_1 + G_2 + G_3}, \quad (14)$$

где

$$G_1 = \left[1 - \chi^2 (a + \delta_1(y))^2 \right] \cdot \int_a^{a+\delta_1(y)} 2\pi U_1\left(\frac{r-a}{\delta_1(y)}\right) \cdot dr,$$

$$G_2 = \int_{a+\delta_1(y)}^{b-\delta_1(y)} 2 \cdot \pi \cdot r \cdot (1 - \chi^2 \cdot r^2) \cdot dr,$$

$$G_3 = \left[1 - \chi^2 (b - \delta_2(y))^2 \right] \cdot \int_{b-\delta_2(y)}^b 2\pi r U_2 \left(\frac{b-r}{\delta_2(y)} \right) \cdot dr.$$

Если аппроксимировать профили $U_{1,2}$ полиномами 4-й степени, то

$$V_0(y) \approx \left[C_0 - C_1 \cdot \sqrt{y} + C_2 \cdot y - C_3 \cdot y \cdot \sqrt{y} + C_4 \cdot y^2 \right]^{-1}$$

причем, C_i есть функции χ .

Из (13-14) следует, что предельные конфигурации скоростного профиля на ВхУ при $y \rightarrow 0$ и $y \rightarrow 1$ действительно соответствуют параболическому и логарифмическому паузейлевым профилям.

Среднюю на ВхУ конвективную скорость для радиального сечения r можно оценить как

$$\langle V_h(r) \rangle = \int_0^1 V(r, y) \cdot dy$$

Тогда средняя по длине КК скорость будет

$$V^*(r) = \langle V_h(r) \rangle \cdot \frac{h'}{L} + V(r) \cdot \left(1 - \frac{h'}{L} \right)$$

где $V(r)$ определяется (1).

Так как V^* , в общем случае, отлично от V , особенно, для h'/L не слишком малых (не менее 1%), то оценка конвективного времени

$t_k = L/V^*$ будет отличаться от приведенной ранее. Для r близких к a $\langle V_h \rangle$, как правило, значительно превосходит значение $V(r)$. Таким образом, влияние ВхУ, прежде всего, заключается в уменьшении конвективного и диффузионного времен. Само по себе это сокращение t_d должно приводить к уменьшению предельного диффузионного потока. Вместе с тем, в начале ВхУ (при $y \approx 0$) для $r \approx a$ конвективная скорость $V(r, y)$, определяемая выражениями (13) и (14), значительно превосходит $V(r)$ по формуле (1). Замена слагаемых $V(r)$ в интеграле (3) (или в формулах (4-8)) на большие $V(r, y)$ приводит к увеличению $Q(t)$ и ΔQ . В результате, влияние ВхУ на величину диффузионного потока определяется воздействием противоположных эффектов: сокращением диффузионного времени (уменьшающий фактор) и вкладом начальной

части ВхУ (увеличивающий фактор). Различная степень влияния указанных эффектов может привести как к увеличению, так и к уменьшению диффузионного потока по сравнению с (3), (5), (8).

По мере уменьшения h'/L оба эффекта влияния ВхУ становятся менее значимыми. Так как, согласно [8], $h_0 \sim \langle V \rangle$, то и $h' \sim \langle V \rangle$. Таким образом, с ростом скорости $\langle V \rangle$ значение обоих эффектов влияния ВхУ по отдельности возрастает.

Несмотря на то, что длина ВхУ определяется геометрией КК (χ) и скоростью (через h_0), общий эффект влияния ВхУ на величину предельного диффузионного потока определяется и другими параметрами: как геометрией — L (через h'/L и V) и a (через t_d и r'), так и другими параметрами, поскольку t_d и r' связаны и с D . То есть, влияние ВхУ зависит от гидродинамического режима, геометрии КК и таких физических свойств вещества как коэффициент диффузии.

В условиях, когда длина ВхУ h' сравнима с длиной L (при h'/L порядка 0,2-0,3), отсутствие учета его влияния на формирование диффузионного потока неправомерно.

Описанная в данном разделе методика позволила описать профиль конвективной скорости на ВхУ, а также оценить длину ВхУ. Использование оценок (11-14) позволяет уточнить среднюю конвективную скорость, конвективное и диффузионное времена, и, в конечном счете, диффузионный поток и его предельное значение.

Принятая модель формирования скоростного профиля на ВхУ является приближенной, так как не учитывает обратного влияния торца внутреннего цилиндра, образующего КК. Реальный профиль скоростей, сформированный при продольном обтекании в круглой трубе круглого цилиндра, может быть определен численным решением уравнения Навье-Стокса с помощью разностных методов. Построение точного скоростного профиля на ВхУ на основе уравнения Навье-Стокса остается за рамками данной работы.

На практике влияние ВхУ может быть исключено с помощью создания нерабочего начального участка КК длины не менее h' [7]. Эта длина может быть рассчитана с помощью приведенной выше методики для любого заданного гидродинамического режима и выбранной конструкции КК. Однако, в некоторых случаях, исключение ВхУ приведет к уменьшению диффузионного потока на внутреннюю стенку КК, а это, в свою очередь, приведет к уменьшению выходного сигнала ПАС. То есть, наличие ВхУ может способствовать повышению чувствительности и воспроизводимости анализа

(путем повышения отношения сигнал/шум), и априорное исключение его влияния нежелательно.

Учет влияния пристеночного ДС

При движении жидкости в КК, в связи с поглощением вещества на внутренней стенке, происходит образование пристеночного ДС. Этот слой образуется у поверхности внутренней стенки КК, имеет переменную по длине КК толщину и характеризуется существенным обеднением вещества. Согласно [6] имеет место подобие гидродинамических явлений: распределение относительной концентрации в ДС должно совпадать с распределением конвективной скорости (12) в пограничном слое, образованном от внутренней стенки КК.

В литературе [5,6] показана связь между толщинами ДС (δ_0) и пограничного (δ) слоев как

$\delta_0 = k \cdot \delta \cdot Sc^{-1/3}$, где $k \approx 0,6$, а $Sc = \nu/D$ — характеристическое число Шмидта (ν — коэффициент кинематической вязкости). Зная, что по завершении ВхУ длины h' толщина пограничного слоя, образованного у внутренней стенки КК есть (aT_1) и отношение h'/L , можно рассчитать толщину ДС для любой аксиальной координаты в КК. В связи с тем, что $\delta_1(y) \sim \sqrt{y}$, δ_0 также пропорциональна \sqrt{y} .

Введя ξ — нормированную на L аксиальную координату, можно выразить толщину ДС как

$$\delta_0(x) = a \cdot T_1 \cdot k \cdot Sc^{-1/3} \cdot \left(\frac{L \cdot x}{h'} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Концентрация вещества в точке ДС с координатами (r, ξ) будет, исходя из теории подобия, $C_0 \cdot U_1(x)$, где $x = (r-a)/\delta_0(\xi)$ — относительная глубина ДС, а U_1 определяется выражением (12). Вне ДС концентрация вещества совпадает с исходной C_0 .

Описанная методика позволяет, во-первых, построить распределение концентрации вещества в КК, во-вторых, получить оценки величины диффузионного потока с учетом эффекта обеднения. Достоинство данной методики — точность оценивания. Однако, точный учет распределения концентраций сопровождается значительными вычислительными трудностями — требует использования численных методов.

Для приближенных расчетов диффузионного потока можно использовать упрощенную модель,

учитывающую влияние ДС, но не требующую построения профиля концентрации вещества в КК, что избавляет от необходимости использования численных методов.

Модель основана на следующем подходе: концентрация вещества во всем КК принимается постоянной и равной среднему значению $C_0 \cdot \langle \psi \rangle$. При этом, в ДС берется усредненная концентрация вещества равная $C_0 \cdot \langle U_1 \rangle$, где $\langle U_1 \rangle$ — среднее значение функции U_1 (12), а вне ДС концентрация вещества совпадает с исходной. В этом случае, функция $\langle \psi \rangle$ определяется как

$$\langle \psi \rangle = 1 - \frac{V_{ДС}}{V} \cdot (1 - \langle U_1 \rangle) \quad (16)$$

где V и $V_{до}$ — объемы КК и ДС соответственно. $\langle U_1 \rangle$ является функцией геометрического параметра КК. При этом, для КК с достаточно широким диапазоном $\chi \langle U_1 \rangle$ лежит в пределах 0,67-0,71. Отношение объемов, входящее в (16), можно оценить на основании (15) как

$$\frac{V_{ДС}}{V} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\mu}{1/\chi + 1} + \frac{\mu^2}{2} \cdot \frac{1/\chi - 1}{1/\chi + 1} \quad \text{при } \mu \leq 1, \quad (17)$$

$$\frac{V_{ДС}}{V} = 1 - \frac{1}{6 \cdot \mu^2} \cdot \frac{3/\chi + 1}{1/\chi + 1} \quad \text{при } \mu > 1.$$

где параметр $\mu = \frac{k \cdot Sc^{-1/3} \cdot T_1 \cdot (L/h')^{1/2}}{1/\chi - 1}$ опреде-

ляется как геометрией КК (L, χ) , так и гидродинамическим режимом (через h' и Sc). Согласно закону Фика, диффузионный поток пропорционален концентрации вещества. Таким образом, уточнение величины диффузионного потока и его предельного значения сводится к умножению оценок (3),(5),(8) на $\langle \psi \rangle$. Очевидно, что $\langle \psi \rangle$ не превосходит 1, таким образом, и упрощенная модель подтверждает роль ДС как фактора уменьшения диффузионного потока.

Физические характеристики (вязкость, коэффициент диффузии), внутри и вне ДС одинаковы, что полностью согласуется с [6].

Простота приближенной оценки влияния ДС по уравнениям (16) и (17) сопровождается потерей точности оценивания диффузионного потока, прежде всего, в случае существенной доли ДС в КК, и особенно, для КК с малыми значениями геометрического параметра χ .

Эксперимент

Был сконструирован амперометрический детектор с ЧЭ в виде платинового стержня радиуса $a=0,25$ мм. Электроактивная жидкость подавалась по капилляру радиуса b , на оси которого был размещен ЧЭ.

Радиус b выбирался таким образом, чтобы обеспечить отношение a/b в достаточно широком диапазоне значений: от 0,167 до 0,667. Длина L выбиралась в пределах от 0,9 до 3,0 см. Использование более длинных ЧЭ было затруднено из-за возможного перекося. Скорости транспортировки вещества соответствовали расходам от 4-5 до 200 мкл/сек. Эти значения расхода достигались с помощью схемы "самотека". Слив вещества осуществлялся через одиночное отверстие на стенке капилляра напротив конца ЧЭ, что приводило к нарушению осевой симметрии.

В качестве электроактивного вещества был выбран водный раствор молекулярного йода в концентрациях $2 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л на фоне ацетатного буфера.

В этих условия величина предельного тока детектора I_{\max} связана с ΔQ прямой пропорциональной зависимостью

$$I_{\max} = n \cdot F \cdot \Delta Q$$

где n - число электронов, участвующих в одном акте химической реакции, F - постоянная Фарадея.

По результатам эксперимента для каждой геометрии детектора (L, χ) и при заданной исходной концентрации вещества с помощью МНК были найдены диапазоны скоростей $[V_1, V_2]$, для которых зависимость I_{\max} от $\langle V \rangle$ наиболее близка к

$$I_{\max} = \beta_0 + \beta_1 \cdot \langle V \rangle^{1/3} \quad (18)$$

β_1 - информативный параметр, характеризующий крутизну зависимости (18).

Как информативный параметр, β_1 обладает следующими достоинствами:

1) является интегральной характеристикой геометрии детектора (L, χ),

2) инвариантен относительно фона.

Вместе с тем, β_1 зависит от граничных значений скорости V_1, V_2 . Вследствие этого, для некоторых диапазонов скоростей $[V_1, V_2]$ более адекватной аппроксимацией экспериментальной зависимости $I_{\max} = f(\langle V \rangle)$ может быть не (18), а

$$I_{\max} = \beta_1 \cdot \langle V \rangle \text{ или } I_{\max} = \beta_0 + \beta_1 \cdot \langle V \rangle^{1/2} \quad [5,6].$$

В условиях эксперимента V_1 и V_2 значительно превысили $\langle V \rangle_{\text{фр}}$.

Для компенсации реакции детектора на буферную ("фоновую") пробу строилась зависимость $\beta_1 = \beta_1(C_0)$, выбирался линейный участок этой зависимости и производилось вычитание величины β_1^0 , соответствующей нулевой исходной концентрации C_0 .

Обсуждение результатов

В работе рассмотрены значения информативного параметра β_1^* , полученные на основе экспериментальных данных после компенсации "фоновой" пробы, а также расчетные значения: β_1^n - полученные на основе паузейлевого конвективного профиля скоростей; β_1^m , учитывающие влияние ВХУ и β_1^{ac} , рассчитанные с учетом влияния ДС.

1. Зависимость оценок β_1 от исходной концентрации вещества C_0 .

Для большинства геометрий КК, (за исключением экстремальных: ($L \approx 3,0$ см и $\chi \geq 0,500$) при концентрациях $C_0 = (2-8) \cdot 10^{-6}$ моль/л выполняется пропорциональность β_1^* и C_0 , что полностью соответствует закону Фика. Повидимому, при экстремальных геометриях и/или высоких концентрациях анализируемого вещества ($C_0 \geq 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) начинают проявляться дополнительные эффекты, не учтенные расчетной моделью. Для всех расчетных оценок ($\beta_1^n, \beta_1^m, \beta_1^{ac}$) их пропорциональность исходной концентрации заложена изначально согласно (2).

Таким образом, зависимость оценок β_1 от геометрии КК (L, χ) достаточно рассмотреть только для концентрации $C_0 = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Эта зависимость и представлена на рис.2. Рис.2 представляет собой совокупность диаграмм, характеризующих сходимость трех расчетных оценок ($\beta_1^n, \beta_1^m, \beta_1^{ac}$) к эксперименту (β_1^*) для различных геометрий КК (L, χ). По строкам представлены результаты для различных длин ЧЭ при фиксированном χ (0,167; 0,333; 0,500 и 0,667 соответственно). Столбцы содержат диаграммы, построенные для фиксированной длины ЧЭ L (0,9; 1,6; 2,3 и 3,0 см соответственно).

2. Зависимость расчетных оценок β_1 от геометрии КК.

а. Зависимость расчетных оценок от параметра χ . Оценка β_1^n и связанные с ней β_1^m и β_1^{ac} зависят от параметра α , который является функцией χ . Способ выбора α мог привести к завышению всех расчетных оценок, особенно, при $\chi \geq 0,500$.

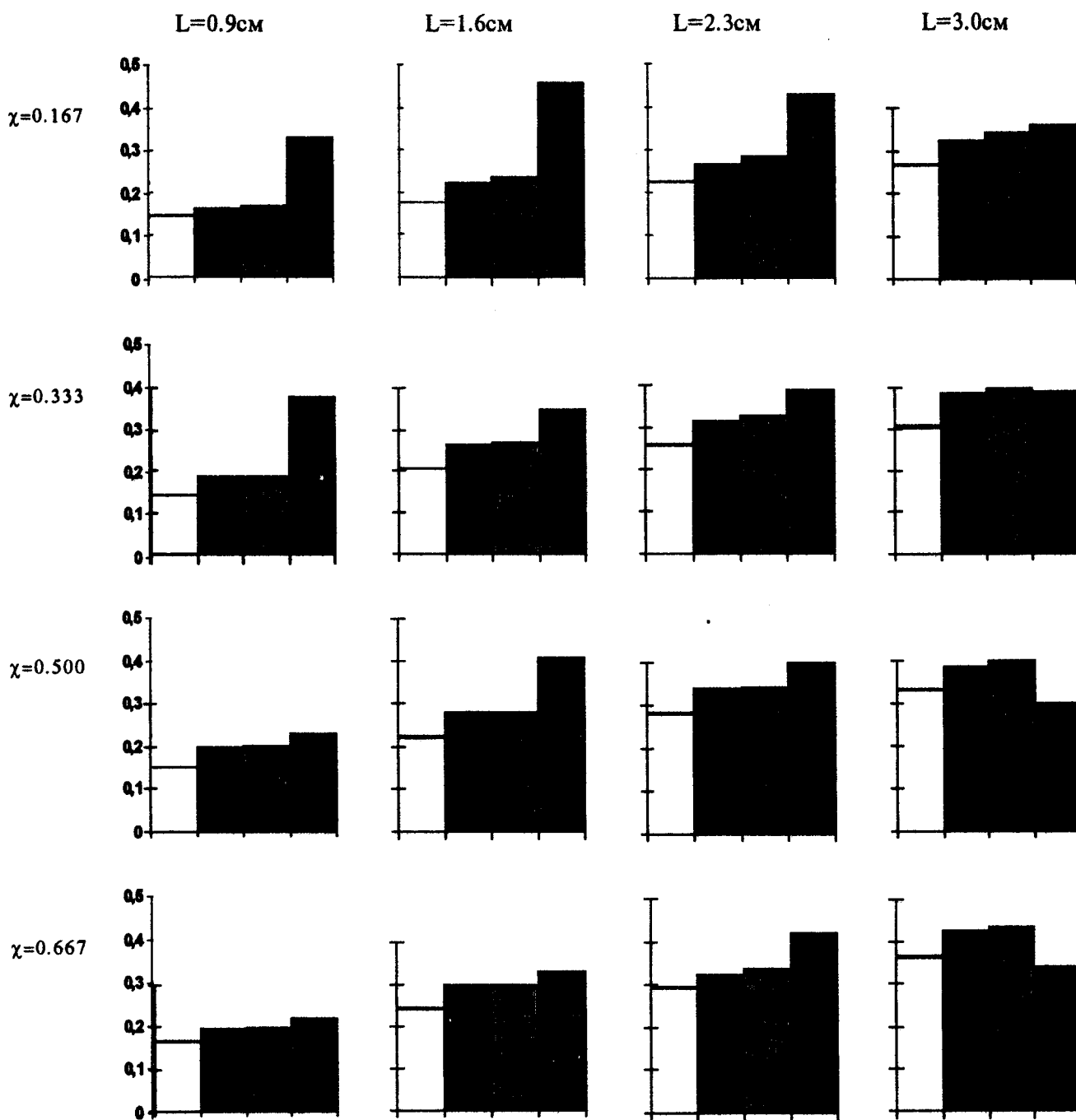


Рис.2. Сходимость расчетных оценок информативного параметра β_1 к эксперименту

Условные обозначения:



оценки β_1 (имеют размерность $\text{мкА}/(\text{см}/\text{сек})^{1/2}$):

b_1^n b_1^k b_1^z b_1^p диапазон доверительного интервала

При равных L оценка будет пропорциональна величине $\tau = ((\Lambda - 2)/W)^{1/3} \alpha^{2/3}$. Для КК с $\chi = (0,167-0,667)$ значения t близки друг к другу. Таким образом, при фиксированной длине L , оценка β_1^n (и связанные с ней β_1^{ex} и β_1^{ac}) слабо зависят от χ .

б. Зависимость расчетных оценок от длины L . При фиксированном χ , $\beta_1^n \sim L^e$, где $e=2/3$. Зависимость других расчетных оценок от L носит схожий характер. Значения показателя степени e для всех расчетных оценок β_1^n , β_1^{ex} и β_1^{ac} при различных χ представлены в таблице 3. Для определения e строилась зависимость $\ln(\beta_1) = f(\ln(L))$ и с помощью МНК был определен тангенс угла наклона (e).

Табл.3. Зависимость показателя степени e от χ .

χ	β_1^n	β_1^{ex}	β_1^{ac}
0,167	0,652±0,004	0,584±0,012	0,610±0,009
0,333	0,656±0,002	0,616±0,017	0,628±0,012
0,500	0,650±0,003	0,549±0,010	0,578±0,004
0,667	0,643±0,020	0,600±0,058	0,619±0,041
среднее	0,651±0,005	0,588±0,029	0,608±0,022

3. Зависимость экспериментальных оценок β_1^o от геометрии (L, χ) КК.

Погрешности определения β_1^o можно условно разделить на две группы:

- 1) вызванные особенностями конструкции экспериментальной установки,
- 2) вызванные выбором информативного параметра.

К первой группе погрешностей можно отнести:

1) наличие единственного бокового отверстия для слива жидкости, что нарушает осевую симметрию задачи и приводит к изменению скоростного профиля вблизи отверстия;

2) возможные перекося и смещение ЧЭ относительно оси КК, особенно, для больших L .

Ко второй группе погрешностей относятся:

1) погрешность определения I_{max} , особенно, при больших скоростях $\langle V \rangle$, когда время переходных процессов мало;

2) погрешность оценивания $\langle V \rangle$, соответствующего I_{max} . Оценивание $\langle V \rangle$ производилось через расход жидкости и время расходования.

3) погрешность определения реакции ЧЭ на "фоновую" пробу — β_1^o , за счет погрешности линеаризации зависимости $\beta_1 = \beta_1(C_0)$.

а. Зависимость от параметра χ . При фиксированном L β_1^o слабо зависит от χ . Для $L \approx (1,6-2,3)$ см различия между величинами оценок

β_1^o для разных χ можно считать незначимыми. Для КК с $L \approx 0,9$ см и $L \approx 3,0$ см величины β_1^o при $\chi \geq 0,500$ значимо меньше, чем при $\chi \leq 0,333$.

б. Зависимость от длины L . При фиксированном χ β_1^o медленно растет с ростом L . Исключение составляют оценки β_1^o для КК экстремальных геометрий. Эти величины β_1^o можно считать статистическим выбросом. Для каждого χ были построены зависимости $\beta_1^o = \beta_1^o(L)$ и два уравнения линейной регрессии для $L = [0; 2,3]$ см и $L = [0; 3,0]$ см с гиперболическими границами [9]. Каждая оценка β_1^o для выбранной геометрии КК (L, χ) строилась не менее, чем по 6-ти точкам. Уровень значимости $P=0,95$. В результате, для КК с $\chi \geq 0,500$ установлено значимое отличие уравнений регрессии для $L = [0; 2,3]$ и $L = [0; 3,0]$ см. Таким образом, значение β_1^o при $L \approx 3,0$ см значимо меняет характер зависимости $\beta_1^o = \beta_1^o(L)$, то есть, является выбросом.

Несовпадение характера зависимости экспериментальных (β_1^o) и расчетных (β_1^n, β_1^{ex} и β_1^{ac}) оценок от геометрии КК может иметь единственное объяснение: расчетная модель не учитывает некоторого аддитивного фактора, практически, не зависящего от длины L и убывающего с ростом χ .

Таким фактором может быть влияние торца ЧЭ как дополнительной рабочей поверхности амперометрического электрода. То есть, существует дополнительное поступление вещества на торец, и, следовательно, увеличение ΔQ (или I_{max}) и β_1 . Если оценить среднюю скорость набегания жидкости на торец ЧЭ при параболическом профиле скоростей в круглой трубе, то эта скорость $\langle V \rangle_{торц} = 2 \langle V \rangle (1 - \chi^2) (1 - \chi^2 / 2)$ убывает с ростом χ . Хотя истинный скоростной профиль вблизи торца отличен от параболического, характер зависимости средней скорости набегания на торец от χ сохранится.

Таким образом, для построения более адекватной расчетной модели требуется учесть влияние торца ЧЭ, во-первых, как дополнительной рабочей поверхности электрода, во-вторых, как фактора изменения скоростного профиля на ВхУ.

4. Сходимость расчетных оценок (β_1^n, β_1^{ex} и β_1^{ac}) к эксперименту (β_1^o).

На основе сопоставления экспериментальных и расчетных оценок можно утверждать, что, для исследованных геометрий КК (за исключением экстремальных) и скоростей транспортировки вещества, во-первых, наиболее близкой к эксперименту является оценка β_1^{ac} , во-вторых, выполняется соотношение $\beta_1^n < \beta_1^{ex} < \beta_1^{ac}$,

причем, $(\beta_1^{ac} - \beta_1^{ac}) \ll (\beta_1^{ac} - \beta_1^{ac})$.

Если принять предельную допустимую относительную погрешность оценивания β_1 как 10%, то условие сходимости расчетной оценки к эксперименту будет: $|\beta_1^{ac} - \beta_1^{ac}| \leq 0,10 \cdot \beta_1^{ac}$. В этом случае областью сходимости расчетных оценок к эксперименту можно считать КК следующих геометрий: $\chi \approx 0,167$ $L \approx (2,3; 3,0)$ см; $\chi \approx 0,333$ $L \approx (1,6; 3,0)$ см; $\chi \geq 0,500$ $L \approx (0,9; 2,3)$ см.

Таким образом, учет ВхУ существенно улучшает сходимость расчетных оценок к эксперименту. Влияние ДС на величину оценок в условиях эксперимента мало, по сравнению с влиянием ВхУ. В ряде случаев (при $\chi > 0,500$) сходимость расчетных оценок к эксперименту может быть обусловлена не высокой точностью модели, а завышением значения параметра α , с которым связаны все расчетные оценки β_1^{ac} , β_1^{ac} , β_1^{ac} .

Выводы

1. Предложена методика расчета диффузионного потока на внутреннюю стенку коаксиального капилляра при конвективном массопереносе в жидкости, учитывающая геометрию коаксиального капилляра, а также влияние входного участка и диффузионного слоя. Учет геометрии коаксиального капилляра осуществляется введением коэффициента α , определяемого движением вещества до внутренней стенки "поглотителя" в условиях преобладания действия градиента концентрации над броуновским движением, что позволяет уточнить диффузионное расстояние для коаксиального капилляра с любыми значениями χ . Учет влияния входного участка проведен с помощью моделирования профиля конвективной скорости в пограничном слое переменной толщины на основе гипотезы непрерывной трансформации параболического

скоростного профиля в логарифмический, что позволило уточнить конвективное и диффузионное время, а также величину диффузионного потока, формируемого на начальном участке коаксиального капилляра. Учет диффузионного слоя позволяет на основе теории подобия гидродинамических явлений Левича установить распределение концентрации вещества вблизи внутренней стенки коаксиального капилляра, что также приводит к уточнению величины диффузионного потока.

2. Определены границы 10%-ной точности расчетной модели диффузионного потока.

Литература

1. Золотов Ю.А. Автоматизация подготовки проб и проточные методы анализа // Журн. аналит. химии, 1996, т.51, №9, с.917.
2. Clifford R., Bernard F., Sherwood R.A. *J. Talanta*, 1984, v.31, №10B, p.879-889.
3. Шнигун Л.К. Проточно-инжекционный анализ // Журн. аналит. химии, 1990, т.45, №5, с.1045-1091.
4. Андреев В.П. Математическое моделирование капиллярных проточных методов и приборов для разделения и анализа состава смесей. Автореф. докт. дисс. СПб, 1993, с.46.
5. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа, М, Гостехиздат, 1957, с.784.
6. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика, М, Физматгиз, 1959, с.700.
7. Ross T.K., Wragg A.A. Electrochemical mass transfer studies in annuli // *Electrochimica Acta*, 1965, v.10. p.1093-1105.
8. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи, М, Энергия, 1977, с.344.
9. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики, М, Наука, 1983, с.416.

THE ESTIMATION OF DIFFUSION FLOW AT CONVECTIVE MASS TRANSFER IN THIN LIMITED LENGTH COAXIAL CAPILLARY

A.L.Bulianitsa, V.E.Kurochkin, E.D.Makarova

Institute for Analytical Instrumentation RAS, St.Peterburg

The paper offers a strategy of calculation diffusion flow to the internal wall of a thin short coaxial capillary at convective mass transfer in liquid, take the into account geometry of the coaxial capillary and the influence of the input area and diffusion wall layer.