

УДК 543.544

КОЛЬЦЕВОЙ КАПИЛЛЯРНЫЙ ХРОМАТОГРАФ

© Л. И. Казаков, Ю. Н. Николаев¹

Статья поступила 11 ноября 2014 г.

Предложен новый тип капиллярного хроматографа, где капилляром служит узкий зазор между коаксиальными цилиндрами, один из которых неподвижен и покрыт изнутри жидкой пленкой неподвижной фазы, а другой равномерно вращается, увлекая находящийся в зазоре газ-носитель и исследуемую газовую пробу, распавшуюся на отдельные бинарные полосы примесей, каждая из которых движется по зазору со своими индивидуальными скоростью и частотой. Описано синхронное движение полосы примеси по неподвижной жидкой фазе. Особенности предложенного хроматографа, отличными от существующих, являются возможность многократных периодических измерений внутри капилляра полосок с примесью, точность результатов, а также представление химического состава пробы в виде частотного спектра суммарного временного сигнала детектора. Кольцевой хроматограф может быть компактным, переносным, с простым механическим приводом типа заводной пружины, не требует баллонов сжатого газа-носителя.

Ключевые слова: коэффициент распределения; конвективная диффузия; массоперенос; ВЭТТ; ультразвуковой детектор; катарометр; метод накопления; спектральный анализ.

Рассмотрим ламинарное течение газа в узком (шириной δ и высотой l) зазоре между коаксиальными цилиндрами, внутренний (радиусом R), из которых вращается с угловой частотой ω , увлекая газ (рис. 1).

Внутренняя поверхность внешнего неподвижного цилиндра покрыта тонким слоем жидкости толщиной d_f . Газ представляет собой бинарную смесь несущего газа, нейтрального по отношению к жидкости, и газа-примеси, способного растворяться в ней. Концентрации примеси в газе и в жидкости будем полагать малыми и считать растворы слабыми.

¹ Экологии ФГУП НИИАЭ (Автоэлектроники), Москва, Россия; e-mail: lev-kazakov@rambler.ru

Распределение окружных скоростей газа в зазоре (см. рис. 1) выражается формулой

$$V(y) = V_0(1 - 2y/\delta), \quad (1)$$

где $V_0 = \omega R/2$ — (2)

средняя по зазору скорость газа. При этом поперечные зазору скорости $V_y = 0$. Кроме того, будем считать, что газ не увлекает жидкость и она остается неподвижной.

Предположим, что примесь в количестве ν молей введена в зазор в виде вертикальной весьма малой компактной полоски вдоль оси x — типа δ -функции. Сразу же начнется быстрый процесс распределения молекул примеси между газом-носителем и жидкой пленкой. Рассмотрим идеальный случай, когда насыщение примесью пленки на всю ее глубину происходит мгновенно. При равновесии слабых растворов коэффициент распределения K примеси между растворителями не зависит от количества примеси и растворителей ([1], с. 298). Благодаря движению газа происходит постоянный обмен (массоперенос) молекулами примеси между фазами, причем, если (как обычно) $K \gg 1$, то большую часть времени эти молекулы будут находиться в неподвижной жидкой фазе. Вследствие такого удержания средняя скорость полоски U примеси (пробы) составит лишь долю $1/(1+k)$ от средней по зазору скорости V_0 [выражение (2)] газа-носителя [2]:

$$U = \frac{V_0}{1+k} = \frac{\omega R}{2(1+k)}. \quad (3)$$

Здесь k — коэффициент емкости:

$$k = \frac{\text{количество вещества примеси в жидкости}}{\text{количество вещества примеси в газе}} = \frac{\nu_f}{\nu_g} = \frac{\bar{c}_f d_f}{\bar{c} \delta} = \frac{d_f}{\delta} K, \quad (4)$$

где $\bar{c}$ и $\bar{c}_f$ — средние по ширине зазора δ , по толщине пленки d_f концентрации примеси в фазах, определяемые как числа молей примеси в единицах объема фаз; K — отношение средних равновесных концентраций примеси².

Полоска примеси, движущаяся вдоль зазора со скоростью U [выражение (3)], постепенно расплывается за счет продольной диффузии. Уравнение конвективной диффузии примеси в газе в рассматриваемом случае имеет вид

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} + V_0 \left(1 - \frac{2y}{\delta} \right) \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (5)$$

где $c = c(x, y, t)$ — концентрация примеси в газе; D — коэффициент диффузии.

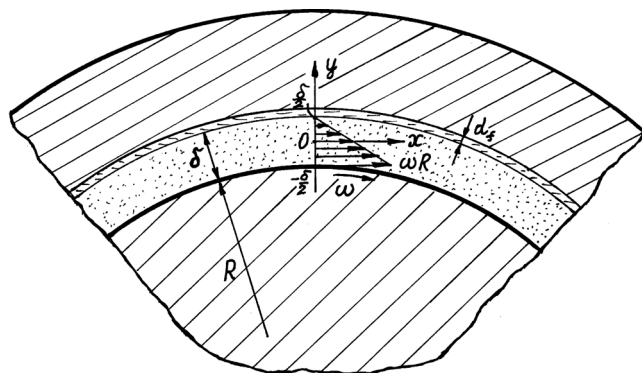


Рис. 1. Схема течения газа в кольцевом капилляре: $\delta = (0,1 \div 0,3)$ мм — ширина зазора; $l = (20 \div 50)$ мм — высота зазора, перпендикулярная плоскости рисунка; $d_f = (0,3 \div 1,0)$ мкм — толщина неподвижной фазы

Рассмотрим граничные условия для уравнения (5) на краях зазора. Очевидно требование

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=-\delta/2} = 0, \quad (6)$$

означающее отсутствие потока примеси во вращающийся цилиндр. За время Δt из газа в жидкость через единицу поверхности границы проходит

$$-\Delta t D \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=-\delta/2} = d_f \Delta c_f = d_f K \Delta c$$

молей примеси. Здесь $c = c(x, \delta/2, t)$, так как в равновесие с пленкой приходит лишь слой газа, непосредственно к ней примыкающий. Отсюда с учетом выражения (4) второе граничное условие имеет вид

$$\frac{D}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=-\delta/2} = -k \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{y=-\delta/2}. \quad (7)$$

Перейдем в систему отсчета, движущуюся вместе с полоской примеси, выполнив преобразование координат:

$$x_1 = x - Ut = x - \frac{V_0}{1+k} t. \quad (8)$$

Тогда уравнения (5) и (7) примут соответственно вид

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} + V_0 \left(\frac{k}{1+k} - \frac{2y}{\delta} \right) \frac{\partial c}{\partial x_1}, \quad (9)$$

$$\frac{D}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=-\delta/2} = -k \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{y=-\delta/2} + \frac{V_0 k}{1+k} \left(\frac{\partial c}{\partial x_1} \right)_{y=-\delta/2}, \quad (10)$$

где производная по t берется в движущейся системе отсчета.

² Так принято определять K в хроматографии; строгое определение см. в работе [1, с. 298].

Применив к уравнению (9) оператор усреднения по сечению зазора

$$\bar{f}(y) = \frac{1}{\delta} \int_{-\delta/2}^{\delta/2} f(y) dy \quad (11)$$

и используя граничные условия (6) и (10), получим уравнение

$$D \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x_1^2} \right) = (1+k) \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + k \left(\frac{\partial \Delta c}{\partial t} \right)_{y=\delta/2} - \frac{kV_0}{1+k} \left(\frac{\partial \Delta c}{\partial x_1} \right)_{y=\delta/2} - \frac{2V_0}{\delta^2} \int_{-\delta/2}^{\delta/2} y \frac{\partial \Delta c}{\partial x_1} dy, \quad (12)$$

$$\text{где} \quad \Delta c = c - \bar{c}. \quad (13)$$

Теперь решим уравнение диффузии (9). Для получения первого приближения, следуя Левичу [3, с. 124 – 126], упростим это уравнение до вида

$$D \left(\frac{\partial^2 \Delta c}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} + V_0 \left(\frac{k}{1+k} - \frac{2y}{\delta} \right) \frac{\partial \bar{c}}{\partial x_1}, \quad (14)$$

считая, что изменение концентрации примеси поперек зазора происходит гораздо быстрее, чем вдоль него, и полагая зависимость c от y слабой [4]. Получим решение уравнения (14), удовлетворяющего ее граничным условиям (6) и (10):

$$\begin{cases} \Delta c(x_1, y) = \frac{V_0 \delta^2}{D} \frac{\partial \bar{c}(x_1)}{\partial x_1} \times \\ \times \left(-\frac{k}{24(1+k)} + \frac{1+3k}{4(1+k)} \frac{y}{\delta} + \frac{k}{2(1+k)} \frac{y^2}{\delta^2} - \frac{y^3}{3\delta^3} \right), \\ \frac{\partial c}{\partial t} = 0. \end{cases} \quad (15)$$

Таким образом, в первом приближении в движущейся системе координат концентрация явно от времени не зависит.

Подставив выражение (15) в уравнение (12), приведем последнее к виду

$$\left[D + \frac{1+7k+16k^2}{30(1+k)^2} \frac{V_0^2 \delta^2}{D} \right] \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x_1^2} = (1+k) \frac{\partial \bar{c}}{\partial t}. \quad (16)$$

Эффект динамической диффузии представлен здесь вторым слагаемым в квадратных скобках. Уравнение (16) подобно аналогичным уравнениям для круглого и плоского капилляров, найденным Голеем [4].

Для учета конечной скорости диффузии в неподвижной фазе выражение в квадратных скобках (16) должно быть дополнено слагаемым, обусловленным инерционностью массопереноса [5]. В резуль-

тате получим уравнение диффузии «для неподвижной среды»:

$$\bar{D} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x_1^2} = \frac{\partial \bar{c}}{\partial t}, \quad (17)$$

$$\text{где} \quad \bar{D} = \frac{1}{1+k} \left[D + \frac{1+7k+16k^2}{30(1+k)^2} \frac{V_0^2 \delta^2}{D} + \Delta \right] \quad (18)$$

эффективный коэффициент диффузии [5];

$$\Delta = \frac{kV_0^2}{(1+k)^2 \alpha}; \quad (19)$$

где α — коэффициент массопередачи (его значение определим позже).

Решением уравнения (17) является функция [6, с. 282, формула (51.7)]

$$\bar{c}(x_1, t) = \frac{v}{l\delta(1+k)} \sqrt{\frac{1}{4\pi \bar{D} t}} \exp\left(-\frac{x_1^2}{4\bar{D} t}\right), \quad (20)$$

$$\text{где} \quad v/(1+k) = v_r \quad (21)$$

количество вещества примеси в газе; $l\delta$ — площадь сечения зазора.

Упростим выражение (20) до гауссовой кривой, используя уравнение (8) и положив для достаточно узкой полосы

$$t = t_0(x) = \frac{(1+k)x}{V_0} \quad (22)$$

в знаменателе показателя экспоненты и под корнем³. Получим приближенную зависимость концентрации примеси в газе от расстояния и времени в неподвижной системе отсчета:

$$\bar{c}(x, t) = \frac{v}{l\delta V_0 \sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left\{-\frac{[t-t_0(x)]^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad (23)$$

$$\text{где} \quad \sigma^2 = \frac{2\bar{D}(1+k)^3 x}{V_0^3}. \quad (24)$$

$$\text{Легко проверить, что } l\delta \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{c} \bar{n}(x, t) dx = v_r.$$

Ширина кривой (23) во времени

$$\Delta t = 4\sigma \quad (25)$$

и соответственно в пространстве —

$$\Delta x = 4U\sigma, \quad (26)$$

что при использовании выражений (3) и (24) дает

$$\Delta x = 4\sqrt{Hx}, \quad (27)$$

$$\text{где} \quad H = \frac{2\bar{D}(1+k)}{V_0} \quad (28)$$

³ При этом в движущейся системе отсчета $\bar{c}$ перестанет зависеть от времени, т.е. $\partial \bar{c} / \partial t = 0$ [как в уравнении (15)] и $\bar{c} = \bar{n}(x_1)$.

высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ) [2, с. 249, формула (5.64)]. В пределах ширины полосы под кривой $\bar{c}(x, t)$ находится 95,6 % общей площади.

Используя выражения (27), (28), легко обосновать законность предположений, сделанных в уравнении (14):

1) слабая зависимость $\Delta c(x_1, y)$ от y :

$$\frac{\max |c(x_1, y) - \bar{c}(x_1)|}{\bar{c}(x_1)} \approx \frac{V_0 \delta}{4D} \frac{\delta}{\sqrt{Hx}} \approx \frac{\delta}{\sqrt{Hx}} \ll 1,$$

поскольку обычно $V_0 \delta / D \approx 3 \div 5$; $\delta < 1$ мм; H — долей или единиц мм; $x >$ десятков см;

2) $\frac{\partial c}{\partial x_1} \approx \frac{\partial \bar{c}}{\partial x_1}$, если верно предположение 1;

3) $\frac{|\partial^2 c / \partial x_1^2|}{\min |\partial^2 c / \partial y^2|} \approx \frac{D}{4\bar{D}} \sqrt{\frac{H}{x}} \gg 1$.

Таким образом, полоска с примесью движется по кольцевому зазору со скоростью $U = V_0 / (1 + k)$, постепенно расширяясь за счет продольной конвективной диффузии в газе и постоянного массообмена примеси с неподвижной жидкой пленкой, вдоль которой синхронно с газовой движется своя полоска с примесью.

Примем, что диффузия примеси в неподвижной фазе описывается уравнением

$$D_f \frac{\partial^2 c_f}{\partial y^2} = \frac{\partial c_f}{\partial t}, \quad (29)$$

где D_f — коэффициент диффузии примеси в жидкости; начало координат (см. рис. 1) перенесено на границу раздела фаз. Уравнение (29)⁴ означает пренебрежение продольной диффузией примеси вдоль жидкой пленки [ввиду малости $D_f (D_f \ll D)$]. Решение уравнения (29)⁴ для слоя жидкости h при граничных условиях $c_f(0, t) = \varphi(t)$, $c_f(h, t) = \psi(t)$ [$\varphi(t)$ и $\psi(t)$ — заданные функции времени] и при начальном условии $c_f(y, 0) = 0$ приведено в работе [7, с. 372, 373]. Для симметричного случая, когда слой состоит из двух слоев $h = 2d_f$ и $\varphi(t) = \psi(t)$, это решение имеет вид

$$c_f(y, t) = \frac{\pi D_f}{d_f^2} \sum_{n=1}^{\infty} n \exp\left(-\frac{d_f \pi^2 n^2 t}{4d_f^2}\right) t \times \int_0^t \exp\left(-\frac{D_f \pi^2 n^2 \xi}{4d_f^2}\right) \varphi(\xi) d\xi \sin \frac{\pi n y}{2d_f}, \quad (30)$$

где ' означает суммирование только по нечетным n . Отсюда видно, что

$$\left. \frac{\partial c_f(y, t)}{\partial y} \right|_{y=d_f} = 0, \quad (31)$$

как и должно быть.

Определим среднюю по толщине слоя концентрацию примеси. Учитывая, что

$$\frac{1}{d_f} \int_0^{d_f} \sin \frac{\pi n y}{2d_f} dy = \frac{2}{\pi n},$$

из выражения (30) найдем

$$\bar{c}_f(t) = \frac{2D_f}{d_f^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{D_f \pi^2 n^2 t}{4d_f^2}\right) \times \int_0^t \exp\left(-\frac{D_f \pi^2 n^2 \xi}{4d_f^2}\right) \varphi(\xi) d\xi \quad (32)$$

Будем считать, что равновесие между газовой фазой и примыкающим к ней весьма тонким поверхностным слоем жидкой пленки устанавливается мгновенно и далее примесь диффундирует в глубь пленки с коэффициентом диффузии D_f при граничном условии

$$c_f(0, t) = \varphi(t) = K \bar{c}(x, t), \quad (33)$$

где K — коэффициент распределения.

Подставив выражения (33) и (23) в (32) и выполнив несложные преобразования, получим

$$\bar{c}_f(x, t) = \frac{2KvD_f}{l\delta V_0 d_f^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[\alpha_n \left(t_0 + \frac{\alpha_n \sigma^2}{2} - t\right)\right] \times \left[F\left(\frac{a_n}{\sigma}\right) - F\left(\frac{a_n - t}{\sigma}\right)\right], \quad (34)$$

где

$$\alpha_n = \frac{\pi^2 n^2 D_f}{4d_f^2}, \quad n = 1, 3, 5, \dots, \quad (35)$$

$$a_n = t_0 + \alpha_n \sigma^2, \quad (36)$$

$$F\left(\frac{t - a_n}{\sigma}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^t \exp\left[-\frac{(\xi - a_n)^2}{2\sigma^2}\right] d\xi, \quad (37)$$

$$F(-z) = 1 - F(z). \quad (38)$$

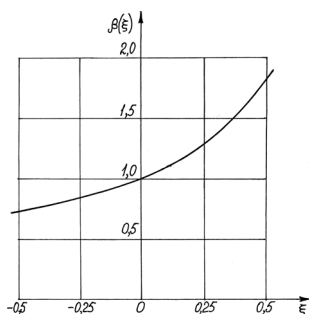
При больших значениях аргумента z для функции $F(z)$ справедливо асимптотическое разложение [8, с. 50]:

$$F(z) \sim 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{z^3} + \frac{3}{z^5} - \frac{15}{z^7} + \dots\right). \quad (39)$$

Из выражений (22), (24), (28) и (36) получим

$$\frac{a_n}{\sigma} > \frac{t_0}{\sigma} = \sqrt{\frac{x}{H}} \gg 1 \quad (40)$$

⁴ Для теплопроводности.

Рис. 2. График функции $\beta(\xi)$

для не слишком малых x . Поэтому согласно выражению (39)

$$F(a_n/\sigma) = 1. \quad (41)$$

Пусть

$$(a_n - t)/\sigma \geq 2$$

или согласно формулам (36), (35)

$$\frac{t - t_0}{\alpha_1 \sigma^2} \leq n^2 - \frac{2}{\alpha_1 \sigma}, \quad n = 1, 3, 5, \dots \quad (42)$$

В этом случае для $F[(a_n - t)/\sigma]$ подходит асимптотическое разложение (39). Ограничившись двумя его первыми слагаемыми и учитывая выражения (23) и (35), приведем (34) к виду

$$\bar{c}_f(x, t) = K\bar{c}(x, t) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 - (t - t_0)/(\alpha_1 \sigma^2)}. \quad (43)$$

Время τ_f диффузионного заполнения примесью всей толщины d_f жидкой пленки определяют соотношением [6, с. 283, формула (51.7)]

$$\tau_f = \frac{d_f^2}{4D_f}. \quad (44)$$

Подставив его в выражение (35), получим

$$\alpha_n = \frac{\pi^2 n^2}{16\tau_f}, \quad (45)$$

откуда
$$\alpha_1 = \frac{\pi^2}{16\tau_f}. \quad (46)$$

Формула (43) справедлива для времени t , ограниченного условием (42), т.е. описывает левую ветвь кривой $\bar{c}_f(x, t)$ до некоторого предела, зависящего от $\alpha_1 \sigma$. Так, если $\alpha_1 \sigma = 2 \left(\tau_f = \frac{\pi^2 \sigma}{32} \approx \frac{\sigma}{3} \right)$, то этот предел совпадает с максимумом кривой при $t = t_0$; при

$\alpha_1 \sigma = 4 \left(\tau_f = \frac{\pi^2 \sigma}{64} \approx \frac{\sigma}{6} \right)$ формула (43) описывает практически всю кривую $\bar{c}_f(x, t)$ в пределах $0 < t \leq t_0 + 2\sigma$.

В отличие от функции $\bar{c}(x, t)$ (23) кривая $\bar{c}_f(x, t)$ (43) не является гауссовой: асимметрию вносит множитель

$$\beta \left(\frac{t - t_0}{\alpha_1 \sigma^2} \right) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 - (t - t_0)/(\alpha_1 \sigma^2)}. \quad (47)$$

При $t = t_0$ (для центра полосы) независимо от значения $\alpha_1 \sigma \beta = 1$, поскольку

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} = \frac{\pi^2}{8} \quad (48)$$

[9, с. 297, формула (15)].

Ввиду быстрой сходимости ряда (47) представим его приближенно в виде конечной суммы первых членов и несобственного интеграла, аппроксимирующего остаток ряда:

$$\beta \left(\frac{t - t_0}{\alpha_1 \sigma^2} \right) = \frac{8}{\pi^2} \left[\sum_{m=1}^l \frac{1}{(2m-1)^2 - (t - t_0)/(\alpha_1 \sigma^2)} + \frac{1}{2} \int_{2l+1}^{\infty} \frac{dy}{y^2 - (t - t_0)/(\alpha_1 \sigma^2)} \right]. \quad (49)$$

Таким способом найдем

$$\beta(\xi) = 1 + \frac{8\xi}{\pi^2} \left(\frac{1}{1-\xi} + \frac{1}{68} \right) = 1 + \frac{8}{\pi^2} \left(\frac{69}{68} \xi + \xi^2 + \xi^3 + \dots \right) \quad (50)$$

для

$$\xi = \frac{t - t_0}{\alpha_1 \sigma^2}, \quad -\frac{1}{2} \leq \xi \leq \frac{1}{2}. \quad (51)$$

График функции $\beta(\xi)$ представлен на рис. 2. В пределах ширины полосы $\bar{c}_f(x, t)$ функция $\beta \left(\frac{t - t_0}{\alpha_1 \sigma^2} \right)$ мало

отличается от единицы, если $\alpha_1 \sigma = \frac{\pi^2 \sigma}{16\tau_f} \gg 2$, т.е. при

$\tau_f \ll \sigma/3$, когда установление равновесия между газом и жидкостью можно считать мгновенным.

Уравнение массообмена для жидкой фазы имеет вид [5]

$$\frac{\partial \bar{c}_f(x, t)}{\partial t} = \alpha [K\bar{c}(x, t) - \bar{c}_f(x, t)], \quad (52)$$

где α — коэффициент массопередачи из соотношения (19); разность функций — движущая сила массообме-

на. С учетом выражений (43), (47), (23) из уравнения (52) следует

$$\frac{1}{\alpha_1^2 \sigma^2} \frac{\partial \beta}{\partial \xi} = \frac{\alpha}{\alpha_1} (1 - \beta) + \xi \beta. \quad (53)$$

Это уравнение [а следовательно, и (52)] не может быть точным для всей полосы: $\beta(0) = 1$, но $\partial \beta(0)/\partial \xi \neq 0$. Подставив в (53) выражение (50) для $\beta(\xi)$, получим

$$\frac{1}{\alpha_1^2 \sigma^2} \frac{\partial \beta}{\partial \xi} = \xi \left\{ 1 - \frac{\alpha}{\alpha_1} \frac{8 \cdot 69}{68 \pi^2} + \frac{8 \xi}{\pi^2} \left[\frac{69}{68} + \xi + \xi^2 + \dots - \frac{\alpha}{\alpha_1} (1 + \xi + \xi^2 + \dots) \right] \right\}. \quad (54)$$

Решение этого уравнения с точностью до малых величин порядка $\frac{1}{\alpha_1^2 \sigma^2}$ при $\alpha_1 \sigma \gg 1$ является:

$$\alpha = \frac{68 \pi^2}{8 \cdot 69} \alpha_1. \quad (55)$$

Подставив в него α_1 из (35), получим

$$\alpha = \frac{3 D_f}{d_f^2}. \quad (56)$$

Тогда после преобразования выражения (19) имеем

$$\Delta = \frac{k V_0^2 d_f^2}{3(1+k)^2 D_f}, \quad (57)$$

что в точности совпадает с результатом Голя [4].

Используя формулы (28), (18) и (57) для высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), получим выражение

$$H = \frac{2D}{V_0} + \frac{(1+7k+16k^2)\delta^2}{15(1+k)^2 D} V_0 + \frac{2k d_f^2}{3(1+k)^2 D_f} V_0, \quad (58)$$

где в данном случае согласно условию (2) $V_0 = \omega R/2$.

Из соотношений (4), (43), (47) следует, что k — не константа, а несколько изменяет свое значение в пределах полосы:

$$k = \frac{d_f}{\delta} K \beta \left(\frac{t-t_0}{\alpha_1 \sigma^2} \right), \quad (59)$$

причем $\beta(0) = 1$ и $\beta \approx 1$ при $\alpha_1 \sigma \gg 1$. Это должно сказаться на некоторой деформации кривой $\bar{c}(x, t)$ и, видимо, как-то коррелирует с утверждениями Шая в работе [2, с. 206].

Как следует из выражения (58), высота теоретической тарелки имеет минимум

$$H_{\min} = \frac{4D}{\tilde{V}_0}, \quad (60)$$

где

$$\tilde{V}_0 = D \frac{1+k}{\delta} \sqrt{\frac{30}{1+7k+16k^2+10k D d_f^2 / (D_f \delta^2)}} \quad (61)$$

оптимальная скорость газа-носителя. При такой скорости

$$H = H_{\min} = \sqrt{\frac{8}{15}} \frac{\delta}{1+k} \times \sqrt{1+7k+16k^2+10k D d_f^2 / (D_f \delta^2)}, \quad (62)$$

или с учетом выражения (4)

$$H = H_{\min} = \sqrt{\frac{8}{15}} \frac{K d_f}{k(1+k)} \times \sqrt{1+7k+16k^2 + \frac{10D}{D_f K^2} k^3}. \quad (63)$$

Из выражений (63), (4), (3) и (60) при

$$k = K d_f / \delta > 2 \quad (64)$$

следует

$$H_{\min} \approx \frac{3}{1/\delta + 1/K d_f} \sqrt{1 + \frac{5D d_f}{8K D_f \delta}}, \quad (65)$$

$$\tilde{U} = \frac{\tilde{V}_0}{1+k} \approx \frac{4D}{3K d_f \sqrt{1 + 5D d_f / (8K D_f \delta)}}, \quad (66)$$

откуда видно, что для снижения $H_{\min}$ (повышения эффективности анализа) выгодно уменьшать как ширину зазора δ , так и толщину жидкой пленки d_f ; второе целесообразно также для увеличения скорости $\tilde{U}$, т.е. для повышения экспрессности анализа.

Поскольку полосы примеси не выходят из кольцевого зазора, то необходим детектор, который бы регистрировал прохождение полосы и измерял в ее пределах концентрацию примеси в газе-носителе. Таким может быть ультразвуковой детектор, основанный на распространении ультразвука вдоль высоты l полосы примеси в зазоре (щели). Детектором, видимо, может служить и катарометр, поскольку диаметр используемой в нем вольфрамовой нити (~ 10 мкм) значительно меньше ширины зазора δ . Как для ультразвукового детектора, так и для катарометра в качестве газа-носителя лучше всего подходят водород и гелий, так как скорость звука, а также теплопроводность в этих газах в несколько раз (почти на порядок) выше, чем в других. Кроме того, в гелии и водороде сравнительно велико значение D примесей, что согласно выражению (66) ведет к увеличению $\tilde{U}$. Расход же газа-носи-

теля в кольцевом хроматографе может быть мизерным, в идеале — только на заполнение зазора свежей порцией газа-носителя при подготовке следующего анализа. С этим заполнением можно совместить ввод в зазор изучаемой пробы с примесью.

Исследуемая проба обычно многокомпонентна. Вскоре после введения в зазор проба расслаивается на множество бинарных полосок, каждая из которых «кружит» по зазору со своей скоростью U , постепенно расширяясь. В отличие от обычного хроматографа, где полоска примеси подвергается измерению лишь однократно, на выходе из колонки в рассматриваемом приборе возможно многократное периодическое измерение полоски — каждый раз, когда она проходит мимо детектора. Это позволяет повысить точность результатов, применив метод накопления ([10], с. 70). Число измерений полоски можно увеличить, если использовать более одного детектора по окружности зазора. При этом дополнительно появится возможность исключения трудного разделения напояющих друг на друга разных полосок. Экспрессность анализа можно существенно увеличить, если совместить детекторы с вращающимся цилиндром, т.е. сделать их подвижными. Это приведет к увеличению числа, скорости и частоты измерения полосок.

Суммарный временной сигнал детектора, содержащий результаты воздействия на него всех полосок примесей, т.е. всех компонент пробы, каждая из которых вращается по кольцевому зазору со своей угловой частотой, можно подвергнуть спектральному радиотехническому анализу [11]. При этом совершенно неважно (в силу линейности процессов), «наполняют» или нет временные сигналы друг на друга. В таком случае химический состав примесей в пробе будет представлен в виде радиотехнического частотного спектра сигналов.

Кроме того, отметим следующее:

1. неподвижный цилиндр хроматографа можно выполнять со сменными внутренними кольцевыми вкладышами несколько разнящихся внутренних диаметров, что позволит варьировать ширину δ зазора (кольцевого капилляра). Внутренние поверхности таких вкладышей будут доступны для нанесения на них тонких слоев [$d_f = (0,3 \div 1,0)$ мкм], не только поглощающих газовые примеси жидкостей, но и зернистых слоев, смоченных жидкостью. Для обеспечения равномерности толщины неподвижной фазы вдоль смоченной поверхности вкладыша возможно его осевое вращение на центрифуге.

2. Вместо газа-носителя используют жидкость.

3. Для приведения в движение газа не требуется его давления. Так как частота вращения подвижного цилиндра невелика и требуемое для одного анализа число оборотов не более ~ 100 , то возможен простой механический привод (например, заводная пружина).

4. Опыт показывает, как часто следует обновлять газ-носитель в зазоре перед проведением новых ана-

лизом. Через некоторое время по завершении очередного анализа все диффузионные и массообменные процессы в зазоре затухнут, примеси придут в полное равновесие с фазами, равномерно в них распределившись (преимущественно в жидкости) с весьма небольшой концентрацией, образуя слабый безградиентный фон, который ни на что не должен влиять.

Таким образом, предложенный кольцевой капиллярный хроматограф обладает рядом достоинств:

- 1) может быть выполнен компактным, переносным;
- 2) не требует использования баллонов с сжатым газом-носителем;
- 3) расход газа-носителя незначителен;
- 4) позволяет использовать сменные вкладыши с неподвижной фазой;
- 5) исключает вынос неподвижной фазы из зазора;
- 6) позволяет выполнять многократные периодические измерения внутри капилляра полосок с примесью, что с применением метода накопления ведет к повышению точности результатов;
- 7) дает возможность представить состав примеси в виде частотного спектра суммарного сигнала детектора;
- 8) совмещение детектора с вращающимся цилиндром позволяет существенно сократить время анализа;
- 9) допускает возможность выполнения повторных анализов без обновления газа-носителя и неподвижной фазы в зазоре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. Изд. 3-е, перераб. и доп. — М.: Наука, 1976. — 584 с.
2. Шай Г. Теоретические основы хроматографии газов / Пер. с нем. — М.: Изд-во ин. лит., 1963. — 382 с.
3. Левин В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд. 2-е, доп. и перераб. — М.: Наука, 1959. — 699 с.
4. Голей М. Теория хроматографии для открытых и покрытых слоем жидкости колонок с круглыми и прямоугольными поперечными сечениями. — В кн.: Газовая хроматография / Под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельгауба. — М.: Издатинлит, 1961. С. 39 – 60.
5. van Deemter J. J., Zuiderweg F. J., Klinkenberg A. Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of non-ideality in chromatography / Chem. Eng. Sci., 1956. Vol. 5. P. 271 – 289.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. Т. VI. Гидродинамика. Изд. 3-е, перераб. — М.: Наука, 1986. — 736 с.
7. Толстов Г. П. Ряды Фурье. Изд. 2-е, испр. — М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1960. — 390 с.
8. Левин В. Р. Теория случайных процессов и ее применение в радиотехнике. — М.: Сов. радио, 1957. — 496 с.
9. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике для инженеров и учащихся ВТУЗов. Изд. 9-е стереот. — М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1962. — 608 с.
10. Харкевич А. А. Борьба с помехами. Изд. 2-е, испр. — М.: Наука, 1965. — 275 с.
11. Харкевич А. А. Спектры и анализ. Изд. 4-е. — М.: Наука, 1962. — 236 с.