



УДК 543.544.19

Хроматографический эффект в колонке с периодически изменяющимся поперечным сечением. Теоретический анализ.

Грибов Л.А., Михайлов И.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 24.11.2015 г.

Рассмотрена возможность использования колонки с периодически изменяющейся площадью поперечного сечения в жидкостной хроматографии. Предложена базовая физическая модель движения частицы в ламинарном потоке элюента по такой колонке. Показано, что проявление хроматографического эффекта разделения компонентов является следствием различия средних по времени скоростей движения.

Ключевые слова: жидкостная хроматография, трубка с периодически изменяющейся площадью поперечного сечения.

Chromatographic effect in a column with a periodically varying cross-sectional area. Theoretical analysis.

Gribov L.A., Mikhailov I.V.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

The possibility of using a column with a periodically varying cross-sectional area in the liquid chromatography is considered theoretically. Basic physical model of particle motion in the laminar flow of the eluent in such a column is offered. Solutions of corresponding equation of motion are computed numerically and are analyzed. It is shown that the effect of the chromatographic separation of components is a result of differences in average velocities. The dependence of the spatial separation of the particles on the basic parameters of the system is studied.

Keywords: liquid chromatography, tube with a periodically varying cross-sectional area.

Введение

Существует, как известно, несколько вариантов жидкостной проявительной хроматографии. Все они основаны на различии скоростей перемещения разделяемых веществ или частиц по хроматографической колонке в потоке элюента. Необходимое для возникновения такого различия торможение достигается либо при взаимодействии с неподвижной фазой (сорбентом), либо за счёт поля сил, как в планетарной центрифуге [1]. В любом случае ключевую роль играет тормозящая сила, которая по-разному действует на разные компоненты смеси.

В данной статье теоретически исследована возможность получения хроматографического эффекта только за счёт выбора формы колонки без использования твёрдых носителей и внешних силовых полей. С этой целью рассмотрена колонка в виде трубки с периодически изменяющейся вдоль её оси

площадь поперечного сечения. Скорость потока элюента в такой колонке также меняется периодически, что приводит к меняющейся силе Стокса. Поэтому на узких и широких участках трубки частицы пробы будут попеременно разгоняться и тормозиться. Сменяющие друг друга пространственные периоды разгона и торможения напоминают ситуацию, возникающую в витках вращающихся спиральных колонок [2].

Можно отметить, что трубки с периодически меняющейся площадью поперечного сечения широко используются при экспериментальном и теоретическом изучении гидродинамических [3-5] и акустических [6,7] процессов, а также процессов теплопередачи [8,9] и диффузии [10,11].

Теоретическая часть

Уравнение движения частицы, увлекаемой потоком элюента, в трубке с постоянным диаметром можно записать в виде

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = A(V - \frac{dx}{dt}), \quad (1)$$

где x – координата частицы (ось x направлена вдоль оси трубки), A – константа, зависящая от вязкости жидкости и поперечного сечения частицы и не зависящая от её массы m , V – постоянная скорость потока элюента. Здесь и далее считаем, что соблюдены условия, при которых течение элюента по трубке можно считать ламинарным.

Решение уравнения (1) для скорости частицы с начальным условием $dx/dt(0) = v_0$ есть

$$\frac{dx}{dt} = V - (V - v_0)e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где величина $\tau \equiv \frac{m}{A}$ характеризует время разгона (при $v_0 < V$) или торможения (при $v_0 > V$) частицы до постоянной скорости потока в жидкости, выбранной в качестве элюента.

Для описании движения частицы по трубке с периодически меняющейся вдоль её оси площадью поперечного сечения используем так называемую скорость истечения, связанную с объёмом жидкости вытекающей из трубки в единицу времени. Тогда для постоянного потока произведение площади поперечного сечения трубки в точке x на оси трубки и скорости потока в этой же точке равно константе. Если площадь поперечного сечения – периодическая функция, то и скорость потока вдоль оси трубки тоже будет периодически меняться. На этом основании примем следующий вид зависимости скорости потока от координаты

$$V(x) = V_0 + B \sin \omega x,$$

где V_0 – средняя по координате скорость потока элюента в трубке. Параметр B определяет величину изменения скорости (при переходе от широких частей трубки к узким скорость меняется от $V_0 - B$ до $V_0 + B$) и таким образом косвенно задаёт разницу между максимальной и минимальной площадью сечения трубки. Частота ω определяет пространственный период трубки, т.е. протяжённость узких и широких участков. При выборе величин параметров будем соблюдать условие $V_0 > B$, чтобы скорость потока в широких частях трубки не падала до нуля.

С учётом вышесказанного уравнение движения частицы в трубке переменного диаметра запишется как

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{\tau} \left(V_0 + B \sin \omega \cdot x - \frac{dx}{dt} \right). \quad (2)$$

Так как начальные условия мало влияют на интересующие нас закономерности, то в дальнейшем везде используются начальные условия вида $x(0) = 0$ и $dx/dt(0) = 0$.

Обсуждение результатов

Проанализируем сначала характер решений уравнения (2) для скорости частицы. На рис. 1 изображена зависимость $V(x)$ и фазовые траектории (т.е. кривые в координатах x и dx/dt) двух частиц с разными значениями параметра τ . Хорошо видно, что частица с меньшим значением τ («лёгкая» частица) уже при прохождении первого периода трубки переходит в стационарный режим движения с периодически меняющейся скоростью, тогда как «тяжёлой» частице для перехода в такой режим требуется пройти примерно пять периодов. В установившемся режиме скорости частиц являются периодическими функциями координаты с тем же периодом ($2\pi/\omega$) и средним значением (V_0), что и скорость потока.

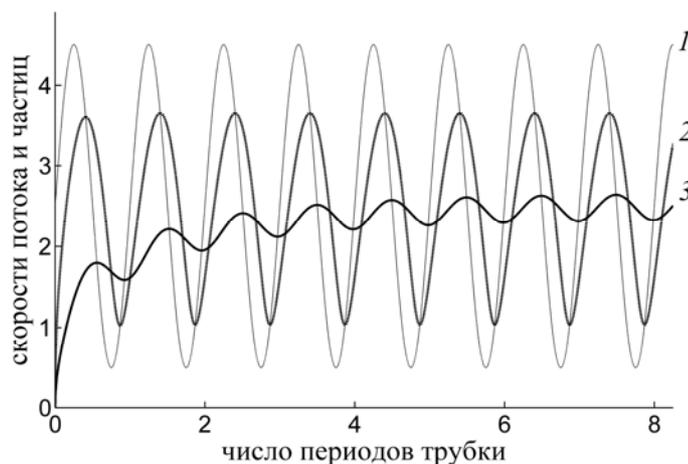


Рис. 1. Зависимость скорости потока элюента от выраженной в числе периодов трубки координаты (1) и фазовые траектории частиц с $\tau = 1$ (2) и с $\tau = 10$ (3). $V_0 = 2.5$, $B = 2$, $\omega = 0.5$.

На рис. 2 изображены зависимости скоростей частиц с разными значениями параметра τ от времени. Величины τ выбраны таким образом, чтобы подчеркнуть различие временных интервалов, необходимых для установления динамического стационарного режима. Скорости установившегося движения частиц можно считать периодическими по времени функциями, причём принципиально важно, что средние значения этих функций различны для разных частиц. Последнее утверждение проиллюстрировано на рис. 3, где показана монотонно возрастающая кривая, схематически описывающая зависимость средней по времени скорости частицы в динамическом стационарном режиме от величины параметра τ . При $\tau \rightarrow 0$ средняя скорость частицы стремится к средней по времени скорости потока, обозначенной как V_t , а при $\tau \rightarrow \infty$ — к средней по координате скорости потока V_0 ($V_0 > V_t$).

Положение границ отмеченного на рисунке интервала $[\tau_L, \tau_R]$ сильного изменения величины средней скорости определяется значениями параметров V_0 , B и ω .

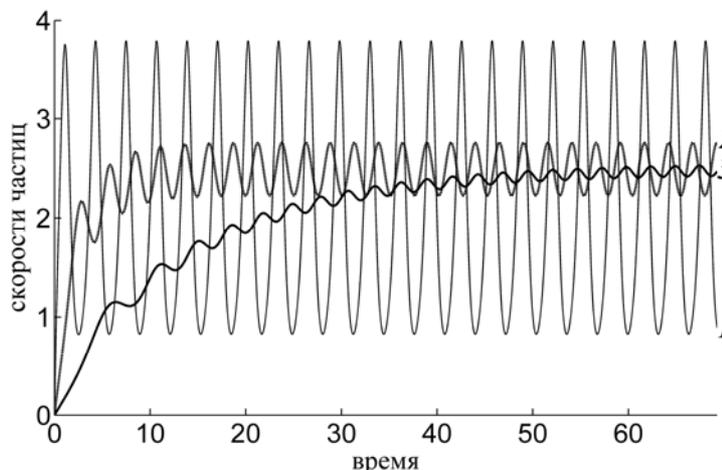


Рис. 2. Зависимости скоростей частиц с разными значениями параметра τ от времени: $\tau = 0.4$ (1), $\tau = 3$ (2) и $\tau = 15$ (3). $V_0 = 2.5$, $B = 2$, $\omega = 1$.

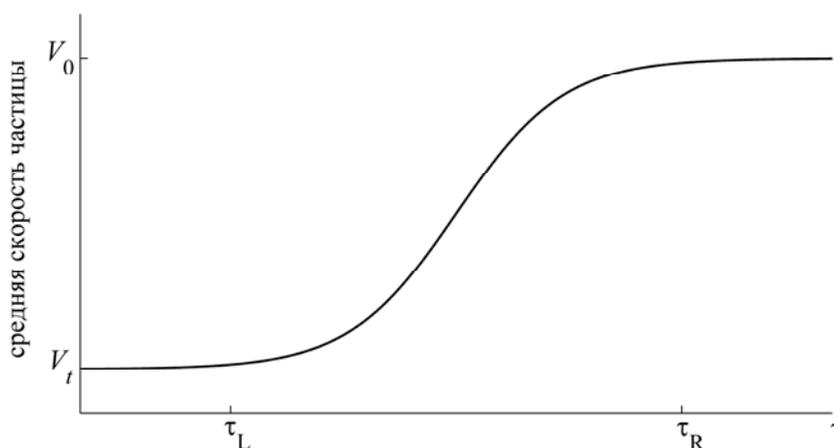


Рис. 3. Схематическое изображение зависимости средней скорости частицы в динамическом стационарном режиме от величины параметра τ . Отмечены предельные значения скорости: средняя по координате V_0 и средняя по времени V_t скорости потока, а также границы интервала $[\tau_L, \tau_R]$ сильного изменения величины скорости при изменении τ . Предполагается, что для оси абсцисс использована логарифмическая шкала.

Если для заданных V_0 , B и ω характеристики частиц попали в область близких значений (левее τ_L или правее τ_R), то различие их средних скоростей будет очень малым. Например, на рис. 2 для кривых 2 и 3 средние по времени скорости в стационарном режиме очень близки, но всё же различны. В этом можно убедиться, если проинтегрировать уравнения (2), записанные для двух частиц с $\tau = 3$ и $\tau = 15$, при одних и тех же начальных условиях и построить зависимость от времени абсолютного значения расстояния между ними (рис. 4). Сначала наблюдается резкий рост расстояния, когда частица с меньшим значением τ уходит вперед за счёт более быстрого перехода к стационарному режиму движения. После того как обе частицы начинают двигаться в этом режиме начинает сказываться чуть большая средняя

скорость «тяжёлой» частицы: она постепенно догонит (расстояние сократится до нуля) и обгонит частицу с $\tau = 3$. После этого расстояние между частицами будет только увеличиваться.

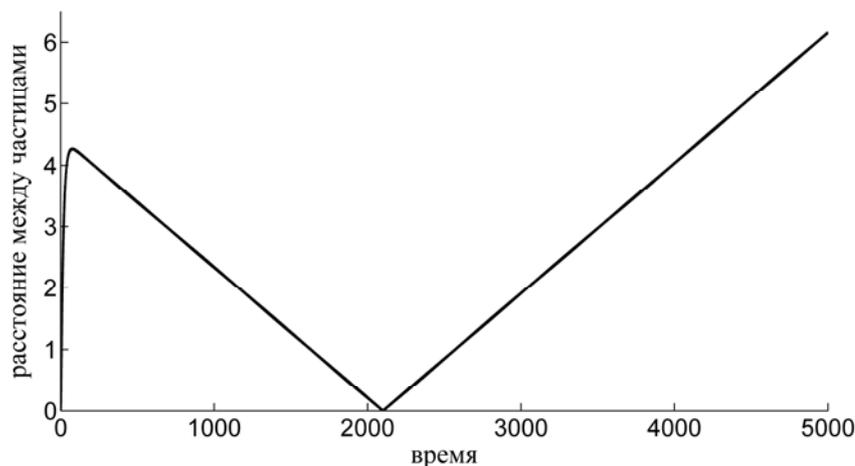


Рис. 4. Зависимость от времени абсолютного значения расстояния между двумя частицами ($\tau = 3$ и $\tau = 15$), выраженного в числе периодов трубки.

Значения остальных параметров: $V_0 = 2.5$, $B = 2$, $\omega = 1$.

Таким образом, каким бы малым ни было различие средних скоростей частиц, хроматографический эффект, выражающийся в увеличивающемся пространственном разделении частиц при их движении в потоке элюента по трубке с периодически меняющейся площадью поперечного сечения, принципиально достижим.

Обратимся теперь к вопросу выбора значений параметров V_0 , B и ω , при котором разделение компонентов смеси наиболее эффективно (заданная величина расстояния между частицами может быть получена за минимально возможное время или в трубке наименьшей длины). Из вышеизложенного ясно, что оптимальные значения параметров будут соответствовать максимально достижимому различию средних скоростей стационарного движения частиц.

Сначала оценим какое влияние на процесс пространственного разделения частиц оказывает величина различия площадей поперечного сечения узких и широких участков, т.е. величина параметра B . Можно ожидать, что чем меньше амплитуда периодического слагаемого в уравнении (2), тем ближе будут стационарные средние скорости разных частиц. Результаты расчётов показывают, что это действительно так. Примеры полученных при разных значениях параметра B зависимостей величины расстояния между частицами от времени приведены на рис. 5. Наилучший в смысле эффективности разделения компонентов результат достигается при максимально возможном значении B . (Напоминаем, что соблюдается условие $V_0 > B$).

С формальной точки зрения можно сделать вывод, что выгодно использовать большие величины средней по координате скорости потока элюента V_0 и амплитуды B . Однако и увеличение скорости, и увеличение различия широких и узких участков (особенно при сравнительно малом пространственном периоде трубки) неизбежно приведут к нарушению условий ламинарности течения жидкости по трубке.

Собственно и величина третьего параметра – частоты ω – не может расти неограниченно по тем же самым причинам. Однако, опять же формально,

оказывается, что для заданного набора остальных параметров (τ_1 , τ_2 , V_0 и B) может быть определена оптимальная в смысле эффективности разделения компонентов величина периода трубки. Понятно, что при малой длине широких и узких участков частицы не успевают их в полной мере «почувствовать» и их средние по времени скорости стационарного движения оказываются близкими. Но то же самое происходит и в ситуации с очень протяжёнными периодами трубки, когда обе частицы имеют возможность разогнаться и затормозиться до одних и тех же максимально и минимально возможных скоростей. Поэтому чрезмерное уменьшение частоты ω точно так же не выгодно, как и её увеличение.

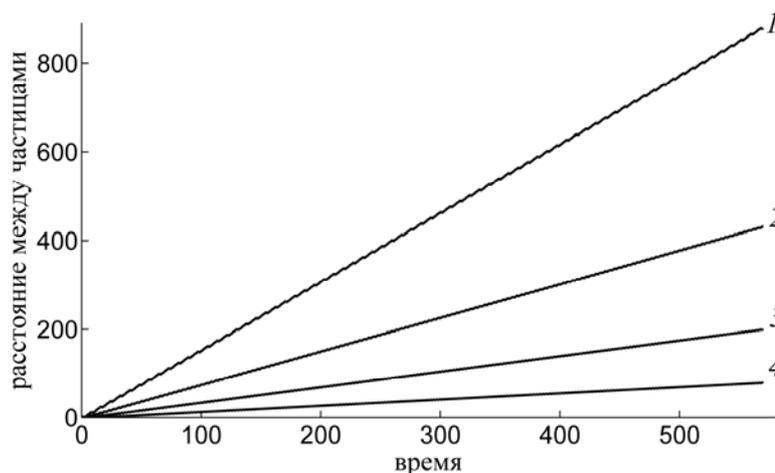


Рис. 5. Зависимости абсолютного значения расстояния между двумя частицами ($\tau_1 = 1$ и $\tau_2 = 0.2$) от времени, рассчитанные при разных значениях параметра B : $B = 2.4$ (1), $B = 2$ (2), $B = 1.5$ (3), $B = 1$ (4). $V_0 = 2.5$, $\omega = 1$.

На рис. 6 и 7 показаны рассчитанные при разных значениях ω зависимости величины расстояния между частицами от времени. При использованных значениях параметров ($\tau_1 = 1$, $\tau_2 = 0.2$, $V_0 = 2.5$ и $B = 2$) оптимальное значение частоты приблизительно равно единице.

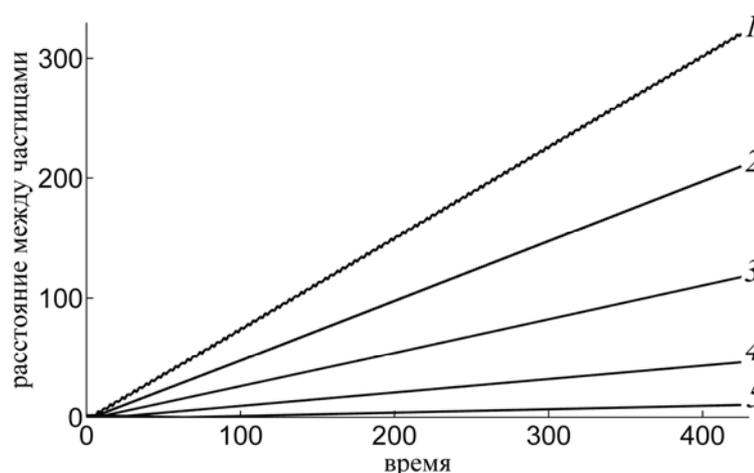


Рис. 6. Зависимости абсолютного значения расстояния между двумя частицами ($\tau_1 = 1$ и $\tau_2 = 0.2$) от времени, рассчитанные при разных значениях параметра ω : $\omega = 1$ (1), $\omega = 2$ (2), $\omega = 3$ (3), $\omega = 5$ (4), $\omega = 10$ (5). $V_0 = 2.5$, $B = 2$.

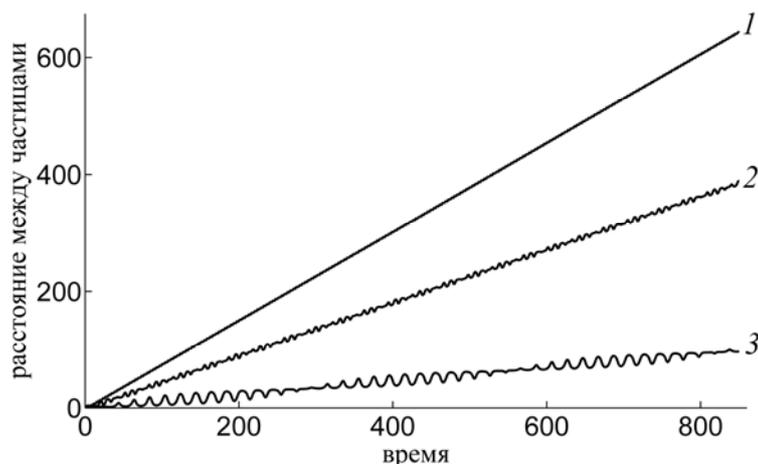


Рис. 7. Зависимости абсолютного значения расстояния между двумя частицами ($\tau_1 = 1$ и $\tau_2 = 0.2$) от времени, рассчитанные при разных значениях параметра ω : $\omega = 1$ (1), $\omega = 0.4$ (2), $\omega = 0.2$ (3). $V_0 = 2.5$, $B = 2$.

Заключение

Проведённое теоретическое исследование модели, предложенной для описания движения частиц в потоке элюента по трубкам с периодически меняющейся площадью поперечного сечения, показало потенциальную возможность использования таких трубок в качестве хроматографических колонок совершенно нового типа. Так как обеспечивающее пространственное разделение компонентов смеси различие средних скоростей движения частиц достигается только за счёт периодически меняющейся скорости потока подвижной фазы, то отсутствует необходимость использования сорбентов или внешних силовых полей.

Высказанная идея, как и вопрос определения условий, при которых практическая реализация предложенного метода может оказаться эффективной, требуют экспериментальной проверки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 15-03-00225.

Список литературы

1. Ito Y., Bowman R.L. // *Science*. 1971. Vol. 173. No. 3995. pp. 420-422.
2. Грибов Л.А., Михайлов И.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. Вып. 1. С. 8-18.
3. Nazarov S.A. // *Z. angew. Math. Mech.* 2000. Vol. 80. No. 9. pp. 591-612.
4. Kouris C., Tsamopoulos J. // *Journal of Fluid Mechanics*. 2001. Vol. 432. pp. 31-68.
5. Kouris C., Tsamopoulos J. // *Journal of Fluid Mechanics*. 2002. Vol. 470. pp. 181-222.
6. Boström. A. // *Wave Motion*. 1983. Vol. 5. No. 1. pp. 59-67.
7. Del Giudice S., Bernasconi G. // *Mathematical Problems in Engineering*. 2013. Vol. 2013. article ID 267291.
8. Patankar S.V., Liu C.H., Sparrow E.M. // *Journal of Heat Transfer*. 1977. Vol. 99. No. 2. pp. 180-186.
9. Prata A.T., Sparrow E.M. // *Journal of Heat Transfer*. 1984. Vol. 7. No. 3. pp. 285-304.
10. Burada P.S. et al. // *Biosystems*. 2008. Vol. 93. No. 1-2. pp. 16-22.
11. Антипов А.Е., Махновский Ю.А., Зицерман В.Ю., Алдошин С.М. //

References

1. Ito Y., Bowman R.L., *Science*, 1971, Vol. 173, No 3995, pp. 420-422.
2. Gribov L.A., Mikhailov I.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 1, pp. 8-18.
3. Nazarov S.A., *Z. angew. Math. Mech.*, 2000, Vol. 80, No. 9, pp. 591-612. DOI: 10.1002/1521-4001(200009)80:9<591::AID-ZAMM591>3.0.CO;2-Q.
4. Kouris C., Tsamopoulos J., *Journal of Fluid Mechanics*, 2001, Vol. 432, pp. 31-68.
5. Kouris C., Tsamopoulos J., *Journal of Fluid Mechanics*, 2002, Vol. 470, pp. 181-222. DOI: 10.1017/S0022112002001787.
6. Boström. A., *Wave Motion*, 1983, Vol. 5, No. 1, pp. 59-67. DOI: 10.1016/0165-2125(83)90007-0.
7. Del Giudice S., Bernasconi G., *Mathematical Problems in Engineering*, 2013, Vol. 2013, article ID 267291. DOI: 10.1155/2013/267291.
8. Patankar S.V., Liu C.H., Sparrow E.M., *Journal of Heat Transfer*, 1977, Vol. 99, No 2, pp. 180-186. DOI:10.1115/1.3450666.
9. Prata A.T., Sparrow E.M., *Journal of Heat Transfer*, 1984, Vol. 7, No 3, pp. 285-304. DOI: 10.1080/01495728408961826.
10. Burada P.S. et al., *Biosystems*, 2008, Vol. 93, No. 1-2, pp. 16-22. DOI: 10.1016/j.biosystems.2008.03.006.
11. Antipov A.E., Makhnovskii Yu.A., Zitserman V.Yu., Aldoshin S.M., *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2014, Vol. 8, No. 5, pp. 752-759. DOI: 10.1134/S1990793114050030.

Грибов Лев Александрович – доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент РАН, советник РАН, ГЕОХИ РАН, Москва

Михайлов Игорь Васильевич – научный сотрудник, ГЕОХИ РАН, Москва

Gribov Lev A. – Russian Academy of Sciences Adviser, Full Prof., Dr. Phys.-Math. Sci., Corresponding member of Russian Academy of Sciences GEOKHI RAS, Moscow, E-mail: l_gribov@mail.ru

Mikhailov Igor V. – research associate, GEOKHI RAS, Moscow