

В. Н. Шекуров, Б. И. Таренко, А. Н. Бережной

УСТРОЙСТВО ВВОДА ПРОБЫ ПАРОВ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ключевые слова: диффузия, хроматография, детектор, колонка, проба.

Приводится описание экспериментальной установки, реализующей хроматографический метод, позволяющей с малыми затратами времени определять коэффициенты взаимной диффузии (КВД) в широком диапазоне температур и давлений.

Keywords: diffusion, chromatography, detector, column, and the sample.

Provides a description of the new experimental set that implements the chromatographic method that allows for a small cost time to identify mutual diffusion coefficients (ARCS) in wide range of temperatures and pressures.

В настоящее время не существует достаточно точных теоретических методов расчета КВД. Единственно надежным источником знаний о КВД является эксперимент. Традиционные, наиболее распространенные экспериментальные методы измерения КВД паров жидкостей в газы – метод Стефана, метод диффузии через пористую перегородку, метод испарения в замкнутый сосуд, стационарно-проточный метод. Основными недостатками этих методов являются продолжительность проведения каждого замера и невозможность проводить замеры выше температуры кипения жидкостей.

Разработка высокоточного экспресс-метода определения значений КВД в широком диапазоне исследуемых параметров состояния является актуальной проблемой. Быстрая наработка новых значений КВД позволит дать достоверную информацию о коэффициентах технически важных веществ, можно будет проверить применимость расчетных методов (как теоретических, так и эмпирических) в предсказании КВД широкого класса парогазовых систем, выяснить работоспособность существующих правил комбинирования параметров моделей потенциала взаимодействия молекул.

С целью выполнения этих задач, создана новая экспериментальная установка, реализующая хроматографический метод и разработана методика, позволяющая с малыми затратами временем (до 10 мин.) измерять КВД (с точностью до 2% при атмосферном давлении и 4% при повышенных давлениях) паров жидкостей в газы в диапазоне температур от 290⁰К до 440⁰К и давлений от атмосферного до 2,4 МПа.

При хроматографическом методе измерения КВД паров жидкостей в газы использовался газовый хроматограф «Цвет-129» с измененной газовой схемой (рис.1).

Газ-носитель подавался из газового баллона 1 через регулятор 2, осушитель 3, постоянный дроссель 4 и через устройство ввода пробы 6 в хроматографическую колонку 7. Подпор давления в колонке осуществлялся постоянным дросселем 8. При измерении КВД при атмосферном давлении дроссель 8 отключался.

Газ-носитель после дросселя 8 поступал в ионизационно-пламенный детектор 9. Детектор преобразует массовый расход парогазовой смеси в

электрический сигнал. Усиление сигнала производилось с помощью измерителя малых токов (ИМТ-05) 10. Записывался сигнал на ленте потенциометра (КСП-4) 11, в виде хроматографического пика. Хроматографическая колонка 7 находилась в воздушном термостате 12. В качестве регулятора давления использовался редуктор марки РС-250, в качестве осушителя – прокаленный силикогель. Постоянный дроссель 4 служил для сглаживания пульсаций давления после редуктора. Давление в хроматографической колонке измерялось образцовым манометром 5 на основе трубки Бурдона. Класс точности манометров – 0,4. Трубка манометра отделялась от газового тракта сильфоном 13. Пары жидкости вводились непосредственно в хроматографическую колонку через устройство ввода 6. Устройство ввода, схематично изображенное на рис.2, использовалось до давлений 2МПа. Выше давления 5МПа – применялось устройство ввода, изображенное на рис. 3.

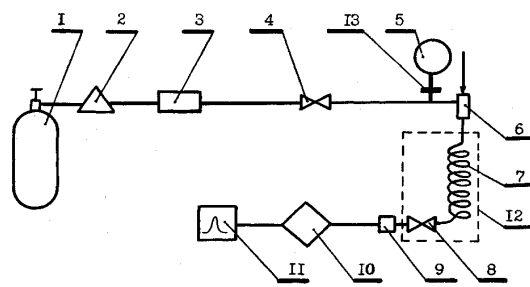


Рис. 1

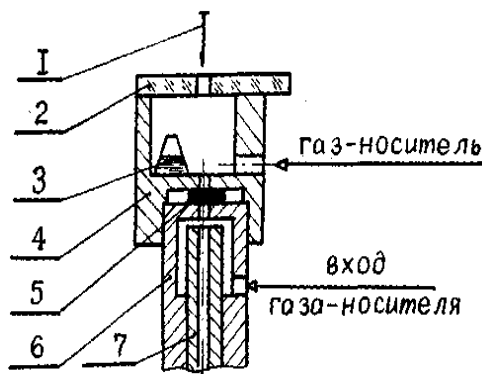


Рис. 2

До давления 2 МПа проба вводилась с помощью иглы-поршня. Игла-поршень представляет собой тонкую проволоку (поршень от микрошприца МШ-1, диаметром 0,5 мм). Цилиндрическая полированная поверхность поршня на длине 8 мм обрабатывалась наждачной бумагой № 0. Это сделано с целью придания поверхности некоторой шероховатости, достаточной для удержания жидкости на конце иглы-поршня до момента прокола резинового уплотнения 5 устройства ввода пробы (рис.2). Предварительно игла-поршень 1 погружается в ампулу 3, заполненную исследуемой жидкостью. Перемещается игла-поршень 1 во внутренней полости цилиндра 4 вместе с подвижной пластиной 2. Внутренняя полость цилиндра продувается исследуемым газом со скоростью 1 см /с. Этим достигается изоляция исследуемой жидкости от атмосферного воздуха. Такой способ позволяет вводить пробу дозированного объема $(8-12) \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$, что соответствует линейному диапазону чувствительности ионизационно-пламенного детектора.

Выше давления 2 МПа устройство ввода, изображенное на рис. 2, применять нельзя, т.к. резиновое уплотнение 5 не обеспечивает герметичности газовой линии.

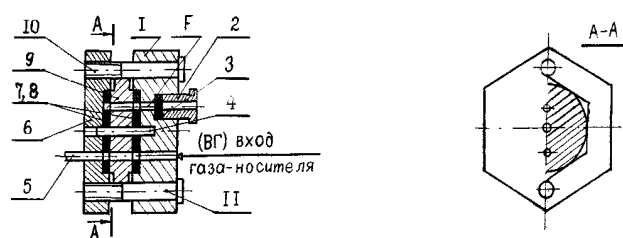


Рис. 3

В устройстве ввода, изображенном на рис.3 основными деталями являются корпус I и поворотная головка 9 с двумя симметричными отверстиями. В корпусе I высверлены два канала, сообщающиеся в рабочих положениях с отверстиями поворотной головки 9. Через один канал корпуса подается газ-носитель. Другой канал соединяется с камерой F (объемом около 1 мл), в которую через резиновое уплотнение вводилась жидкость микрошприцем МШ-1. Предварительно камера F продувалась газом-носителем.

Для обеспечения герметичности и хорошего скольжения, обеспечивающего легкость поворота головки 9 вокруг штифта 4, между поворотной головкой 9, корпусом I и фланцем 6 установлены фторопластовые прокладки 7 и 8 с соответствующими отверстиями. Детали 1,6,9 стянуты болтами 10 и 11.

Принцип действия устройства ввода состоит в том, что при повороте головки 9 на 180° отверстие, которое соединялось с камерой F, подключается к потоку газа-носителя, а противоположное отверстие, в этот момент, совпадает с камерой F и будет заполняться парами жидкости.

Объем вводимой пробы в поток газа-носителя подбирался толщиной поворотной головки 9 и диаметрами отверстий в ней. Объем отверстий был равным $5,0 \text{ мм}^3$, $7,8 \text{ мм}^3$, $11,8 \text{ мм}^3$.

В экспериментальной установке применялись хроматографические колонки из нержавеющей стали с внутренним диаметром $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, свитые в спираль диаметром около 0,14 м. При измерениях до давления 2 МПа находилась в работе колонка длиной 2,98 м и диаметром $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, а при давлениях выше 2 МПа использовалась колонка диаметром $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и длиной 1,40 м. Скорость газаносителя определялась по времени t_R выхода максимума пика и рассчитывалась по уравнению:

$$u_0 = L / t_R \quad (1)$$

В примененной схеме стабилизации потока газаносителя, значения скоростей изменялись в течение 2-3 часов не более, чем на 0,3%. Скорость газаносителя была в пределах $(6 \div 50) \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$. 10^{-4} м/с . Рабочий диапазон скоростей был определен экспериментально, путем снятия зависимости значений КВД от скорости для систем пентан-диоксид углерода, декан-диоксид углерода, октан-аргон, бензол-гелий (табл. I). Указанная геометрия хроматографических колонок при скоростях газаносителя меньше $5 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ надежно обеспечивает ламинарный режим движения парогазового потока. Число Рейнольдса составляет менее 10. Малая скорость приводит к малым перепадам давления по длине колонки, которым можно пренебречь.

Постоянный дроссель 8 представляет собой трубку длиной не более $4 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ и внутренним диаметром $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Проходное сечение подбиралось экспериментальным путем и составляло $(0,01-1,6) \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$.

В установке применялся воздушный термостат колонок 11. Температура в термостате поддерживалась автоматически в пределах от 320 до 440 К с погрешностью термостатирования 0,2 К. Контроль температуры осуществлялся с помощью ртутных термометров со шкалой деления 0,1 К.

Важным элементом в установке хроматографического метода измерения КВД является детектор. Характеристики детектора (его чувствительность, инерционность, конструктивные особенности) в значительной степени определяют величину объема и природу вводимой пробы, время проведения эксперимента и, в конечном счете, точность определения значений КВД.

В экспериментальной установке был использован ионизационно-пламенный детектор Дзержинского ОКБА. Его характеристики в наибольшей степени удовлетворяют многим требованиям, предъявляемым к детектору при определении КВД. Действие детектора основано на ионизации органических веществ в пламени водорода и измерении величины ионного тока, образующегося под воздействием напряжения, приложенного к электродам детектора. Ионный ток (сигнал) детектора пропорционален количеству органического вещества, поступающего в пламя в единицу времени. Достоинством ионизационно-пламенного детектора является малая зависимость показаний от температуры, влажности воздуха и наличия в нем неорганических примесей [1,2]. Ионизационно-пламенный

детектор обладает самым малым, из известных газовых детекторов, объемом измерительной камеры, очень чувствителен к органическим соединениям, малоинерционен (постоянная времени детектора составляет около 10^{-3} с [1]), широк линейный диапазон чувствительности. Так как ионизационно-пламенный детектор принадлежит к проточному типу детекторов, то объем измерительной камеры детектора V_k будет равен произведению постоянной времени детектора t_q на скорость потока в детекторе u_q [2]:

$$V_k = t_q u_q \quad (2)$$

Откуда, при скорости газа-носителя равной 0,5 см/с V_k будет равен приблизительно $3 \cdot 10^{-3}$ см, что составляет менее 0,05% от объема колонки длиной 2,98 м. Таким образом, объем измерительной камеры значительно меньше объема хроматографической колонки и его влияние на точность измерения можно не учитывать.

Таблица 1 - Зависимость значений коэффициентов взаимной диффузии, ($D_{12} \cdot 10^7$, м²/сек), от скорости газа-носителя ($u_0 \cdot 10^3$, м/сек)

Пентан- двуокись уг- лерода. $L=2,98$ м; $r_0=1,5$ мм; $P=0,1$ МПа; $T=344,9$ К		Декан- двуокись углерода $L=2,98$ м; $r_0=1,5$ мм; $P=0,1$ МПа; $T=344,6$ К		Октан-аргон $L=2,98$ м; $r_0=1,5$ мм; $P=0,1$ МПа; $T=333,6$ К	
u_0	D_{12}	u_0	D_{12}	u_0	D_{12}
8,84	94,01	11,60	60,68	7,31	77,16
7,34	88,43	7,34	53,65	6,53	69,98
5,44	84,33	5,11	51,63	5,04	74,03
4,70	83,20	3,71	60,90	4,79	71,45
3,31	83,29	2,79	50,34	3,83	69,98
2,36	83,58	2,26	49,95	3,20	69,83
Бензол- гелий $L=6,088$ м; $r_0=1,5$ мм; $P=0,1019$ МПа; $T=367,7$ К		Бензол- гелий $L=1,428$ м; $r_0=0,5$ мм; $P=0,1012$ МПа; $T=369,8$ К			
13,1	552,1	13,0	568,6		
13,1	551,0	12,8	560,0		
12,6	551,7	11,0	531,0		
10,0	518,2	6,58	506,7		
7,03	499,2	5,34	492,9		
6,46	490,9	4,82	487,5		
5,90	486,4	4,64	497,8		
5,38	482,2	3,92	489,8		
5,01	483,8	3,33	489,8		
3,86	480,1	3,02	491,1		
3,50	480,0				

По техническому описанию, порог чувствительности детектора (минимально определяемый поток вещества) не превышает $2,5 \cdot 10^{-8}$ мг/с по пропану, а линейный динамический диапазон не менее 10^6 . Или другими словами, сигнал линейно зависит от концентрации вещества в диапазоне от $2 \cdot 10^{-6}$ до

нескольких объемных процентов. Для увеличения чувствительности ионизационно-пламенного детектора [1,3] расход водорода был больше расхода газа-носителя. Независимость сигнала детектора от колебаний воздуха достигалась значительным избытком последнего. Расход воздуха поддерживался в объеме, превышающем расход водорода в 10-12 раз.

Скорость диаграммной ленты была 720,1800,2400,5400 мм/ч. Это позволяло получать хроматографические пики с шириной у основания 10-15 см. По паспортным данным у усилителя ИМТ 05 и регистратора КСП-4 постоянные времени приблизительно равны 1с. В итоге постоянная времени измерительной системы t_u будет равна 2 с.

Чтобы исключить искажение формы хроматограммы из-за инерционности измерительной системы, эксперименты по определению КВД проводили в таком режиме, когда проба вещества, введенного в поток газа-носителя, рассеется в достаточной степени и концентрация вещества в потоке будет изменяться медленно [4]. Стандартное отклонение (дисперсия) всех хроматограмм было не менее 15 с.

Вклад от эффекта спирального исполнения хроматографических колонок и адсорбции определяли, выполняя эксперименты на колонках различного диаметра [5]. Эксперимент проводили, используя трубки диаметром 1 мм, 3 мм, 4 мм. Расхождение в значениях КВД не более 1,5%.

Строго ламинарный режим течения газа-носителя в пустой хроматографической колонке (число Рейнольдса было всегда меньше 10) устранил возможные источники ошибок из-за наличия перепада давления по длине трубки, завихрений потока.

Объем детектора, как было показано ранее, менее 10^{-2} см³. Это составляет менее 10^{-3} процента от объема колонки длиной 2,98 м. Поэтому данным "мертвым" объемом можно пренебречь.

Влияние начального размера пробы на значения КВД было проверено и учтено согласно рекомендациям разработанным в теории и практике хроматографического метода измерения коэффициентов диффузии [5,6]. В работах [6,7] показано, что необязательно выполнять трудную экспериментальную задачу впрыскивания идеальной дельта-функции пробы в поток, если концентрация пробы замеряется в двух точках системы. Практически это реализуется в методе двух колонок. Выполняя требования метода двух колонок [7,8], были использованы колонки для нескольких систем длиной 6,088 м и 0,890 м. Отличия в значениях КВД полученных этими двумя методами не превысили 1,5%, т.е. находились в пределах экспериментальных погрешностей. Значения КВД определялись путем обработки только переднего профиля хроматографического пика. Это связано с чрезмерным размытием заднего фронта хроматографического пика, что было обнаружено экспериментально. Данный факт можно показать на примере получения КВД системы нонан-гелий. Хроматографический пик рассматриваемой системы изображен на рис. 4. Условия проведения эксперимента: давление $P=0,101$ МПа, температура $T=323,2$ К, время выхода максимума пика $t_R=595$ с, скорость протяжки диаграммной

ленты $W = 2400$ мм/ч. Необходимые для расчета КВД характеристики пика сняты с рис.4 приведены в табл.2.

Графическая интерпретация обозначений $\omega_{0,5}$, ω_0 , $\omega_{0,5}$, ω_0 , $x_{0,5}$, x_0 , по которым [8,9,10,11, 12,13,14,15,16,17,18] вычисляют значения КВД, дана на рис.4. В последнем столбце табл.2 приведено действительное значение КВД, рассчитанное по переднему профилю хроматографического пика.

Анализ данных табл.2 показывает, что учитывая задний профиль хроматографического пика получаем существенно искаженные результаты. Завышенные значения КВД возникают, если учитывается полная ширина пика. Завышение результатов увеличивается, если использовать ширину не по середине ($\omega_{0,5}$) высоты пика, а по основанию, т.е. величину ω_0 .

Таблица 2 - Характеристики хроматографического пика

	$\omega_{0,5}$	ω_0	$\omega_{0,5}$	ω_0	$x_{0,5}$	x_0
	мм	мм	мм	мм	мм	мм
	24,0	41,6	53,4	93,5	25,5	43,2
De 10^7 , м ² /с	190,0	197,9	235,2	249,9	214,5	213,4
D ₁₂ 10^7 , м ² /с	189,4	197,3	234,7	249,5	214,0	212,9

Если осевую линию хроматографического пика находить по точке пересечения касательных в точках перегиба кривой элюирования и отмерять полуширину пика от этой линии, как по середине высоты ($\omega_{0,5}$) так и у основания (ω_0), значения КВД становятся заниженными.

Результаты вычислений КВД близки к реальным значениям, если использовать в хроматографическом пике положение осевой линии как линии проходящей через максимум выхода пика. Находится эта линия путем деления ширины

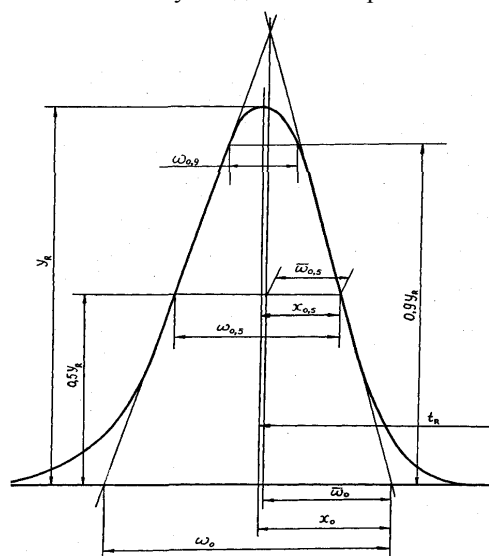


Рис. 4

пика $\omega_{0,9}$ на высоте $0,9 \cdot y_R$. Полуширина середины и основания пика отмеряется от этой линии и, соответственно, обозначены через $x_{0,5}$ и x_0 .

Степень несовпадения осевой линии проходящей через максимум пика с линией проходящей через точку пересечения касательных в точках перегиба хроматографического пика различна, но всегда имеет место. Например, осевые линии практически совпадают у хроматографического пика изображенного на рис.5, по которому определено значение КДД системы пентан-двуокись углерода равное $24,03 \cdot 10^{-3}$ см²/с. Условия получения кривой элюирования: $P = 0,421$ МПа, $T = 368,0$ К, $t_R = 732$ с, $W = 5400$ мм/ч, $L = 298$ см.

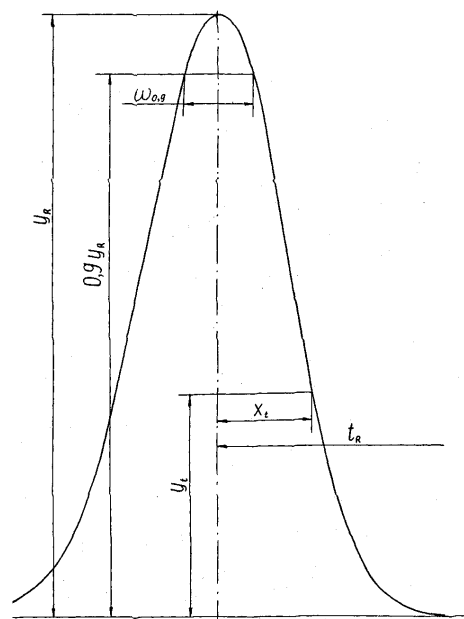


Рис. 5

Влияние на значение чрезмерного размытия заднего фронта устраняется, т.е. получается более надежное экспериментальное значение КВД, если обработку хроматографических пиков вести только по переднему профилю распределения концентраций.

Данным методом были измерены КВД паров органических веществ: пентана, гексана, гептана и других [17,18].

Литература

1. Столяров Б.В., Савинов И.М., Виттенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1978. – 288с.
2. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 442с.
3. Березкин В.Г., Татаринский В.С. Газохроматографические методы анализа примесей. – М.: Наука, 1970, 1970. – 208с.
4. Shmauch L.J. Response Time and Flow Sensitivity of Detector for Gas Chromatography. – Anal. Chem., 1959, vol. №2, p.225-230.
5. Giddings J.C. Coeled Columns and Resolution in Gas Chromatography. – J.Chromatog., 1960, vol.3, p.520-523.

6. Bischoff K.B. Notes on the Diffusion-Type Model for Longitudinal Mixing in Flow. – Chem. Eng. Sci., 1960, vol.12, №5, p.69-70.
7. Hu Tzi-Chiang, Kobayshi R. J.Chem.Eng.Data, 1970, vol.15, №2, p.328-335.
8. Balenovicka Z., Mvers N., Giddings J.C. J.Chem.Phys., 1970, vol.52, №2, p.915-922.
9. Fuller E.N., Schetter P.D., Giddings J.C. Ind. Eng. Chem., 1966, vol.58, №5, p.19-27.
10. Nagata Isamu, Hasegawa Tokashi. J.Chem. Eng.Jap., 1970, vol.3, №2, p.143-145.
11. Choudhary V.R., Parande M.G. J.Chromat., 1977, vol.132, №2, p.344-348.
12. Giddings J.C., Seager S.L. J.Chem.Phys. 1960, vol. 33, №5, p.1579-1980.
13. Giddings J.C., Seager S.L. I.\$EC Fundamentals, 1962, vol. 1, №4, p.277-283.
14. Huber J.F.K., van Vught G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1965, vol. 69, №9-10, S.821-826.
15. Fuller E.N., Ensley K., Giddings J.C. J.Phys. Chem., 1969, vol. 73, №11, p.3679-3685.
16. Grushka E., Maynard V.R. Chem. Technol., 1974, vol. 4, №9, p.560-565.
17. Таренко Б.И., Шекуров В.Н. Экспериментальное определение коэффициентов взаимной диффузии хроматографическим методом. Вестник КНИТУ, 16.№20, с.384, 2013.
18. Таренко Б.И., Шекуров В.Н., Бережной А.Н. Экспериментальное определение коэффициентов диффузии в тройных парогазовых системах. Вестник КГТУ, №11, с.457-460, 2010.

© **Б. И. Таренко** – канд. техн. наук, доц. каф. инженерной компьютерной графики и автоматизированного проектирования КНИТУ, ikgiar@kstu.ru; **В. Н. Шекуров** – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, ba1@mail.ru; **А. Н. Бережной** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры.