



УДК 541

Приближенная математическая модель массопереноса и сорбции в химическом концентраторе-сенсоре для инструментального анализа

Золотарев П.П.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 10.03.2009 г.

Аннотация

Рассмотрена приближенная модель массопереноса и сорбции в химическом концентраторе - сенсоре для рентгенофлуоресцентного анализа растворов при постоянной концентрации целевых компонентов в потоке. Модель может быть использована для нахождения основных массообменных параметров такого сорбционного сенсора.

Ключевые слова: химический сенсор, сорбция, массоперенос

Approximated model of mass-transfer and sorption in chemical concentrator – sensor for x-ray fluorescence analysis of solutions at fixed concentrations of target components in flow is considered. The model can be applied for computation of main mass-exchange parameters of such a sorption sensor.

Key words: chemical sensor, sorption, mass transfer

Введение

Сорбционные концентраторы могут быть использованы как принципиально важные части аналитических приборов нового поколения для определения малых концентраций компонентов в растворах, в том числе, в поточном анализе [1]. Они представляют собой миниатюрные устройства, содержащие сорбционно-активный слой для концентрирования определяемых компонентов. При использовании рентгенофлуоресцентного анализа такие устройства выполняют роль сенсоров, дающих при облучении вторичное рентгеновское излучение высокой интенсивности, позволяющее повысить на несколько порядков чувствительность анализа. Принципиально важное значение при использовании таких аналитических инструментов имеет кинетика массообменных процессов, в связи с чем представляется важным обсуждение теоретических моделей для сорбционных сенсоров [2].

Простейшая линейная одномерная модель массопереноса

Сорбционные сенсоры представляют собой многоканальные поликапиллярные структуры, в которых каждый из сотен тысяч микроканалов содержит одну микрогранулу сорбента. Микрогранулы сосредоточены в одном из торцов поликапиллярной трубки и образуют активный сорбционный слой [1]. Кинетическая модель процессов массообмена может быть построена с учетом схемы одной из множества одинаковых, параллельно расположенных элементарных ячеек накопительной системы, представляющей собой перевернутый «микроколодец» с раствором, в котором свободно перемещается гранула сорбента. Для простоты теоретического описания единичная ячейка может быть перестроена так, как показано на рис.1, с характерными геометрическими параметрами: на продольной координате x , $x = 0$ соответствует границе внешнего потока раствора, а $x = H$ - границе между внутренним раствором и сорбционным слоем. Последний представляется в виде цилиндрической таблетки толщиной R , у которой боковая и одна из торцевых поверхностей непроницаемы.

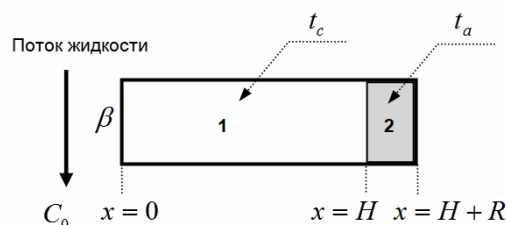


Рис.1. Схема элементарной ячейки сорбционного сенсора. 1 – капиллярный канал с анализируемым раствором; 2 - сорбент

В соответствии с [2] применим упрощенную модель массопереноса:

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x \leq H, \quad (1)$$

$$c'(x,0) = 0, \quad -D \left. \frac{\partial c'}{\partial x} \right|_{x=0} = \beta [c'(0,t) - c_0], \quad (2)$$

где $c'(x,t)$ - локальная концентрация определяемого компонента в канале, t - время, D - коэффициент диффузии компонента в жидкости, β - коэффициент массопереноса компонента на внешней границе сенсора (при $x = 0$). Предполагается, что массообмен осуществляется в общем случае с конечной скоростью.

Для гранулы сорбента в сенсоре в согласии с рис.1 будем иметь следующие уравнения и условия:

$$\frac{\partial a'}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 a'}{\partial x^2}, \quad H \leq x \leq H + R, \quad (3)$$

$$a'(x,0) = 0, \quad \left. \frac{\partial a'}{\partial x} \right|_{x=H+R} = 0, \quad (4)$$

где $a'(x,t)$ - локальная концентрация, D_a - коэффициент внутренней диффузии компонента в фазе сорбента.

На границе гранулы сорбента ($x = H$) выполняются следующие условия сопряжения:

$$a'(H, t) = \Gamma c'(H, t), \quad D_a \frac{\partial a'}{\partial x} \Big|_{x=H} = D \frac{\partial c'}{\partial x} \Big|_{x=H}, \quad (5)$$

где $\Gamma = Const$ - коэффициент распределения (коэффициент Генри) для линейной изотермы сорбции (линейное приближение приемлемо для микрокомпонентов).

Условие (4) представляет собой условие отсутствия потока вещества на границе зерна сорбента, примыкающего к конечному торцу сенсора. Второе условие (5) представляет собой условие равенства диффузионных потоков определяемого компонента на границе зерна сорбента и внутреннего раствора.

В рассматриваемой модели характерные времена диффузионного процесса в канале ($0 \leq x \leq H$) и в сорбенте ($H \leq x \leq H + R$), а именно, t_c и t_a , запишутся следующим образом:

$$t_c \approx H^2/D, \quad t_a \approx R^2/D_a \quad (6)$$

В нашем случае $D \approx 10^{-5}$ см²/с, $D_a \approx 10^{-8}$ см²/с, $H \approx 10^{-1}$ см, $R \approx 8 \cdot 10^{-4}$ см [1]. Таким образом, наш случай характеризуется тем, что $t_a \ll t_c$, а коэффициент внешнего массопереноса β произволен. В дальнейшем влияние внешнего массопереноса будем характеризовать безразмерным параметром $Bi = \beta H/D$.

Приближения для предельного случая

При $t_a \ll t_c$ и произвольном значении критерия $Bi(\beta)$ с хорошим приближением можно рассматривать такой предельный случай: $t_a \rightarrow 0$, t_c - конечно и $t_\beta \propto H/\beta$ - конечно. Тогда можно считать, что $a'(x, t) \approx a'(t) = \langle a' \rangle$, где $\langle a' \rangle$ - средняя по зерну сорбента концентрация сорбата в момент времени t .

В указанном случае вместо уравнения (3) и условий (4) и (5) будем иметь:

$$V \frac{d\langle a' \rangle}{dt} = -SD \frac{\partial c'}{\partial x} \Big|_{x=H}; \quad \frac{d\langle a' \rangle}{dt} = -\frac{D}{R} \frac{\partial c'}{\partial x} \Big|_{x=H}; \quad \langle a'(0) \rangle = 0 \quad (7)$$

Здесь $V = SR$ - объем зерна сорбента, S - площадь торцевой поверхности.

Можно также записать:

$$\langle a'(t) \rangle = \Gamma c'(H, t), \quad \frac{d\langle a' \rangle}{dt} = \Gamma \frac{\partial c'}{\partial t} \Big|_{x=H} \quad (8)$$

В условиях (8) второе соотношение получено простым дифференцированием первого условия по времени.

Сравнивая выражения (7) и (8), получаем условие (при $t_a \ll t_c$ и $x = H$):

$$\Gamma \frac{\partial c'}{\partial t} \Big|_{x=H} = -\frac{D}{R} \frac{\partial c'}{\partial x} \Big|_{x=H} \quad (9)$$

Таким образом, в указанном предельном случае задача для концентрации $c'(x, t)$ полностью выделяется и описывается уравнением и условиями (1), (2) и (9). Кинетическая кривая будет в этом случае выражаться, согласно определению, следующим образом:

$$F(t) = \langle a'(t) \rangle / a_0 = c'(H, t) / c_0 \quad (10)$$

Для удобства введем далее следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\eta = x/H, \quad \tau = tD/H^2 = t/t_c, \quad c(\eta, \tau) = c'/c_0 \quad (11)$$

Тогда вместо уравнений и соотношений (1), (2), (9) и (10) будем иметь:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2}, \quad 0 \leq \eta \leq 1, \quad (12)$$

$$c(\eta, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial c}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = -Bi[c(0, \tau) - 1], \quad \rho \left. \frac{\partial c}{\partial \tau} \right|_{\eta=1} = - \left. \frac{\partial c}{\partial \eta} \right|_{\eta=1}, \quad (13)$$

$$\rho = \Gamma \frac{R}{H} = \Gamma \delta, \quad F(\tau) = c(1, \tau) \quad (14)$$

Таким образом, при $t_a \ll t_c$ и произвольном значении $\beta(Bi)$ вместо полной задачи (1)-(5), описывающей массообмен в сорбционном сенсоре, будем иметь задачу для концентрации $c = c'/c_0$ в области $0 \leq x \leq H$, которая в безразмерном виде формулируется как уравнения и условия (12) и (13). После решения этой задачи, используя последнее соотношение (14), находим выражение для кинетической кривой $F(\tau)$.

Приближенное решение

Рассмотрим теперь приближенное решение обсуждаемой модели (12),(13). В этом решении скорость распространения «диффузионной волны» считается конечной. Поэтому решение может быть условно разбито на два этапа. Первый этап – существенно нестационарный – начинается при $\tau = 0$ и заканчивается при $\tau = \tau^*$, когда диффузионная волна дойдет до границы $\eta = 1$ ($x = H$). На этом этапе, как нетрудно видеть, вместо уравнений и условий (12),(13) можно приближенно написать:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2}, \quad 0 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq \tau \leq \tau^*, \quad (15)$$

$$c(\eta, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial c}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = -Bi[c(0, \tau) - 1], \quad \left. \frac{\partial c}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = 0$$

Задача (15) эквивалентна задаче теплопроводности для пластины толщиной $2H$ (точнее, ее первому этапу), решение которой подробно описано и изложено в виде таблиц и графиков [3] (в качестве примера). Как следует из этого решения, величина τ^* зависит от параметра Bi и некоторой величины c^* - «условного нуля» концентрации: $\tau^* = f(Bi, c^*)$. При фиксированном значении c^* величина τ^* увеличивается с уменьшением Bi ; она минимальна при наиболее интенсивном внешнем массообмене, когда $Bi \rightarrow \infty$. С увеличением c^* время τ^* также увеличивается.

На указанном этапе основная проблема состоит в выборе реалистичного значения величины c^* . Это можно сделать различными способами.

Мы поступим следующим образом. Рассмотрим предельный случай $Bi \rightarrow \infty$, и будем искать решение методом интегральных соотношений [4-6]. Конкретная процедура состоит в том, что приближенно считаем:

$$c(\eta, \tau) = A_1(\tau) + B_1(\tau) \cdot \eta + E_1(\tau) \cdot \eta^2, \quad 0 \leq \tau \leq \zeta(\tau), \quad c(\eta, \tau) = 0, \quad \zeta(\tau) \leq \eta \leq 1, \quad (16)$$

$$c(0, \tau) = 1, \quad c(\zeta(\tau), \tau) = 0, \quad \left. \frac{\partial c}{\partial \eta} \right|_{\eta=\zeta(\tau)} = 0 \quad (17)$$

Здесь $\zeta(\tau)$ - неизвестная заранее подвижная граница, на которой выполняется второе и третье уравнение из условий (17).

Для определения неизвестной величины $\zeta(\tau)$ используем интегральное соотношение:

$$\frac{d}{dt} \int_0^{\zeta(\tau)} c d\eta = - \left. \frac{\partial c}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} \quad (18)$$

которое получается интегрированием основного дифференциального уравнения (12) по области $0 \leq \tau \leq \zeta(\tau)$.

Процедура решения уравнений (16)-(18) подробно описана ранее [4-6]. Решение приводит к соотношениям:

$$\tau = \zeta^2/12 \quad \text{откуда следует} \quad \tau_* = 1/12 \approx 0,08 \quad (19)$$

Приведенное решение обладает достаточной для практических целей точностью [4-6]. Используя его и решение указанной выше задачи теплопроводности для пластины [3], имеем: $c^* \approx 0,03$. Исходя из этого значения и используя результаты численных расчетов для пластины при различных Bi [3], можно представить зависимость τ^* от Bi в виде таблицы.

Таблица 1. Зависимость τ^* от Bi при фиксированном значении $c^* \approx 0,03$

Bi	∞	4	1	0,4	0,2	0,1
τ^*	0,08	0,11	0,15	0,20	0,30	0,45
$\tau^{*,'}$	0,08	0,12	0,17	0,22	0,29	0,38

Третья строка в этой таблице составлена из результатов расчетов τ^* по приближенной формуле:

$$\tau^{*,'} = \tau^{*,\infty} + b/\sqrt{Bi}, \quad b = 0,09, \quad \tau^{*,\infty} = \tau^* \Big|_{Bi=\infty} \quad (20)$$

Как видно из приведенной таблицы в диапазоне значений Bi от ∞ до 0,1, аппроксимация τ^* приближенной формулой (20) может быть признана удовлетворительной.

Если из эксперимента становится известной величина τ^* , то число Bi можно найти, строя с помощью приведенной таблицы график зависимости $\tau^* = \varphi(1/Bi)$ или используя приближенную формулу (20).

На втором этапе, который может быть назван условно «этапом выравнивания концентрации c » и который начинается при $\tau = \tau^*$ ($\tau^* \leq \tau \leq \infty$), приближенно ищем решение задачи (12),(13) в квазистационарном виде:

$$c(\eta, \tau) = A_2(\tau) + E_2(\tau) \cdot \eta \quad (21)$$

Это означает, что зависимость c от η соответствует стационарному уравнению диффузии, но коэффициенты A_2 и E_2 считаются зависящими от τ . Они должны удовлетворять граничным условиям (13) (при $\eta = 0$ и $\eta = 1$), что может быть записано в виде:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = -Bi[c(0, \tau) - 1], \quad \rho \left. \frac{\partial c}{\partial \tau} \right|_{\eta=1} = - \left. \frac{\partial c}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} \quad (22)$$

После подстановки выражения (21) в (22) и некоторых преобразований получаем:

$$A_2(\tau) = 1 + \frac{E_2(\tau)}{Bi}, \quad \frac{dE_2}{d\tau} = - \frac{Bi}{\rho(Bi+1)} E_2(\tau) \quad (23)$$

Начальное условие для дифференциального уравнения (23) получается из соотношения:

$$c(1, \tau^*) = 0 \quad (24)$$

С учетом выражения (21) и первого из соотношений (23) это дает:

$$E_2(\tau^*) = -1/[1 + (1/Bi)] \quad (25)$$

Интегрируя дифференциальное уравнение (23) с учетом (25), получаем:

$$E_2(\tau) = -\frac{1}{1 + (1/Bi)} \exp\left[-\frac{Bi(\tau - \tau^*)}{\rho(1 + Bi)}\right] \quad (26)$$

Тогда, имеем:

$$c(1, \tau) = \begin{cases} 0, & 0 \leq \tau \leq \tau^* \\ 1 + E_2(\tau)[1 + (1/Bi)], & \tau \geq \tau^* \end{cases} \quad (27)$$

Используя соотношение (14) для кинетической кривой $F(\tau)$ в рассматриваемом приближении находим:

$$F(\tau, Bi) = \begin{cases} 1 - \exp\left[-\frac{Bi \cdot (\tau - \tau^*)}{\rho(1 + Bi)}\right], & \tau \geq \tau^* \\ 0, & 0 \leq \tau \leq \tau^* \end{cases} \quad (28)$$

Если обозначить $\tau_1 = \tau - \tau^*$, то вместо (28) получаем:

$$F(\tau, Bi) = 1 - \exp\left[-\frac{Bi \cdot \tau_1}{\rho(1 + Bi)}\right], \tau \geq \tau^* \quad (29)$$

При $[Bi \cdot \tau_1 / \rho(1 + Bi)] \ll 1$ вместо (29) будем иметь приближенную линейную зависимость:

$$F(\tau, Bi) \approx \frac{Bi \cdot \tau_1}{\rho(1 + Bi)} \quad (30)$$

Важно отметить, что протяженность линейного участка (30) по времени увеличивается с уменьшением критерия Bi .

Если известна величина ρ , то выражения (28)-(30) могут быть использованы для нахождения числа Bi из опытных данных.

В заключение укажем, что полученное приближенное решение может быть усовершенствовано для малых величин τ с помощью преобразования Лапласа, как это делалось ранее для более простых случаев [3]. Используя уравнение (12) и условия (13) и (14) переходим от кинетической кривой $F(\tau)$ к ее изображению по Лапласу:

$$F(S) = \int_0^{\infty} e^{-S\tau} F(\tau) d\tau \quad (31)$$

Как видно из таблицы 1, в которой показаны зависимости $\tau^* = f(Bi)$, при $0,1 \leq Bi \leq \infty$, величины τ^* существенно меньше 1. Малые значения τ в изображении соответствуют большим значениям S . Если удастся представить $F(S)$ в виде ряда, все члены которого, кроме первого ($F_1(S)$), малы при больших значениях S , то можно приближенно считать: $F(S) \approx F_1(S)$. Переходя от изображения к оригиналу, получаем приближенно: $F(\tau) \approx F_1(\tau)$ при малых значениях τ .

Список литературы

1. Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Мясоедова Г.В., Кумахов М.А., Золотарев П.П. Сорбц. хроматографич. процессы, 2005, т. 5, № 4, с. 448 – 460.
2. Груздева А.Н, Токмачев М.Г., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Сорбц. хроматографич. процессы, 2008, т. 8, № 2, с. 202-209.
3. Лыков А.В., Теория теплопроводности. М., Высшая школа, 1967, с.191-216.
4. Чарный И.А. Подземная гидродинамика, М., Гостоптехиздат, 1963, с.272-297.
5. Гудман Т. В сб. «Проблемы теплообмена», М., Атомиздат, 1967, ч.1, с.41-61
6. Беляев Н.М., Рядно А.А. Методы нестационарной теплопроводности. М., Высшая школа, 1978, с.204-221.

Золотарев Павел Петрович – д.х.н., профессор, лаборатория стабильных изотопов химфака МГУ. Т. (495)9391087(p.)

Zolotarev Pavel P. – Dr.Sc., professor, laboratory of stable isotopes, chemical faculty, Moscow state university, e-mail: