

сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
Дубна

610 / 2-81

9/2-81  
13-80-530

В.И.Фоминых, М.Петржик

ЦИФРОВОЙ ИЗМЕРИТЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПО ВЕЛИЧИНЕ  
ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ  
В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1980

При хроматографическом разделении жидких органических веществ, как правило, используется свойство элюента изменять физические параметры при наличии в нем примесей других органических веществ. Наибольшая чувствительность достигается при применении оптических методов детектирования<sup>1/</sup>. Определенное распространение получили методы, основанные на изменении диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) элюента. Высокая чувствительность детектирования достигается при использовании резонансных методов<sup>2/</sup>, но их применение ограничивается узким диапазоном изменений величины  $\epsilon$ .

В работе<sup>3/</sup> описывается детектор, использующий частотный метод. Изменение диэлектрической проницаемости элюента вызывает изменение частоты осциллятора, по величине этого изменения определяется значение  $\epsilon$ . Достигнутая чувствительность составляет  $0,77 \cdot 10^{-6}$ . В работе<sup>4/</sup> описывается детектор с фазочувствительным демодулятором и мостовой схемой, который позволяет детектировать вещество по изменению  $\epsilon$  с чувствительностью  $0,5 \cdot 10^{-6}$ .

Серийная измерительная аппаратура с использованием указанных методов трудно воспроизводима в лабораторных условиях из-за отсутствия специального оборудования. С другой стороны, техническая литература и описания патентов не дают исчерпывающей информации о примененных авторами решениях /по конструкции, технологии, наладке и т.д./.

В научно-экспериментальном отделе ядерной спектроскопии и радиохимии Лаборатории ядерных проблем в соответствии с исследованиями по программе ЯСНАПП<sup>5/</sup> проводится разработка радиохимических методик выделения относительно "чистых" препаратов с использованием жидкостной хроматографии. В этом же отделе накоплен определенный опыт по разработке и применению методов прецизионных измерений  $\beta$ -,  $\gamma$ -излучений с использованием полупроводниковых детекторов и спектрометрической аппаратуры<sup>6/</sup>. Представляло интерес применить для решения задачи детектирования жидких органических веществ по величине диэлектрической проницаемости, то есть способы, используемые в прецизионной спектрометрии ядерного излучения, где измерения с минимально возможным отношением шум/сигнал являются скорее правилом, чем исключением<sup>7,8/</sup>.

Так, используя относительно доступные блоки спектрометрической аппаратуры /предусилитель, линейный усилитель, амплитудно-цифровой преобразователь, генератор стабильной амплитуды/, удалось создать прибор, позволяющий достичь чувствительности в измерении  $\epsilon$  порядка  $10^{-7}$  при времени экспозиции  $10$  с<sup>9/</sup>.

На рис.1 приведена блок-схема детектора для жидкостной хроматографии, в котором используется свойство элюента изменять диэлектрическую проницаемость при наличии в нем приме-

ОЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

БИБЛИОТЕКА

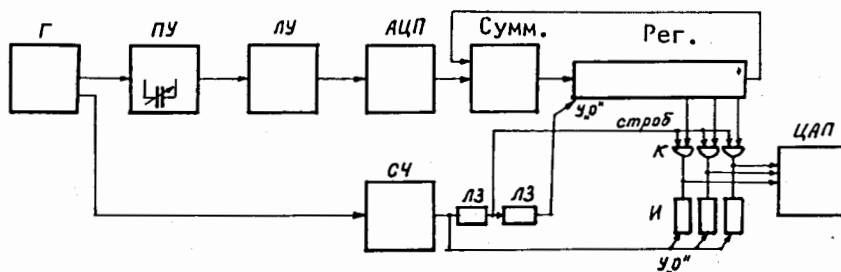


Рис.1. Блок-схема устройства: Г - генератор точной амплитуды; ПУ - зарядочувствительный предусилитель с камерой-конденсатором; ЛУ - линейный усилитель; АЦП - амплитудно-цифровой преобразователь; Сумм. - сумматор; Рег. - регистр с емкостью  $10^9$ ; С - счетчик импульсов с емкостью  $10^5$ ; ЛЗ - линии задержки; К - ключевые схемы; ЦАП - цифро-аналоговый преобразователь; И - индикаторы.

сей других органических веществ. Входная часть устройства совпадает с входной частью спектрометра для измерений амплитудных распределений  $\beta$ -,  $\gamma$ -излучений. Выходная часть обеспечивает проведение измерений в режиме сканирования многократно измеренного и усредненного значения амплитуд сигналов (Multiscaler measurements). Исследуемая жидкость с выхода хроматографической колонки /на рисунке не показана/ через капиллярные соединения поступает в миниатюрную камеру-конденсатор объемом 10 мкл, конструктивно расположенную внутри предусилителя и электрически включенную в цепь отрицательной обратной связи зарядочувствительного предусилителя.

Известно, что амплитуда выходного сигнала /А/ при подаче на вход предусилителя заряда Q связана с величиной емкости в цепи обратной связи выражением  $A \approx \frac{Q}{C_{oc}}$ . В свою очередь емкость камеры-конденсатора прямо пропорциональна величине диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и, таким образом, при подаче на вход предусилителя постоянного по своему значению заряда амплитуда сигналов на выходе будет обратно пропорциональна величине диэлектрической проницаемости жидкости, заполняющей камеру-конденсатор. Максимальная относительная точность в измерении амплитуд сигналов определяется минимально достижимым значением среднеквадратичного напряжения шумов

$\sqrt{U_m^2} = \sigma \cdot A$ , максимально возможной величиной линейно усиливаемого полезного сигнала и количеством измерений в каждом цикле.

Так, используя зарядочувствительный предусилитель с напряжением шумов на выходе  $\sigma = 65$  мкВ /что соответствует энерге-

тическому разрешению с Ge(Li) -детектором на уровне 1 кэВ при чувствительности предусилителя 150 мВ/МэВ/ и величиной максимальной амплитуды выходного сигнала в линейном диапазоне  $\sim 6,5$  В, получаем значение относительной погрешности одного измерения  $\sim 10^{-5}$ .

После проведения  $10^5$  измерений с последующим усреднением результата получаем значение доверительного интервала в определении истинной величины измеряемой амплитуды:

$$\delta = \frac{2,57 \cdot \sigma}{\sqrt{10^5}} \approx 10^{-7}.$$

Обратимся к блок-схеме устройства и рассмотрим, как реализуются эти операции. На вход предусилителя подаются импульсы от генератора постоянной амплитуды с частотой 10 кГц при времени одного замера 10 с. Получение среднеарифметического значения измеряемой амплитуды обеспечивается сумматором /Сумм./, регистром /Рег./ емкостью  $10^9$ , схемой управления, состоящей из счетчика на  $10^5$  импульсов /СЧ/, линиями задержек /ЛЗ/ и ключевых схем /К/. Результат каждого замера выдается на цифровое табло /И/. Предусмотрена возможность вывода информации на самописец с предварительным преобразованием цифровых значений в аналоговую форму при помощи цифро-аналогового преобразователя /ЦАП/.

Возможность измерений амплитуд импульсов с указанной относительной погрешностью на первый взгляд связана с необходимостью обеспечения высокой температурной стабильности аналоговой части аппаратуры. Однако, в отличие от режима анализа амплитудных распределений, где фактор стабильности является одним из условий, определяющих разрешающую способность спектрометра, используемый режим сканирования среднеарифметических значений замеров из большого числа измерений за относительно короткое время /10 с/ по существу снимает требования на термостатирование аппаратуры, так как даже значительные амплитудные изменения выходных сигналов, обусловленные температурным режимом, происходят за интервалы в  $10^2 - 10^3$  раз большие, чем изменения, обусловленные величиной  $\epsilon$  элюента, проходящего через камеру-конденсатор. В конечном счете температурные изменения приводят к смещению линии, на которой располагаются пики, обусловленные появлением примесей в элюенте /рис.2/. Относительная точность детектирования примесей на выходе хроматографической колонки может быть значительно повышена соответствующим подбором диэлектрической проницаемости элюента при известной  $\epsilon$  выделяемых примесей.

Описанный измеритель распределений жидких органических веществ по величине их диэлектрической проницаемости был разработан и создан в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ и исполь-

зается в жидкостной хроматографии при обработке радиохимических методик выделения препаратов. С его помощью впервые удалось подобрать соответствующий элюент для разделений изомеров галогеннитробензолов. В качестве примера на рис.2 приведена хроматограмма разделений фторнитробензолов на хроматографической колонке, заполненной силикагелем "Меркосорб" с использованием в качестве элюента смеси, состоящей из бензола /5%/, этилацетата /1,5%/ и гексана /93,5%/. Вещество вводилось в колонку под давлением 25 атм.

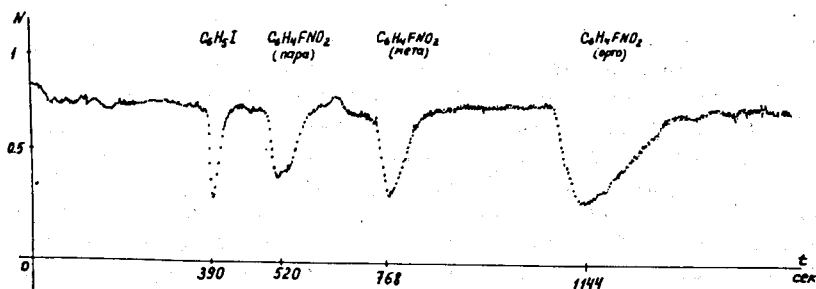


Рис.2. Хроматограмма разделений фторнитробензолов.

Авторы выражают благодарность Т.Бюттелу, Л.Вашарошу, Ю.В.Норсееву, В.М.Цупко-Ситникову, Н.А.Лебедеву за помощь.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жидкостная колоночная хроматография /под ред. З.Дейла и др./, "Мир", М., 1978.
2. Haderka S. J.Chromatogr., 1971, 57, p.181.
3. Vesपालес R., Hana K. J.Chromatogr., 1972, 65, p.53.
4. Poppe H., Kuysten J. J.Chromatogr., 1977, 132, p.369.
5. Громов К.Я. и др. ЭЧАЯ, 1975, т.6, вып.4, с.971.
6. Вылов Ц. и др. ЭЧАЯ, 1978, т.9, вып.6, с.1350.
7. Джиллеспи А.Б. Сигнал, шум и разрешающая способность усилителей. Атомиздат, М., 1965.
8. Акимов Ю.К. и др. Полупроводниковые детекторы ядерных частиц и их применение. Атомиздат, М., 1967.
9. Бюттел Т. и др. Авторское свидетельство №657340 от 15.04.79., кл. G01 №31/08, G01 №27/22. Бюллетень ОИПОТЗ, 1979, №4.

Рукопись поступила в издательский, отдел  
24 июля 1980 года.