

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ДИЭЛЬКОМЕТРИИ К КОЛОНОЧНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

В.П.Лопатинский, В.Т.Новиков, П.И.Госьков, В.А.
Салихов, П.П.Шадрин, Ю.К.Шелковников, В.К.Катанухин,
В.Л.Ивасенко, Н.В.Замятин

(Представлена научным семинаром химических
кафедр и лабораторий)

Диэлектрические методы, отличающиеся простотой, точностью и надежностью широко используются в качественном и количественном анализе. Однако при определении содержания в воде ряда высокомолекулярных веществ типа флокулянтов и ПАВ указанные методы до сих пор не применялись, а использовались только методы химического анализа, которые либо сложны и очень трудоемки [1], либо при сравнительно простой методике весьма не точны и обладают плохой воспроизводимостью [2].

В настоящей работе были исследованы диэлектрические (проницаемость и тангенс угла потерь) свойства двух органических веществ, очень перспективных в качестве флокулянтов и ПАВ для интенсификации процессов разделения жидких неоднородных систем: суспензий и эмульсий. Исследования проводились с целью изучения возможности фиксации изменения указанных физических свойств водных растворов использованных веществ для того, чтобы в дальнейшем можно было использовать полученные результаты при количественном анализе этих веществ.

Исследования проводились путем сравнения диэлектрических свойств растворов, содержащих переменное количество органических веществ, с аналогичными свойствами чистого растворителя, в

качестве которого использовалась дистиллированная вода.

Изучались свойства растворов следующих органических веществ:

1. Высокомолекулярный флокулянт - полиакриламид (ПАА).
2. Диссольван - деэмульгатор ФРГ, является высокомолекулярным (м.в. 2500-3000) полиалкиленгликолем. Диссольван относится к соединениям типа блоксополимеров окисей пропилена и этилена [4].

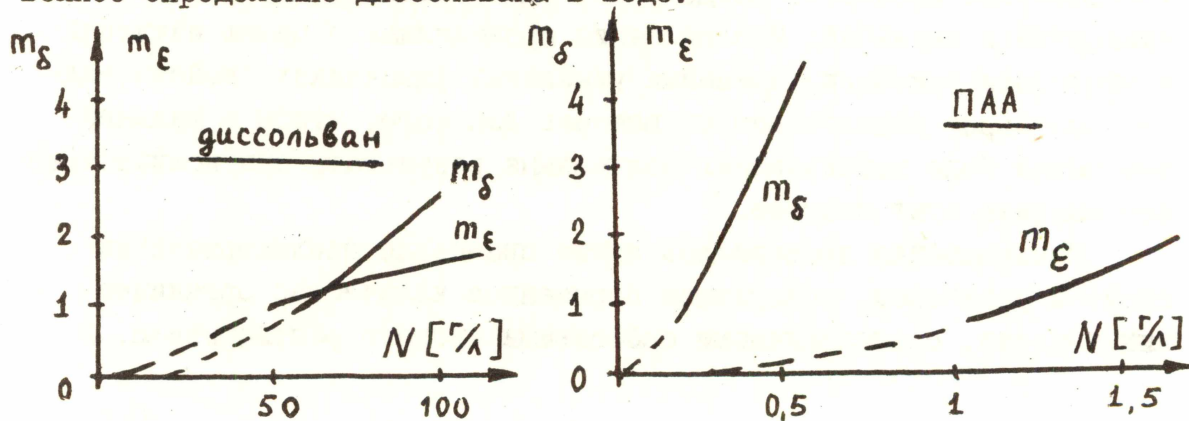
Измерение $tg\delta$ и ϵ растворов проводилось на частоте 100 кгц резонансным способом с помощью бесконтактных электродов. Отсутствие контакта электродов измерительной емкости с исследуемым водным раствором повышало точность и надежность результатов, так как этим самым снижалось влияние различных поляризационных явлений на границе раздела металлический электрод - жидкость и резко уменьшалось шунтирование измерительного контура. Об изменении $tg\delta$ и ϵ судили по соответствующим изменениям емкости и добротности измерительного конденсатора, что фиксировалось с помощью куметра. В конденсатор после его тщательной промывки поочередно заливалась эталонная жидкость (растворитель) и исследуемая жидкость.

Результаты измерений в области малых концентраций приведены на рис. I. Здесь под коэффициентами m_ϵ и m_δ понимается следующее:

$$m_\delta = \frac{\Delta(tg\delta)_i}{\Delta(tg\delta)_{min}} \quad m_\epsilon = \frac{\Delta\epsilon_i}{\Delta\epsilon_{min}}$$

где индекс min обозначает минимально различные в ходе данного эксперимента изменения $tg\delta$ и ϵ растворителя при добавлении к нему исследуемых веществ, а индекс i обозначает текущие изменения $tg\delta$ и ϵ раствора.

Сопоставление зависимостей $m_\delta(N)$ и $m_\epsilon(N)$ показывает, что для водных растворов диссольвана в области малых концентраций ($N < 100$ мг/л) изменения ϵ и $tg\delta$ имеют одинаковый порядок и поэтому безразлично, по какой из этих характеристик вести количественное определение диссольвана в воде.



В случае полиакриламида из приведенных кривых следует вывод

о том, что добавление в воду этих веществ очень слабо изменяет ϵ и весьма сильно изменяет $\operatorname{tg} \delta$ воды. Поэтому количественное определение ПАА надежно и с высокой точностью можно осуществлять, контролируя изменение $\operatorname{tg} \delta$ растворов данного вещества.

На рис. 1 при $m_{\epsilon\delta} = 1$ можно найти минимальные концентрации перечисленных веществ, которые можно было определить с помощью использованного метода и аппаратуры. Эти данные сведены в табл. 1.

Причем в числителе указаны минимальные концентрации исследуемого вещества в мг/л, определяемые по соответствующим изменениям свойства растворов в данном эксперименте, а в знаменателе указаны те предельные минимальные концентрации веществ в мг/л, которые можно будет различать, если провести сравнительно несложную и вполне доступную модернизацию измерительной аппаратуры, т.е. повысив ее чувствительность должным образом. В нашем случае было $\Delta(\operatorname{tg} \delta)_{\min} = 0,015$, а $\Delta \epsilon_{\min} = 1$

При тщательном проведении измерений воспроизводимость составляла практически 100% при определении концентраций и по ϵ , и по $\operatorname{tg} \delta$. Однако сравнение методик измерения обеих характеристик как по реальной разоешающей способности, так и по простоте и удобству измерений, а также по возможности автоматизировать процесс измерений, особенно на потоке, показывает явное преимущество метода контроля на основе использования зависимостей

$\operatorname{tg} \delta = \varphi(n)$. При этом, как следует из табл. 1, такой метод будет обеспечивать большую точность и гораздо большую разрешающую способность, чем известные химические методы, при очень простой методике измерений и несложной измерительной аппаратуре.

Т а б л и ц а 1

№ пп	Вещество			Хим. методика
1.	Диссольван	60/1	50/2	0,3+ 100
2.	ПАА	0,2	1,2	1 + 3
		0,005	0,1	

Полученные результаты на примере диссольвана и ПАА показывают, что количественный или качественный анализ органических

веществ диэлектрическим методом целесообразно, а в некоторых случаях совершенно необходимо вести, используя комплексное, т.е. суммарное измерение ϵ и $tg\delta$ исследуемого раствора. При этом существенно упрощается методика измерений и повышается точность и надежность фиксации определяемых явлений, особенно в тех случаях, когда заранее неизвестно, какая из диэлектрических характеристик и в какой степени будет изменяться при исследованиях. Сказанное в полной мере может относиться к хроматографическому анализу, так как, используя в этом случае комплексное определение ϵ и $tg\delta$, можно будет с очень высокой точностью, экспериментально получать хроматограммы анализируемых смесей веществ. Диэлькометрическая аппаратура потребуется для этого сравнительно несложная, однако следует сразу отметить, что подобная аппаратура для комплексного определения ϵ и $tg\delta$ веществ в литературе неизвестна. Поэтому авторами [5] был разработан дифференциальный прибор подобного типа, который предназначен именно для комплексного определения $tg\delta$ и ϵ в области высоких частот и может быть использован при хроматографическом анализе органических веществ. Кроме этого, авторами проведено детальное теоретическое и экспериментальное исследование комплексного суммарного определения $tg\delta$ и ϵ в области свч, а также широкополосных измерительных резонаторов для этой цели на основе штыревых замедляющих систем. Полученные при этом результаты говорят о большой перспективности комплексной свч диэлькометрии в колоночном хроматографическом анализе.

Блок-схема разработанного и изготовленного ВЧ прибора приведена на рис. 2. Здесь 1 - кварцевый генератор с противофазным выходом, 2 - развязывающие каскады, 3 - измерительные каскады, состоящие из резонансного усилителя, в состав которого входит емкостной датчик с диэлектриком, 4 - сумматор, 5 - усилитель высокой частоты, 6 - детектор, 7 - вольтметр постоянного тока.

В один из емкостных датчиков помещается эталонное вещество (вещество сравнения), а в другой датчик - исследуемое вещество.

Как видно из блок-схемы, прибор представляет фазо-чувствительный вольтметр с автономным генератором. Принцип действия прибора поясним при помощи диаграмм.

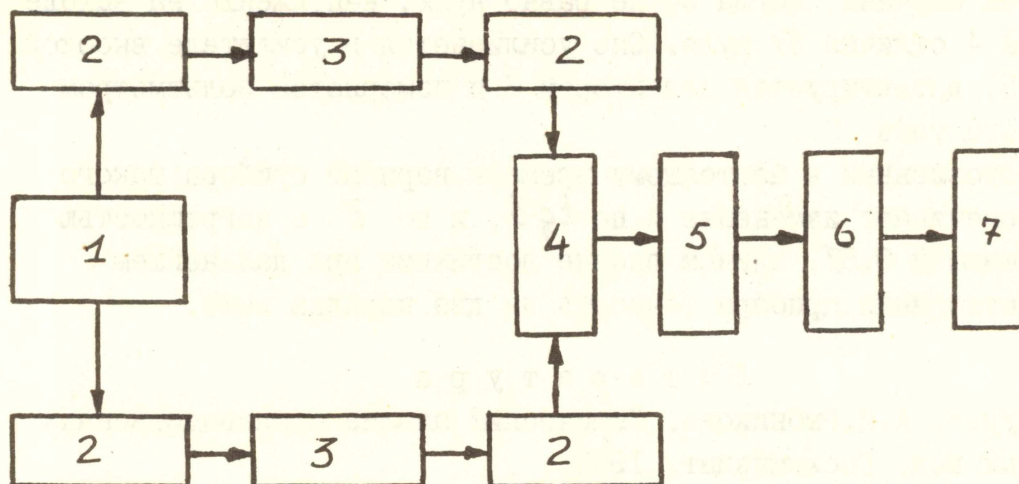


Рис. 2. Блок-схема ВЧ прибора дифференциального типа для комплексного определения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ веществ.

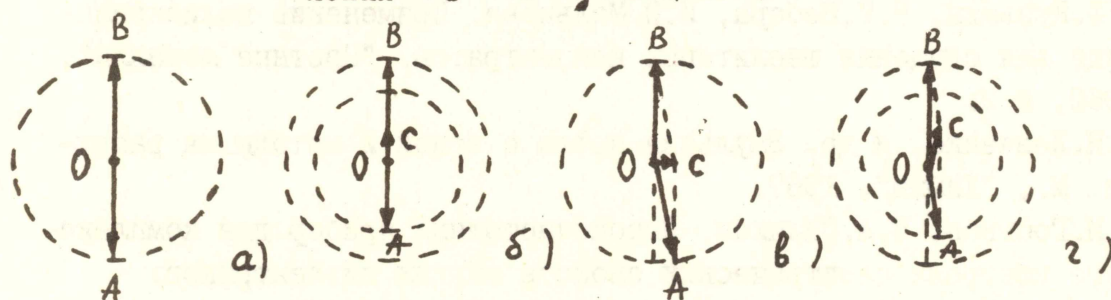


Рис. 3. Векторные диаграммы.

После балансировки напряжения с выходов генератора, приведенных к выходу сумматора, можно представить в виде двух равных по модулю и противоположно направленных векторов OA и OB . Разностный вектор OC в этом случае равен 0 (рис. 3а).

При изменении исследуемого вещества за счет изменения активных потерь в датчике векторы напряжения (OA) и (OB) противоположно направлены. Разностный вектор напряжения OC в этом случае не равен нулю (рис. 3б).

Если же изменяется только диэлектрическая проницаемость исследуемого вещества, то векторы OA и OB будут равны по модулю, но не противоположно направлены, и поэтому разностный вектор OC не равен нулю (рис. 3в).

Если же одновременно будет наблюдаться и изменение ϵ , и изменение $\operatorname{tg} \delta$, то величина разностного вектора OC в этом случае (рис. 3а) будет больше, чем в случаях при 3б или 3в, так как она будет определяться теперь одновременно и разностью модулей, и разностью фаз векторов OA и OB .

В тех случаях, когда ОС не равно нулю, напряжение на выходе сумматора 4 отлично от нуля. Оно усиливается в усилителе высокой частоты 5, детектируется детектором 6 и измеряется вольтметром постоянного тока 7.

Изготовленный к настоящему времени вариант прибора такого типа обеспечивает изменение и по $\operatorname{tg} \delta$, и по ϵ с погрешностью не превышающей 0,5%, причем вполне достижима при дальнейшем совершенствовании прибора точность на два порядка выше.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. Химический анализ производственных сточных вод. Госхимиздат, 1963.
2. В.Н. Утц, Е.Ройтер. Метод определения количества ПАА в технологических водах после коагуляции угольных шлаков. Тр. Химико-металлургического института АН Каз. ССР, № I, 1963.
3. С.Ф. Кузьмин, В.П. Небера, И.И. Мальцева. Применение полиакриламида для сгущения шеелитовых концентратов. "Цветные металлы", 1960, № 2.
4. Д.Н. Левченко, и др. Эмульсия нефти с водой и методы их разрушения. М., "Химия", 1967.
5. П.И. Госьков, В.А. Салихов. Высокочастотный прибор для комплексного контроля электрических свойств жидких диэлектриков. XX НТК по радиоэлектронике, посвященная 50-летию образования СССР. Томск, НТОРЭС им. А.С. Попова, 1972.