

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].

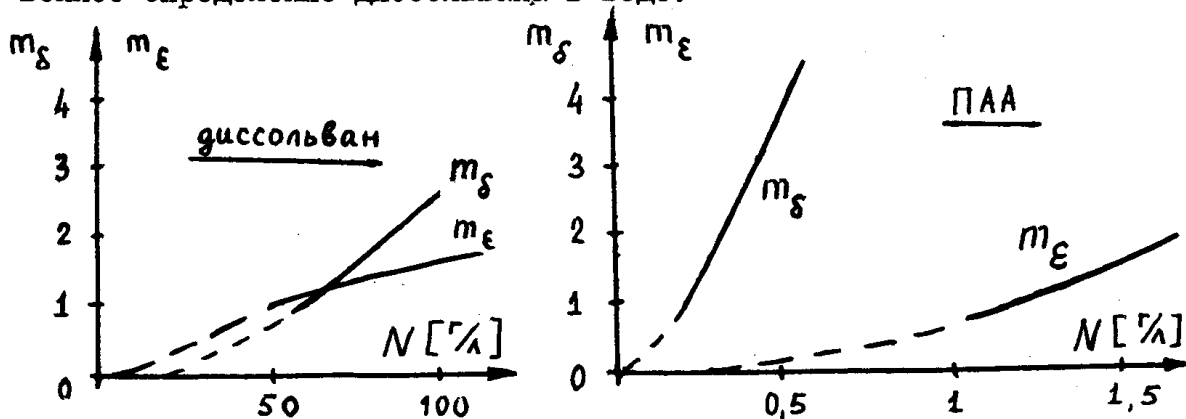
Измерение $tg\delta$ и ϵ растворов проводилось на частоте 100 кгц резонансным способом с помощью бесконтактных электродов. Отсутствие контакта электродов измерительной емкости с исследуемым водным раствором повышало точность и надежность результатов, так как этим самым снижалось влияние различных поляризационных 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. I 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. I.

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. I, такой метод будет обеспечивать большую точность и гораздо большую разрешающую опособность, чем известные химические методы, при очень простой методике измерений и несложной измерительной аппаратуре.

Т а б л и ц а I

№ 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.

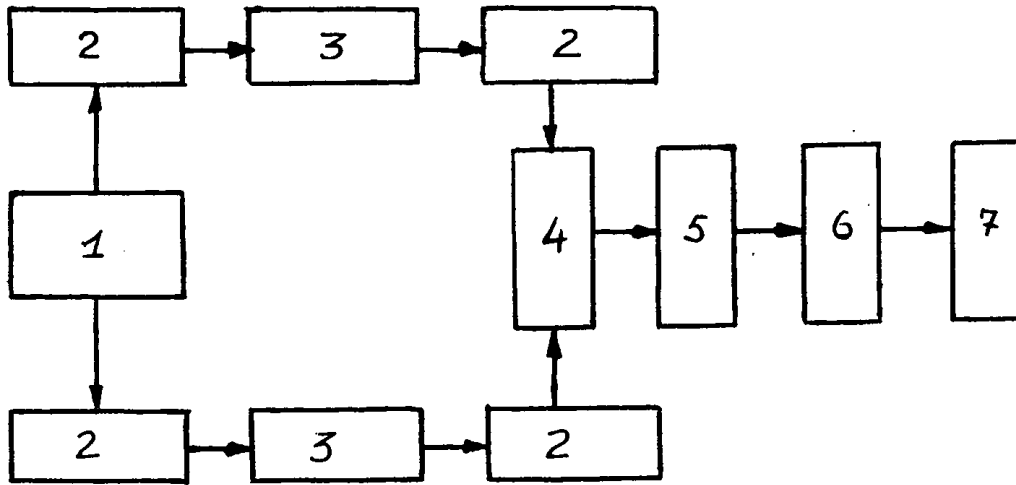


Рис. 2. Блок-схема ВЧ прибора дифференциального типа для комплексного определения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ веществ.

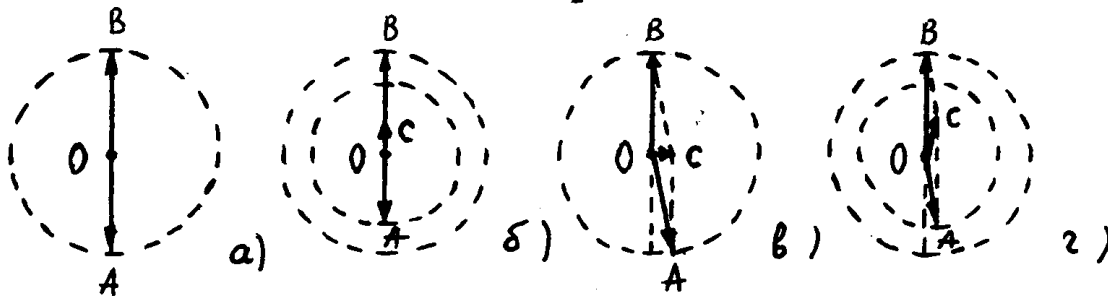


Рис. 3. Векторные диаграммы.

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 $tg \delta$, 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.Дурье, 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.