

УДК 543.544

Устройство программирования давления для сверхкритической флюидной хроматографии. Аборнев С.И., Малахов В.В., Сидельников В.Н. // Научное приборостроение. Автоматизация научных исследований. Л.: Наука, 1988, с. 11

Описан электронный блок управления насосом с шаговым двигателем жидкостного хроматографа типа "Варьян-8500". Лит. - 4 назв., ил. - 3.

**УСТРОЙСТВО ПРОГРАММИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ
ДЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Программирование давления в сверхкритической флюидной хроматографии (СКФХ) является аналогом программирования температуры в газовой хроматографии. Подбирая режимы изменения давления в системе, т.е. манипулируя плотностью подвижной сверхкритической фазы, а, следовательно, ее растворительной силой [1], можно увеличивать эффективность деления сложных смесей исследуемых веществ [2].

Устройство программирования давления для СКФХ должно выполнять следующие функции: управлять насосом жидкостного хроматографа с целью получения заданной скорости изменения давления в системе, либо поддерживать с минимальными пульсациями постоянное давление на входе в хроматографическую колонку.

В данной работе описан электронный блок управления насосом с шаговым двигателем жидкостного хроматографа типа "Вариан-8500". В основу устройства была положена схема контроллера, описанного в [3].

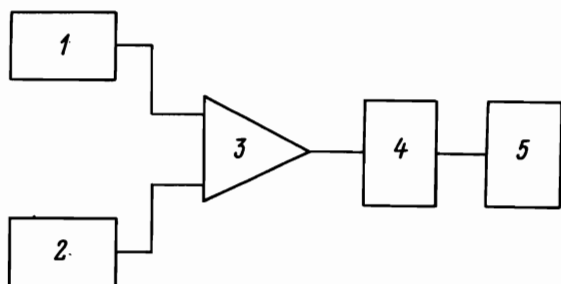


Рис.1. Блок-схема программатора давления для СКФХ

На рис.1 приведена блок-схема программатора. Напряжение, вырабатываемое датчиком давления 1 и опорное напряжение, задаваемое, например, цифроаналоговым преобразователем (ЦАП) 2, поступают на входы компаратора 3, выходной сигнал которого, преобразованный в частоту блоком V/f 4, и определяет производительность насоса 5. Таким образом, величина потока подвижной фазы, а, следовательно, давление на входе хроматографической системы определяется величиной опорного напряжения. Следовательно, изменяя опорное напряжение, можно программировать давление, развиваемое насосом.

На рис.2 показана схема разработанного нами устройства. Сигнал с имеющегося в насосе датчика давления с откликом 10 мВ/атм, усиленный ОУ2, и опорное напряжение, формируемое ЦАП М6, поступают в схему сравнения, собранную на ОУ3. Программирование опорного напряжения осуществляется подачей на вход блока Х1 прямоугольных импульсов с выхода генератора Г5-54. На вход формирователя ТТЛ уровней управляющих сигналов, собранного на транзисторе У1, можно подавать импульсы прямоугольной формы положительной полярности амплитудой от 0.30 до 30 В. С целью расширения возможностей программатора в сторону меньших скоростей изменения давления в схеме использован делитель входной частоты (М1). С выхода компаратора сигнал поступает на вход преобразователя "напряжение-частота" V/f , выполненного на Д1, ОУ4 и ОУ5. Верхняя граничная частота линейного участка преобразователя устанавливается подстроечным резистором Р3.

Передаточная характеристика преобразователя "напряжение-частота" без диода Д1

$V_{вх}$, мВ	25	50	100	200	300	400	500	1000	2000	3000
$f_{вых}$, Гц	25	50	100	200	300	400	500	1000	2000	2700

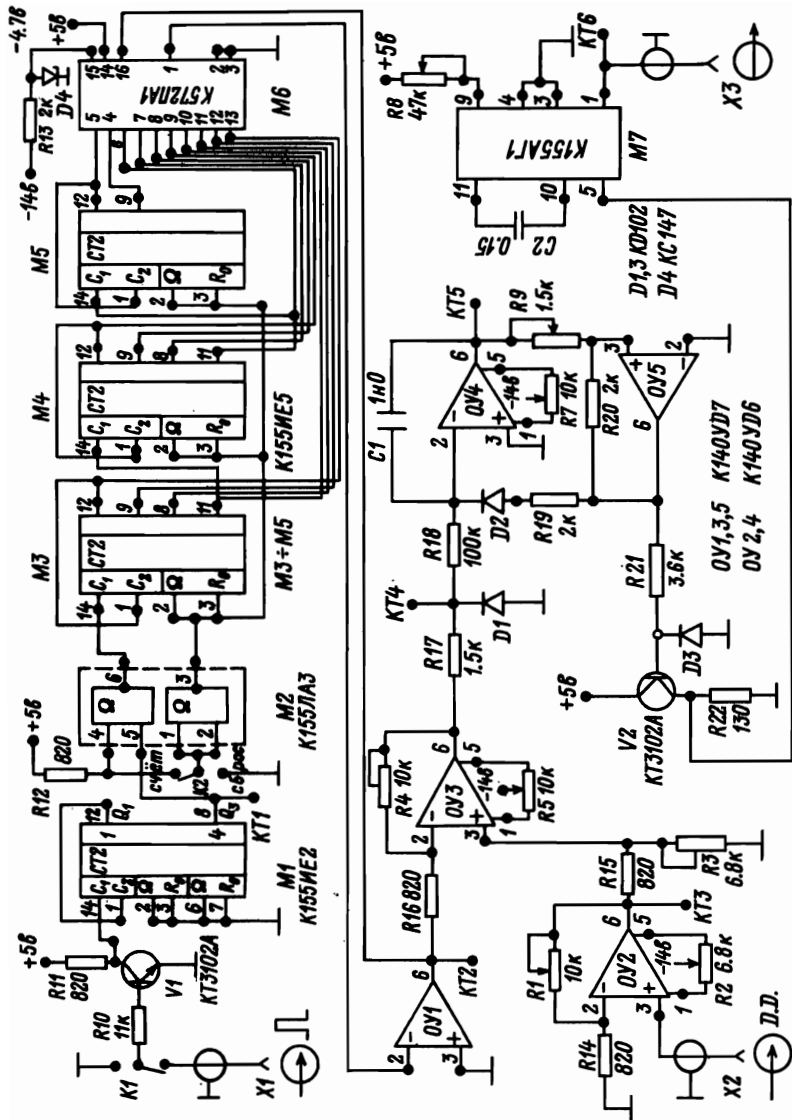


Рис.2. Принципиальная схема программатора для СК68

Диапазон преобразователя V/f является слишком широким, так как характерные для СКФХ расходы подвижного носителя не превышают 600 мл/ч [4], что соответствует частоте управления насосом "Вариан 8500", равной 600 Гц. Поэтому необходимо было сузить рабочий диапазон выходящих частот программатора. В качестве ограничителя мы использовали кремниевый диод Д1, включенный в прямом направлении на входе преобразователя V/f .

Передаточная характеристика преобразователя "напряжение-частота" с диодом Д1 ($V_{вх}$ измерялось на выходе схемы сравнения ОУ 3)

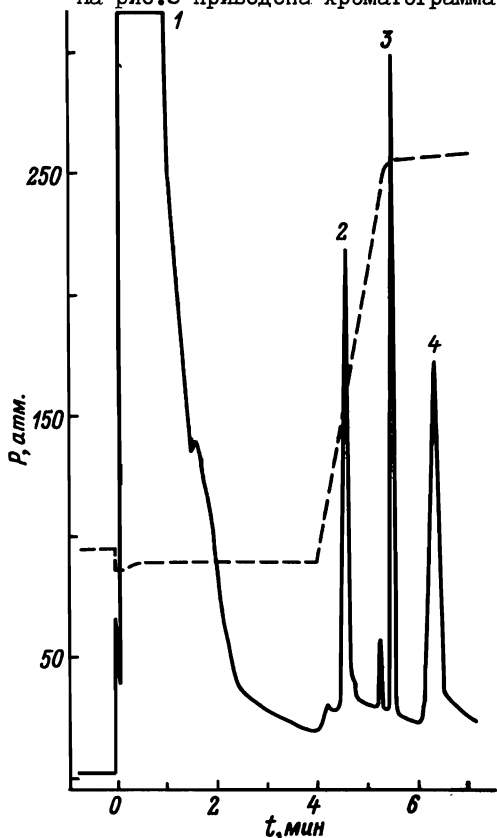
$V_{вх}$, мВ	25	50	100	200	300	400	500	1000	2000	3000
$f_{вых}$, Гц	25	50	100	200	300	400	480	580	640	665

Такое схемное решение позволило получить плавную передаточную характеристику устройства, ограниченную частотой примерно 700 Гц, т.е. максимальный расход подвижной фазы, обеспечиваемый программатором, равен приблизительно 700 мл/ч.

Применение в качестве ограничителя одновибратора на выходе преобразователя V/f [1] может приводить к повышенным пульсациям давления в системе при программировании, что в СКФХ недопустимо.

Для формирования выходных управляющих импульсов программатора требуемой полярности и уровня в схеме использованы элементы ДЗ, V2 и одновибратор M7.

На рис.3 приведена хроматограмма разделения смеси. Эксперимент проводился на



микронасадочной колонке с размерами: внутренний и внешний диаметры соответственно 2 и 3,2 мм, длина 6,5 см, заполненной сорбентом Nucleosil NH_2 , 5 мкм. При давлении 255 атм на выходе насоса расход CO_2 через колонку был равен $\approx 1,5$ мл/мин. В качестве датчика использовался пламенно-ионизационный детектор при температуре 315 $^{\circ}C$, ввод пробы в детектор осуществлялся конусообразным стеклянным капилляром с входным диаметром 24 мкм, выходным 12 мкм и длиной 7 см. Ввод пробы осуществлялся с прерыванием потока. После четырехминутного изобарического периода включался программатор. Опорное напряжение заранее было установлено равным 3,7 В. В результате давление на выходе насоса поднималось со скоростью ≈ 110 атм/мин до 255 атм, оставаясь затем постоянным.

Предлагаемый программатор давления для СКФХ позволяет осуществлять развертку давления на входе в хроматографическую систему со скоростью до 150-200 атм/мин. Использование в схеме десятиразрядного ЦАП, плавного ограничения рабочей частоты позволили минимизировать пульсации давления в системе, дальнейшее уменьшение которых лимитируется приводом рабочего поршня насоса шаговым двигателем.

Рис.3. Деление смеси бензол (1), бифенил (2) и н-терфенил (3) и тетрафенилбутан (4) в потоке сверхкритического CO_2 при $T = 105^{\circ}C$. Пунктиром отмечена программа давления на входе в колонку

Описанный блок может применяться не только с хроматографом "Вариан-8500", необходимым является лишь наличие шагового двигателя и электронного датчика давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith R.D., Chapman E.G., Wright B.W.//Analyt. Chem. 1985. v.57. P.2829-2836.
2. Wright B.W., Smith R.D.//JHRC & CC. 1986. v. 9. P. 73-77.
3. Van Lenten F.J., Rothman L.D.//Analyt. Chem. 1976. V.48. P.1430-1432.
4. Smith R.D., Fulton J.L., Petersen R.C., Kopriva A.J., Wright B.W.//
Analyt. Chem. 1986.V. 58. P. 2057-2064.