

УДК 53.082.53; 543.54; 543.544.5.068.7; 681.7

© В. Б. Хабаров, А. К. Буряк, 2020

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ВОЛНЫ СВЕТА НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ВЭЖХ

Проведены исследования чувствительности рефрактометрического детектора для ВЭЖХ с кварцевой кюветой с двумя и тремя сквозными каналами при ширине диафрагмы 50, 75, 100 мкм и длине волны света от источников: лазерного модуля $\lambda = 650$ нм, светодиодов $\lambda = 430$ –520 нм и $\lambda = 610$ –760 нм, вольфрамовой нити накала с фильтром $\lambda = 450$ –530 нм. Показано, что разработанный для ВЭЖХ рефрактометрический детектор с лазерным модулем, кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами, при ширине диафрагмы 75 мкм и с хроматографическим трактом из фторопласта с оптической схемой повышает чувствительность определения органических и неорганических соединений по сравнению с прототипом в 6–7 раз, аналогом — в 16–17 раз.

Кл. сл.: ВЭЖХ, рефрактометрический детектор, кварцевая кювета, лазерный модуль, светодиодный модуль, лампочка, вольфрамовая нить

ВВЕДЕНИЕ

В высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) применяются детекторы нескольких типов, включая фотометрические, электрохимические и рефрактометрические. Рефрактометрические детекторы (РД) наиболее универсальные: они позволяют детектировать органические и неорганические вещества, и принцип их действия основан на сравнении показателей преломления чистого растворителя и раствора детектируемого вещества [1–3].

К РД для ВЭЖХ предъявляются следующие требования: высокая чувствительность, широкий диапазон линейности, низкий уровень шума и особенно дрейфа нулевой линии; к конструкции кварцевой кюветы — небольшой детектируемый объем (3–10 мкл), исключение сорбции определяемых соединений хроматографическим трактом детектора. При анализе реакционных органических и неорганических соединений должно быть отсутствие контакта соединений и элюента с металлическими поверхностями хроматографического тракта детектора [1–3].

ОБСУЖДАЕМАЯ ПРОБЛЕМА

Цель работы — изучить влияние длины волны света и ширины диафрагмы на чувствительность РД с кварцевой кюветой с двумя и тремя сквозными каналами для ВЭЖХ.

Конкретно: выявить преимущества РД с источником монохроматического светового потока [1] от лазерного модуля ($\lambda = 650$ нм, 1 мВт, точка

диаметром 3 мм) по сравнению с полихроматическим световым потоком от источников: светодиодов ($\lambda = 430$ –520 нм, $\lambda = 610$ –760 нм) и лампочки с вольфрамовой нитью накала (с фильтром $\lambda = 450$ –530 нм) в повышении чувствительности РД с кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами при ширине диафрагмы 50, 75 и 100 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для анализа реакционных органических и неорганических соединений методом ВЭЖХ разработаны РД, в которых крепление кварцевой кюветы и жидкостный тракт выполнены из фторопласта [1–3].

Для устранения конструктивных недостатков прототипа [2] и аналога [4] разработан для ВЭЖХ высокочувствительный РД с лазерным модулем ($\lambda = 650$ нм, 1 мВт, точка диаметром 3 мм), кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами и хроматографическим трактом из фторопласта [1], имеющий такую оптическую схему, которая повышает чувствительность определения органических и неорганических соединений по сравнению с прототипом в 6–7 раз [2], аналогом — в 16–17 раз [4] и обеспечивает проведение анализа при температуре аналитической колонки и оптико-механического блока детектора 20–50 °С (рис. 1).

РД [1] содержит (рис. 1) оптически связанные источник светового потока от лазерного модуля ($\lambda = 650$ нм, 1 мВт, точка диаметром 3 мм); объектив; щелевую диафрагму для формирования полосы света вдоль оси каналов кюветы; кварцевую

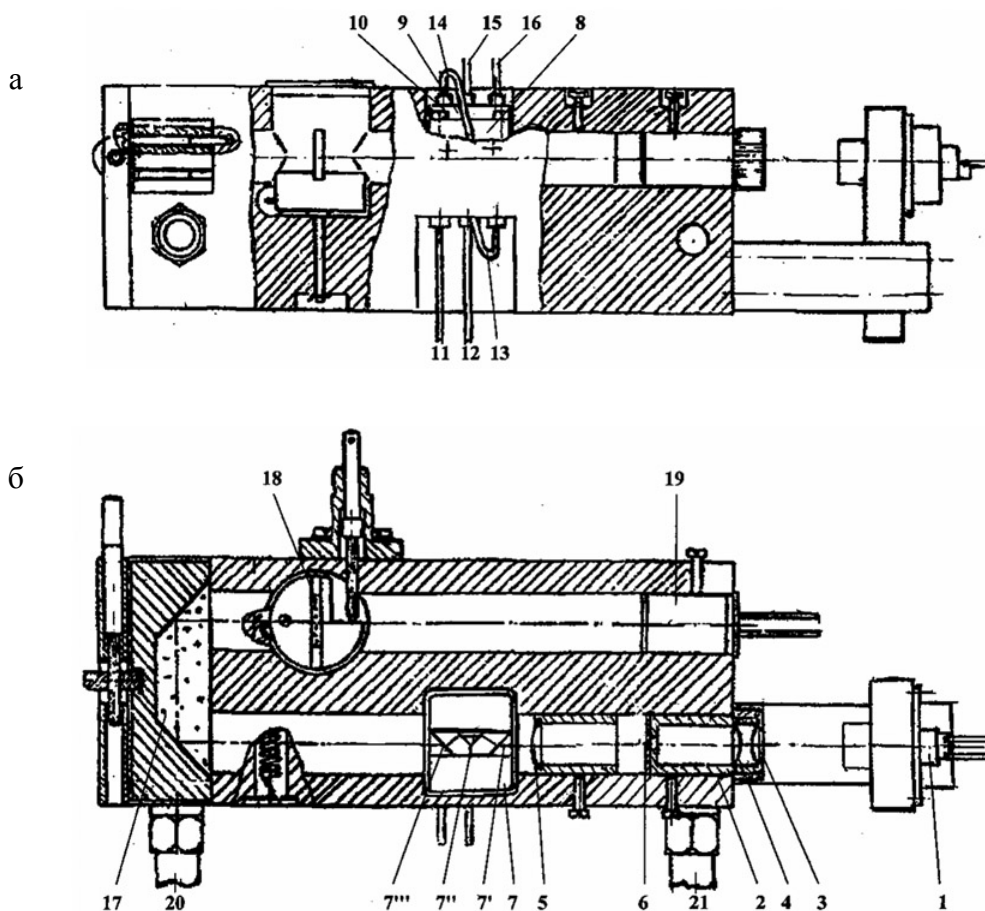


Рис. 1. Оптико-механический блок РД (виды а, б).

1 — лазерный модуль (15 × 8 мм, 3 В, 1 мВт, $\lambda = 650$ нм); 2 — объектив; 3–5 — линзы объектива; 6 — диафрагма в виде щели шириной 75 мкм; 7 — проточная кварцевая кювета с тремя сквозными каналами (7', 7'', 7''') крепится между пластинами из фторопласта в корпусе кюветы 8 с помощью крышки 9 и четырех винтов 10; 11–13 — каналы для крепления капилляров из фторопласта в нижней части корпуса кюветы; 14–16 — каналы для крепления капилляров из фторопласта в верхней части корпуса кюветы; 17 — призма для юстировки детектора по эталонным веществам; 18 — плоскопараллельная кварцевая пластина зануления; 19 — фотодиод с двумя фоточувствительными площадками; 20, 21 — патрубки теплообменника

кювету с последовательно расположенными отдельными тремя сквозными каналами, треугольными в поперечном сечении с острым углом 45°; призму в виде равнобедренной трапеции с острыми углами 45° для поворота на 180° луча света, прошедшего через кварцевую кювету, и его перемещения перпендикулярно оптической оси кюветы по площадкам фотодиода при юстировке детектора по эталонным веществам; плоскопараллельную кварцевую пластину зануления; двухплощадочный фотодиод, установленный перпендикулярно оптической оси кварцевой кюветы.

В кварцевой кювете три сквозных канала (рис. 1): 7' — аналитический канал, 7'' и 7''' — каналы сравнения. В кварцевой кювете с тремя сквозными каналами независимо от показателя преломления элюента и температуры направление света на выходе проточной кюветы остается на одной оптической оси с направлением света на входе кюветы. Таким образом, независимо от температурных условий анализа, окружающих детектор, нулевая линия на хроматограмме остается стабильной.

При прохождении анализируемого вещества через аналитический канал кварцевой кюветы РД

направление света на выходе кюветы отклоняется от направления главной оптической оси на угол, пропорциональный изменению показателя преломления. Энергетическое равновесие на фоточувствительных площадках фотодиода нарушается пропорционально изменению угла отклонения от оптической оси детектора, и соответственно также пропорционально изменяется измеряемый ток с фотодиода.

При прохождении светового потока от лазерного модуля через кварцевую кювету с тремя сквозными каналами компенсируется коэффициент преломления подвижной фазы, что снимает ограничения в ВЭЖХ по применению подвижных фаз, которые имеют коэффициент преломления выше определяемых органических и неорганических веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обсуждение результатов по разработке РД для ВЭЖХ в безметаллическом исполнении хроматографического тракта и чувствительности детектора с кварцевой кюветой с двумя и тремя сквозными каналами при использовании монохроматического и полихроматического световых потоков показали следующие результаты по чувствительности РД при анализе водных растворов глюкозы и хлористого калия.

В табл. 1 приведены анализы водных растворов глюкозы и хлористого калия на жидкостном хроматографе, в котором хроматографический тракт выполнен в безметаллическом исполнении. Жидкостный хроматограф включал рефрактометрический детектор RIDK-102 фирмы Laboratorní přístroje Praha (Чехословакия) [2] (прототип) с жидкостным трактом из фторопласта с проточной кварцевой кюветой с двумя сквозными каналами, диафрагму шириной 75 мкм [2] и лампочки с вольфрамовой нитью накала (6 В, 6 Вт). Свет

от лампочки проходит через фильтр из стекла синего цвета $\lambda = 450\text{--}530$ нм. Насос фирмы "Knauer" (Германия) с жидкостным трактом из капилляров (внутр. \varnothing 0.25 мм) из полиэфирэфиркетона (ПЭИК), и инжектор выполнен из ПЭИК и фторопласта. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Условия измерений: анализ проб 0.2 % водных растворов глюкозы и хлористого калия проводили без колонки; инжектор с дозирующей петлей из ПЭИК объемом 10 мкл; скорость элюента (дистиллированной воды) — 0.1 мл/мин; температура колонки, инжектора, РД — 20 °С; сигналы РД записывали через интерфейс с помощью компьютерной программы "Экохром".

Из табл. 1 следует, что при использовании в РД лампочки с вольфрамовой нитью накала и фильтра $\lambda = 450\text{--}530$ нм и ширине диафрагмы 75 мкм высота хроматографического пика глюкозы — 636 мВ и хлористого калия — 883 мВ и по сравнению с кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами меньше в 2.3 раза (табл. 2).

В табл. 2 приведены анализы водных растворов глюкозы и хлористого калия на жидкостном хроматографе с РД с лазерным модулем, светодиодным модулем, лампочкой с вольфрамовой нитью накала, кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами и при ширине диафрагмы 50, 75 и 100 мкм. Условия анализа — в табл. 1.

Из табл. 2 следует, что РД с лазерным модулем ($\lambda = 650$ нм), кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами и шириной диафрагмы 75 мкм обеспечивает высокую чувствительность анализа: высота хроматографического пика глюкозы — 4060 мВ, хлористого калия — 6460 мВ, и по сравнению с прототипом — РД с лампочкой с вольфрамовой нитью накала ($\lambda = 450\text{--}530$ нм) и кварцевой кюветой с двумя сквозными каналами (табл. 1) — высота хроматографического пика глюкозы больше в 6 раз и хлористого калия — в 7 раз.

Табл. 1. Результаты анализа водных растворов глюкозы и хлористого калия при расходе элюента — дистиллированной воды — 0.1 мл/мин и детектировании РД RIDK 102 с кварцевой кюветой с двумя сквозными каналами и источнике света — лампочке с вольфрамовой нитью накала* [2]

Источник светового потока	Ширина диафрагм., мкм	Высота пика, мВ. Делитель сигнала — 1	
		Проба: 10 мкл 0.2 % водного раствора	
		глюкозы	хлористого калия
Лампочка с вольфрамовой нитью накала, 6 В, 6 Вт и синим фильтром $\lambda = 450\text{--}530$ нм	75	636	883
	50	353	412
	100	225	437

Примечание: *РД юстирован по дистиллированной воде.

Табл. 2. Результаты анализа водных растворов глюкозы и хлористого калия при расходе элюента — дистиллированной воды — 0.1 мл/мин и детектировании РД с лазерным модулем*, светодиодным модулем, лампочкой с вольфрамовой нитью накала, в кварцевой кювете с тремя сквозными каналами и при ширине диафрагмы 50, 75 и 100 мкм

Источник светового потока	Ширина диафрагмы, мкм	Высота пика, мВ. Делитель сигнала — 1	
		Проба: 10 мкл 0.2 % водного раствора	
		глюкозы	хлористого калия
Лазерный модуль, $\lambda = 650$ нм, 3 В, 1 мВт, точка диаметром 3 мм	75	4060	6460
	50	1725	2160
	100	2940	4570
Светодиод, 12 В, диаметр светоизлучающей площадки 850 мкм, $\lambda = 430\text{--}520$ нм с максимумом 460 нм	75	1275	1780
	50	690	1055
	100	850	1280
Лампочка с вольфрамовой нитью, 6 В, 6 Вт, и синим фильтром $\lambda = 450\text{--}530$ нм	75	1480	2020
	50	1070	1820
	100	660	920
Светодиод, диаметр светоизлучающей площадки 30 мкм, $\lambda = 610\text{--}760$ нм с максимумом 650 нм**	1200	255	390

Примечание: *РД юстирован по дистиллированной воде.

**Аналог — РД фирмы "Хромдетект" не содержит призмы для юстировки [4].

РД с лазерным модулем ($\lambda = 650$ нм), кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами и при ширине диафрагмы 75 мкм детектирует глюкозу и хлористый калий в виде симметричных пиков, и их высота по сравнению с аналогом — РД на светодиоде со светоизлучающей площадкой $\varnothing 30$ мкм ($\lambda = 610\text{--}760$ нм) и шириной диафрагмы 1200 мкм выше по глюкозе в 16 раз и хлористому калию в 17 раз.

В РД с лазерным модулем ($\lambda = 650$ нм) излучается монохроматический световой поток, и при прохождении через диафрагму, кварцевую кювету с тремя сквозными каналами не увеличивается его ширина на фотодиоде РД, и при ширине диафрагмы 75 мкм повышается чувствительность РД в 1.4–3 раза при анализе глюкозы и хлористого калия по сравнению с шириной диафрагмы 50 и 100 мкм.

РД с лампочкой с вольфрамовой нитью накала ($\lambda = 450\text{--}530$ нм) и светодиодным модулем ($\lambda = 430\text{--}520$ нм с максимумом 460 нм) излучают полихроматический световой поток, прохождение которого через диафрагму (ширина 75 мкм) и кварцевую кювету с тремя сквозными каналами приводит к увеличению ширины светового потока на фотодиоде РД, вследствие чего происходит детектирование глюкозы и хлористого калия в виде

несимметричных пиков и понижение чувствительности РД.

Динамический диапазон детектирования при анализе водных растворов глюкозы и хлористого калия на РД с лазерным модулем и с кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами [1] иллюстрирован графиками на рис. 2.

Из графика следует, что содержание в пробах глюкозы 5–60 мкг РД детектируется в линейном диапазоне, а при содержании в пробах глюкозы 70–90 мкг детектируется в нелинейном диапазоне. При содержании хлористого калия в пробах 5–40 мкг РД детектируют в линейном диапазоне, а при содержании в пробах хлористого калия 50–90 мкг детектируют в нелинейном диапазоне.

В табл. 3 приведены анализы водных растворов глюкозы и хлористого калия на жидкостном хроматографе с РД с лазерным модулем ($\lambda = 650$ нм), кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами и при ширине диафрагмы 75 мкм. Условия анализа: пробы — 0.2 % водные растворы глюкозы и хлористого калия; колонка из стекла (150×3 мм) с полидивинилбензолным (ПДВБ) сорбентом (фракции 10 мкм, размер пор 500 Å), приготовленная в соответствии с [5]; элюент — дистиллированная вода, 0.3 мл/мин; инжектор с дозирующей петлей из ПИИК объемом 10 мкл; температура

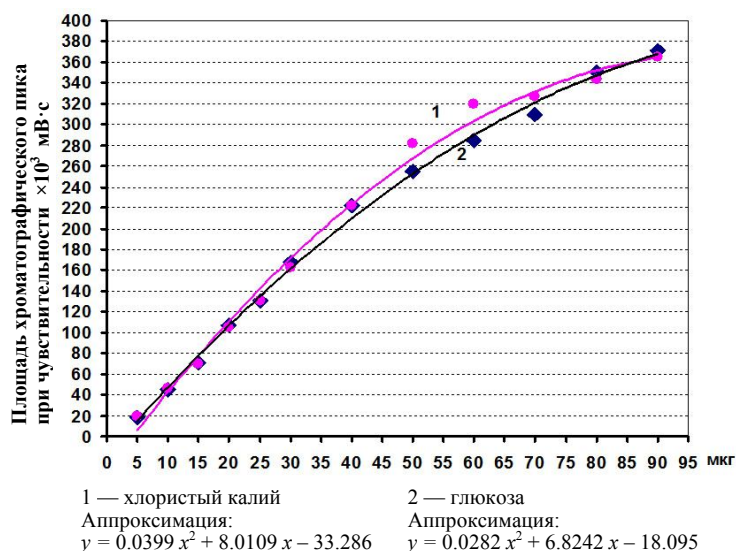


Рис. 2. Динамический диапазон детектирования хлористого калия и глюкозы рефрактометрическим детектором с кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами, лазерным модулем и жидкостным трактом из фторопласта при ширине диафрагмы 75 мкм и расходе дистиллированной воды 0.08 мл/мин. Объем дозирующей петли 10 мкл

колонки, инжектора, РД — 20 и 50 °С; сигналы детектора записывали через интерфейс с помощью компьютерной программы "Экохром".

Из табл. 3 следует, что при анализе методом ВЭЖХ на колонке с ПДВБ-сорбентом (фр. 10 мкм) водных растворов глюкозы и хлористого калия при температуре 20 и 50 °С и детектировании РД с лазерным модулем и кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами при ширине диафрагмы 75 мкм минимально детектируемое количество глюкозы — 25 нг, хлористого калия — 15 нг.

В РД [1] два канала (7", 7" на рис. 1) кварцевой кюветы являются сравнительными, которые компенсируют шум нулевой линии и обеспечивают высокую чувствительность РД с лазерным модулем

при анализе водных растворов глюкозы и хлористого калия (табл. 3).

ОБОБЩЕНИЕ ПО ПУБЛИКАЦИЯМ

В [6–14] приведены определение молекулярно-массового распределения (ММР) полимерных молекул хитозана, содержания хитозан-хитиновых полимерных молекул и хитозан-белкового комплекса в препаратах хитозана, ММР олигоэтоксисилоксанов в этилсиликатах и полимерных молекул кремниевой кислоты в геотермальной воде методом ВЭЖХ на колонке из стекла (150 × 3 мм) с ПДВБ-сорбентом (фр. 5, 10 мкм) [5] и при детектировании РД с лампочкой с вольфрамовой

Табл. 3. Результаты анализа на колонке из стекла (150 × 3 мм) с ПДВБ-сорбентом (фр. 10 мкм) водных растворов глюкозы и хлористого калия при детектировании РД с лазерным модулем ($\lambda = 650$ нм, 1 мВт, точка диаметром 3 мм), с кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами, при ширине диафрагмы 75 мкм*

Наименование пробы	Элюент: дистил. вода, мл/мин	Температура анализа, °С	Детектиру- емое коли- чество, нг	Высота пика, мВ	Дрейф нуле- вой линии за 1 ч, %
1.5 мкл 0.01 % водного раствора глюкозы	0.3	20	25	5	0.1
2.5 мкл 0.01 % водного раствора хлористого калия	0.3	20	15	5	0.1
1.5 мкл 0.01 % водного раствора глюкозы	0.3	50	25	5	0.3
2.5 мкл 0.01 % водного раствора хлористого калия	0.3	50	15	5	0.3

Примечание: *РД юстирован по дистиллированной воде.

нитью накала при длине волны света $\lambda = 450\text{--}530$ нм, с кварцевой кюветой с двумя сквозными каналами (диафрагма 75 мкм) и хроматографическим трактом из фторопласта [2].

В [14–17] приведены определение ММР полимерных молекул хитозана, содержания хитозан-хитиновых полимерных молекул и хитозан-белкового комплекса в препаратах хитозана, разделение гидратированных молекул сульфата и гидратированных молекул этанола методом ВЭЖХ на колонке из стекла (150×3 мм) с ПДВБ-сорбентом (фр. 10 мкм) [5] и при детектировании РД с лазерным модулем ($\lambda = 650$ нм), кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами, при ширине диафрагмы 75 мкм и хроматографическим трактом из фторопласта [1].

Для высокоэффективных колонок из стекла (150×3 мм) с ПДВБ-сорбентом в виде монофериических зерен диаметром 5 и 10 мкм с размером пор 500 Å, приготовленных в соответствии с [5], характерны следующие процессы:

- элюирование из колонки в водном растворе уксусной кислоты полимерных молекул хитозана, хитозан-хитина, их комплексов с металлами Si, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Sr и хитозан-белкового комплекса осуществляется в режиме критической ВЭЖХ по эксклюзионному механизму и по смешанному сорбционно-эксклюзионному механизму [8, 10, 12–15];

- элюирование из колонки в абсолютном этаноле олигомеров гидролизованного и негидролизованного этилсиликата протекает в режиме критической ВЭЖХ по эксклюзионному механизму [6, 7, 10, 11];

- элюирование из колонки дистиллированной водой олигомеров и полимеров кремниевой кислоты протекает по эксклюзионному механизму, а мономерной кремниевой кислоты и борной кислоты — по сорбционному механизму [9, 10];

- элюирование из колонки в водном растворе ацетонитрила (40 об. %) гидратированных молекул сульфата натрия в виде двух хроматографических пиков протекает в режиме критической ВЭЖХ по эксклюзионному механизму [16];

- элюирование из колонки в ацетонитриле гидратированных молекул этанола в виде двух хроматографических пиков протекает по эксклюзионному механизму [17].

В [18] приведено определение полиароматических соединений в дизельном топливе методом ВЭЖХ на колонке из нержавеющей стали (100×2.1 мм) с гиперкарбом при детектировании РД с лазерным модулем ($\lambda = 650$ нм) и кварцевой кювете с тремя каналами [1]. Оно имеет ряд преимуществ по сравнению с методикой ВЭЖХ по ГОСТ [19]: чувствительность анализа по полиароматическим соединениям повышается в 40 раз; расход элюента уменьшается в 10 раз и составляет (через колонку) 0.1 мл/мин; время анализа сокращается в 2.5 раза и составляет 16 мин.

В [20] приведены метрологические характеристики РД с лазерным модулем ($\lambda = 650$ нм) и кварцевой кюветой с тремя каналами [1]. Результаты анализа водных растворов глюкозы и хлористого калия даны в табл. 4.

Табл. 4. Метрологические характеристики РД с лазерным модулем ($\lambda = 650$ нм, 1 мВт, точка диаметром 3 мм), кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами, при ширине диафрагмы 75 мкм, температуре детектора 20°C при анализе водных растворов глюкозы и хлористого калия [20]*

Наименование пробы	Элюент: дистил. вода, мл/мин	Детекти- руемое количес- тво, нг	Делитель сигнала — 1		Средний квад- ратичный шум / средний шум нулевой линии, мВ	Соотно- шение сиг- нал / шум
			Высота хро- матографиче- ского пика, мВ	Площадь хроматогра- фического пика, мВ · с		
5 мкл 0.001 % водного раствора глюкозы	0.08	50	53.5	1060	2.53/2.07	21.2
2 мкл 0.001 % водного раствора глюкозы	0.08	20	21.4	424	2.53/2.07	8.5
3 мкл 0.001 % водного рас- твора хлористого калия	0.08	30	40.2	632	2.53/2.07	15.9
1 мкл 0.001 % водного рас- твора хлористого калия	0.08	10	13.4	211	2.53/2.07	5.3

Примечание: *РД юстирован по дистиллированной воде. Насос шприцевой. Запись и обработка хроматографических данных с РД на компьютере проводилась с помощью программы "Экохром".

Из табл. 4 следует, что при анализе водных растворов глюкозы и хлористого калия и детектировании РД с лазерным модулем, кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами при анализе глюкозы 50 и 20 нг, хлористого калия 30 и 10 нг соотношение сигнал/шум составляет для глюкозы 21.2 и 8.5 и соответственно для хлористого калия 15.9 и 5.3. Дрейф нулевой линии РД за 1 час измерений — 0.1 %.

В РД с лазерным модулем [1] два канала в кварцевой кювете являются сравнительными, которые компенсируют шум нулевой линии и обеспечивают высокую чувствительность РД при анализе органических и неорганических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что чувствительность РД зависит от длины волны света, ширины диафрагмы и конструкции кварцевой кюветы. Для анализа органических и неорганических соединений методом ВЭЖХ разработан высокочувствительный РД с лазерным модулем ($\lambda = 650$ нм), кварцевой кюветой с тремя сквозными каналами и жидкостным трактом из фторопласта [1]. Чувствительность РД [1] повышена по сравнению с прототипом в 6–7 раз [2], аналогом — в 16–17 раз [4] и обеспечивает проведение анализа методом ВЭЖХ при температуре аналитической колонки и оптико-механического блока детектора 20–50 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хабаров В.Б., Львов А.И., Буряк А.К., Хабаров М.В.* Рефрактометрический детектор с лазерным модулем и хроматографическим трактом в безметаллическом исполнении для жидкостной хроматографии и способ детектирования органических и неорганических веществ рефрактометрическим детектором. Патент РФ № 2589374 от 27.03.2015.
2. *Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Панина Л.И., Буряк А.К.* Устройство крепления и герметизации кварцевой кюветы в рефрактометрическом детекторе для жидкостной хроматографии. Патент РФ № 2362143 от 10.04.2008.
3. *Хабаров В.Б., Львов А.И., Хабаров М.В., Буряк А.К.* Высокочувствительный рефрактометрический детектор с лазерным модулем для анализа реакционных органических и неорганических соединений методом ВЭЖХ // Сборник материалов 2-й Всероссийской научно-практической конференции "Научное приборостроение — современное состояние и перспективы развития". Казань, 2018. С. 303–305.
4. *Анисимов А.В., Булат О.Э., Попкович Г.Б., Лобазов А.Ф., Хаджинов Е.М.* Рефрактометрический детектор для жидкостной хроматографии. Патент Республики Беларусь № 9391 от 30.06.2007.
5. *Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Ермаков В.В., Буряк А.К., Хабаров М.В.* Способ приготовления высокоэффективных колонок с полимерными сорбентами для жидкостной хроматографии. Патент РФ № 2278379 от 07.02.2005.
6. *Пронин А.Я., Хабаров В.Б., Оспенникова О.Г., Пикулина Л.В., Антипин Л.М., Ларионов О.Г.* Способ определения молекулярно-массового распределения олигомеров этоксисилоксанов в гидролизованных и негидролизованных этилсиликатах. Патент РФ № 2280252 от 16.12.2004.
7. *Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Оспенникова О.Г., Пикулина Л.В.* Способ изготовления керамических оболочковых форм для точного литья металлов по выплавляемым моделям. Патент РФ № 2296645 от 27.09.2005.
8. *Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Самуйленко А.Я., Гринь А.В.* Способ определения полимерных молекул хитозана в препаратах хитозана. Патент РФ № 2295127 от 31.10.2005.
9. *Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Буряк А.К.* Способ определения форм существования и молекулярно-массового распределения полимерных молекул кремниевой кислоты в геотермальных водных растворах. Патент РФ № 2330280 от 20.11.2006.
10. *Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Буряк А.К., Самуйленко А.Я.* Возможности молекулярного химического анализа методом ВЭЖХ при использовании полимерного сорбента на основе высокосшитого полидивинилбензола // Доклады Академии наук. 2009. Т. 427, № 1. С. 57–60.
11. *Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Буряк А.К., Оспенникова О.Г., Пикулина Л.В.* Молекулярный химический анализ методом ВЭЖХ олигомеров этоксисилоксанов, получаемых при кислотном гидролизе этилсиликата // Доклады Академии наук. 2009. Т. 429, № 4. С. 496–499.
12. *Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Самуйленко А.Я., Буряк А.К., Гринь А.В.* Изучение методом ВЭЖХ физико-химических характеристик препаратов хитозана при их изготовлении и хранении // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук. 2009. № 4. С. 58–60.
13. *Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Буряк А.К.* Исследование хитозана и примесных соединений методом ВЭЖХ при использовании хроматографического тракта жидкостного хроматографа в металлическом и безметаллическом исполнении // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11, вып. 3. С. 292–298.
14. *Хабаров В.Б., Панина Л.И., Буряк А.К., Хабаров М.В.* Пористые полимерные сорбенты в хроматографии // Биологически активные вещества: хитозан и его производные / ред. А.Я. Самуйленко. Краснодар: КубГАУ, 2018. С. 64–168.
15. *Хабаров В.Б., Хабаров М.В., Буряк А.К.* Рефрактометрический детектор с лазерным модулем для ВЭЖХ. Определение физико-химических характеристик хито-

- зана на колонке с высокосшитым полидивинилбензольным сорбентом // Сборник международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения профессора В.А. Кирша "Актуальные проблемы ветеринарной медицины". Казань, ФГБНУ «ФЦТРБ-ВНИВИ», 2018. С. 200–205.
16. *Хабаров В.Б., Хабаров М.В., Буряк А.К., Пыцкий И.С.* Механизм разделения гидратированных молекул сульфата натрия на колонке с полидивинилбензольным сорбентом // Тезисы докладов VI Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых "Кинетика и динамика обменных процессов. Роль separation science в экологии". Сочи, 2017 г. С. 135–138.
17. *Хабаров В.Б., Буряк А.К.* Разделение гидратированных молекул этанола методом эксклюзионной ВЭЖХ // Тезисы докладов VIII Всероссийского симпозиума "Кинетика и динамика обменных процессов. Фундаментальные проблемы. Роль Separation". М., 2019. С. 102–106.
18. *Хабаров В.Б., Бусев С.А., Стерхов Н.В., Буряк А.К.* Определение полиароматических соединений в дизельном топливе методом ВЭЖХ на колонке гиперкарб и детектировании рефрактометрическим детектором с лазерным модулем // Тезисы докладов VI Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых "Кинетика и динамика обменных процессов. Роль separation science в экологии". Сочи, 2017. С. 248–251.
19. ГОСТ Р ЕН 12916-2008. Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. М.: Стандартинформ, 2008. 19 с.
20. *Хабаров В.Б., Львов А.И., Хабаров М.В., Бусев С.А., Буряк А.К.* Метрологические характеристики рефрактометрического детектора с лазерным модулем при анализе методом ВЭЖХ органических и неорганических соединений // Тезисы докладов VI Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых "Кинетика и динамика обменных процессов. Роль separation science в экологии". Сочи, 2017. С. 248–251.

***Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва***

Контакты: *Хабаров Виктор Борисович,
Victor.Khabarov2013@yandex.ru*

Материал поступил в редакцию 12.05.2020

INFLUENCE OF LIGHT WAVE LENGTH ON SENSITIVITY OF REFRACTOMETRIC DETECTOR FOR HPLC

V. B. Khabarov, A. K. Buryak

A.N. Frumcin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow

The object of analysis is the sensitivity of a refractometric detector for HPLC. The detector is equipped with a quartz cell with two and three end-to-end channels, given the aperture width of 50, 75, 100 microns and light sources with a wavelength of light of $\lambda = 650$ nm from laser module; of $\lambda = 430\text{--}520$ nm (max=460 nm) and $\lambda = 610\text{--}760$ nm (max=650 nm) from LEDs and of $\lambda = 450\text{--}530$ nm from a tungsten filament with a filter. It's shown that a refractometric detector developed for HPLC and provided with a laser module and quartz cuvette with three end-to-end channels on conditions that a diaphragm width is 75 μm and a chromatographic path is of fluoroplastic has an optical scheme that increases a sensitivity of determination of organic and inorganic compounds in comparison to a prototype in 6–7 times, an analogue — in 16–17 times.

Keywords: HPLC, refractometric detector, quartz cuvette, laser module, LED module, light bulb, tungsten filament

REFERENCES

1. Khabarov V.B., Lvov A.I., Buryak A.K., Khabarov M.V. Refraktometricheskij detektor s lazernym modulem i hromatograficheskim traktom v bezmetallicheskom ispolnenii dlya zhidkostnoj hromatografii i sposob detektirovaniya organicheskikh i neorganicheskikh veshchestv refraktometricheskim detektorom [The refractometric detector with laser modulus and chromatographic path in metal-free design for liquid chromatography and method for detection of organic and inorganic substances by refractometric detector]. *Patent RF no. 2589374*. Prioritet 27.03.2015. (In Russ.).
2. Khabarov V.B., Pronin A.Ya., Panina L.I., Buryak A.K. Ustrojstvo krepleniya i germetizacii kvarcevoj kyuvety v refraktometricheskom detektore dlya zhidkostnoj hromatografii [The device for fixation and sealing of quartz cuvette in refractometric detector for liquid chromatography]. *Patent RF no. 2362143*. Prioritet 10.04.2008. (In Russ.).
3. Khabarov V.B., Lvov A.I., Khabarov M.V., Buryak A.K. [Highly sensitive laser modulated refractometric detector for analysis of reaction organic and inorganic compounds by HPLC]. *Sbornik materialov 2-y Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Nauchnoe priborostroenie — sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya"* [Proc. of the 2nd All-Russian Scientific and Practical Conference "Scientific Development — Modern State and Development Prospects"]. Kazan, 2018, pp. 303–305. (In Russ.).
4. Anisimov A.V., Bulat O.E., Popkovich G.B., Lobazov A.F., Khadzhinov E.M. Refraktometricheskij detektor dlya zhidkostnoj hromatografii [Refractometric detector for liquid chromatography]. *Patent RB no. 9391*. Prioritet 30.06.2007. (In Russ.).
5. Khabarov V.B., Pronin A.Ya., Ermakov V.V., Buryak A.K., Khabarov M.V. Sposob prigotovleniya vysokoeffektivnykh kolonok s polimernymi sorbentami dlya zhidkostnoj hromatografii [Method of preparing high-performance columns with polymer sorbents for liquid chromatography]. *Patent RF no. 2278379*. Prioritet 07.02.2005. (In Russ.).
6. Pronin A.Ya., Khabarov V.B., Ospennikova O.G., Pikulina L.V., Antipin L.M., Larionov O.G. Sposob opredeleniya molekulyarno-massovogo raspredeleniya oligomerov etoksisiloksanov v gidrolizovannykh i negidrolizovannykh etilsilikatakh [Method of determining molecular weight distribution of ethoxysiloxanes oligomers in hydrolyzed and non-hydrolyzed ethyl silicates]. *Patent RF no. 2280252*. Prioritet 16.12.2004. (In Russ.).
7. Khabarov V.B., Pronin A.Ya., Ospennikova O.G., Pikulina L.V. Sposob izgotovleniya keramicheskikh obolochkovykh form dlya tochnogo lit'ya metallov po vyplavlyaemym modelyam [Method of making ceramic shell molds for accurate casting of metals according to alloy models]. *Patent RF no. 2296645*. Prioritet 27.09.2005. (In Russ.).
8. Khabarov V.B., Pronin A.Ya., Samuylenko A.Ya., Grin A.V. Sposob opredeleniya polimernykh molekul hitozana v preparatakh hitozana. [Method of determining chitozan polymer molecules in chitosan preparations]. *Patent RF no. 2295127*. Prioritet 31.10.2005. (In Russ.).
9. Khabarov V.B., Pronin A.Ya., Buryak A.K. Sposob opredeleniya form sushchestvovaniya i molekulyarno-massovogo raspredeleniya polimernykh molekul kremnievoj kisloty v geotermal'nykh vodnykh rastvorah [Patent for method of determining forms of existence and molecular weight distribution of polymeric molecules of silicic acid in geothermal aqueous solutions]. *Patent RF no. 2330280*. Prioritet 20.11.2006. (In Russ.).
10. Khabarov V.B., Pronin A.Ya., Buryak A.K., Samuylenko A.Ya. [Possibilities of molecular chemical analysis by HPLC using a polymer sorbent based on highly crosslinked polydiv-nylbenzene]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of Academy of Sciences], 2009, vol. 427, no. 1, pp. 57–60. DOI: 10.1134/S0012500809070039 (In Russ.).
11. Khabarov V.B., Pronin A.Ya., Buryak A.K., Ospennikova O.G., Pikulina L.V. [Molecular chemical analysis by

- HPLC of ethoxysiloxane oligomers obtained by acid hydrolysis of ethyl silicate]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of Academy of Sciences], 2009, vol. 429, no. 4, pp. 496–499. DOI: 10.1134/S0012500809120039 (In Russ.).
12. Khabarov V.B., Pronin A.Ya., Samuylenko A.Ya., Buryak A.K., Grin A.V. [Study by HPLC of physicochemical characteristics of chitosan preparations during their manufacture and storage]. *Doklady Rossijskoj akademii sel'skohozyajstvennyh nauk* [Reports of the Russian Academy of Agricultural Sciences], 2009, no. 4, pp. 58–60. (In Russ.).
 13. Khabarov V.B., Pronin A.Ya., Buryak A.K. [The investigation of the chitosan and admixtures by method of the high-performance liquid chromatography at usage of the chromatographic channel of liquid chromatograph in metallic and metalless fulfilment]. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssesy* [Sorption and chromatography process], 2011, vol. 11, no. 3, pp. 292–298. (In Russ.).
 14. Khabarov V.B., Panina L.I., Buryak A.K., Khabarov M.V. [Porous polymer sorbents in chromatography]. *Biologicheskii aktivnye veshchestva: hitozan i ego proizvodnye* [Biologically active substances: chitosan and its derivatives], Samuylenko A.Ya., ed., Krasnodar, KubGAU Publ., 2018, pp. 64–168. (In Russ.).
 15. Khabarov V.B., Khabarov M.V., Buryak A.K. [Laser module refractometric detector for HPLC. Determination of physicochemical characteristics of chitosan on a column with a highly crosslinked polydivinylbenzene sorbent]. *Sbornik mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyashchennoj 90-letiyu so dnya rozhdeniya prof. V.A. Kirsha "Aktual'nye problemy veterinarnoj mediciny"* [Proc. of the international scientific and practical conference dedicated to the 90th anniversary of the birth of prof. V.A. Kirsch "Current problems of veterinary medicine"], Kazan, FGBNU "FCTRB-VNIVI" Publ., 2018, pp. 200–205. (In Russ.).
 16. Khabarov V.B., Khabarov M.V., Buryak A.K., Pytsky I.S. [Mechanism for separation of hydrated sodium sulfate molecules on a column with a polydivinylbenzene sorbent]. *Tezisy dokladov VI Vserossijskogo simpoziuma i shkoly-konferencii molodyh uchenyh "Kinetika i dinamika obmennyh processov. Rol' separation science v ekologii"* [Reports of the VI All-Russian Symposium and school-conference of young scientists "Kinetics and dynamics of exchange processes. The role of separation science in ecology "], Sochi, 2017, pp. 135–138. (In Russ.).
 17. Khabarov V.B., Buryak A.K. [Separation of hydrated ethanol molecules by exclusive HPLC]. *Tezisy dokladov VIII Vserossijskogo simpoziuma "Kinetika i dinamika obmennyh processov. Fundamental'nye problemy. Rol' Separation"* [Reports of the VIII All-Russian Symposium "Kinetics and dynamics of exchange processes. Fundamental problems. Separation role"], Moscow, 2019, pp. 102–106. (In Russ.).
 18. Khabarov V.B., Busev S.A., Sterkhov N.V., Buryak A.K. [Determination of polyaromatic compounds in di-gel fuel by HPLC on a hyper-carb column and detection by a laser modulus refractometric detector]. *Tezisy dokladov VI Vserossijskogo simpoziuma i shkoly-konferencii molodyh uchenyh "Kinetika i dinamika obmennyh processov. Rol' separation sci-ence v ekologii"* [Reports of the VI All-Russian Symposium and school-conference of young scientists "Kinetics and dynamics of exchange processes. The role of separation science in ecology "], Sochi, 2017, pp. 79–81. (In Russ.).
 19. Khabarov V.B., Busev S.A., Sterkhov N.V., Buryak A.K. [Determination of polyaromatic compounds in di-gel fuel by HPLC on a hyper-carb column and detection by a laser modulus refractometric detector]. *Tezisy dokladov VI Vserossijskogo simpoziuma i shkoly-konferencii molodyh uchenyh "Kinetika i dinamika obmennyh processov. Rol' separation sci-ence v ekologii"* [Reports of the VI All-Russian Symposium and school-conference of young scientists "Kinetics and dynamics of exchange processes. The role of separation science in ecology "], Sochi, 2017, pp. 79–81. (In Russ.).
 20. Khabarov V.B., Lvov A.I., Khabarov M.V., Busev S.A., Buryak A.K. [Metrological characteristics of a refractometric detector with a laser module when analyzed by HPLC of organic and inorganic compounds]. *Tezisy dokladov VI Vserossijskogo simpoziuma i shkoly-konferencii molodyh uchenyh "Kinetika i dinamika obmennyh processov. Rol' separation science v ekologii"* [Reports of the VI All-Russian Symposium and school-conference of young scientists "Kinetics and dynamics of exchange processes. The role of separation science in ecology "], Sochi, 2017, pp. 248–251. (In Russ.).

Contacts: *Khabarov Victor Borisovitch*,
Victor.Khabarov2013@yandex.ru

Article received by the editorial office on 12.05.2020