

## Увеличение чувствительности рефракционного способа регистрации границ в капиллярных методах сепарации

© А.И. Горшков, О.В. Ошуркова, В.Б. Константинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 17 июля 2000 г.)

Показано, что, выбирая оптимальное соотношение внешнего и внутреннего диаметров капилляра, можно в несколько раз увеличить чувствительность рефракционного способа регистрации границ растворов.

В начале семидесятых годов был разработан способ регистрации границ разделенных растворов электролитов в прозрачных капиллярах постоянного сечения из стекла и кварца с внешним диаметром 0.1–1.6 мм и диаметром канала 0.5–0.8 мм [1]. Капилляр с растворами освещали пучком параллельных лучей белого света от щели с острыми прямолинейными краями шириной 0.3–1.8 мм. Капилляр находился в середине пучка. На экране, расположенном за капилляром на расстоянии 4–20 см от него, образуется картина результирующего светового поля — “изображение” в виде следующих друг за другом светлых контуров прямоугольников. Ширина каждого из них оказалась пропорциональной показателю преломления раствора, находящегося в этом месте капилляра [2]. Пространство внутри каждого прямоугольника заполнено светлыми прямыми линиями, параллельными внешнему контуру, сближающимися к оси. Внешний контур и внутренние линии состоят из набора цветных полос. При использовании светофильтра с узкой полосой пропускания все линии окрашиваются в соответствующий цвет. Ширина прямоугольников и расстояние между внутренними линиями увеличиваются с удалением экрана от капилляра при одновременном ухудшении их четкости. Пример такого “изображения” — граница двух растворов дан на рис. 1.

Таким образом, описываемый способ регистрирует границы между зонами растворов в прозрачном капилляре, имеющих различные показатели преломления. Существует много других способов регистрации границ в капиллярах [3]. Основными преимуществами описываемого способа являются его универсальность и протяженность. Он реагирует на универсальное свойство раствора — его показатель преломления. Протяженность позволяет одновременно регистрировать все границы, находящиеся в рабочем участке капилляра, и, следовательно, наблюдать за процессом разделения, чего не позволяет делать почти никакие другие способы, так как они являются точечными. Однако описываемый способ имеет один главный недостаток — относительно низкую чувствительность. Если считать, что ширину “изображения” капилляра с раствором можно измерять с точностью 0.1 мм, то рассматриваемый оптический способ регистрации может применяться от концентраций

0.1–0.2 Mol/l и до насыщения. Большинство современных способов регистрации границ в капиллярах, использующих точечные датчики, хорошо работают при концентрациях 0.001 Mol/l и даже ниже. Поэтому увеличение чувствительности рефракционного способа регистрации границ представляется весьма актуальной задачей. Этому и посвящена настоящая работа.

На оптической скамье была собрана экспериментальная установка. Источником света был лазер ЛГН-208А с длиной волны 0.63 мкм. Луч разворачивался по горизонтали с помощью короткофокусной и длиннофокусной цилиндрических линз. Имелись горизонтальная оптическая щель, зазор которой мог вручную регулироваться в пределах 0.5–2.0 мм, держатель капилляра и оптический нож, перемещающийся вертикально с помощью микрометрического винта на расстоянии 0.3 мм от капилляра. Экран находился на расстоянии 5 см или больше от капилляра. Замена источника белого света со светофильтром или без него на лазер является естественным для настоящего времени улучшением. Луч лазера после второй цилиндрической линзы превращался в пучок шириной около 20 мм с заметным спадом интенсивности к краям.

Отметим важную особенность формирования “изображения” капилляра с раствором на экране. Экранирование с помощью оптического ножа верхней половины капилляра (до его оси) от падающего света оставляет только нижнюю половину изображения. Это означает, что лучи, формирующие “изображение”, между капилляром и экраном пересекают оптическую ось системы.

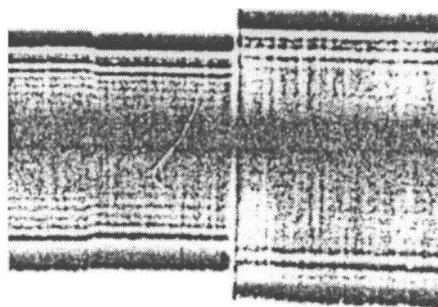
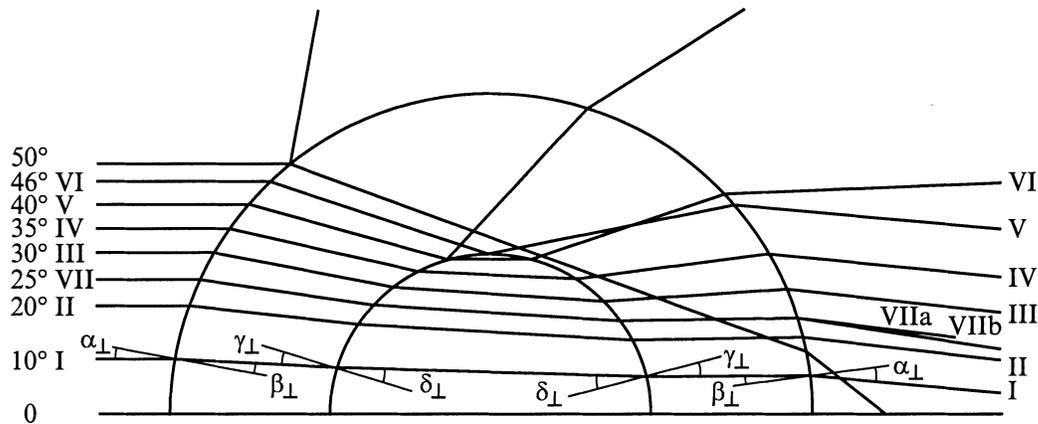


Рис. 1. Негативное изображение капилляра, заполненного растворами с различными показателями преломления.



**Рис. 2.** Траектории некоторых лучей из падающего параллельного пучка в капилляре, заполненном дистиллированной водой, и окружающем его воздухе. Цифры слева означают углы падения лучей на внешнюю поверхность капилляра.

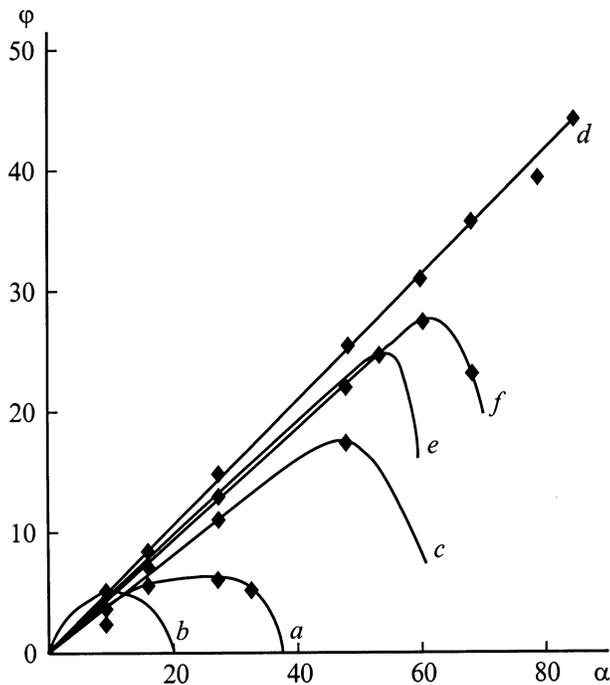
Поиск механизма формирования "изображения" проводился графически в рамках геометрической оптики. Принято, что капилляр из стекла с показателем преломления 1.50 заполнен дистиллированной водой (ее показатель преломления 1.330) и находится в воздухе (его показатель преломления принят равным 1.000). На рис. 2 римскими цифрами от I до VII обозначены лучи, пересекающие ось после выхода из капилляра и, следовательно, формирующие "изображение". Отношение внешнего диаметра  $D$  капилляра к диаметру  $d$  канала  $D/d = 2.00$  использовалось во многих практических применениях ранее. Измерены углы лучей, выходящих из капилляра, относительно оси. Оказалось, что зависимость углов выходящих лучей от углов их падения на поверхность капилляра имеет максимум. Эта зависимость для капилляра с  $D/d = 2.00$ , показанная на рис. 2, приведена на рис. 3, а. Видно, что максимум соответствует углу падения  $25^\circ$  (луч VII) и угол его выхода в воздух равен  $7.1^\circ$ . Теперь ясно, как формируется "изображение" капилляра с водой на экране. Луч, отклоняющийся на максимальный угол (луч VII), дает внешний контур "изображения", остальные лучи в диапазоне  $0-38^\circ$  заполняют внутреннюю область до оси. Луч, падающий под углом  $38^\circ$  (на рис. 2 не показан), выходит в воздух параллельно оси. При этом лучи в диапазоне углов падения  $0-25^\circ$  и  $25-38^\circ$  образуют две группы лучей, каждая из которых заполняет все пространство внутри рассматриваемой половины "изображения". Поэтому все пространство внутри контура "изображения" должно быть заполнено интерференционными полосами, что и наблюдается в действительности.

Для того чтобы сделать рассмотренный механизм абсолютно достоверным, необходимо проанализировать траектории других лучей. Лучи, падающие под углами  $38-44^\circ$  (последний — луч V) отклоняются при выходе в воздух вверх от оси и, следовательно, не участвуют в формировании "изображения". Лучи с углами падения  $45-49^\circ$  испытывают в воде капилляра полное внутрен-

нее отражение. Лучи с углами падения  $50-90^\circ$  проходят только в толще стекла капилляра, не заходя в канал с водой, выходят в воздух под углами  $38^\circ$  и больше и поэтому не формируют картину капилляра на экране.

Далее следует иметь в виду, что падающий параллельный пучок света порождает в пространстве еще много лучей, кроме преломленных, рассмотренных выше. На каждой границе раздела сред с различными показателями преломления (а таких границ 4) наряду с преломленным лучом имеется еще и отраженный. Лучи, отраженные от внешней поверхности капилляра (один из них показан у луча, падающего под углом  $50^\circ$ ), не участвуют в формировании "изображения". При входе преломленного луча в воду (на втором этапе преломления) всегда имеются лучи, отраженные в стекло капилляра. При этом лучи, падающие в диапазоне углов  $46-48^\circ$ , по выходе из стекла капилляра в воздух попадают в диапазон углов выхода, лучи в котором принимают участие в формировании "изображения". Один из них показан на рис. 2 — луч VII. Однако определяющую роль в формировании "изображения" принадлежит преломленным лучам, проходящим через канал с водой. Это вытекает из следующего экспериментального факта. Тот же капилляр, который дает "изображение", будучи заполнен дистиллированной водой, не дает никакой картины, если заполнен водой с частицами черной туши в большой концентрации.

Рассмотрим теперь, как влияет показатель преломления жидкости, заполняющей капилляр, на ширину его "изображения" на экране. На рис. 2 луч VII выходит из капилляра, заполненного дистиллированной водой, под максимальным углом  $7.1^\circ$ , т. е. формирует внешний контур "изображения"; на выходе он обозначен как VIIa). Если в канале капилляра будет находиться прозрачная жидкость с показателем преломления 1.340, то тот же луч выйдет из капилляра под большим углом —  $8.0^\circ$  (VIIb). Другими словами, ширина изображения



**Рис. 3.** Полученные графически зависимости углов выхода лучей в воздух ( $\varphi$ ) от углов их падения в воздухе на поверхность капилляра, заполненного дистиллированной водой ( $\alpha$ ), для различных соотношений внешнего диаметра к диаметру канала  $D/d$  и различных показателей преломления материала капилляра: *a* —  $D/d = 2.0$ ,  $n = 1.5$ ; *b* —  $D/d = 2.857$ ,  $n = 1.5$ ; *c* —  $D/d = 1.538$ ,  $n = 1.5$ ; *d* —  $D/d = 1.33$ ,  $n = 1.5$ ; *e* —  $D/d = 1.538$ ,  $n = 1.4$ ; *f* —  $D/d = 1.396$ ,  $n = 1.5$ .

капилляра в этом случае будет больше, что непосредственно подтверждается опытом [2].

Введем понятие чувствительности ( $s$ ) рефракционного способа регистрации. Будем называть чувствительностью такую разницу показателей преломления двух жидкостей в данном капилляре ( $\Delta n$ ), которая дает разницу ширин изображений этого капилляра ( $\Delta h$ ), заполненного последовательно этими жидкостями, в 1 мм при расстоянии до экрана 5 см, т. е.  $s = \Delta n / \Delta h$ . Чувствительность легко определяется графически по данным, приведенным выше,  $s = n / 2L(\operatorname{tg} 8.0^\circ - \operatorname{tg} 7.1^\circ) = 0.0065$  единиц показателя преломления/мм. Здесь  $L$  — расстояние до экрана, равное 5 см. Для сокращения записи далее будем выражать чувствительность просто как 1 мм. Чувствительность рядового детектора с соотношением  $D/d = 1.8$ , по данным работы [2], составляет 0.007 1/мм.

Оказалось, что уменьшение  $D/d$  является важным резервом увеличения чувствительности рефракционного способа регистрации. Максимум на зависимости углов выходящих лучей от углов их падения сохраняется для капилляров из материала с показателем преломления 1.50, заполненных дистиллированной водой, примерно до  $D/d = 1.39$ , а его величина возрастает (рис. 3). Так, для  $D/d = 1.538$  "максимальный"

угол выхода составляет  $17.5^\circ$ , для  $D/d = 1.396$  — уже  $27^\circ$ . Для последнего отношения диаметров было проделано графическое определение чувствительности, как это делалось выше. Она составляет 0.001 1/мм, что в 3.5 раза выше чувствительности при  $D/d = 2.0$ . При дальнейшем небольшом уменьшении  $D/d$  до 1.33 максимум на зависимости углов выходящих лучей от углов их падения пропадает (кривая *d* на рис. 3). При этом "изображение" капилляра с водой начинает формироваться иным, чем при наличии максимума, способом. Эксперимент показывает, что внешний контур картины капилляра в этом случае представляет шумовую полосу шириной 10 мм при расстоянии до экрана 5 см. Поэтому капилляр с таким  $D/d$  принципиально непригоден для рассматриваемого способа регистрации границ.

Очевидно, что между зависимостями  $r$  и  $d$  в принципе имеется зависимость без максимума, но с горизонтальной частью справа. Она-то как раз и должна давать максимальную чувствительность рассматриваемого способа регистрации, но для этого необходимо подобрать соответствующее  $D/d$ .

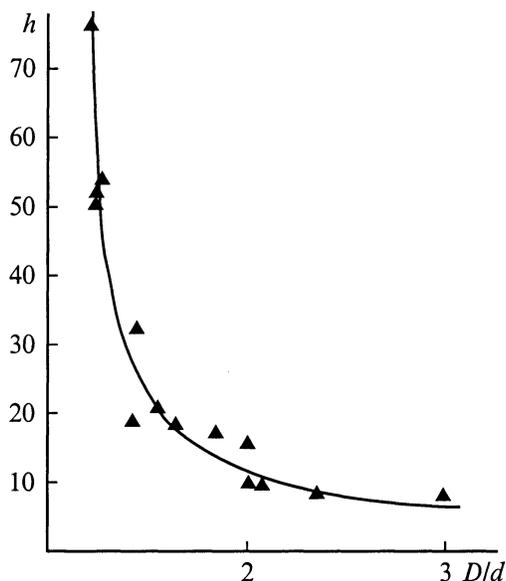
Специальное рассмотрение показало, что варьирование показателя преломления материала капилляра в пределах 1.4–1.6 немного изменяет значение  $D/d$ , при котором пропадает максимум на зависимости углов выхода лучей от углов их падения на поверхность. Для иллюстрации этого следует обратить внимание на зависимости *c* и *e* на рис. 3. Они получены для одного и того же отношения  $D/d = 1.538$ , но разных показателей преломления материала капилляра: 1.50 и 1.40.

Приближенная теория, описывающая наличие характерного максимума в углах выхода преломления лучей, дана в работе [4].

Отметим здесь, что капилляры для реализации оптического способа регистрации границ рассматриваемого типа получают быстрым растягиванием нагретой до соответствующей температуры трубки с таким же отношением  $D/d$ , которое требуется получить у капилляра. Действует, по-видимому, некий принцип подобия. При этом никакой дополнительной обработки поверхностей капилляра не требуется.

Как уже говорилось, внешний контур "изображения" капилляра с водой формирует "максимальный" луч. Поэтому, удаляя экран от капилляра, в принципе можно было бы увеличивать чувствительность способа регистрации. Однако на практике этого не происходит, так как ухудшается четкость картины. Больше того, при удалении экрана на 70 см видно, что внешний контур и следующие полосы сами состоят из нескольких интерференционных полос, расположенных ближе. Поэтому необходимо подбирать оптимальное расстояние до экрана, исходя из требования обеспечить максимальную чувствительность с выбранным конкретным способом измерения ширины "изображения". Этот вопрос требует специального изучения.

Найдено объяснение и следующему экспериментальному факту. "Изображение" капилляра с водой про-



**Рис. 4.** Экспериментально определенная зависимость ширины изображения капилляра, заполненного дистиллированной водой, от соотношения  $D/d$ . Капилляры изготовлены из стекла, экран находился на расстоянии 5 см от капилляра.

падает, если его поместить для термостатирования в кювету с прозрачными плоскопараллельными стенками, заполненную водой. Графический анализ, подобный тому, который использовался выше, например, для капилляра с  $D/d = 2.0$ , показал следующее. По выходе из капилляра в термостатирующую воду лучи отклоняются от оси вверх и не дают максимума на характерной зависимости, а следовательно, и обычного "изображения" капилляра с раствором на экране. Это положение сохраняется при варьировании показателя преломления материала капилляра в пределах 1.4–1.6. Отсюда следует весьма важный вывод: термостатирование в капиллярных сепарационных методах при использовании рассмотренного способа регистрации возможно только струей газа, что и использовалось, например, в приборе, описанном в работе [5].

Проведенное рассмотрение было подтверждено экспериментом. На описанной выше установке определяли ширину изображения капилляров с разным  $D/d$ , заполненных дистиллированной водой, на экране, отстоящем на 5 см. Результаты приведены на рис. 4. Показатели преломления стекол капилляров не определяли, с чем, по-видимому, связан основной разброс точек на графике.

В проделанном рассмотрении процесса формирования "изображения" нигде не фигурировала малость диаметра капилляра, а было важно только отношение  $D/d$ . Это значит, что максимум на зависимости углов выхода лучей от углов их падения на поверхность имеется для трубок с любым внешним диаметром, если только выдерживается необходимое для этого  $D/d$  и ширина пучка света превышает  $D$ . Естественно, наблюдение этого эффекта

у трубок больших диаметров требует соответствующей оптической однородности материала стенки. У капилляров такая однородность получается при их вытягивании сама собой. Авторам удалось наблюдать описанный эффект на нескольких специально подобранных стеклянных трубках диаметром около 2.0 mm.

При изменении симметрии от цилиндрической на сферическую будем иметь толстостенный шар, заполненный водой. При его освещении пучком параллельных монохроматических лучей на экране за ним будем иметь кольца Ньютона, в которых оптическая разность хода создана таким необычным способом, если, конечно, имеется необходимое для этого  $D/d$ .

Суммируем результаты проведенного исследования.

1. Внешний контур "изображения" капилляра с водой или раствором на экране формируется лучем, отклоняющимся на максимальный угол от оси.

2. Это объясняет тот экспериментальный факт, что ширина картины капилляра пропорциональна показателю преломления жидкости, его заполняющей.

3. Чувствительность описанного способа регистрации границ растворов можно увеличить в 4–5 раз (при той же точности измерения ширины "изображения"), если выбрать оптимальное значение отношения внешнего диаметра к диаметру канала.

4. Чувствительность способа может быть еще несколько увеличена, если изготовить капилляр из материала с показателем преломления 1.4.

5. Рефракционные явления являются определяющими в формировании картины капилляра на экране, поэтому наилучшим наименованием для такого оптического способа регистрации границ является "рефракционный способ" ("рефракционный детектор") вместо применявшегося ранее названия "дифракционный детектор".

Напомним еще раз, что рассматриваемый рефракционный способ является универсальным и протяженным способом регистрации границ растворов в капиллярных методах сепарации и для успешного конкурирования с другими способами в области малых концентраций ему пока как раз не хватает чувствительности.

Авторы благодарны Е.Б. Шадрину за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Константинов Б.П., Ошуркова О.В. // ДАН СССР. 1963. Т. 148. С. 1110–1113.
- [2] Константинов Б.П., Лядов Н.С., Ошуркова О.В. // ЖТФ. 1968. Т. 38. С. 2117–2118.
- [3] Ошуркова О.В., Горшков А.И. // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 532–536.
- [4] Чернов С.М., Жилик К.К., Рабзон П.Г. // Журн. прикл. спектроскоп. 1982. Т. 37. Вып. 3. С. 455–459.
- [5] Бреслер П.И., Иванова И.А., Ошуркова О.В., Штиллерман Г.А. // Журн. аналит. хим. 1981. Т. 36. № 3. С. 593–599.