



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257657

(11) B₁

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 30/16

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 11 85
(21) PV 8421-85

(40) Zveřejněno 15 10 87
(45) Vydáno 09.01.89

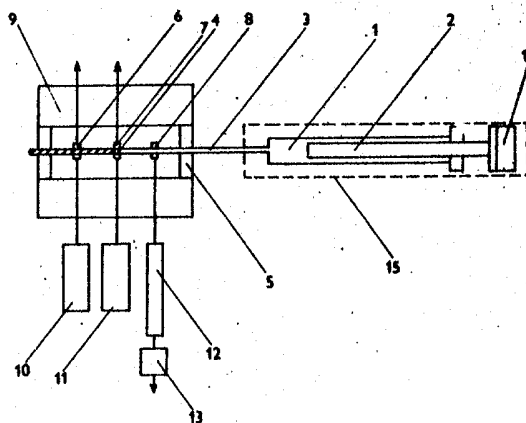
(75)
Autor vynálezu

KREJČÍ MILOŠ ing. CSc.,
KAHLE VLADISLAV RNDr., BRNO

(54)

Způsob chromatografické analýzy a zařízení
k provádění tohoto způsobu

Řešení se týká oboru chromatografie. Podstata způsobu spočívá v tom, že mobilní fáze se nasaje do dávkovacího válce přes kapilární vstup, pak se kapilárním vstupem nasaje vzorek a celý obsah dávkovacího válce a kapilárního vstupu se protlačí chromatografickou mikrokolonou. Podstata zařízení pro chromatografickou analýzu spočívá v tom, že čerpadlo s dávkovačem jsou vytvořeny jako dávkovací válec opatřený na jedné straně pístem a na druhé straně dutou jehlou opatřenou bočním otvorem a uloženou svisle v přímočarém kanálu spojujícím jednotlivé výstupy rozvodu kapalin, přičemž vzdálenost bloku rozvodu kapalin a dávkovacího válce je přestavitelná.



Vynález se týká způsobu chromatografické analýzy a zařízení k provádění tohoto způsobu obsahující čerpadlo, dávkovač, kolonu a detektor.

Současný stav techniky je charakterizován čtyřmi funkčně vzájemně nezávislými prvky: čerpadlem mobilní fáze, dávkovačem vzorku, chromatografickou kolonou a detektorem. Nejintenzivnější vývoj posledních let v kapalinové chromatografii proběhl ve směru miniaturizace kolony a s tím spojené miniaturizace detektoru a mimokolonových prostorů chromatografu. Kolony i detektory jsou ve svém technickém základě vyřešené jako prvky mikrokolonových kapalinových chromatografů. Cely detektorů jsou dnes konstruovány v objemech 10^{-7} až 10^{-9} litrů a vyhovují kolonám s vnitřním průměrem 0,1 až 1 mm o délkách cm až několik metrů. Používá se sorbentu s velikostí zrna 3 až 10 μm . Retenční objemy solutů jsou pro takto konstruované chromatografy malé. Např. pro soluty s kapacitním poměrem $k = 5$ až 10 se retenční objemy pohybují okolo 100 μl .

Dosud nedořešenou problematikou mikrokolonové chromatografie zůstávají čerpadla mobilní fáze a dávkovače vzorku. Všechna řešení těchto dvou prvků vycházejí z prosté miniaturizace zařízení používaných v kapalinové chromatografii s analytickými kolonami. Nebyly dosud navrženy principiálně nové prvky řešící tuto část chromatografu.

V oboru čerpadel se přístroje obvykle rozdělují do dvou kategorií. První kategorii tvoří pulsní čerpadla s objemem válce několik desetin ml a frekvencí pulsů cca 1 až $0,1 \text{ sec}^{-1}$. Tato čerpadla jsou pro mikrokolonovou chromatografii využívána tak, že zdvih pístu, resp. frekvence, je elektronicky regulována. Tímto způsobem je dosahováno odpovídajících průtoků mobilní fáze. Druhým typem používaných čerpadel jsou bezpulsní čerpadla, která pro mikrokolonovou chromatografii pracují s objemem válců jednotky až desítky ml, pro normální chromatografii 100 až 300 ml. Rychlost toku mobilní fáze je řízena rychlostí pohybu pístu ve válci.

Dávkače vzorku do kapalinového chromatografu jsou v současné době tvořeny převážně rotačními kohouty. Šesticestné kohouty s vnější smyčkou dovolují dávkovat objemy μl až ml vzorku. Čtyřcestné kohouty s vnitřní smyčkou slouží pro dávkování objemů řádově desítky μl vzorku. Ještě stále jsou dodávány dávkače při jejichž použití je v okamžiku dávkování přerušen tok mobilní fáze.

Způsob chromatografické analýzy spočívá v zásobení čerpadla potřebným objemem kapalné mobilní fáze, nastavení průtoku mobilní fáze a propláchnutí chromatografu mobilní fází. Potom se dávkačem vnese vzorek na chromatografickou kolonu, na které dojde k separaci analyzované směsi na jednotlivé složky. Za chromatografickou kolonou jsou složky detegovány a zaznamenávány vyhodnocovacím zařízením spojeným s detektorem. Další analýzy se provádějí vnášením vzorku na kolonu, většinou bez přerušení toku mobilní fáze.

Nevýhody dosavadního způsobu spočívají v tom, že při změně použité mobilní fáze, k čemuž často dochází ve fázi přípravy analýzy, nebo v případě, že sériové nároky jsou kladeny na analýzy vzorku odlišného chemického charakteru, se musí zdlohavě vyprazdňovat čerpadlo, proplachovat novou mobilní fází. Používaná dávkovací zařízení dovolují vnášet pouze jeden objem vzorku na kolonu. Změna dávkovacího objemu je spojena s pracnou a časově náročnou změnou buď dávkovacího zařízení nebo alespoň smyčky dávkače. Ve všech případech, i když se jedná

o chromatografy v mikrokolonovém provedení, jsou používána čerpadla, která jsou prostou miniaturizací čerpadel určených pro větší objemy. V důsledku toho je spotřeba mobilní fáze velká a použití vzácnějších kapalin je spojeno se značnými ekonomickými nároky.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob a zařízení podle vynálezu. Podstata způsobu spočívá v tom, že mobilní fáze se nasaje do dávkovacího válce přes kapilární vstup, pak se vstupem nasaje vzorek a celý obsah dávkovacího válce a kapilárního vstupu se protlačí chromatografickou mikrokolonou.

Podstata zařízení pro chromatografickou analýzu podle vynálezu spočívá v tom, že čerpadlo s dávkovačem jsou vytvořeny jako dávkovací válec opatřený na jedné straně pístem a na druhé straně dutou jehlou opatřenou bočním otvorem a uloženou suvně v přímočarém kanálu spojujícím jednotlivé výstupy bloku rozvodu kapalin, přičemž vzdálenost bloku rozvodu kapalin a dávkovacího válce je představitelná.

Výhodou navrhovaného způsobu je možnost snadné výměny mobilní fáze, úspora mobilní fáze založená na skutečnosti, že se pracuje vždy s nejmenším potřebným objemem mobilní fáze pro jednu analýzu. To závisí na vlastnostech analyzované složky a chromatografických podmínkách. V důsledku toho je možno pro chromatografickou analýzu používat drahých mobilních fází a dosahovat kvalitativně nových analytických separací. Při způsobu podle vynálezu je možno volit objem vzorku dávkovaného na kolonu, aniž je zapotřebí zasahovat do konstrukce přístroje.

Předností zařízení podle vynálezu je konstrukční jednodušnost, neboť dva samostatné přístrojové prvky jsou nahrazeny jediným. V přístroji jsou minimální mimokolonové prostory, které tudíž nemohou negativně ovlivňovat ani účinnost ani selektivitu chromatografické separace vzhledem k možnému nedokonalému vypláchnutí těchto prostorů.

Příklad provedení zařízení podle vynálezu je znázorněn na připojeném výkresu, který představuje schematický náčrtek zařízení.

Dávkovací válec 1 o objemu např. 100 μ l je na jedné straně opatřen pístem 2 a na druhé straně dutou jehlou 3 o vnitřním průměru např. 0,5 mm. Jehla je dutá v délce od dávkovacího válce 1 až po boční otvor 4 o průměru např. 0,15 mm. Jehla prochází kanálem 5 orientovaným přímočaře ve směru jehly 4 a dávkovacího válce 1. Kanál se nachází v bloku 9 rozvodu kapalin a kolmo na něj jsou vrtány vstupy a výstupy 6, 7 kapalin a výstup 8 na chromatografickou kolonu 12, kde kolona má např. délku 3 cm a vnitřní průměr 0,5 mm a je plněna sorbentem o velikosti zrna 5 μ m. Za chromatografickou kolonu 12 je detektor 13, např. elektrochemický. Přitom ke vstupu 6 je připojen zásobník 10, např. injekční stříkačka, obsahující mobilní fázi. Ke vstupu 7 je připojen zásobník 11 obsahující vzorek. Píst 2 dávkovacího válce 1 je vybaven jednotkou 14 zajišťující pohyb pístu 2 oběma směry regulovanou rychlostí. Dávkovací válec 1 s pístem 2 a ovládací jednotkou 14 je připevněn na suportu 15, který zajišťuje přestavitelnost vzdálenosti dávkovacího válce 1 od bloku 9 rozvodu kapalin.

Zařízení znázorněné na výkresu funguje takto:

Dávkovací válec 1 se vyprázdní přesunutím pístu 2 do horní úvrati pomocí ovládací jednotky 14. Komplet dávkovacího válce 1, pístu 2 a ovládací jednotky 14 se přesune vzhledem k bloku 9 rozvodu kapalin tak, že boční otvor 4 duté jehly 3 se nachází v prostoru vstupu 6 kapaliny. Do zásobníku 10 se nabere mobilní fáze, zásobník 11 se naplní potřebným objemem vzorku. Zkontroluje se kolona 12 a připojí se detektor 13 k vyhodnocovacímu zařízení, např. zapisovači. Na takto připraveném přístroji se analyzuje směs tak, že do dávkovacího válce 1 se nasaje pro analýzu potřebný objem mobilní fáze, např. 90 μ l. Přitom přesun pístu 2 se děje pomocí ovládací jednotky 14. Pomocí suportu 15 se dále přesune boční otvor 4 duté jehly 3 do prostoru vstupu kapaliny 7. Zajistí se propláchnutí vstupu a výstupu 7 vzorkem ze zásobníku 11 a do dávkovacího válce 1 se nasaje potřebný objem vzorku, např. 1 μ l. Zvolené nasávané objemy jsou přitom nastavené na ovládací jednotce 14, takže jejich přesné odměřování nečiní potíže. Suportem 15 se přesune nyní dávkovací válec 1

do takové polohy vůči bloku 9 rozvodu kapalin, že boční otvor 4 duté jehly 3 se nachází v prostoru výstupu 8 kapaliny. Ovládací jednotkou 14 se dále vytlačuje nastavenou rychlostí např.

0,5 μ l za s. kapalina z dávkovacího válce 1 přes chromatografickou kolonu 12 a detektor 13 do odpadu. Výsledek analýzy se odečte z neznázorněného vyhodnocovacího zařízení. Přesunutím dávkovacího válce 1 pomocí suportu 15 do polohy, ve které je boční otvor 4 duté jehly 3 v prostoru vstupu kapaliny 6, je zařízení připraveno k nové analýze. Při opakované analýze stejného typu se vymění pouze vzorek, při jiné analýze se vymění i mobilní fáze.

Způsobu a zařízení podle vynálezu lze s výhodou použít zejména v mikrokolonové chromatografii. Při vhodné volbě kolony lze na zařízení provést prakticky všechny typy analýz, které byly dosud v oboru kapalinové chromatografie publikovány. Zařízení podle vynálezu lze s výhodou použít jak při konstrukci jednoduchých až mnohoúčelových analyzátorů, tak při konstrukci náročných, plně automatizovaných kapalinových chromatografů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob chromatografické analýzy, vyznačený tím, že mobilní fáze se nasaje do dávkovacího válce přes kapilární vstup, pak se týmž kapilárním vstupem nasaje vzorek do dávkovacího válce a pak se celý obsah dávkovacího válce protlačí chromatografickou kolonou.
2. Zařízení pro chromatografickou analýzu podle bodu 1, obsahující čerpadlo, dávkovač, kolonu a detektor, vyznačené tím, že čerpadlo s dávkovačem jsou vytvořeny jako dávkovací válec (1) opatřený na jedné straně pístem (2) a na druhé straně dutou jehlou (3) opatřenou bočním otvorem (4) a uloženou suvně v přímočarém kanálu (5) spojujícím jednotlivé výstupy (6,7,8) bloku (9) rozvodu kapalin, přičemž vzdálenost bloku (9) rozvodu kapalin a dávkovacího válce (1) je přestavitelná.

