



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231 397

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 06 83
(21) PV 4558-83

(51) Int. Cl.³
G 01 N 31/08

(40) Zveřejněno 16 04 84
(45) Vydáno 01 03 87

(75)
Autor vynálezu

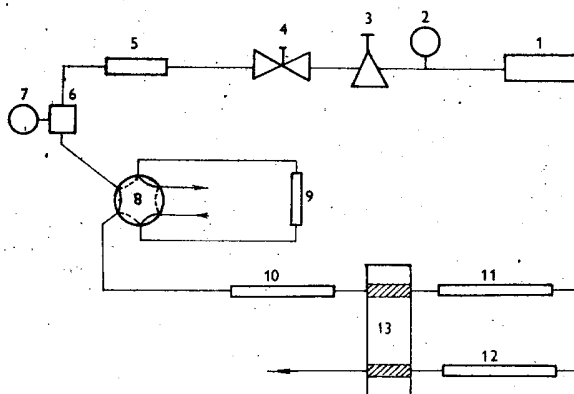
POPL MILAN doc.ing.DrSc.,
VOZŇÁKOVÁ ZDENKA ing.CSc.,
ŠANDERA JIŘÍ, PRAHA

(54)

Chromatografické zařízení pro analýzu směsi plynů

Chromatografické zařízení podle vynálezu sestává ze tří kolon a tepelně vodivostního detektoru s dvěma celami, přičemž první kolona s náplní makroporézního sorbentu je napojena na první celu detektoru, na niž navazuje druhá kolona náplně, za ní je napojena třetí kolona s náplní molekulového síta 13X nebo 5A a druhá cela detektoru. Zařízení dále může být opatřeno přepínačem polarizace.

Zařízení je vhodné pro kompletní analýzu plyných směsí obsahujících vodík, kyslík, dusík, metan, kysličník uhelnatý a kysličník uhličitý. Je především určeno k měření v terenních podmínkách.



Kompletní analýzu plyných směsí, obsahujících vodík, kyslík, dusík, methan, kysličník uhelnatý a kysličník uhličitý umožňuje pouze plynová chromatografie s tepelně vodivostní detekcí.

Při laboratorních analýzách komerčními přístroji se využívá dvou základních způsobů stanovení:

a/ Separace všech složek na jediné koloně s využitím teplotního programu; jako náplň chromatografické kolony se v těchto případech osvědčil Carbosieve S na bazi uhlíku o měrném povrchu $900 \text{ m}^2/\text{g}$; kompletní analýza se provede z jediného nadávkování vzorku.

b/ Separace složek soustavou dvou kolon, z nichž první obsahuje některý z polymerních sorbentů, například Porapak Q, což je kopolymer ethylvinylbenzenu a divinylbenzenu nebo Chromosorb 102 na bazi kopolymeru styrenu a divinylbenzenu, případně silikagel a druhá kolona obsahuje molekulové síto 52 nebo 13X. Na první koloně je separován kysličník uhličitý od ostatních složek, na druhé koloně pak zbývající složky vodík, kyslík, dusík, methan a kysličník uhelnatý, kysličník uhličitý je za podmínek analýzy nevratně vázán. Uvedené vlastnosti používaných sorbentů vedou v praxi k několika uspořádání kolon běžně používaných pro analýzu jmenované směsi plynů.

Nejjednodušší je uspořádání, kdy každá z kolon může být nezávisle zapojena do chromatografického systému pomocí čtyřcestného kohoutu. Analýzu lze pak provést ze dvou nezávislých nástřiků vzorku, kdy do obvodu je zapojena vždy jen jedna z kolon.

Při kompletní analýze uvedené směsi plynů z jediného nástřiku se využívá buď dočasné izolace kolony s molekulovým sítem

z obvodu seriově zapojených kolon, tak zvaná parking technika, nebo techniky obráceného pořadí kolon.

Při první z technik jsou kolony zapojeny do obvodu seriově pomocí čtyřcestného kohoutu. Po nástřiku vzorku dojde na první koloně k separaci kysličníku uhličitého od ostatních složek, po eluci těchto složek na druhou kolonu s molekulovým sítem, avšak v době, kdy je kysličník uhličitý ještě retardován na první koloně, je přepnut čtyřcestný kohout do polohy, při níž je kolona s molekulovým sítem izolována dočasně z chromatografického systému a kysličník uhličitý je z první kolony eluován do měrné cely detektoru, po detekci kysličníku uhličitého je přepnut čtyřcestný kohout do původní pozice, zbývající složky jsou separovány na koloně s molekulovým sítem a eluovány opět do měrné cely detektoru.

Technika obráceného pořadí kolon vyžaduje propojení kolon pomocí speciálního vícecestného kohoutu. Kolony jsou zapojeny v sérii s měrnou celou detektoru. Po nadávkování vzorku dojde na první koloně k separaci kysličníku uhličitého od ostatních složek, po eluci těchto složek na druhou kolonu s molekulovým sítem je přepnutím vícecestného kohoutu změněno pořadí kolon v průtokovém schématu, takže jako první je do měrné cely detektoru eluován kysličník uhličitý z první kolony, pak ostatní složky separované na koloně druhé.

Z praktického hlediska jde vesměs o analýzu plynů, vyskytujících se zejména na požářištích, v důlních atmosférách, v pecních atmosférách hutnických provozů a podobně. Zvláště v prvních dvou jmenovaných případech jde často o havarijní situace, kdy vzhledem k ohrožení a bezpečnosti je nutné znát složení plynů v co nejkratší době, aby bylo možno operativně tyto situace likvidovat. Odběr a doprava vzorku do laboratoře způsobují značné časové skluzy v relaci mezi situací v terénu a zjištěnými výsledky. Tato skutečnost vyvolává potřebu mobilních přístrojů, konstruovaných speciálně pro kompletní analýzy uvedené směsi plynů. Hlavní požadavky kladené na takový analyzátor lze shrnout do následujících bodů: vlastní energetické zdroje, malá hmotnost, jednoduchost obsluhy, jednoduché a rychlé uvedení přístroje do chodu, krátká doba analýzy.

Hmotnost analyzátoru je do značné míry spjata s energetickým příkonem potřebným na provoz analyzátoru. Z tohoto hlediska ztrácí chromatografický systém s jedinou kolonou a teplotním programem své přednosti. Další popsané systémy, založené na přepínání kolon během analýzy, vyžadují technicky náročné vícecestné přepínací kohouty a složitější obsluhu manuální, případně automatickou spojenou vždy s vyšším energetickým příkonem.

Chromatografické zařízení pro analýzu směsi plynů podle vynálezu sestává ze tří kolon a tepelně vodivostního detektoru s dvěma celami, přičemž první kolona s náplní makroporézního sorbentu, například silikagelu nebo kopolymeru styrenu a divinylbenzenu, je napojená na první celu detektoru, na níž navazuje druhá kolona bez náplně, za ní je napojena třetí kolona s náplní molekulového síta 13X nebo 5A a druhá cela detektoru.

Zařízení dále může být opatřeno zesilovačem a přepínačem polarity.

Průměr kolony bez náplně je výhodný volit 1 až 3 mm a poměr průměrů kolony bez náplně a kolony s náplní molekulového síta 1:1,2 až 2,5.

Zařízení podle vynálezu umožňuje kompletní analýzu směsi plynů prakticky bez nároků na elektrický příkon, bez přepínání systému kolon během analýzy a tím jednoduchou obsluhu. Zařízení není nutno temperovat. Pracuje při teplotě místnosti v rozmezí teplot 15 až 30 °C. Kolony jsou zařazeny do obvodu s tepelně vodivostním detektorem tak, že celý detektor pracují střídavě jako měrná a referentní pro látky, eluované z první a třetí kolony. Zpoždění eluce složek ze třetí kolony, potřebné k tomu, aby nedošlo současně k eluci složky z první kolony a tím současně detekci složek v obou celách detektoru, je dosaženo vřazením kolony bez náplně - mrtvý prostor, před vstup do třetí kolony. Uspořádání je spojeno se změnou polarity signálu během analýzy. Průtoková stabilita systému vzhledem k tlakovým rázům způsobeným nadávkováním vzorku je dosaženo vřazením objemové kapacity mezi regulátor průtoku a systém kolon. Průtokové schéma systému je uvedeno na obrázku.

Nosný plyn je odebírán z tlakové láhve 1, tlak plynu v láhvi je měřen manometrem 2. Po redukci vysokého tlaku ventilem 3 je průtok nosného plynu stabilizován a regulován ventilem 4. Filtr 5 je naplněn sušidlem. Trojcestným rozvodem 6, propojeným s manometrem nízkého tlaku 7, je nosný plyn veden na dávkovací kohout 8, spojený s dávkovací smyčkou 9, systémem kolon 10, 11 a 12, detektorem 13, zesilovačem 14 a přepínačem polarit 15. Po nadávkování je vzorek vnesen nosným plynem na kolonu 10 se silikagelem, kde dojde k separaci kysličníku uhličitého od ostatních složek. Kolona 10 je spojena s první celou detektoru, ve které je detekován kysličník uhličitý. Druhá cela slouží jako referentní. Signál detektoru na ostatní složky, který předchází signál kysličníku uhličitého, je nulován. Za první celou detektoru, před vstupem na kolonu 12 s molekulovým sítem je vřazen mrtvý prostor tvořený kapilárou srovnatelného průměru s průměrem kolon. Při průchodu tímto prostorem dojde k časovému zdržení složek vzorku před vstupem na kolonu s molekulovým sítem. Toto zdržení je potřebné s ohledem na rychlou eluci vodíku z molekulového síta, kde tento plyn stejně jako na jiných sorbentech není prakticky retardován. Složky separované na koloně s molekulovým sítem jsou detekovány v druhé cele detektoru v pořadí vodík, kyslík, dusík, methan a kysličník uhelnatý; kysličník uhličitý se nevratně váže. První cela detektoru při tom slouží jako referentní. Velikost vřazeného mrtvého prostoru se zjistí pro každý konkrétní případ výpočtem z objemového průtoku nosného plynu a potřebného zdržení. Zdržení musí být takové, aby vodík byl detekován v druhé cele detektoru až po detekci kysličníku uhličitého v první cele detektoru. Vložení mrtvého prostoru do systému nemá při vhodně voleném průměru kapiláry a průtocích nosného plynu negativní vliv na separační účinnost. Signál z detektoru je zesílen zesilovačem 14.

Střídání funkce cel tepelně vodivostního detektoru v navrženém systému vyžaduje mezi detekcí kysličníku uhličitého a detekcí vodíku změnu polarit signálu detektoru. Změna polarit signálu je automaticky provedena přepínačem polarit 15, který sestává z dvojice operačních zesilovačů se zanedbatelnou energetickou spotřebou cca 100 mW.

Tlumení tlakového rázu při dávkování, způsobujícího nestabilitu průtoku na počátku analýzy a tím i nestabilitu základní linie odezvy detektoru, je v systému dosaženo zařazením objemové kapacity mezi regulátor průtoku a systém kolon. Toto uspořádání dovoluje detekci i nízkých koncentrací kysličníku uhličitého v době cca 40 sekund od nástřiku. Jako objemová kapacita je využita sušička nosného plynu.

Vlastnosti chromatografického systému podle vynálezu jsou zřejmé z následujícího příkladu.

Příklad

Dělená směs plynů: svítiplyn v ovzduší

První kolona: 20x0,2 cm náplň silikagel

Druhá kolona: 550x0,2 cm bez náplně

Třetí kolona: 190x0,3 cm náplň molekulové síto 13X

Nosný plyn: argon, objemový průtok 37,5 ml.min⁻¹

Detektor: tepelně vodivostní se dvěma vlákny

Kolony i detektor pracovaly při teplotě okolí 20 až 25 °C.

Retenční časy jednotlivých složek: CO₂ - 45 s, H₂ - 2 min 10 s,

O₂ - 2 min 48s, N₂ - 4 min 20s

CH₄ - 6 min 40s, CO - 12 min 5s.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

231 397

1. Chromatografické zařízení pro analýzu směsi plynů sestávající z kolon s obsahem makroporézních sorbentů nebo molekulového síta a detektoru vyznačující se tím, že sestává ze tří kolon a tepelně vodivostního detektoru s dvěma celami, přičemž první kolona /10/ s náplní makroporézního sorbentu, například silikagelu nebo kopolymer styrenu a divinylbenzenu, je napojena na první celu detektoru /13/, na níž navazuje druhá kolona /11/ bez náplně, za ní je napojena třetí kolona /12/ s náplní molekulového síta 13X nebo 5A a druhá cela detektoru /13/.
2. Chromatografické zařízení podle bodu 1 vyznačující se tím, že je opatřeno zesilovačem /14/ a přepínačem polaroty /15/ cel detektoru.

1 výkres

