

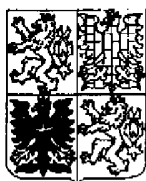
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 -4165

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **30.04.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.05.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19820800**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.05.2001**
(Věstník č. 5/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/02941**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/58969**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

G 01 N 33/18

(71) Přihlašovatel:

**HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, Düsseldorf, DE;**

(72) Původce:

**Opitz Werner, Langenfeld, DE;
Kling Hans-Willi, Wuppertal, DE;
Wimschneider Andrea, Düsseldorf, DE;
Bartik-Himmeler Ibolya, Odenthal, DE;
Schenzle Bernd, Erkrath, DE;
Krey Wolfgang, Wuppertal, DE;**

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob automatického stanovování anorganicky
a organicky vázaného uhlíku ve vodném čisticím
roztoku**

(57) Anotace:

Způsob spočívá v tom, že se programově řízeným způsobem
a) z vodného čisticího roztoku odebere vzorek předem
zadaného objemu, b) vzorek se zbaví pevných látek a/nebo se
zhomogenizuje, c) vzorek se zředí v předem zadaném nebo
jako výsledek předběžného stanovení zjištěném poměru
vodou, d) anorganicky a/nebo organicky vázaný uhlík se
stanoví známými způsoby, e) výsledek stanovení se předá do
místa, kde dojde k jeho výstupu a/nebo se uloží na některém
nosiči dat a/nebo se použije jako základ pro další výpočty,
přičemž při překročení předem zadané nejvyšší hodnoty nebo
změně obsahu anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku
se aktivuje zařízení, které do čisticího roztoku nadávkuje
některou z doplňovacích složek.

Způsob automatického stanovování anorganicky a organicky vázaného uhlíku ve vodném čistícím roztoku

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu automatické kontroly a řízení čistících lázní, přičemž se jako měřený a řídicí parametr stanovuje obsah vodného čistícího roztoku co do anorganicky („inorganic carbon“, IC) nebo organicky vázaného uhlíku („total organic carbon“, TOC) nebo jejich sumy („total carbon“, TC). Způsob je koncipován zejména pro technické čistící lázně v kovozpracujícím průmyslu, jako ku příkladu ve výrobě automobilů. Způsob umožňuje ku příkladu automaticky kontrolovat parametrem TOC charakterizované zatížení čistící lázně, způsobované zejména tuky a oleji a v případě potřeby čistící lázně automaticky nebo na vnější požadavek doplňovat nebo iniciovat jiné zásahy, týkající se údržby lázně. Způsob je koncipován zejména tak, že se výsledky stanovování přenášejí do místa, které je vzdálené od místa výskytu čistícího roztoku. Mimoto je možno z některého, od místa výskytu čistícího roztoku vzdáleného místa zasahovat do automatického průběhu měření nebo iniciovat dodatečné dávkování nebo jiné zásahy, týkající se úpravy lázně. „Místo, vzdálené od místa výskytu čistící lázně“ se může ku příkladu nacházet v některém nadřazeném systému pro řízení procesů, v řídicí ústředně závodu, v němž se provozní roztok vyskytuje nebo i na některém místě mimo závod.

Dosavadní stav techniky

Čistění kovových dílů před jejich dalším zpracováním představuje v kovozpracujícím průmyslu standardní úlohu. Kovové díly mohou být ku příkladu znečištěny uvolněnými nebo vyluhovanými dočasnými nánosy, pigmentovými nečistotami, prachem, kovovým otěrem, proti korozi chránícími oleji, spárovacími materiály jako ku příkladu zbytky lepidel, chladícími mazivy nebo tváření napomáhajícími prostředky. Před dalším zpracováním, jako zejména před ochrany proti korozi se týkajícím ošetřením nebo před vytvářením protikorozních povlaků (např. fosfatováním, chromováním, anodizací, reakcí s komplexními fluoridy, organickými povlaky atd.) nebo před lakováním je nutno tyto nečistoty vhodným čistícím roztokem odstranit. Přitom přicházejí v úvahu stříkací, máčecí nebo kombinované postupy.

Průmyslové čisticí prostředky, používané v kovo zpracujícím průmyslu, jsou zpravidla zásadité (hodnoty pH v oblasti od 7 výše, ku příkladu od 9 do 12), mohou však být i kyselé. Základními složkami zásaditých čisticích prostředků jsou alkálie (hydroxidy, uhličitany, křemičitany, fosforečnany, boritany alkalických kovů), jakož i neionogenní a/nebo anionaktivní povrchově aktivní látky. Často obsahují čisticí prostředky jako dodatečné pomocné složky i komplexotvorné sloučeniny (glukonáty, polyfosforečnany, soli aminokarbonových kyselin, jako ku příkladu ethylendiamintetraacetát nebo nitriloacetát, soli kyselin fosfonových, jako ku příkladu soli kyseliny hydroxyethandifosfonové, kyseliny fosfonobutan-trikarbonové nebo jiné fosfonové nebo fosfonokarbonové kyseliny), proti korozi chránící prostředky, jako ku příkladu soli karbonových kyselin s 6 až 12 atomy C, alkanolaminy a inhibitory pění, jako ku příkladu alkoxyláty s uzavřenými koncovými skupinami alkoholů s 6 až 16 atomy C v alkylovém zbytku. Pokud čisticí lázně neobsahují žádné anionaktivní povrchově aktivní látky, je možno použít i povrchově aktivní látky kationaktivní. Kyselé čisticí roztoky obsahují místo alkálií kyseliny, jako ku příkladu kyselinu fosforečnou nebo kyselinu sírovou

Jako neionogenní povrchově aktivní látky obsahují čisticí prostředky zpravidla ethoxyláty, propoxyláty a/nebo ethoxyláty/propoxyláty alkoholů nebo alkylaminů s 6 až 16 atomy C v alkylovém zbytku, které mohou obsahovat i uzavřené koncové skupiny. Jako anionaktivní povrchově aktivní látky jsou široce rozšířeny alkylsulfáty a alkylsulfonáty. Je možno se dokonce ještě setkat i s alkylbenzenulfonáty, které jsou však z hlediska ochrany životního prostředí škodlivé. Jako kationaktivní povrchově aktivní látky přicházejí v úvahu zejména kationaktivní alkylamoniové sloučeniny s nejméně jedním alkylovým zbytkem s 8 nebo více atomy C:

Výsledkem čisticích operací je, že se z povrchů uvolněné součásti znečištění v čisticích roztocích hromadí. Pigmentové nečistoty mohou vést k jejich zatížení anorganicky vázaným uhlíkem. Proti korozi chránící oleje, chladicí maziva nebo prostředky napomáhající tváření, jako ku příkladu tažné tuky a/nebo uvolněné nebo vyluhované organické povlaky nebo spárovací materiály, vedou k zatížení čisticího roztoku organicky vázaným uhlíkem. Jelikož se tento organicky vázaný uhlík většinou vyskytuje ve formě minerálních olejů, minerálních tuků nebo ve formě olejů a tuků živočišného nebo rostlinného původu, hovoří se u čisticích roztoků často zkráceně o jejich „zatížení tuky“. Takové oleje a tuky se v čisticích roztocích vyskytují většinou v emulgované formě. Oleje a tuky živočišného nebo rostlinného původu mohou však být alkalickým roztokem čisticího prostředky alespoň z části hydrolyzovány. Produkty hydrolýzy se pak mohou v čisticím roztoku vyskytovat v rozpuštěném stavu. Při příliš vysokém zatížení

čistícího roztoku TOC není již zaručeno, že roztok zbaví k čištění určené díly v požadovaném míře všech olejů a tuků. Nebo existuje nebezpečí, že se oleje a tuky po vyčištěných dílech opět rozestrou, když se díly z čistící lázně vyjmou. Proto je nutno udržovat zatížení čistícího roztoku tukem pod jistou kritickou nejvyšší hodnotou, která může záviset na dalším použití vyčištěných dílů a na složení čistícího roztoku. Při vysokém zatížení tuky je možno buď zvýšit obsah povrchově aktivních látek v čistícím roztoku, aby se u čistícího roztoku zvýšila schopnost rozpouštět tuky. Nebo se zahájí k úpravě lázně směřující zásahy, mající za cíl snížit zatěžování čistící lázně tuky. Při předem zadané nejvyšší hranici zatížení lázně tuky je to v každém případě nezbytné. V nejjednodušším případě se čistící roztok vyřadí z provozu zcela nebo částečně a nasadí se jeho nová várka nebo se doplní čerstvým čistícím roztokem. Kvůli při tom vznikajícím odpadním vodám, stejně jako kvůli potřebě čerstvé vody existuje však snaha tuky a oleje z čistícího roztoku oddělit a čistící roztok, popř. po doplnění účinných látek, používat i nadále. Vhodná zařízení k tomu jsou technicky známá, jedná se ku příkladu o odlučovače nebo zařízení pro membránovou filtraci,

Až doposud bylo zvykem čistící výkonnost daného čistícího roztoku posuzovat vizuálně podle výsledku čištění. Personál obsluhující zařízení posoudí čistící výkonnost a sáhne po potřebných zásazích, jako ku příkladu po doplnění lázně nebo po jejím obnovení. Tento dosud obvyklý způsob předpokládá, že se obslužný obsluha v časech požadované kontroly zdržuje v blízkosti čistící lázně. Čím kratší jsou požadované intervaly kontrol, tím více je obslužný personál zatěžován vizuálním posuzováním.

Vynález si naproti tomu klade za úlohu automatizovat a dokumentovat kontrolu čistících lázní stanovováním obsahu anorganicky nebo organicky vázaného uhlíku takovým způsobem, aby alespoň výsledky stanovování byly ukládány na některém nosiči dat a/nebo aby došlo k jejich výstupu.. S výhodou by se mělo použité měřicí zařízení samo kontrolovat a kalibrovat, při chybné funkci by mělo vyslat poplachové hlášení do některého vzdáleného místa. Dále by mělo být s výhodou možné kontrolovat funkční způsobilost měřicího zařízení a výsledky měření přímo z některého vzdáleného místa. Dále by mělo být možné z některého vzdáleného místa zasahovat do průběhu měření a do zásahů, týkajících se úpravy lázně. Snahou o dálkovou kontrolu by se mělo dosáhnout snížení stavu personálu, zabývajícího se kontrolou a řízením lázní čistících prostředků.

Podstata vynálezu

Tato úloha se řeší způsobem automatického stanovování obsahu anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku v daném vodném čistícím roztoku, přičemž se programově řízeným způsobem

- a) z vodného čistícího roztoku odebere vzorek předem zadaného objemu,
- b) vzorek se na přání zbaví pevných látek a/nebo se zhomogenizuje,
- c) vzorek se na přání zředí v předem zadaném nebo jako výsledek předběžného stanovení zjištěném poměru vodou,
- d) anorganicky a/nebo organicky vázaný uhlík se stanoví samo o sobě již známými způsoby,
- e) výsledek stanovení se předá do některého vzdáleného místa a tam dojde k jeho výstupu a/nebo se uloží na některém nosiči dat a/nebo se použije jako základ pro další výpočty.

V dílčím kroku a) odebraný objem vzorku může být pevně naprogramován v řídicí části pro způsob měření použitého měřicího zařízení. Přednost je dáována tomu, když je možno velikost objemu vzorku z některého vzdáleného místa měnit. Řídicí program může být dále navržen tak, že se objem vzorku, který má být použit, váže na výsledek předchozího měření a/nebo se vzorek automaticky zředí tak, aby měření proběhlo ve vhodném rozsahu koncentrací. Objem vzorku je možno ku příkladu zvolit tím větší, čím menší je zatížení čistícího roztoku tuky. Tímto způsobem je možno přesnost stanovování optimalizovat.

Je-li v duchu způsobu podle tohoto vynálezu řeč o „některém vzdáleném místě“, pak se tím rozumí místo, které se nenachází v bezprostředním nebo alespoň v optickém kontaktu s čistící lázní. „Vzdálené místo“ může ku příkladu představovat ústřední systém pro řízení procesů, který v rámci uceleného způsobu úpravy povrchů kovových dílů jako dílčí úkol kontroluje a řídí některou čistící lázeň. „Vzdálené místo“ může představovat i ústřední velín, z něhož se kontroluje a řídí proces jako celek a který se ku příkladu nachází v jiné místnosti než čistící lázeň. Jako „vzdálené místo“ přichází však rovněž v úvahu i některé místo mimo závod, v němž se čistící lázeň nachází. Tím se stává možným to, aby čistící lázeň kontrolovali a řídili odborníci, kteří se zdržují mimo závod, v němž se čistící lázeň nachází. Tímto řešením se stává podstatně vzácnějším případ, kdy se speciálně školený personál zdržuje na místě čistící lázně.

Vhodné datové spoje, pomocí nichž se dají přenášet výsledky stanovování, jakož i řídicí příkazy, jsou v rámci současného stavu techniky k dispozici.

Mezi odběrem vzorku a vlastním měřením může být žádoucí, zbavit vzorek fakultativním dílčím krokem b) pevných látek. U čistící lázně, která je pevnými látkami zatížena jen málo, není tento krok nutný. Při příliš vysokém obsahu pevných látek v čistící lázni se však mohou ucpávat ventily měřicího zařízení. Odstranění pevných látek ze vzorku je tedy možno doporučit. K tomu může dojít automaticky filtrací nebo i použitím cyklonu nebo odstředivky. Doporučit je možno i homogenizaci vzorku ku příkladu intenzivním mícháním. Tímto zásahem se dosáhne rovnoměrného a jemného rozptýlení případných jako hrubých olejových nebo tukových kapek přítomných organických znečištěnin.

V dílčím kroku c) se vzorek může v případě potřeby zředit v určitém poměru vodou. Tento poměr může být předem pevně zadán, ale měla by existovat možnost jej z některého vzdáleného místa měnit. Zředovací poměr může však být rovněž dáván do závislosti na výsledku dříve provedeného stanovení obsahu anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku. Tím se zajistí to, že se obsah uhlíku ve vzorku roztoku nachází v rozmezí, které umožní jeho optimální stanovení zvolenou metodou.

V dílčím kroku d) je možno anorganický a/nebo organický vázaný uhlík ku příkladu stanovovat tak, že se uhlík převede na CO_2 a vzniklý CO_2 se kvantitativně stanoví.

K převedení uhlíku na CO_2 oxidací může ku příkladu dojít spálením za zvýšené teploty v plynné fázi. Zvýšená teplota při spalování se s výhodou pohybuje nad asi $600\text{ }^\circ\text{C}$, ku příkladu okolo asi $680\text{ }^\circ\text{C}$. Spalování vzduchem nebo plynným kyslíkem se s výhodou provádí v trubkovém reaktoru za přítomnosti některého katalyzátoru. Jako katalyzátory přicházejí v úvahu ku příkladu kysličníky vzácných kovů nebo kysličníku jiných kovů, jako ku příkladu vanadičnany, kysličník vanadičný, kysličníky chromu, manganu nebo železa. Jako katalyzátor je možno rovněž použít na kysličníku hlinitém sráženou platinu nebo paladium. Při tomto způsobu se získají přímo CO_2 obsahující spaliny, jejichž obsah CO_2 je možno stanovovat dále popsáním způsobem.

Alternativně ke spalování v plynné fázi je možno převedení uhlíku na CO_2 provést chemicky i na tzv. mokré cestě. Při této metodě se ve vzorku obsažený uhlík okysličuje silným chemickým oxidačním činidlem, jako ku příkladu peroxidem vodíku nebo peroxodvojsíranem. Tuto na tzv. mokré cestě prováděnou oxidační reakci je možno na přání urychlit pomocí některého z katalysátorů v předchozím textu uvedeného typu a/nebo UV-zářením. V tomto případě je třeba dát přednost tomu, vzniklý CO_2 vypudit z- případně okyseleného - vzorku pomocí proudu plynu,

aby jej bylo možno kvantitativně stanovit. Při tomto způsobu provedení je rovněž možno stanovit uhlík, vázaný ve formě uhličitanu nebo CO_2 .

Nezávisle na metodě, kterou byl plynný CO_2 získán, může být tento plyn kvantitativně stanovován některou z následujících metod. Při známém množství vzorku je možno pomocí tohoto údaje vypočítat obsah anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku v čistícím roztoku. Alternativně se pomocí předem zadaného přepočítávacího faktoru výsledek stanovení udává jako zatížení tuky na litr čistící lázně, když anorganicky vázaný uhlík není přítomen nebo když byl předem odstraněn.

Pro stanovení obsahu CO_2 v získaném plynném proudu přicházejí v úvahu ve stavu techniky známé metody. Tak je ku příkladu možné plyny prohánět absorpčním roztokem a měřit ku příkladu přírůstek hmotnosti absorpčního roztoku. Vhodné pro tento účel je ku příkladu vodný roztok hydroxidu draselného, která pohlcuje CO_2 za tvorby uhličitanu draselného. Alternativně k stanovování přírůstku hmotnosti je možno určovat změnu elektrické vodivosti absorpci získaného roztoku nebo její zbytkovou alkalitu po absorpci CO_2 .

Vzniklý CO_2 je možno rovněž absorbovat vhodnou pevnou látkou, jejíž přírůstek hmotnosti se měří. Vhodný pro tento způsob je ku příkladu natronový asbest. Jak absorpční roztoky, tak i absorbéry s pevnou látkou je samozřejmě nutno vyměnit, když jsou vyčerpány a když již nejsou schopny vázat další CO_2 .

U automaticky pracujícího způsobu provedení je však jednodušší stanovovat obsah CO_2 měřením absorpce v infračervené oblasti. Stanovován absorpce v infračervené oblasti je možno ku příkladu provádět při vlnové délce $4,26 \mu\text{m}$, odpovídající vlnočtu $2\,349 \text{ cm}^{-1}$. Přístroje, které umožňují provádět spalování vzorku a měření absorpce v infračervené oblasti jsou ve stavu techniky známé. Jako příklad uvádíme tzv. TOC-Systém firma Shimadzu.

Pro fotometrické stanovování obsahu CO_2 ve spalinách, popř. v plynu, vypuzeného ze vzorku, přicházejí v úvahu nejen disperzivně pracující infračervené spektrometry, ale i nedisperzivní fotometry. Ty jsou známy též jako tzv. „NDIR přístroje“. Takový přístroj je ku příkladu popisován v **DE-A-44 05 881**.

U této metody stanovování se zachytí i ten podíl uhlíku, který připadá na do čistícího roztoku cíleně přidávané účinné látky. Jako příklad zde uvádíme povrchově aktivní látky, organické inhibitory koroze a organické komplexotvorné látky. Jejich obsah v čistícím roztoku je však v jistých kolísajících mezích znám nebo je možno jej odděleně stanovit. Na tyto účinné látky připadající podíl organicky vázaného uhlíku je tedy možno od výsledku stanovení odečíst. Získá se tak podíl, který připadá na do roztoku vnesené znečištění. V praxi přitom není nezbytně nutné brát ve formě účinných látek se vyskytující podíl uhlíku při stanovování uhlíku v úvahu. Často naopak stačí stanovit pro obsah uhlíku v čistícím roztoku horní hranici, která již bere v úvahu obsah účinných látek. Stanovováním obsahu uhlíku se pak zjišťuje, zda zatížení uhlíkem leží nad nebo pod touto nejvyšší hranicí.

Ve formě lipofilních látek se vyskytující podíl organicky vázaného uhlíku je možno alternativně stanovovat tak, že se lipofilní látky extrahují do organického rozpouštědla, které není v libovolném poměru mísitelné s vodou. Po odpaření rozpouštědla zbudou lipofilní látky, které je nyní možno stanovit gravimetricky. S výhodou se však postupuje tak, že se infračervená absorpce v extraktu obsažených lipofilních látek stanovuje fotometricky. Jako organická rozpouštědla, která nejsou v každém poměru mísitelná s vodou, přicházejí v úvahu zejména halogenované uhlovodíky. Upřednostňovaným příkladem takové sloučeniny je 1,1,2-trichlortrifluorethan. Tato metoda stanovování se opírá o DIN 38 409, část 17. Na rozdíl od této metody se podíl lipofilních látek ve vzorku však nestanovuje po odpaření organického rozpouštědla gravimetricky, ale fotometricky v organickém rozpouštědle. Kvantitativní stanovování se s výhodou provádí - jak popsáno v DIN 38 409, díl 18- měřením infračervené absorpce lipofilních látek v extraktu při některé charakteristické frekvenci kmitů CH_2 -skupiny. Přitom je možno doporučit zvolit pro extrakci takové organické rozpouštědlo, které samo o sobě neobsahuje žádné CH_2 -skupiny. Pro toto fotometrické stanovování je ku příkladu možno použít pásma infračervené absorpce u $3,42\text{ }\mu\text{m}$ ($2\,924\text{ cm}^{-1}$). Přitom se stanovují všechny organické látky, které obsahují CH_2 -skupiny a které mohou být do organického rozpouštědla extrahovány. Částečně to jsou i v čistícím roztoku obsažené povrchově aktivní látky. Pokud by jejich podíl neměl být souběžně stanovován, je nutno jej stanovit odděleně alternativní metodou a odečíst od celkového výsledku. V případě potřeby by měl být předtím stanoven rozdělovací koeficient povrchově aktivních látek mezi čistící roztok a s vodou v každém poměru nemísitelné organické rozpouštědlo. V praxi však může postačovat stanovení nejvyšší hodnoty povoleného zatížení čistícího roztoku lipofilními látkami, která bere v úvahu i podíl povrchově aktivních látek. Dojde-li k překročení této nejvyšší hodnoty, je třeba iniciovat zásahy, týkající se úpravy lázně.

V rámci této metody lze doporučit kalibraci infračerveného spektrometru pomocí známého množství některé lipofilní látky. Jako kalibrační roztok se ku příkladu hodí roztok 400 až 500 mg methylpalmitanu ve 100 ml 1,1,2-trichlortrifluorethanu. Tento kalibrační roztok slouží rovněž ke kontrole funkčnosti IČ-fotometru.

Přitom se s výhodou postupuje tak, že se vzorek čistícího roztoku uvede nejdříve do styku s roztokem síranu hořečnatého, okyseleným kyselinou fosforečnou. Tento roztok se připravuje tak, že se v deionizované vodě rozpustí 220 g krystalického síranu hořečnatého a 125 ml 85 %-ní (hmotn.) kyseliny fosforečné a tento roztok se deionizovanou vodou doplní na 1 000 g. Vzorek roztoku se uvede do styku s asi 20 ml roztoku síranu hořečnatého, okyseleného kyselinou fosforečnou. Poté se přidá 50 ml některého s vodou v každém poměru nemísitelného organického rozpouštědla, s výhodou 1,1,2-trichlortrifluorethanu. Vodná a organická fáze se smíchají, vyčká se rozdělení fází a organické fáze se izoluje. Tato organická fáze se s výhodou ještě jednou promyje roztokem síranu hořečnatého, okyseleným kyselinou fosforečnou, znovu se vyčká rozdělení fází a organická fáze se odtáhne. Ta se převede do kyvety z křemenného skla a stanoví se absorpce v infračervené oblasti ve vibračním pásmu CH_2 -skupiny. Jako měřicí kyveta se ku příkladu hodí kyveta z křemenného skla s tloušťkou vrstvy 1 mm. Srovnáním s cejchovní křivkou, která obsahuje i výsledek slepé zkoušky, je možno stanovit obsah lipofilních látek ve vzorku pomocí absorpce v infračervené oblasti.

Nezávisle na druhu zvolené metody stanovování dojde následně k výstupu výsledku stanovování a/nebo se výsledek uloží na některý z nosičů dat (dílčí krok e)). Přitom se nosič dat může nacházet jak v místě stanovování nebo též na některém vzdáleném místě. Pod pojmem „výstup výsledku stanovení“ se rozumí, že se výsledek buď předá dále do nadřazeného systému pro řízení procesů nebo se znázorní na obrazovce v pro člověka srozumitelné formě nebo se vytiskne.

Přitom místem zobrazení, popř. výstupu výsledku, může být shora definované „vzdálené místo“. Přednost je třeba dát tomu, když se výsledky jednotlivých stanovení ukládají alespoň po dobu předem určeného časového intervalu na některém z nosičů dat tak, aby je bylo možno následně použít ku příkladu pro potřeby zajišťování kvality. Výsledky stanovování obsahu uhlíku nemusí však být jako takové bezprostředně použity k výstupu dat nebo pro jejich ukládání na nosiče dat. Spíše je možno je využít i přímo jako základ pro další výpočty, přičemž se zobrazují nebo do

paměti ukládají výsledky těchto dalších výpočtů. Místo v daném okamžiku aktuálních hodnot obsahu uhlíku je ku příkladu možno zobrazovat trendy těchto hodnot a/nebo jejich relativní změny nebo je možno aktuální hodnoty obsahu uhlíku přeměnit na „% nejvyššího obsahu“.

V nejjednodušším případě pracuje způsob podle tohoto vynálezu tak, že se dílčí kroky a) až e) po předem zadaném časovém intervalu opakují. Předem zadaný časový interval se přitom řídí požadavky provozovatele čistící lázně a může zahrnovat jakýkoliv libovolný časový interval od několika málo minut až do několika dnů. Pro zajištění kvality je třeba dávat přednost tomu, aby předem zadané časové intervaly ležely ku příkladu v rozmezí mezi 5 minutami a 2 hodinami. Tak je ku příkladu možno provádět měření každých 15 minut.

Způsob podle tohoto vynálezu je však možno provádět i tak, že se kroky a) až e) opakují po o tolik kratších časových intervalech, čím výrazněji se od sebe odlišují výsledky dvou po sobě následujících stanovení. Řídící systém pro způsob podle tohoto vynálezu může tedy sám rozhodnout, zda mají být časové intervaly mezi jednotlivými stanovení zkráceny nebo prodlouženy. Řídícímu systému je samozřejmě třeba zadat příkaz, při jakých rozdílech mezi výsledky dvou po sobě následujících stanovení mají být zvoleny ty které časové intervaly. Je možno také pamatovat na to, že se intervaly měření vážou na výsledky měření jiných obsažených látek. Časové intervaly, v nichž se měří obsah anorganicky nebo organicky vázaného uhlíku, je možno ku příkladu učinit závislými na výsledcích měření obsahu povrchově aktivních látek. Z vnějšku je samozřejmě možno zadávat i proměnné intervaly měření, kterou jsou korelovány s prosazením materiálu čistící lázni a/nebo se známým středním znečištěním k čistění určeného materiálu.

Způsob podle tohoto vynálezu je dále možno provádět tak, že se dílčí kroky a) až e) v každém libovolném časovém intervalu provedou na základě vnějšího požadavku. Tak je ku příkladu možno provádět okamžitou kontrolu obsahu uhlíku v čistící lázni, když se v po sobě následujících krocích procesu zjistí problémy s kvalitou. K měření obsahu uhlíku může tedy docházet řízením „podle času“ (v pevných časových intervalech) nebo řízením „podle událostí“ (při zjištěných změnách nebo v důsledku vnějších požadavků).

Přitom se systém braní vzorků a systém měření navrhuje s výhodou tak, aby do jediné centrální měřicí jednotky bylo možno přivádět vzorky z různých čistících lázní. V průmyslových odvětvích, kterých se vynálezech týká, je běžné, že se kovové díly čistí ve více za sebou

zapojených čistících lázních. Pomocí vzorkovacích potrubí k jednotlivým čistícím lázním je možno obsahy uhlíku těch kterých čistících roztoků stanovovat po sobě jednou jedinou měřicí jednotkou. Pořadí měření jednotlivých lázní je možno přitom předem externě zadat. Přitom je možno pro jednotlivé čistící lázně počítat s rozdílnými intervaly měření, takže určitou čistící lázeň je možno kontrolovat častěji než některou jinou lázeň. Mimo to je možno pamatovat na to, že se obsah uhlíku v některé následně zapojené čistící lázni kontroluje teprve tehdy, až obsah uhlíku v některé před ní zapojené čistící lázni přesáhne určitou mezní hodnotu.

Při provádění způsobu podle tohoto vynálezu může být žádoucí stanovovat jak anorganicky vázaný uhlík, jakož i organicky vázaný uhlík (TOC). To je ku příkladu případ, kdy se k stanovování obsahu uhlíku používá spalování vzorku. Přitom se stanoví rovněž rozpuštěný CO_2 nebo uhlík, přítomný ve formě uhličitánů, pokud se při zvolené teplotě spalování CO_2 z těchto uhličitánů odštěpuje. Pokud by v tomto případě neměl být souběžně stanovován i anorganicky vázaný uhlík, je možno jej odstranit tím, že se vzorek okyselí a vzniklý CO_2 se vypudí některým plynem, ku příkladu vzduchem nebo dusíkem. To může být žádoucí tehdy, když je cílem stanovit v dané čistící lázni speciálně pouze tzv. „zatížení tuky“. Při stanovování obsahu uhlíku, vyskytujícího se ve formě lipofilních látek, pomocí v předchozím textu popsané extrakční metody se anorganicky vázaný uhlík automaticky nestanovuje.

Stejně tak je možné před provedením dílčího kroku d) odstranit těkavé organické sloučeniny ze vzorku jejich vypuzením pomocí některého plynu, ku příkladu vzduchu nebo dusíku. Tímto postupem je ku příkladu možno před stanovováním uhlíku odstraňovat těkavá rozpouštědla.

Způsob podle tohoto vynálezu se s výhodou provádí tak, že se použité měřicí zařízení samo kontroluje a v případě potřeby dodatečně kalibruje. Za tímto účelem je možno pamatovat na to, že se po jistém předem zadaném časovém intervalu nebo po jistém předem zadaném počtu stanovení nebo na základě vnějšího požadavku pomocí kontrolních měření některého nebo více standardních roztoků zkontroluje funkční způsobilost použitého měřicího zařízení. Při této kontrole se proměří standardní roztok se známými obsahy anorganicky nebo organicky vázaného uhlíku. Tato kontrola nejvíce odpovídá realitě tehdy, když se jako standardní roztok použije standardní čistící roztok, jehož složení se co možná nejvíce blíží čistícímu roztoku, který má být kontrolován. Ke kontrole a/nebo kalibraci je však možno rovněž použít i standardní roztoky, které nejsou čistícími roztoky

Zjistí-li měřicí zařízení při kontrolním měření standardního roztoku takový obsah uhlíku, který se liší od jmenovitého obsahu o jistý minimální rozdíl, který je třeba předem zadat, vyše měřicí zařízení lokálně nebo s výhodou na některé vzdálené místo poplachové hlášení. Přitom může toto poplachové hlášení obsahovat řídicím programem měřicího zařízení nebo nadřazeným systémem pro řízení procesů vybraný návrh zásahu.

U způsobu podle tohoto vynálezu je možno pamatovat i na to, že se pomocí kontrolních měření některého nebo více standardních roztoků prověří funkční schopnost použitého měřicího zařízení, když se výsledky dvou po sobě následujících měření liší o předem zadanou hodnotu. Tímto postupem je možno rozlišit, zda zjištěné odchylky v obsahu uhlíku odpovídají skutečnosti a zda vyžadují zásah co do úpravy lázně nebo zda jsou důsledkem chyby v měřicím systému.

Podle výsledku kontroly použitého měřicího zařízení je možno mezi aktuálním a předchozím kontrolním měřením provedená stanovení obsahu anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku označit tzv. stavovým identifikátorem, který označuje spolehlivost těchto stanovení. Pokud ku příkladu po sobě probíhající kontrolní měření, zaměřená na prověření měřicího zařízení, prokázala, že zařízení pracuje bezchybně, je možno stanovení obsahu uhlíku opatřit stavovým identifikátorem „v pořádku“. Liší-li se výsledky kontrolních měření o předem zadanou minimální hodnotu, je možno v mezidobí provedená stanovení opatřit ku příkladu stavovým identifikátorem „pochybné“.

Dále je možno pamatovat i na to, že se podle výsledku kontroly použitého měřicího zařízení v automatickém stanovování obsahu anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku pokračuje a/nebo se provede některá z nebo více následujících akcí: analýza zjištěných odchylek, korekce měřicího zařízení, ukončení stanovování obsahu uhlíku, vyslání stavového identifikátoru nebo poplachového signálu směrem k nadřazenému systému pro řízení procesů nebo k monitorovacímu zařízení, tedy na některé vzdálené místo. Měřicí zařízení může tedy, pokud je to požadováno, podle předem zadaných kritérií samo rozhodnout, zda je natolik funkčně schopné, že je možno pokračovat v stanovování obsahu uhlíku nebo zda jsou zjišťovány odchylky, které vyžadují ruční zásah.

S výhodou je měřicí systém, používaný v rámci tohoto vynálezu, navržen tak, že automaticky kontroluje stavy plnění a/nebo spotřebu používaných standardních a testovacích roztoků, jakož i příp. pomocných roztoků, a při poklesu pod předem zadaný minimální stav plnění vyše varovné

hlášení. Tímto způsobem je možno zabránit tomu, aby se měřící zařízení stalo funkčně nezpůsobilým proto, že v něm chybí potřebné chemikálie. Sledování stavů plnění může probíhat známými metodami. Nádoby s chemikáliemi mohou ku příkladu stát na vahách, které v každém okamžiku registrují hmotnost chemikálií. Nebo je možno použít plovák. Alternativně je možno minimální stav plnění kontrolovat vodivostní elektrodou, ponořenou do nádoby s chemikálií. Varovné hlášení, které má být vysláno z měřícího zařízení, se s výhodou přenáší do vzdáleného místa, takže je odtud možno iniciovat odpovídající zásahy. Obecně se u způsobu podle tohoto vynálezu pamatuje na to, že se výsledky stanovování a/nebo kontrolních měření a/nebo kalibrací a/nebo stavové identifikátory na vzdálené místo přenášejí kontinuálně nebo v předem zadaných časových intervalech a/nebo na požadání. Tímto způsobem je kontrolní personál, který se nemusí zdržovat v místě provozního roztoku, průběžně informována o aktuálním obsahu anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku a tím o aktuálním zatížení tuky a oleji. Podle výsledků stanovování a kontrolních měření je možno automaticky prostřednictvím systému pro řízení procesů nebo ručními zásahy provádět potřebné korekční zásahy.

Nejjednodušší korekční zásah spočívá v tom, že se při překročení předem zadané nejvyšší hodnoty anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku nebo na vnější požadavek aktivuje některé zařízení, které do čistící lázně nadávkuje některou z nebo více doplňovacích složek (roztok nebo prášek). K tomu může ku příkladu docházet natolik automatizovaným způsobem, že se do čistící lázně podle zjištěného obsahu uhlíku dodá určité množství doplňovacího roztoku nebo doplňovacího prášku. Přitom je možno měnit velikost přidávaných dávek jako takových nebo při předem pevně zadaných přidávaných dávkách měnit časové intervaly mezi jednotlivými přídávky. To je možno provádět ku příkladu pomocí dávkovacích čerpadel nebo řízením podle hmotnosti. U způsobu podle tohoto vynálezu se na jedné straně pamatuje na to, že se při určitých odchylkách od jmenovité hodnoty (zejména tehdy, když byla kontrolními měřeními ověřena funkční způsobilost měřícího zařízení) do čistící lázně dodatečně nadávkuje určité množství doplňovací složky. Vedle toho je možno pamatovat na to, že se tyto zásahy, týkající se doplňování lázně, provedou tehdy, když byla zjištěna předem zadaná minimální změna obsahu uhlíku. Toto dodatečné dávkování je však možno dále iniciovat i na vnější požadavek, ku příkladu z některého vzdáleného místa, a to nezávisle na aktuálním obsahu uhlíku. Dodatečným dávkováním např. povrchově aktivních látek se obsah uhlíku v čistící lázni zvyšuje. Při dalším stanovování obsahu uhlíku je třeba tuto skutečnost vzít odpovídajícím způsobem v úvahu, což je možno zajistit automatickým způsobem. Přidáním povrchově aktivních látek se zvyšuje zatížitelnost čistící lázně co do obsahu olejů a tuků. Odpovídajícím způsobem se musí zvýšit

tolerovatelná maximální hodnota zatížení uhlíkem, při jejímž překročení je třeba iniciovat další zásah, týkající se úpravy lázně. Na to je možno automaticky pamatovat v řídicím programu.

Místo dodatečného dávkování složek lázně, jako ku příkladu povrchově aktivních látek, nebo při překročení některého předem zadaného nejvyššího obsahu anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku je možno iniciovat takové údržby lázně se týkající zásahy, které snižují obsah anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku v čistícím roztoku. Cílem takových lázně se týkajících zásahů je zejména snížení obsah tuků a olejů v čistícím roztoku. V nejjednodušším případě k tomu dojít tím, že se čistící roztok zcela nebo částečně vypustí a nahradí se čerstvým čistícím roztokem. Ekonomičtější však je, když se oleje a tuky z čistícího roztoku odstraní některým ze stavu techniky známým zásahem, jako odloučením pomocí odlučovače nebo oddělením membránovou filtrací. Jelikož při použití těchto opatření dochází při nejmenším částečně i ke ztrátě povrchově aktivních látek, je třeba čistící roztok odpovídajícím způsobem doplňovat. Iniciaci těchto opatření není možno činit závislým pouze na absolutním obsahu uhlíku v čistící lázni, ale je nutno brát v úvahu předem zadanou změnu obsahu uhlíku.

Způsob podle tohoto vynálezu samozřejmě předpokládá, že odpovídající zařízení je již k dispozici. Zařízení obsahuje řídicí jednotku, s výhodou řízení počítačem, která v závislosti na čase a/nebo na probíhajících událostech řídí průběh měření. Zařízení musí mít dále k dispozici potřebné nádoby na roztoky, potrubí, ventily, dávkovací a měřicí zařízení apod. k řízení a měření proudů vzorků. Materiály by měly být přizpůsobeny účelu použití, měly by ku příkladu být užity ušlechtilé oceli a/nebo plastické hmoty. Řídicí elektronika měřícího zařízení by měla mít k dispozici odpovídající vstupní/výstupní rozhraní, aby byla možná komunikace s některým ze vzdálených míst.

Způsob podle tohoto vynálezu umožňuje na jedné straně kontrolovat obsah uhlíku v čistících lázních přímo na místě a bez ručního zásahu iniciovat předem zadané korekční zásahy. Tím se zvyšuje bezpečnost procesu a dosahuje se trvale spolehlivého výsledku čištění. Dostatečně brzo je možno rozpoznat odchylky od jmenovitých hodnot a je možno tyto odchylky automaticky nebo ručně korigovat ještě předtím, než se výsledek čištění zhorší. Na druhé straně se naměřená data s výhodou přenášejí na některé ze vzdálených míst, takže obsluhu a dozor provádějící personál je o stavu provozního roztoku průběžně informován i tehdy, když se nezdržuje v jeho bezprostřední blízkosti. Potřebu personálu pro kontrolu a řízení čistící lázně je možno tímto způsobem podstatně snížit. Dokumentováním dat, získaných způsobem podle tohoto vynálezu, je

činěno zadost požadavkům moderního zajištění kvality. Spotřebu chemikálií je možno dokumentovat a optimalizovat

Zastupuje:

- ## PATENTOVÉ NÁROKY

6. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í se tím, že se k měření absorpce v infračervené oblasti použije nedispersivní fotometr.
7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í se tím, že se v dílčím kroku d) stanoví ve formě lipofilních látek přítomný organický uhlík tím, že se lipofilní látky extrahují některým s vodou v libovolném poměru nemísitelným organickým rozpouštědlem a ty se pak stanovují gravimetricky po odpaření rozpouštědla nebo absorpcí v infračervené oblasti, odpovídající lipofilním látkám v extraktu.
8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í se tím, že se infračervená absorpce lipofilních látek v extraktu měří při některé charakteristické frekvenci kmitů CH_2 -skupiny.
9. Způsob podle některého z nebo více nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í se tím, že se dílčí kroky a) až e) po předem zadaném časovém intervalu opakují.
10. Způsob podle některého z nebo více nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í se tím, že se kroky a) až e) opakují po o tolik kratších časových intervalech, čím výrazněji se od sebe odlišují výsledky dvou po sobě následujících stanovení.
11. Způsob podle některého z nebo více nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í se tím, že se dílčí kroky a) až e) provedou na základě vnějšího požadavku.
12. Způsob podle některého z nebo více nároků 1 až 11, v y z n a č u j í c í se tím, že se při stanovování obsahu organicky vázaného uhlíku před dílčím krokem d) anorganicky vázaný uhlík ze vzorku odstraní tím, že se vzorek okyselí a vzniklý CO_2 se vypudí některým plynem.
13. Způsob podle některého z nebo více nároků 1 až 12, v y z n a č u j í c í se tím, že se před provedením dílčího kroku d) ze vzorku odstraní těkavé organické sloučeniny jejich vypuzením některým plynem.
14. Způsob podle některého z nebo více nároků 1 až 13, v y z n a č u j í c í se tím, že se po jistém předem zadaném časovém intervalu nebo po jistém předem zadaném počtu stanovení nebo

na základě vnějšího požadavku pomocí kontrolních měření některého nebo více standardních roztoků zkontroluje funkční způsobilost použitého měřicího zařízení.

15. Způsob podle některého z nebo více nároků 1 až 13, v y z n a č u j í c í se tím, že se pomocí kontrolních měření některého nebo více standardních roztoků prověří funkční schopnost použitého měřicího zařízení, když se výsledky dvou po sobě následujících měření liší o předem zadanou hodnotu.
16. Způsob podle jednoho z nebo obou nároků 14 a 15, v y z n a č u j í c í se tím, že podle výsledku kontroly použitého měřicího zařízení je možno mezi aktuálním a předchozím kontrolním měřením provedená stanovení obsahu anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku označit tzv. stavovým identifikátorem, který označuje spolehlivost těchto stanovení anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku.
17. Způsob podle jednoho z nebo obou nároků 14 a 15, v y z n a č u j í c í se tím, že se podle výsledku kontroly použitého měřicího zařízení v automatickém stanovování obsahu anorganicky a/nebo organicky vázaného uhlíku pokračuje a/nebo se provede některá z nebo více následujících akcí: analýza zjištěných odchylek, korekce měřicího zařízení, ukončení stanovování obsahu anorganicky a organicky vázaného uhlíku, vyslání stavového identifikátoru nebo poplachového signálu směrem k nadřazenému systému pro řízení procesů nebo k monitorovacímu zařízení.
18. Způsob podle některého z nebo více nároků 1 až 17, v y z n a č u j í c í se tím, že se automaticky kontrolují stavy plnění a/nebo spotřeba používaných roztoků a při poklesu pod předem zadaný minimální stav plnění se vyše varovné hlášení.
19. Způsob podle některého z nebo více nároků 1 až 18, v y z n a č u j í c í se tím, že se výsledky stanovování a/nebo kontrolních měření a/nebo kalibrací a/nebo stavové identifikátory přenášejí kontinuálně nebo v předem zadaných časových intervalech a/nebo na požádání na některé od místa stanovování vzdálené místo.

Zastupuje: