



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 489

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 15 07 81  
(21) PV 5433-B1

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> G 01 N 27/48

(40) Zveřejněno 27 05 83  
(45) Vydáno 15 02 86

(75)

Autor vynálezu ŠTASTNÝ MILOSLAV ing. CSc., PRAHA  
VOLF RADKO ing. CSc., PRAHA

- (54) Způsob odstranění vlivu produktů kontinuálního elektrochemického čištění pracovní elektrody na proudovou odezvu této elektrody při kontinuální voltametrické detekci elektroaktivních látek a zařízení k provádění způsobu

1

Vynález se týká způsobu odstranění vlivu produktů kontinuálního elektrochemického čištění pracovní elektrody na proudovou odezvu této elektrody při kontinuální detekci látek, například depolarizátorů a zařízení k provádění tohoto způsobu.

Pro detekci velmi nízkých koncentrací depolarizátorů, rozdělených metodou kapalinové chromatografie nebo obsažených v jiném průtočném systému, například při metodě injekční analýzy v průtoku, se často používá polarografických, resp. voltametrických metodik. Protože se většinou jedná o stopové množství látek, která jsou v proudu nosné kapaliny ještě dále ředěna, největší význam mají metodiky s maximální dosažitelnou citlivostí, tj. s pulsním průběhem polarizačního potenciálu, případně s diferenčním vyhodnocením impulsní odezvy.

Maximální citlivosti je dosahováno diferenční pulsní polarografií s napěťovým pulsem ca 50 mV překrývajícím hodnotu půlvlnového potenciálu polarografické vlny. Nevýhodou této metodiky při monitorování depolarizátoru v průtočném uspořádání je nestabilita vyplývající z možnosti posunu půlvlnového potenciálu v průběhu nebo mezi analýzami vlivem koncentračních změn, změn ve složení eluentu, povrchu pracovní elektrody, potenciálu referenční elektrody, teploty a podobně, přičemž proudová citlivost závisí na hodnotě půlvlnového potenciálu velmi výrazně. Mimo to je při použití pevných pracovních elektrod jejich povrch kontinuálně zatížen elektrolytickou reakcí a tím soustavně pasivován. Proto byly konstruovány pulsní monitory s napěťovým pulsem dosahujícím od paty vlny k hodnotě odpovídající limitnímu proudu, případně s impulsy opačné polarity, které by měly způsobit očištění elektrody od látek nahromaděných na jejím povrchu v průběhu měrné periody.

Opačně polarizované - čistící - proudy však mohou svým pozvolným odezníváním ovlivnit proudy měrné, což platí i o proudech eventuálních produktů čistící reakce. K další inter-

ferenci může dojít tam, kde se vyskytuje nežádoucí depolarizátor, například zbytky kyslíku o menším půlvolnovém potenciálu než je hodnota sledovaného systému, případně jiný sledovaný systém chromatograficky ne zcela rozlišený. Velké napěťové pulsy způsobují vysoký kapacitní proud, který zpravidla do konce vzorkování neklesne na nulu a stává se limitujícím faktorem pro citlivost detekce.

Uvedené vlivy eliminuje způsob odstranění vlivu produktů kontinuálního elektrochemického čištění pracovní elektrody na proudovou odezvu této elektrody při kontinuální voltamperické detekci elektroaktivních látek, podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se pracovní elektroda polarizuje opakovanou sekvencí, dvou napěťových pulsů, jejichž velikost se nastaví navzájem nezávisle, přičemž trvání pulsů i prodleva mezi pulsy, jejichž potenciál se také nezávisle nastavuje, se nastaví v diskrétních stupních. Přitom se vzorkuje proudová odezva pracovní elektrody vždy na konci pulsů a periodicky se vyhodnocuje rozdíl vzorků, odpovídající dvěma sousedním pulsům.

Dále se s výhodou synchronizovaně přerušuje a znovu zavádí pulsní sekvence, přičemž v době přerušování pulsní sekvence se pracovní elektroda polarizuje lineárně nebo stupňovitě se zvyšujícím se polarizačním napětím a proudová odezva se kontinuálně nebo vzorkovaně vyhodnocuje v závislosti na proměnném polarizačním napětí. Pracovní elektroda se polarizuje opakovanou sekvencí dvou napěťových pulsů, jejichž výška se dá nezávisle nastavit.

Šířka - časový interval trvání všech pulsů i prodleva mezi pulsy, jejichž potenciál lze také nezávisle nastavit, je nastavitelná v diskrétních stupních. Proudová odezva je vzorkována vždy v poslední čtvrtině doby trvání pulsu tak, že je vzorkován rozdíl odezvy stávajícího a předchozího pulsu. Prodleva mezi pulsy se dá využít k elektrochemické regeneraci pracovní elektrody (je 3x delší než šířka pulsu) a proudové odezvy související s regeneračním pochodem, případně s nežádoucím depolarizátorem se v diferenci vyruší. Protože je možné současně monitorovat proudy odpovídající prvému, resp. rozdílu obou pulsů, lze takto event. sledovat současně dvě nerozdělené látky nebo různé oxidační stupně téže látky a podobně.

Pokud se zvolí amplitudy všech pulsů stejně velké, dojde k dokonalému vykompenzování zbytkových nabíjecích proudů i faradayických proudů rušivých depolarizátorů konstantní koncentrace, a tím k výraznému snížení meze detekce. V takovém případě je monitorována diferenční křivka chromatografického píku, tradiční záznam se získá integrací.

S výhodou se k způsobu podle vynálezu použije zařízení k provádění tohoto způsobu. Jeho podstata spočívá v tom, že je tvořeno průtočnou nebo stacionární celou, jejíž pomocná elektroda je připojena k sumátoru, který je přes impedanční převodník spojen s referenční elektrodou. Dále je sumátor spojen přepínatelně přímo nebo přes generátor polarizačních pulsů s generátorem lineárně vzrůstajícího napětí, jenž je připojen k bloku řízení, který je dále spojen s generátorem polarizačních pulsů. K sumátoru je připojen blok regeneračního potenciálu. Pracovní elektroda je připojena přes převodník proudu - napětí na diferenční vzorkovač.

Dále je vhodné, jestliže na výstup převodníku proud - napětí je přes blok řízení připojen vstup zesilovače, jehož výstup je spojen s výstupem diferenčního vzorkovače.

Protože je správné nastavení parametrů polarizačního napětí velmi důležité, je výhodné vybavit zařízení generátorem lineárního průběhu polarizačního napětí, což umožní například registraci voltamperové křivky metodikou "single sweep" a následnou semidiferenciací odezvy získat derivační neopolarogram, a tím i všechny potřebné údaje pro vlastní monitorovací funkci. Synchronizací začátku a konce semidiferenční "single sweep" režimu s pulsní sekvencí umožní získat tyto údaje u každého separovaného píku přímo při chromatografickém dělení, případně zjistit, zda některý pík v sobě neskrývá několik neodsepa-

rovaných složek. Jestliže je zařízení konstruováno s možností přepnutí zdroje lineárního napětí namísto referenčního zdroje pro 1. nebo 2. puls, je vytvořen víceúčelový voltametrický analyzátor prakticky se všemi možnostmi pulsních přístrojů, navíc s regenerací nebo s obhacením roztoku v okolí pracovní elektrody. Užitečný je také eventuálně zápis jednoduše vzorkovaných pulsních odezvy. Přístroj takto zkonstruovaný umožňuje nejenom detekci systémů již popsanych, ale i systémů zcela neznámých, s originálním složením eluentu, nosného elektrolytu a podobně, aniž by bylo nutné mít k dispozici jiný polarografický analyzátor.

Zařízení k provádění způsobu je blíže objasněn na příkladech provedení pomocí přiložených výkresů, na nichž obr. 1 znázorňuje blokové schéma zařízení a obr. 2 průběh pulsů a napětí.

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu na obr. 1 je tvořeno průtočnou nebo stacionární celou 2, jejíž pomocná elektroda 21 je připojena k sumátoru 4, který je přes impenanční převodník 17 spojen s referenční elektrodou 22. Dále je sumátor 4 spojen přepínatelně přímo nebo přes generátor 2 polarizačních pulsů s generátorem 1 lineárně vzrůstajícího napětí, jenž je připojen k bloku 16 řízení, který je spojen s generátorem 2 polarizačních pulsů. K sumátoru 4 je připojen blok 3 regeneračního potenciálu. Pracovní elektroda 20 je připojena přes převodník 6 proud - napětí na diferenční vzorkovač 7. Na výstup převodníku 6 proud - napětí je přes blok 16 řízení připojen vstup zesilovače 12, jehož výstup je spojen se vstupem invertujícího zesilovače 8, filtru 9 nebo semidiferenciátoru 10, zapojených v libovolném pořadí.

Vlastní cela 5, do které přitéká eluent z kolony nebo roztok z jiného systému, obsahuje trojici elektrod v tradičním potenciostatickém uspořádání: pracovní elektrodu 20, pomocnou elektrodu 21 a referenční elektrodu 22. Potenciostat tvořený sumátorem 4 a impenančním převodníkem 17 je řízen sumou napětí z generátoru 1 lineárně vzrůstajícího napětí, generátoru 2 polarizačních pulsů a bloku 3 regeneračního potenciálu. Generátor 1 lineárně vzrůstajícího napětí je možné připojit na vstup potenciostatu buď přímo, nebo prostřednictvím generátoru 2 polarizačních pulsů 1., popřípadě 2. přepínačem. Sekvence 1. a 2. pulsů je patrná z obr. 2, kde jsou schematicky znázorněny logické řídicí signály  $U_{R1}$ ,  $U_{R2}$  pro spínání příslušných pulsů polarizačních. Protože druhé pulsy  $U_{R2}$  jsou generovány vždy ob jeden puls první  $U_{R1}$ , v sumátoru 4 se projeví jako navýšení potenciálu  $U_3$  vzhledem k potenciálu spínanému prvním pulsem  $U_2$ . Hodnotu napětí spínaného řídicími pulsy  $U_{R1}$ , resp.  $U_{R2}$  lze nezávisle nastavit.

Generátor 1 lineárně vzrůstajícího napětí není řízen přímo, ale prostřednictvím bloku 16 řízení, který je tvořen obvodem 13 řízení scenu propojeným s řídicí logikou 15, k níž jsou připojeny hodiny 14. K počátku i ukončení lineárního nárůstu napětí dojde teprve po příchodu synchronizačního pulsu  $U_{R5}$  z řídicí logiky 15. Zečátek scenu je zároveň spojen s povel pro sepnutí písátka souřadnicového zapisovače, s vypnutím obou řídicích pulsů  $U_{R1}$  a  $U_{R2}$  a sepnutím výstupu převodníku 6 proud - napětí přes zesilovač 12 na přepínač 18 a event. přes invertor 8, filtr 9 a semidiferenciátor 10 na X-vstup souřadnicového zapisovače, jehož X-vstup je řízen napětím generátoru 1 lineárně vzrůstajícího napětí. Při dosažení konečného napětí scenu nastavitelného zabudovaným komparačním zařízením v generátoru 1 lineárně vzrůstajícího napětí je dán povel k ukončení scenu, který je opět synchronizován řídicím pulsem  $U_{R5}$  řídicí logiky 15.

Pak jsou pulsy  $U_{R1}$  a  $U_{R2}$  opět přiváděny do generátoru 2 polarizačních pulsů, výstup Y-zapisovače odepnut, generátor 1 lineárně vzrůstajícího napětí vynulován, písátka ovládané z výstupu 19 bloku 13 řízení scenu zdviženo, tj. po přechodném zápisu semidiferenční "single sweep" křivky - derivační neopolarografické křivky, během kterého naposled navzorkovaná diferenční hodnota pro vstup monitorovacího zapisovače zůstala uchována ve výstupní paměti, nastane opět monitorovací režim, během kterého je diferenční odezva zpracována v diferenčním vzorkovači 7, po filtraci a přidavku zvolitelného offsetového napětí v bloku 11

pro filtraci a ofset přivedena na vstup zapisovače monitoru. Sled pulsů podle obr. 2 generuje řídicí logika 15, hodinové pulsy H jsou generovány v hodinách 14 - obvody kombinací logiky. V bloku 13 řízení scenu jsou monostabilní obvody, hradla a relé, které může být nahrazeno bezkontaktními spínači. Pomocí logických vstupů v generátoru 2 polarizačních pulsů a diferenčním vzorkovači 7 jsou ovládány analogové spínače.

Jak je patrné z obr.2, jsou proudové odezvy vzorkovány v poslední čtvrtině doby trvání polarizačního pulsu a mezi pulsy je trojnásobná doba na regeneraci elektrody. Tato neměnná sekvence je v absolutní hodnotě dob nastavitelná pomocí hodin 14, tj. délky hodinového pulsu H. Popsaná sekvence byla vybrána jako optimální z řady experimentálních měření a může být v některých případech zvolena jinak. Dvaatřicetiletá perioda podle obr. 2 je však výhodná v případě techniky používající paměťových integrovaných obvodů, takže je výhodná i z hlediska perspektivní instrumentace.

Variabilita funkčních vlastností zařízení podle obr. 1 spočívá především v kombinaci poloh přepínačů, nastavitelných hodnotách 1. i 2. pulsu a počátečního potenciálu - jednoduché vzorkování při 1. pulsu, diferenční vzorkování při 2. pulsu. Metodiky, kterých lze dosáhnout, jsou: stejnosměrná, vzorkovaná, derivační, semiderivační voltametrie, normální i diferenciálně-pulsní voltametrie, derivačně-pulsní, diferenciálně-derivačně pulsni voltametrie (metodika 2. řádu), a některé další metodiky, umožňující např. zvýšení citlivosti v důsledku obohacení roztoku v blízkosti nebo na povrchu elektrody. Zařízení zkonstruované podle obr. 1, realizující sekvenci pulsů a vzorkování podle obr. 2 bylo realizováno a ověřeno při analýze stacionárních i průtokových systémů a při monitorování směsi řady aromatických nitrolátek rozdělených metodou nízkotlaké i vysokotlaké kapalinové chromatografie. Dosaženo bylo mezi detekce menších než 1 ng látky nastříknuté do kolony.

#### PŘEDMĚT VÝNÁLEZU

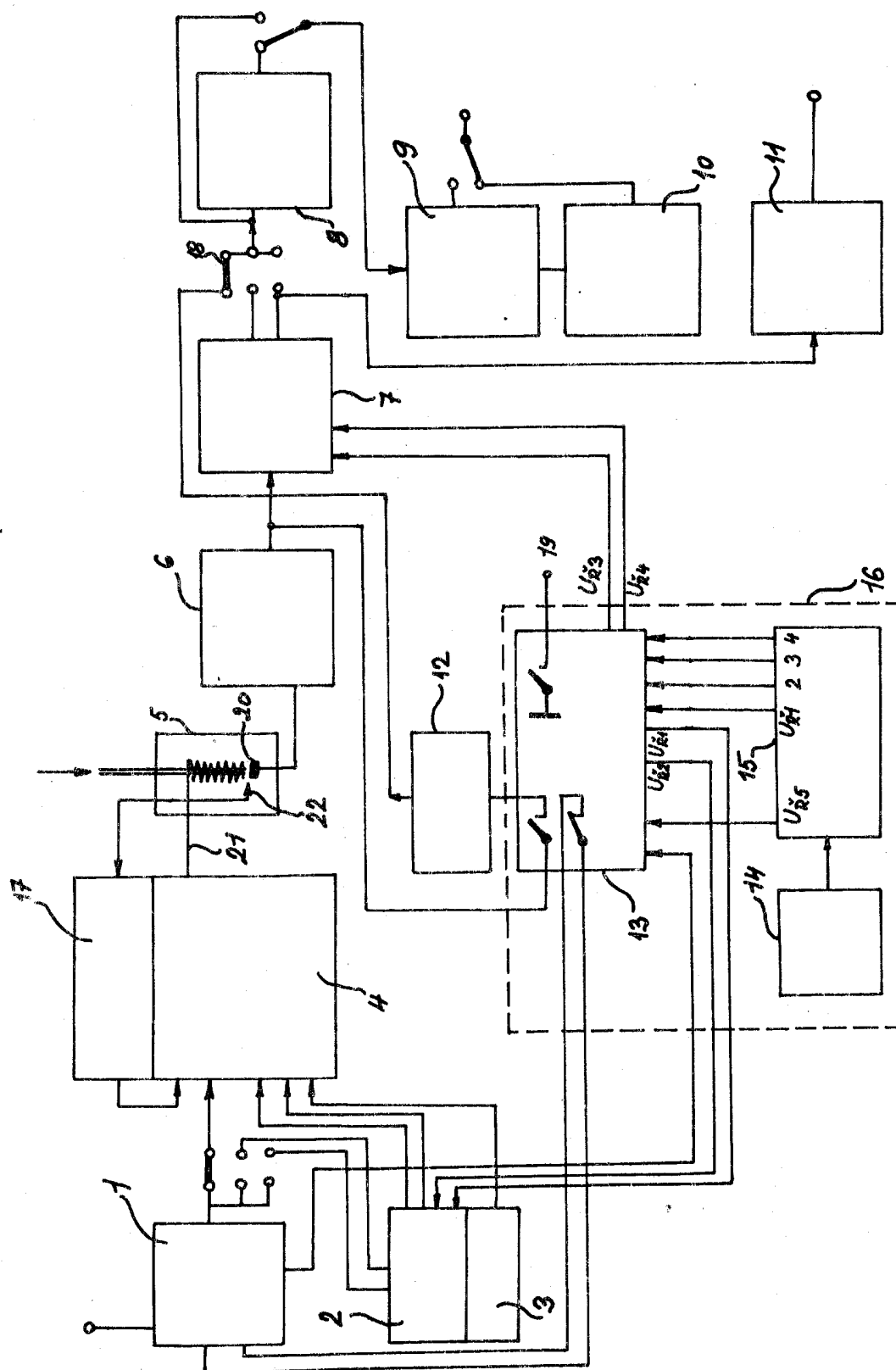
1. Způsob odstranění vlivu produktů kontinuálního elektrochemického čištění pracovní elektrody na proudovou odezvu této elektrody při kontinuální voltampérometrické detekci elektroaktivních látek, vyznačený tím, že se pracovní elektroda polarizuje opakovanou sekvencí dvou napěťových pulsů, jejichž velikost se nastaví navzájem nezávisle, přičemž trvání pulsů i prodleva mezi pulsy, jejíž potenciál se také nezávisle nastavuje, se nastaví v diskrétních stupních, přičemž se vzorkuje proudová odezva pracovní elektrody vždy ke konci pulsů a periodicky se vyhodnocuje rozdíl vzorků odpovídající dvěma sousedním pulsům.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se pulsni sekvence synchronizovaně přerušuje a znovu zavádí, přičemž v době přerušování pulsni sekvence se pracovní elektroda polarizuje lineárně nebo stupňovitě se zvyšujícím polarizačním napětím a proudová odezva se kontinuálně nebo vzorkovaně vyhodnocuje v závislosti na proměnném polarizačním napětí.

3. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1 a 2, vyznačující se tím, že je tvořeno průtočnou nebo stacionární celou (5), jejíž pomocná elektroda (21) je připojena k sumátoru (4), který je přes impedanční převodník (17) spojen s referenční elektrodou (22) a dále je sumátor (4) připojen přepínatelně přímo nebo přes generátor (2) polarizačních pulsů s generátorem (1) lineárně vzrůstajícího napětí, jenž je připojen k bloku (16) řízení, který je spojen s generátorem (2) polarizačních pulsů, zatímco k sumátoru (4) je připojen blok (3) regeneračního potenciálu, přičemž pracovní elektroda (20) je připojena přes převodník (6) proud-napětí na diferenční vzorkovač (7).

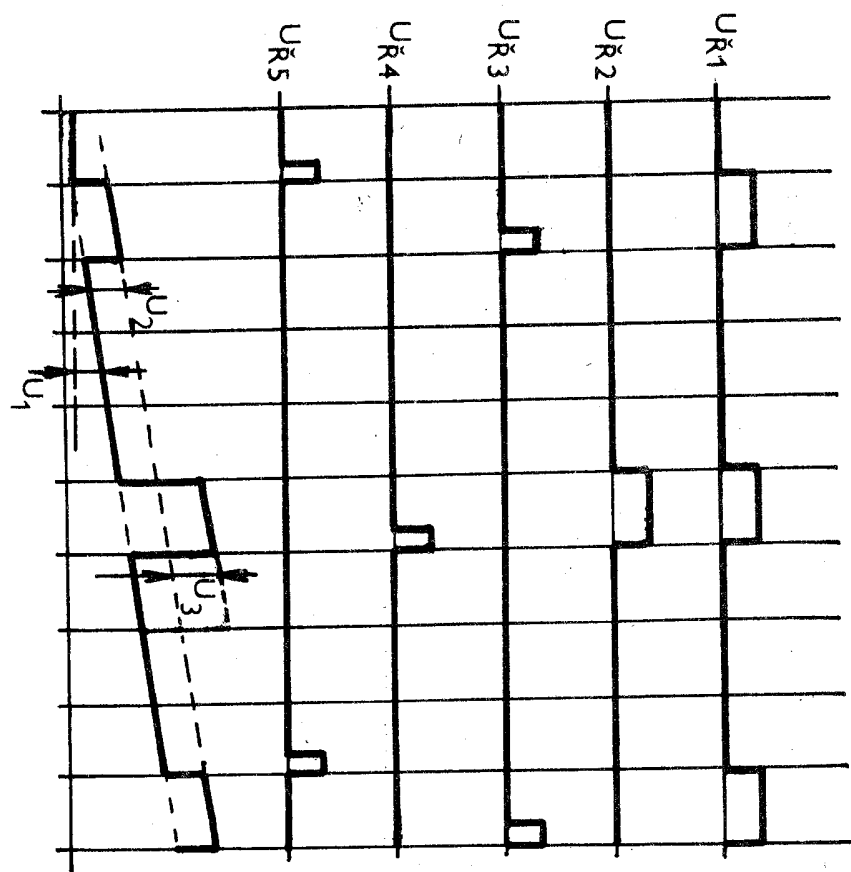
4. Zařízení podle bodu 3, vyznačující se tím, že na výstup převodníku (6) proud-napětí je přes blok (16) řízení připojen vstup zesilovače (12), jehož výstup je spojen se vstupem invertujícího zesilovače (8), filtru (9) nebo semidiferenciátoru (10), zapojených v libovolném pořadí.

2 výkresy



Obr. 1

OBR. 2



Obr. 2