



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

234355

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 30 04 80
(21) (PV 3054-80)

(40) Zveřejněno 31 08 84

(45) Vydáno 15 10 86

(51) Int. Cl.³

G 01 N 31/08

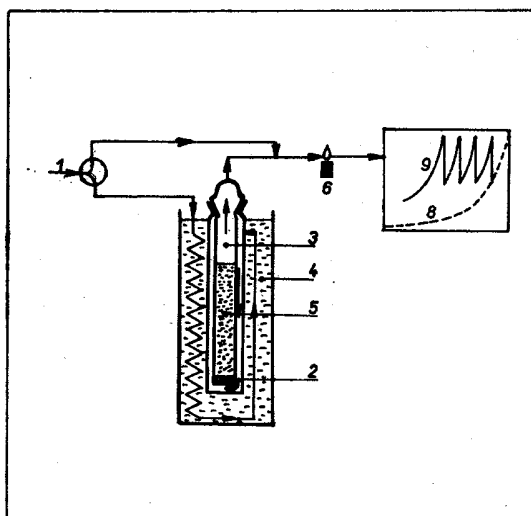
(75)

Autor vynálezu

ZELINKA LADISLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob kontinuálního měření a hodnocení kinetiky extrakce těkavých sloučenin plynem z jednosložkových systémů

Kontinuální měření a souběžné hodnocení kvantitativních změn v průběhu kinetiky extrakce plynem je použitelné při chemické analýze všech těkavých látek rozpuštěných v kontaminované vodě. Jeho podstata spočívá v přímém průtočném spojení stripovací nádoby s plamenionizačním detektorem, který indikuje, a zapisovačem plynového chromatografu, který zaznamenává křivku extrakční izotermy, vyjadřující postupný úbytek obsahu těkavých sloučenin ze vzorku vody. V okamžiku, kdy odezva detektoru poklesne na poloviční hodnotu při záznamu extrakční izotermy, nastaví se zesílení citlivosti registračního zařízení plynového chromatografu na dvojnásobek, čímž se docílí tvaru extrakční křivky, dělené na poločasy. Způsob podle vynálezu může sloužit ve výzkumu ke stanovení optimálních hodnot standardních podmínek analytických postupů i v provozu k průběžným kontrolním analýzám těkavých sloučenin.



OBR. 1

Vynález se týká způsobu kontinuálního měření a hodnocení kinetiky extrakce těkavých sloučenin plynem z jednosložkových systémů, který je použitelný při chemické analýze všech těkavých látek rozpuštěných v kontaminované vodě.

Současná analytická praxe postrádá metodu kontinuálního měření a souběžného hodnocení kvantitativních změn v průběhu kinetiky extrakce plynem. Testovací měření se provádějí např. v tak vysokých výchozích koncentracích, aby zbytkovou koncentrací bylo možno vyhodnotit přímým nástřikem do plynového chromatografu. Výsledky se extrapolují lineárně do nejnižších koncentrací, ale takováto interpretace je nesprávná, protože nebere v úvahu, že úbytek těkavé sloučeniny z roztoku má průběh extrakční izotermy, která je popsána rovnicí formální kinetiky prvního řádu, probíhá v poločasech a v logaritmickém vyjádření vykazuje lineární průběh kinetiky extrakce plynem.

Jiný současný způsob sledování průběhu extrakčního procesu postupným odběrem části vzorku ke kontrolnímu stanovení poklesu koncentrace ovlivňuje negativně přirozený průběh rovnovážného extrakčního procesu zkoumaného systému, což má za následek zkreslení informací o skutečném průběhu extrakčního procesu. Navíc je tento způsob velmi pracný a časově i instrumentálně zvlášť náročný.

V ostatních běžných případech postačuje jednorázové zjištění zůstatkové koncentrace, prakticky to znamená zjištění dolního limitu analytické detekční citlivosti přímého nástřiku do plynového chromatografu.

Tyto nedostatky jsou odstraněny navrhaným způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že rozpuštěný solut se ze vzorku vody ve stripovací nádobě extrahuje stripujícím inertním plynem, s výhodou dusíkem, ve kterém je nesen do plamenoionizačního detektoru spojeného se zapisovačem, který zaznamenává křivku extrakční izotermy dělenou na poločasy tak, že vždy, jakmile poklesne odezva detektoru na polovinu své počáteční hodnoty, nastává zesílení citlivosti registračního zařízení na dvojnásobek, přičemž k hodnocení kinetiky extrakce podle vzorce výpočtu distribuční konstanty se použije hodnota prvních stejných časových intervalů mezi změnami odezvy.

Stripovací nádoba je v přímém průtočném spojení s plamenoionizačním detektorem, který indikuje, a zapisovačem plynového chromatografu, který zaznamenává křivku extrakční izotermy, vyjadřující úbytek obsahu těkavých sloučenin ze vzorku vody (obr. 1 křivka A). Tak je možno kontinuálně měřit, souběžně sledovat a kvantitativně hodnotit průběh kinetiky extrakce plynem s maximální citlivostí nejen v lineární oblasti logaritmicky vyjádřeného průběhu extrakce plynem, ale i v další oblasti s postupně dále klesající koncentrací, kdy proces podléhá jiným zákonitostem, vyplývajícím ze změněných vzájemných vlivů procesu stripování a extrakce plynem.

Na obr. 1 je znázorněn grafický průběh extrakční izotermy, dělené na poločasy, na obr. 2 vyjádření závislosti hodnoty distribuční konstanty K_1 na době extrakce.

Svislá osa y na obr. 1 vyjadřuje velikost odezvy zapisovače, osa x vyjadřuje čas, spodní hroty 1 až 8 křivky B znamenají okamžiky přepnutí zesílení na dvojnásobnou hodnotu. Křivka A znázorňuje původní průběh extrakční izotermy, která by byla zaznamenána bez přepínání zesílení.

Způsob, jak hodnotit průběh kinetiky extrakce plynem spočívá v následujícím postupu:

Konstrukce a odečtení hodnoty poločasu extrakce plynem.

Poločas extrakce plynem-ht - je doba, za kterou se extrahuje plynem polovina množství solutu z roztoku. Grafický průběh extrakční izotermy, dělené na poločasy ht (obr. 1, křivka B) se docílí tak, že v okamžiku, kdy odezva detektoru poklesne při záznamu

extrakční izotermy na poloviční hodnotu, nastaví se zesílení citlivosti registračního zařízení plynového chromatografu na dvojnásobek, aby odezva nabyla původní hodnotu, jaká byla na počátku předešlého poločasu ht_{n-1} .

Výpočet distribuční konstanty K_1 z rovnice:

$$K_1 = ht \frac{v_{Gs}}{0,69 V_L} - \frac{V_G}{V_L}$$

kde: v_{Gs} - rychlost stripujícího plynu v ml/min,
 V_L - objem kapalné fáze ve vzorkovnici v ml,
 V_G - objem plyné fáze ve vzorkovnici v ml.

Grafické vyjádření závislosti hodnoty K_1 na době extrakce, znázorňující průběh extrakční izotermy konstantní, jejíž odklon od standardní hodnoty indikuje ukončení lineární oblasti logaritmicky vyjádřeného průběhu extrakce těkavých sloučenin plynem z roztoku (obr. 2).

Okamžité kvantitativní vyhodnocení ve kterékoliv části extrakční izotermy je možno provádět buď relativně, tzn. v procentech z původní koncentrace bez nutnosti jakékoli předběžné testovací kalibrace extrakčního procesu. Např. během pěti poločasů extrakce se původní koncentrace sníží na 3 %, nebo absolutně, tzn. v koncentračních jednotkách (např. v $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$), byla-li předem vypracována příslušná kalibrační křivka.

Kontinuální měření a hodnocení kinetiky extrakce těkavých sloučenin plynem z jednosložkových systémů podle vynálezu se provádí tak, že proud stripujícího plynu se průchodem fritou ve dnu stripovací nádoby umístěné v termostatuji lázni dělí na bubliny, strhávající a unášející ze vzorku vody těkavé sloučeniny do plamenoionizačního detektoru, který indikuje a zapisovač graficky zaznamenává extrakční křivku úbytku těkavých sloučenin ve vzorku vody, přičemž se extrakční křivka rozděluje na poločasy extrakce.

Zařízení na kontinuální měření a hodnocení kinetiky extrakce těkavých sloučenin plynem z jednosložkových systémů je předmětem PV.

Příklad provedení

40 ml nasyceného roztoku toluenu bylo umístěno v promývače s fritou. Toluén byl ze vzorku extrahován bublinkami dusíku, přiváděného z tlakové nádoby, opatřené redukčním a manostatickým ventilem. Proud dusíku protékal rychlostí $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a s klesajícím obsahem toluenu procházel plamenoionizačním detektorem plynového chromatografu, jehož zapisovač kontinuálně zaznamenával na chromatografu plynulou křivku extrakční izotermy. Jakmile odezva detektoru poklesla na poloviční hodnotu, bylo nastaveno zesílení citlivosti registračního zařízení na dvojnásobek. Tím způsobem nabyla odezva původní hodnotu, jaká byla na počátku předešlého poločasu. Tento postup byl opakován devětkrát (obr. 1, křivka B), přičemž v průběhu měření byla v pravidelných krátkých časových intervalech nastavena původní citlivost; tím byly získány další jednotlivé body křivky A. Z absolutních hodnot poločasů extrakce plynem byla pomocí uvedeného vzorce vypočítána distribuční konstanta. Její standardní hodnota byla graficky znázorněna v závislosti na čase (obr. 2), čímž bylo dokázáno ukončení lineárního průběhu extrakčního procesu koncem druhé minuty, tj. po ukončení pátého poločasu extrakce, kdy bylo vyextrahováno cca 97 % toluenu z nasyceného vodného roztoku.

Způsob podle vynálezu může sloužit ve výzkumu ke studiu kinetiky extrakčních procesů za účelem zjištění vzájemných vztahů a souvislostí faktorů, které ovlivňují extrakční část stripovacích procesů anebo může sloužit v provozu k průběžným kontrolním analýzám těkavých sloučenin.

Pro méně těkavé sloučeniny s delší dobou extrakce možno využít zkrácenou, ale přesnou metodu prvního poločasu, tzn., že postačí vizuálně kontrolovaná extrakce jenom v průběhu prvního poločasu, jejíž výsledek, odečtený podle odezvy detektoru z kalibrační křivky, se násobí dvěma.

Popisované analytické postupy nevyžadují žádnou předběžnou úpravu vzorku vody.

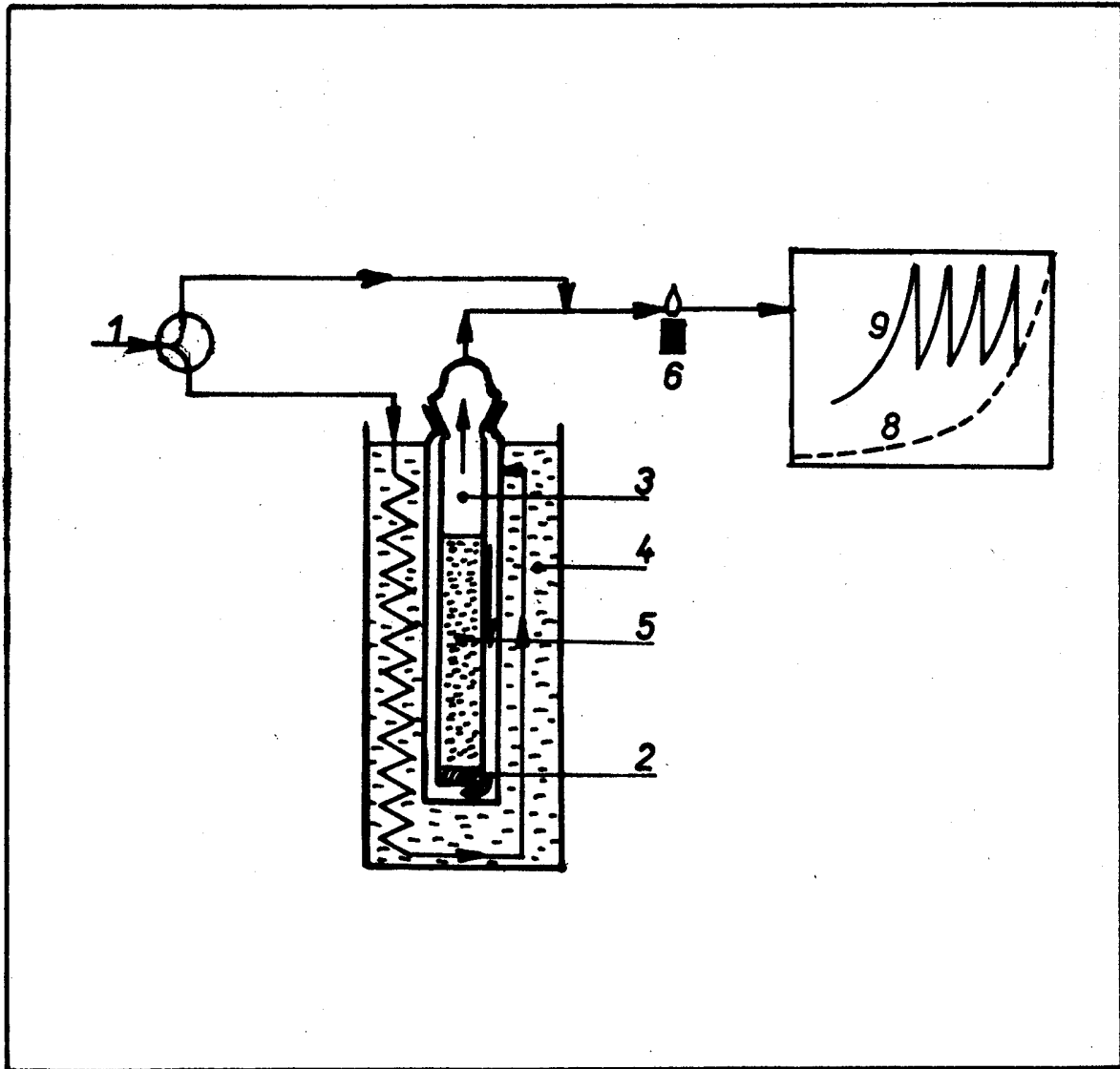
Předkládaný způsob odstraňuje nedostatky bodového měření v diskretních hodnotách ke kalibračním účelům, což je v kinetice obecně zatíženo velkým rozptylem naměřených hodnot.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob kontinuálního měření a hodnocení kinetiky extrakce těkavých sloučenin plynem z jednoalokových systémů, založený na procesech extrakce plynem, sorpce a indikace plamenoionizačním detektorem, vyznačený tím, že rozpuštěný solut se ze vzorku vody ve stripovací nádobě extrahuje inertním plynem, s výhodou dusíkem, a spolu s ním se vede do plamenoionizačního detektoru, se zapisovačem, pro záznam křivky extrakční izotermy, dělené na poločasy extrakce, přičemž, jakmile odezva detektoru poklesne na polovinu počáteční odezvy, nastaví se zesílení citlivosti registračního zařízení na dvojnásobek, přičemž k hodnocení kinetiky extrakce plynem se použije hodnota prvních časových intervalů mezi změnami odezvy.

2 výkresy

234355



OBR.1

234355

