



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 31 10 77
(21) (PV 7062-77)

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 28 02 83

197679

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 31/00
G 01 N 31/08

(75)

Autor vynálezu

REZL VLASTIMIL prom. chem., BRNO

(54) Způsob elementární analýzy organických látek a zařízení k jeho provádění

Vynález se týká způsobu elementární analýzy organických látek a zařízení k provádění tohoto způsobu, které umožňuje střídavě provádět analýzu, založenou na dvou odlišných reakčních principech.

Současný stav instrumentace v elementární analýze uhlíku, vodíku, dusíku, kyslíku a síry lze charakterizovat plně automatickou funkcí zařízení, použitím moderních elektrovan s číslicovým výstupem, popřípadě malého počítače nebo programovatelného kalkulátoru k výslednému zpracování dat. Nejnovější trend vývoje této instrumentace je ovlivňován snahou po úplném odstranění nutnosti navažování analyzovaných vzorků. Použitý aritmetický postup vyžaduje současné stanovení uhlíku, vodíku, dusíku, popřípadě i síry spalováním vzorku, nejlépe systémem Pregl-Dumas a následující nebo paralelně prováděné současné stanovení kyslíku a vodíku, popřípadě ještě některého z předchozím způsobem stanovených elementů — uhlíku, vodíku, síry, vyžadující odlišný reakční způsob, to je redukční konverze na uhlík, hydrogenační štěpení. Je tedy nutno použít dvou analyzátorů s různými reakčními principy, popřípadě jeden analyzátor a střídavě u něj měnit náplň reaktoru a jeho podmínky. To při použití malého počítače k vyhodnocení dat není výhodné.

Tyto dosavadní nevýhody odstraňuje způsob elementární analýzy organických látek frontální

plynovou chromatografií, jehož podstatou je, že se analyzovaná látka jednak oxiduje, jednak redukuje a následovně oxiduje a to v obou případech odděleně a po sobě následovně ve dvou reakčních systémech a reakční produkty z obou reakčních systémů se shromažďují a ředí pomocí inertního nosného plynu ve společném ředicím prostoru objemu 100 až 1000 ml za konstantního tlaku, teploty a objemu, homogenizují se samovolnou difuzí, výsledná směs plynů se expanduje, popřípadě vytlačuje do dávkovacích trubic objemu 50 až 500 ml a odtud pomocí čistého nosného plynu dávkuje do společné chromatografické kolony.

Způsob umožňuje zařízení, sestávající ze zdroje nosného plynu například helia, který je spojen přes regulátor tlaku s vyrovnávací nádobou spojenou s měřičem tlaku. Vyrovnávací nádoba je spojena přes první jehlový ventil s měřicí částí detektoru, jednak přes druhý jehlový ventil, první dávkovač vzorků, první reaktor s měřičem tlaku a s třetím a čtvrtým ventilem prvního regulačního systému a jednak přes třetí jehlový ventil s druhým dávkovačem vzorků druhým reaktorem s měřičem tlaku, s třetím a čtvrtým ventilem druhého regulačního systému, přičemž oba regulační systémy jsou tvořeny každý šesti ventily v sérii zapojenými, přičemž první ventily jsou spojeny s chromatografickou kolonou, mezi prvními a druhými ventily a pá-

tými a šestými ventily jsou zapojeny dávkovací trubice, mezi druhými a třetími jsou napojeny výpustě do okolí a mezi čtvrtými a pátými ventily je zapojena ředící komora, zatímco šesté ventily jsou spojeny s vyrovnávací nádobou.

Hlavní předností způsobu a zařízení podle vynálezu je, že umožňuje současné stanovení uhlíku, vodíku, dusíku, kyslíku na jediném zařízení střídavým přiváděním analýz založených na oxidaci a redukci vzorku, při zachování požadované přesnosti stanovení pro individuální složky a maximálně automatizované funkce.

Vynález blíže objasní přiložený výkres, kde na obr. 1 je uvedeno funkční schéma zařízení a na obr. 2 grafický záznam analýzy.

Zařízení na obr. 1 sestává ze zdroje nosného plynu 1, který je spojen přes regulátor 12 tlaku s vyrovnávací nádobou 4, která je spojena přes čtvrtý jehlový ventil 16 s měřičem tlaku 17, dále první větev přes druhý jehlový ventil 14 a první dávkovač 5 vzorků, první reaktor 7 s měřičem tlaku 17 a s prvním regulačním systémem 2. Stejným způsobem je zapojena s vyrovnávací nádobou 4 i druhá větev přes třetí jehlový ventil 15 druhý dávkovač 6 vzorků, druhý reaktor 8 s měřičem tlaku 17 s druhým regulačním systémem 3. Vyrovnávací nádoba 4 je ještě spojena s referenční větví přes první jehlový ventil 13 s referenční částí detektoru 11, a s oběma regulačními systémy 2 a 3. Regulační systémy 2, 3 sestávají z šesti například membránových ventilů zapojených v sérii a ovládaných například selenoidovými ventily. První ventily 21, 31 regulačních systémů 2, 3 jsou spojeny s chromatografickou kolonou 10. Mezi prvními a druhými ventily 21, 22; 31, 32 jsou zapojeny dávkovací trubice 27 a 37. Mezi druhými a třetími ventily 21, 23; 32, 33 jsou zapojeny výpustě 28, 38 do okolí. Mezi třetími a čtvrtými ventily 23, 24; 33, 34 je napojen přívod z reaktoru 7, 8. Mezi čtvrtými a pátými ventily 24, 25; 34, 35 je napojena ředící komora 9. Mezi pátými a šestými ventily 25, 26; 35, 36 jsou zapojeny dávkovací trubice 27, 37. Šesté ventily 26; 36 jsou spojeny s vyrovnávací nádobou 4. Výhodné je ředící komoru 9, oba regulační systémy 2 a 3, chromatografickou kolonu 10 a detektor 11 termostatovat.

Průběh analýz je následující: vzorky v kapslích z hliníkové, cínové nebo stříbrné fólie se uloží do obou dávkovačů 5 a 6 vzorků. Výhodné jsou kotouče s otvory po obvodě. Pootočením kotouče propadají vzorky do vertikálně umístěné reakční trubice. Zařízení se nejprve vyplachuje nosným plynem až do ustavení konstantní slepé hodnoty pokusu v obou dávkovacích a reakčních větvích. Po jejím ustavení se dávkuje v první větví první vzorek z prvního dávkovače 5 vzorků do prvního reaktoru 7. Reakční produkty jsou unášeny nosným plynem do prvního regulačního systému 2, prochází přes čtvrtý ventil 24 do ředící komory 9 a posouvají píst 40 doprava ve směru ke druhému regulačnímu systému 3. Při této fázi zůstává třetí ventil 23 uzavřen. Po do-

razu pístu 40 k čelu ředící komory 9 stoupá v této tlak na předem nastavenou hodnotu, například přetlak 0,5 kp/cm², indikovanou měřičem tlaku 17. Poté se ředící komora 9 uzavře asi na 1,5 minuty, aby došlo k homogenizaci plynné směsi. Mezitím proudí nosný plyn z prvního reaktoru 7 přes třetí ventil 23 výpustí 28 do okolní atmosféry, čtvrtý ventil 24 je uzavřen. Stejným způsobem proudí nosný plyn také druhou větví přes druhý dávkovač 6 vzorků, druhý reaktor 8, druhý regulační systém 3, jeho třetím ventilem 33 výpustí 38 do okolní atmosféry, přičemž čtvrtý ventil 34 je uzavřen. Nosný plyn současně protéká přes šestý ventil 36 do druhé dávkovací trubice 37 a přes první ventil 31 přes chromatografickou kolonu 10 a detektor 11. Po homogenizaci směsi z prvního vzorku se tato nechá expandovat výpustí 28 přes první dávkovací trubici 27 při otevřeném druhém a pátém ventilu 22 a 25 v prvním regulačním systému 2. Současně s touto fází procesu se nadávkuje první vzorek z druhého dávkovače 6 vzorků do druhého reaktoru 8. Reakční produkty jsou vedeny do pravé části ředící komory 9 uzavřením třetího a otevřením čtvrtého ventilu 33 a 34 ve druhém regulačním systému 3. Píst 40 ředící komory 9 je posouván doleva ve směru k prvnímu regulačnímu systému 2 a současně vyprazdňuje levou část ředící komory 9 přes první dávkovací trubici 27. Po dorazu pístu 40 k levému čelu ředící komory 9 stoupá tlak v ředící komoře 9 až dosáhne požadované hodnoty. Současně s tím se počne dávkovat obsah plynné směsi z první dávkovací trubice 27 do chromatografické kolony 10 a to po krátkém natlakování asi 5 až 10 sekund, kdy je otevřen šestý ventil 26 a jsou uzavřeny první, druhý a pátý ventil, 21, 22, 25. Po otevření prvního ventilu 21, uzavření druhého ventilu 22 a dále zastavením přívodu čistého nosného plynu v druhém regulačním systému 3, uzavřením prvního a šestého ventilu 31 a 36 přechází obsah plynné směsi z dávkovací trubice 27 do chromatografické kolony 10. Poněvadž obsah první a druhé dávkovací trubice 27 a 37 činí řádově 100 ml, dochází v chromatografické koloně 10 k frontálnímu vyvíjení, jehož typický záznam pomocí detektoru 11 je graficky znázorněn na obr. 2.

Na vertikální ose je vyznačena hodnota výstupního napětí v mV v závislosti na časovém průběhu t vyznačeném na horizontální ose. Adsorpční průběh analýzy je charakterizován koncentračními stupni dusíku N₂, kyslíku O₂ a vody H₂O. Podobně desorpční průběh analýzy je také znázorněn příslušnými koncentračními stupni.

Analytické cykly se pravidelně střídají a opakuji. Samozřejmě může se provádět v obou cyklech stejná analýza, např. uhlíku C, vodíku H, dusíku N, příp. kyslíku O. K tomu, aby bylo možno používat jedné chromatografické kolony, jak pro stanovení uhlíku C, vodíku H, dusíku N, tak i kyslíku O, je třeba upravit reaktor při stanovení kyslíku O tak, že po redukční konverzi

vzorku na uhelném kontaktu se dodatečně oxiduje kyslíkem uhelnatý CO na kyslíkem uhličitý CO₂, vodík H₂ na vodu H₂O.

Přístrojové uspořádání podle obr. 1 a popsané shora může být také upraveno tak, že ředicí komora 9 s pístem 40 bude nahrazena komorou bez pístu, nejlépe baňkou. Toto uspořádání používá prakticky stejný postup s tím, že plnění dávkovacích trubic 27 a 37 se děje pouze expanzí směsi z baňky, zbytek v baňce se musí vypláchnout čistým nosným plynem z té reakční větve, kde bude následovat analýza. Vzhledem k předchozímu uspořádání se tedy prodlouží doba analýzy o výplach baňky, na druhé straně

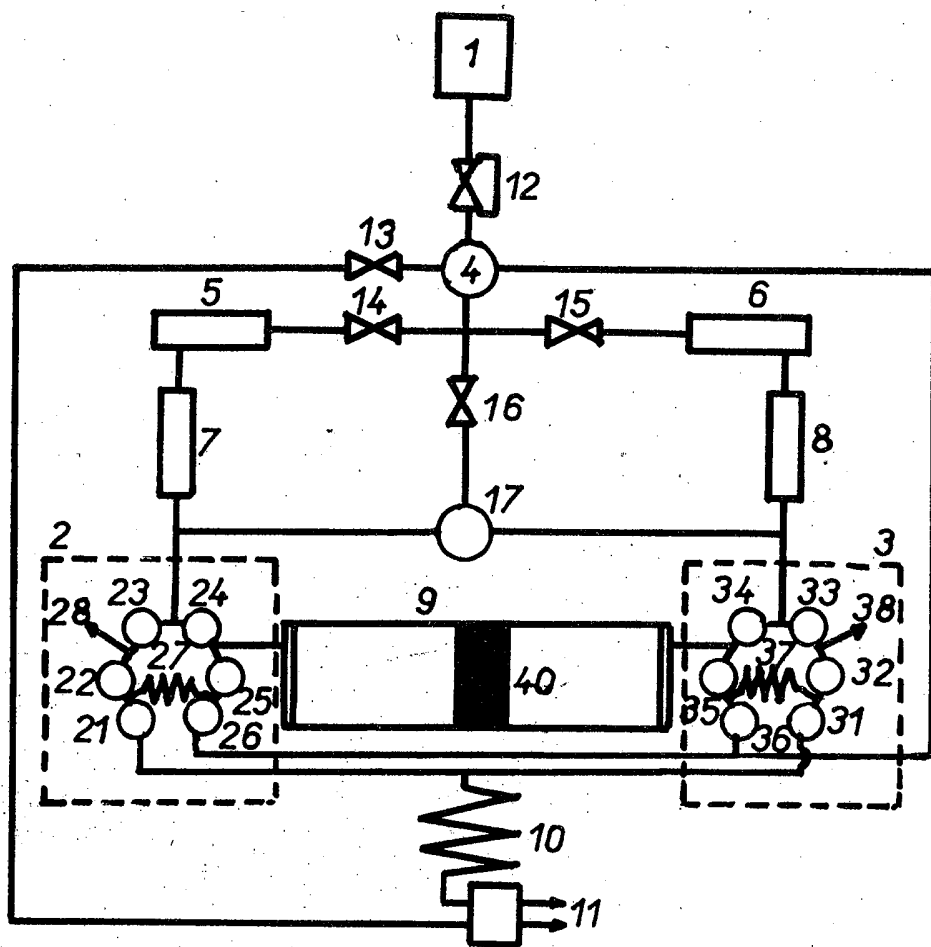
jsou touto verzí zcela odstraněny malé mrtvé objemy, které zůstávají v čelech válce ředicí komory 9 po dorazu pístu 40 a také odpadá nutnost mazání stěn válce olejem k snížení tření pístu a tím rozpustnost plynů v oleji.

Další variantu je možno získat použitím jednoho dávkovače 5 a jednoho reaktoru 7, který se spojí přes třicestný ventil s oběma regulačními systémy 2 a 3 a s měřičem tlaku 17. Obě analýzy se pak provádějí jednou větví, přičemž po analýze v oblasti prvního regulačního systému 2 se přepnutím třicestného ventilu provede analýza v oblasti druhého regulačního systému 3.

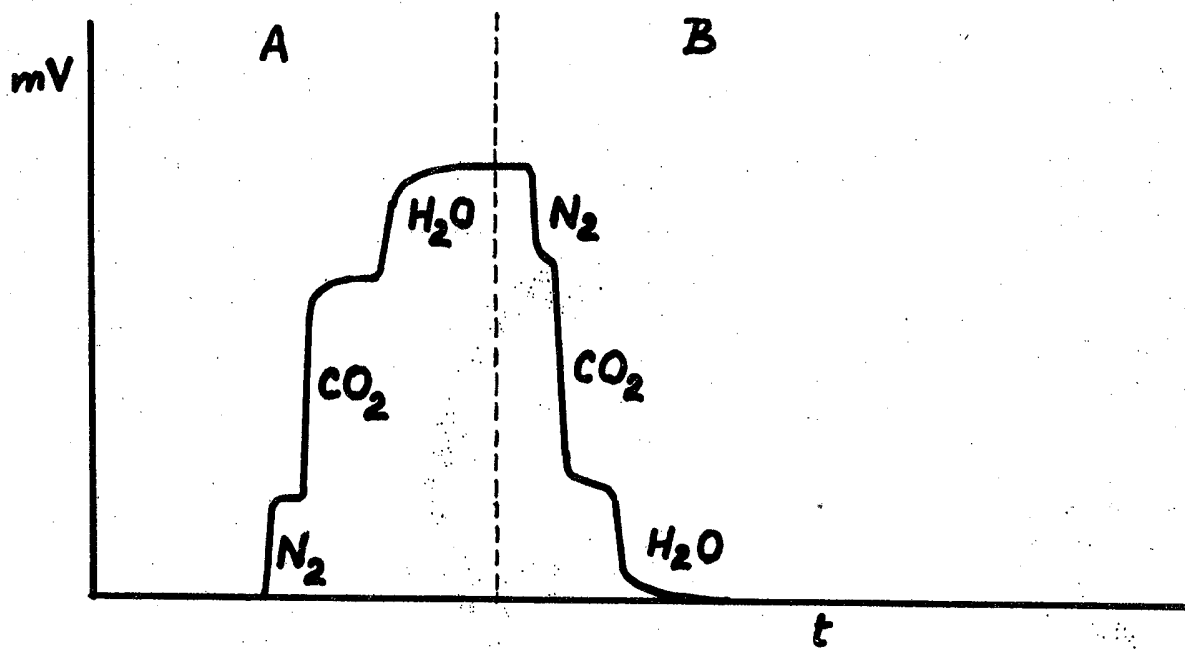
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob elementární analýzy organických látek frontální plynovou chromatografií, vyznačený tím, že se analyzovaná látka jednak oxiduje, jednak redukuje a následovně oxiduje a to v obou případech odděleně a po sobě následovně ve dvou reakčních systémech a reakční produkty z obou reakčních systémů se shromažďují a ředí pomocí inertního nosného plynu ve společném ředicím prostoru objemu 100 až 1000 ml za konstantního tlaku, teploty a objemu, homogenizují se samovolnou difuzí, výsledná směs plynů se expanduje, popřípadě vytlačuje do dávkovacích trubic objemu 50 až 500 ml a odtud pomocí čistého nosného plynu dávkuje do společné chromatografické kolony.
2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1, sestávající ze zdroje nosného plynu, například helia, který je spojen přes regulátor tlaku s vyrovnávací nádobou spojenou s měřičem tlaku, vyznačené tím, že vyrovnávací nádoba (4) je spojena přes první jehlový ventil (13)

s referenční částí detektoru (11), jednak přes druhý jehlový ventil (14), první dávkovač (5) vzorků, první reaktor (7) s měřičem tlaku (17) a s třetím a čtvrtým ventilem (23, 24) prvního regulačního systému (2) a jednak přes třetí jehlový ventil (15) s druhým dávkovačem (6) vzorků, druhým reaktorem (8) s měřičem tlaku (17), s třetím a čtvrtým ventilem (33, 34) druhého regulačního systému (3), přičemž oba regulační systémy (2, 3) jsou tvořeny každý šesti ventily v sérii zapojenými, přičemž první ventily (21, 31) jsou spojeny s chromatikou kolonou (10) mezi prvními a druhými ventily (21, 22; 31, 32) a pátými a šestými ventily (25, 26; 35, 36) jsou zapojeny dávkovací trubice (27, 37), mezi druhými a třetími ventily (22, 23; 32, 33) jsou zapojeny výpustě (28, 38) do okolí a mezi čtvrtými a pátými ventily (24, 25; 34, 35) je napojena ředicí komora (9) zatím co šesté ventily (26, 36) jsou spojeny s vyrovnávací nádobou (4).



obr. 1



obr. 2 .