



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

198 705

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 03 78
(21) PV 1944 - 78

(51) Int. Cl.³ G 01 N 1/00

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 01 12 82

(75)
Autor vynálezu - TENYGL JIŘÍ CSc., ing., PRAHA a VÁŇA JAROSLAV CSc., ing., PARDUBICE

(54) Způsob kontinuální analýzy plynů a kapalin

1

Vynález se týká způsobu provádění fyzikálněchemické analýzy roztoků v laboratořích i provozech. Je vhodný pro periodické i kontinuální automatické měření.

Vynálezu lze použít při měření a regulaci výrobních procesů, automatické laboratorní analýze jednotlivých vzorků, k detekci látek přítomných v malé koncentraci jako například při měření čistoty životního prostředí, v chromatografii a v jiných případech.

V dosud používaných metodách kontinuální analýzy se měření provádějí tak, že se analyzované médium, plyn nebo kapalina, uvádějí do styku s čidlem na určování koncentrace stanovené látky v analyzovaném médiu. Tento základní postup se provádí v mnoha variantách, při nichž se například analyzovaná kapalina uvádí do styku s proudem plynu, analyzovaný plyn se uvádí do styku s roztokem reakčního nebo pomocného činidla, analyzovaný plyn se nechá probublávat roztokem, v němž je umístěno čidlo a v mnoha dalších uspořádáních.

Nového a vyššího účinku při analýze plynů a kapalin lze dosáhnout použitím způsobu, který je předmětem tohoto vynálezu. Způsob kontinuální analýzy plynných a kapalných látek podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se analyzované médium smísí ve směšovacím prostoru s pěnотvorným činidlem, například s 20%ním roztokem sodné soli laurylsulfátu a 0,1 N kyselinou sírovou a dále s nosným plynem, například vzduchem a ve vzniklé pěně se určuje koncentrace stanovované látky, která je úměrná koncentraci stanovované látky v analyzovaném médiu.

198 705

V některých případech se analyzované médium směšuje s pomocným anebo reakčním činidlem, kterým může být kapalina nebo plyn.

Novým rysem metody podle vynálezu je, že se měření provádí v pěně - disperzi kapaliny a plynu, která je za přítomnosti pěnotvorného činidla stabilní a v jejíž objemové jednotce je při zachování stálých podmínek konstantní poměr mezi množstvím plynu a kapaliny. Vyjímecným rysem pěny je, že má podstatně vyšší objem než má kapalina v pěně zadržovaná, přičemž si však kapalina zachovává většinu původních vlastností kapaliny jako je elektrochemický potenciál, redox potenciál, vylučovací potenciál, tepelná a elektrická vodivost, absorpce záření a další parametry. Za přítomnosti pěnotvorného činidla je pěna, to znamená disperze plynu a kapaliny, dostatečně stálá a homogenní.

Při zachování stálého směšovacího poměru mezi plynem a kapalinou pak odpovídá koncentrace stanovované látky v objemové jednotce plynu koncentraci stanovované látky v analyzovaném médiu. Měření v pěně lze proto provádět za obdobných podmínek jako přímo v analyzovaném médiu. Vlivem velkého styčného povrchu se v pěně dosáhne rychlého ustavení fyzikální a chemické rovnováhy mezi plynem a kapalinou a rychlého průběhu chemických reakcí. Obě fáze jsou účinně směšovány a promíchávány i v případě, kdy se jejich průtokové rychlosti značně liší o hodnotu až několika řádů. Pomocí metody podle vynálezu lze bez nesnází uvádět do styku proud plynu s průtokovou rychlostí několik stovek mililitrů za minutu a proud kapaliny s průtokovou rychlostí řádu několika desetín mililitru za minutu. Tím lze nahromadit a zkoncentrovat v kapalině stanovovanou látku přítomnou v plynné fázi i ve velmi nízké koncentraci několika desetitisícin objemového procenta. Způsob podle vynálezu lze proto použít i při měření stopových koncentrací látek, například při sledování čistoty ovzduší, k detekci při kapalinové a plynové chromatografii a v dalších případech.

Je rovněž výhodné, že se při průchodu pěny podle vynálezu dosáhne intenzivní konvekce na povrchu čidla v detektoru na určování koncentrace stanovované látky. Jedním z důsledků tohoto jevu je, že se zvýší zejména rychlost odezvy čidla a dále reprodukovatelnost a citlivost měření.

K měření koncentrace stanovované látky v pěně lze použít bez jakýchkoliv úprav většinu běžných čidel, založených na měření fyzikálně-chemických parametrů jako je například pH, redox potenciál, elektrochemický potenciál, membránový potenciál, proud oxidace nebo redukce, průchod elektrického náboje, elektrická vodivost, pohlcování záření a dalších.

Mnohonásobně vyšší objem než je objem analyzovaného média má za důsledek i podstatné snížení zpoždění signálu čidla a zkreslení průběhu koncentrace. Snížení zpoždění je způsobeno dvěma vlivy. Prvním a na první pohled zřejmým důvodem je snížení dopravního zpoždění nižším objemem analyzovaného média přítomného v pěně v reakčním prostoru. Druhým důvodem je změna hydrodynamických podmínek v tomto prostoru. Analyzované médium je rozptýleno v pěně, čímž je omezena adsorpce stanovované látky na stěnách. Při použití pěny v metodě podle vynálezu se dosahuje zvýšení rychlosti vymývání stanovované látky se stěn zařízení a ke snížení tloušťky roztoku ulpívajícího na stěnách. To vše má za následek zvýšení rychlosti odezvy čidla.

Jako pěnотvorného činidla lze použít povrchově aktivních látek nejružnějších typů jako jsou látky anion aktivní, kation aktivní i látek neionogenních, například hydrofilních kolidů a dále i přírodních látek, které nemusí být přesně chemicky definovány. Požaduje se pouze, aby svou přítomností nerušily měření stanovované látky příslušným čidlem a aby chemicky nereagovaly s analyzovanou kapalinou nebo pomocným či reakčním činidlem. Vzhledem k tomu, že povrchově aktivní látky jsou vzhledem ke své chemické struktuře jen velmi málo reaktivní, není obtížné tento požadavek splnit. Lze použít roztoků mýdel, sulfonovaných mastných kyselin, saponátů, smáčedel, flotačních činidel a jiných látek, používaných v technické praxi pro přípravu pěny.

Koncentraci stanovované látky lze určovat čidlem buď přímo v analyzovaném médiu nebo po úpravě analyzovaného média přídavkem pomocného nebo reakčního činidla.

Jako pomocné činidlo slouží například roztok silného elektrolytu jako je chlorid draselný, který se přidává do analyzované kapaliny s cílem zvýšit její elektrickou vodivost a připravit tak podmínky pro její voltametrické stanovení na pevné elektrodě.

Jako reakční činidlo lze použít řady látek, které reagují se stanovovanou látkou za vzniku produktu, jehož koncentrace se určuje čidlem namísto koncentrace stanovované látky. Lze samozřejmě měřit i nepřímo, například diferenčně, a určovat úbytek reakčního činidla pro reakci se stanovovanou látkou. Jako reakčního činidla lze použít roztoků oxidačních činidel jako je jod, dvojchroman draselný, manganistan draselný nebo plynný chlor, roztoků redukčních činidel jako je síran železnatý, hydrochinon a jiné látky nebo přímo plynného kyslíčnicku siřičitého nebo jiných látek.

Pokud je analyzované médium kapalina, je třeba ji k vytvoření pěny směšovat s nosným plynem jako je vzduch, dusík, vodík, kyslíčnick uhlíčitý a jiné plyny, které mohou zároveň sloužit i jako reakční činidlo, například kyslíčnick siřičitý. Je-li však analyzované médium plyn, není přídavek nosného plynu nezbytný. Nosný plyn však lze přidávat například s cílem zřeďovat analyzované médium na koncentraci, jež je optimální pro detekci stanovované látky nebo produktu reakce stanovované látky s reakčním činidlem příslušným čidlem.

Dále jsou uvedeny příklady použití způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

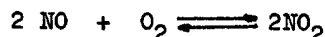
Kontinuální měření koncentrace kyslíčnicků dusíku v plynech s voltametrickým čidlem.

Analyzovaný plyn se přivádí do reakčního prostoru rychlostí $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, vzduch rychlostí $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ přičemž vzduch současně slouží jako nosný plyn a reakční činidlo rychlostí $0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, roztok 20 % hmot. sodné sole laurylsulfátu sloužící jako pěnотvorné činidlo a rychlostí $0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 0,1 N kyselina sírová. Přiváděné látky se směšují a vytvářejí pěnu, v níž jsou sloupce plynu odděleny tenkými přepážkami kapaliny podobně jako v mýdlových bublinách. Pěna proudí reakčním prostorem. Doba průchodu reagující směsi reakčním prostorem je asi 1 minuta.

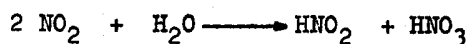
V reakčním prostoru dochází k reakci kyslíčnicku dusnatého s kyslíkem za tvorby kyslič-

198 705

níku dusičitého.



Kysličník dusičitý vzniklý oxidací a kysličník dusičitý, přítomný v analyzovaném plynu před vstupem do směšovacího prostoru reaguje s vodou za vzniku kyseliny dusité a dusičné.



Do analyzátoru je tedy přiváděna pěna, obsahující 0,05 N kyselinu sírovou a proměnlivé množství stejných koncentrací kyseliny dusité a dusičné, jež je úměrné celkové koncentraci kysličníků dusíku v analyzovaném plynu. Sodná sůl laurylsulfátu se reakce nezúčastňuje. Pěna smáčí povrch čidla a odchází do odpadu.

Jako čidlo slouží voltametrické čidlo s indikační elektrodou zhotovenou z platínového drátu, jenž je navinut v několika závitech na stonku solného mostu referentní Ag/AgCl elektrody. Platínová elektroda je udržována na konstantním potenciálu + 0,8 V proti 0,1 N Ag/AgCl elektrodě. Povrch platínové elektrody je smáčen pěnou a je na něm vytvářen film roztoku o definované tloušťce. Kyselina dusitá se na platínové indikační elektrodě anodicky oxiduje podle reakce



a procházející elektrický proud je úměrný koncentraci kysličníků dusíku v analyzovaném plynu.

K měření koncentrace kyseliny dusité lze použít i jiných typů čidel. Pokud je třeba, lze objem reakčního prostoru podstatně zmenšit na objem až několika ml a měřit koncentraci kyseliny dusité v reagující směsi ve stavu dynamické rovnováhy.

Příklad 2

Kontinuální stanovení organických látek po separaci na chromatografické koloně.

Do směšovacího prostoru se přivádí rychlostí 0,5 ml . min⁻¹ analyzovaný roztok, jímž je eluát z chromatografické kolony, dále rychlostí 100 ml . min⁻¹ vzduch sloužící jako nosný plyn, rychlostí 0,5 ml . min⁻¹ vodný roztok 0,05 N jodu sloužící jako reakční činidlo rychlostí 0,3 ml . min⁻¹ roztok 1 N chloridu draselného jako pomocné činidlo ke zvýšení vodivosti reagující směsi a 5 % hmot. roztok neionogenního detergentu sloužícího jako pěnnotvorné činidlo.

V reakčním prostoru a částečně již ve směšovacím prostoru dochází k reakci mezi stanovenou látkou přítomnou v analyzovaném roztoku s jodem. Tato reakce může být například oxidace stanovené látky jodem podle schematické reakce



kde Red značí stanovenou látku a Ox produkt její oxidace jodem.

Koncentraci stanovované látky lze určovat v pění z úbytku jodu nebo naopak z koncentrace jodidových iontů vzniklých při reakci. Koncentraci jodu nebo jodidu lze určovat mnoha typy čidel, například kolorimetrickým, v němž se měří změna barvy reagující směsi, potencio-
metrickým, v němž se měří pomocí platinové elektrody redox potenciál reagující směsi úměr-
ný koncentraci jodu nebo pomocí inotově-selektivní elektrody membránový potenciál úměrný
koncentraci jodidů, nebo čidlem voltametrickým, v němž se měří limitní proud oxidace jodido-
vých iontů na elementární jod nebo naopak limitní proud redukce jodu na jodidové ionty. Při
měření v pění metodou podle vynálezu je možno použít k detekci běžných typů čidel s objemem
několika ml, aniž by se tím zvětšilo zpoždění a došlo k rozmazání píků stanovované látky
vzniklých separací v chromatografické koloně.

V řadě případů, kdy je stanovovaná látka sama elektrochemicky, opticky nebo jinak
aktivní, není třeba používat reakční činidlo, v našem případě roztok jodu a stanovovanou
látku lze určovat v pění přímo příslušným čidlem. Je to například při stanovení různých
aromatických nitrosloučenin, které jsou elektrochemicky aktivní a podléhají katodické re-
dukci. Tyto látky lze stanovovat v pění přímo, například voltametrickým čidlem s platino-
vou nebo uhlíkovou indikační elektrodou. Aby se odstranil rušivý vliv kyslíku, je třeba
v tomto případě používat jako nosného plynu dusíku, vodíku nebo jiného inertního plynu.

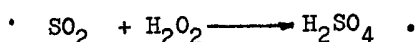
Lze stanovovat i plynné nebo těkavé látky a způsob podle vynálezu používat k detekci
látek při plynové chromatografii. Stanovovaná látka se rozpouští v pomocném činidle nebo
reaguje v pomocném činidle a její koncentrace se pak stanovuje v pění pomocí některého
čidla na měření koncentrace látek v kapalinách. Způsob práce je obdobný jako při analýze
jiných plynů, jak je uvedeno například v příkladu 1.

Příklad 3

Kontinuální stanovení kysličníku siřičitého ve vzduchu.

Do směšovacího prostoru se přivádí rychlostí 300 ml . min⁻¹ proud analyzovaného vzdu-
chu, 1 % hmot. roztok peroxidu vodíku rychlostí 1 ml . min⁻¹ a 1 až 5 % hmot. roztok pří-
rodného pěnotvorného činidla jako je například vaječný bílek nebo želatina.

V reakčním prostoru o objemu asi 50 ml dochází k oxidaci kysličníku siřičitého peroxi-
dem vodíku podle známé reakce



Pěna reagující směsi prochází trubicí analyzátoru a smáčí stěny čidla. Změna vodivosti
filmu na stěnách čidla mezi dvěma platinovými elektrodami je úměrná koncentraci kysličníku
siřičitého ve vzduchu a je měřena konduktometrem.

Uvedené příklady nijak nevyčerpávají možnosti použití způsobu podle vynálezu, jež lze
aplikovat i v mnoha dalších případech.

188 705

1. Způsob kontinuální analýzy plyných a kapalných látek, vyznačený tím, že se analyzované médium smísí ve směšovací prostor s pěnotvorným činidlem například s 20%ním roztokem sodné soli laurylsulfátu a 0,1 N kyselinou sírovou a dále s nosným plynem, například vzduchem a ve vzniklé pěně se určuje koncentrace stanovované látky, která je úměrná koncentraci stanovované látky v analyzovaném médiu.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se analyzované médium směšuje s pomocným anebo reakčním činidlem, jež může být kapalina nebo plyn.

1 výkres

