



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 661

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 27/12

(21) PV 1723-87.C

(22) Přihlášeno 16 03 87

(40) Zveřejněno 12 05 89

(45) Vydáno 3.12.1990

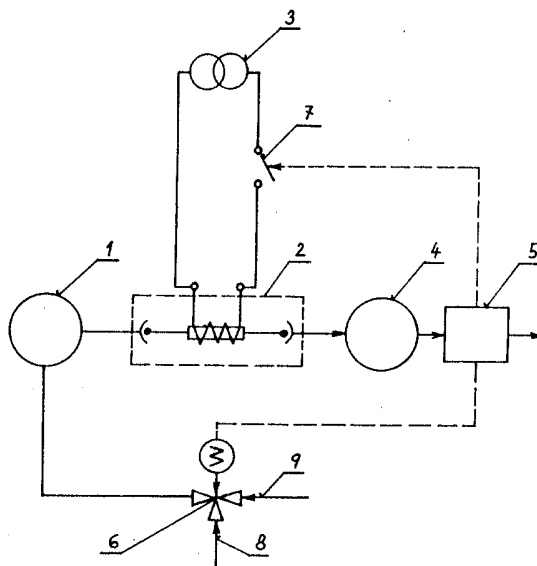
(75)
Autor vynálezu

FEXA JOSEF ing. CSc.,
POKORNÝ RICHARD ing., PRAHA

(54)

Způsob stanovení malých koncentrací oxidovatelných
plynů a par ve vzduchu

(57) Způsob kvantitativního stanovení spočívá v tom, že se analyzovaný vzorek vzduchu nebo plynu uvede do kontaktu s látkou, v níž se na principu adsorpce nebo absorpce zkoncentrují oxidovatelné plyny a páry, na tento koncentrát se působí energií, například tepelnou a zkoncentrované oxidovatelné plyny a páry se uvolní do prostoru, v němž je umístěno polovodičové čidlo, jehož signál indikuje obsah oxidovatelných plynů a par ve vzduchu nebo inertních plynech.



Vynález se týká kvantitativního stanovení malých koncentrací oxidovatelných plynů a par polovodičovými čidly s využitím koncentračního členu zejména v případech, kdy stanovované koncentrace leží pod mezí stanovitelnosti a dále tam, kde se požaduje kvantitativní stanovení s vyšší přesností.

Nízké koncentrace plynů a par lze v současné době stanovit metodami absorpční spektrální fotometrie nebo infračervené spektrofotometrie, které vyžadují složitou a nákladnou přístrojovou techniku. Využití polovodičových čidel pracujících na principu změny odporu nebo jiných elektrických parametrů na rozhraní polovodičových zrn, tenkých nebo tlustých vrstev v závislosti na koncentraci oxidovatelných plynů a par je omezeno nízkou selektivitou, malým lineárním dynamickým rozsahem a nestálostí elektrických parametrů, zvláště pak nestálostí nulové linie. Tyto nevýhody nedovolují využití těchto metod ke kvalitativnímu a kvantitativnímu stanovení koncentrací oxidovatelných plynů a par.

Dále jsou známy separační a koncentrační metody využívající vlastností různých pevných nebo kapalných látek, například sorbentů, permeačních membrán apod. Tyto metody umožňují jednak oddělení určité složky plynu nebo páry ze směsi a zkoncentrování oddělené složky na vhodném sorbentu tak, že po jejich následné desorpci je možné stanovení i velmi nízkých koncentrací běžnými detektory.

Vzhledem k citlivosti a detekčním limitům dosud používaných detektorů musí být doba potřebná ke zkoncentrování potřebného množství látky k reprodukovatelnému stanovení relativně dlouhá, detekční přístroje jsou složité a nákladné.

Uvedené nedostatky lze odstranit způsobem kvantitativního stanovení malých koncentrací oxidovatelných plynů a par ve vzduchu nebo inertních plynech polovodičovými čidly podle vynálezu, který spočívá v tom, že se analyzovaný vzorek vzduchu nebo plynu uvede do kontaktu s látkou, v níž se na principu adsorpce nebo absorpce zkoncentrují oxidovatelné plyny a páry, na tento koncentrát se působí energií, například teplem, a zkoncentrované oxidovatelné plyny a páry se uvolní do prostoru, v němž je umístěno polovodičové čidlo, jehož signál indikuje obsah oxidovatelných plynů a par ve vzduchu nebo inertních plynech.

Tímto způsobem lze dosáhnout velkého lineárního dynamického rozsahu (kalibrační graf je přímka, u polovodičového čidla zařazeného "in line" to byla exponenciální závislost). Nulové koncentraci odpovídá nulový obsah plochy, takže nestabilita nulové linie čidla se zde vůbec neprojeví, zvětší se podstatně poměr signálu k šumu. Vysoké citlivosti polovodičových čidel v oblasti nízkých koncentrací lze plně využít, zařazením koncentračního členu lze posunout mez stanovitelnosti do oblasti nižších koncentrací. Protože časy potřebné k dosažení mezí stanovitelnosti jsou velmi krátké, lze tohoto způsobu využít i ke kontinuálnímu stanovení s krátkým intervalem vzorkování sorpce-desorpce. Protože tento způsob vyžaduje použití určité řídicí logiky pro sorpci, desorpci, určení prahu detekce, integraci píků a výpočet koncentrace, je výhodné k zajištění těchto operací využít mikropočítač. Zařazením vnitřního standardu, pomocí kterého se určí směrnice cejchovní přímky, lze tak dosáhnout vysoké přesnosti stanovení nízkých koncentrací plynů nebo par, přičemž nastavení může být automatické nebo ruční. Přesnost stanovení koncentrace je omezena především přesností stanovení prošlého objemu vzorku koncentračním členem. Skutečnost, že cejchovní graf je přímka, která prochází počátkem, usnadňuje seřizování a kalibraci analyzátoru.

Příklad konkrétního provedení pro stanovení par ethanolu ve vzduchu podle tohoto způsobu je uveden na obr. 1 až 4 a v dalším popisu.

Na obr. 1 je znázorněno zařízení pro stanovení par ethylalkoholu ve vzduchu podle vynálezu. Na obr. 2 je uvedena závislost časové odezvy desorpčních píků pro různé hmotnosti ethylalkoholu. Na obr. 3 je uvedena závislost velikosti plochy pod desorpčním píkem na hmotnosti ethanolu. Na obr. 4 je uvedena závislost výšky píků na hmotnosti ethanolu.

Na obr. 1 je znázorněno zařízení pro stanovení par ethylalkoholu ve vzduchu. Výstup čerpadla 1 je připojen ke vstupu do koncentračního členu 2, v němž je umístěna trubička se sorbentem na bazi aktivního uhlí, která je opatřena odporovým ohřevem se zdrojem konstantního proudu 3. Výstup koncentračního členu 2 je připojen na prostor 4 s polovodičovým čidlem, jehož výstup signálu je napojen na vyhodnocovací zařízení 5. Vyhodnocovací zařízení je propojeno se spínačem 7 topného okruhu a s dvojcestným solenoidovým ventilem 6, který je napojen na přívod 8 vzorku a přívod 9 vzduchu.

Čerpadlem 1 o konstantním průtoku $2,5 \text{ ml s}^{-1}$ je dopravován vzorek do koncentračního členu 2, kde je zachycován ethanol na vrstvě aktivního uhlí Supersorbon H v trubičce o vnitřním průměru 4 mm, délce náplně 10 mm (kapacita náplně 5 až 6 mg ethanolu). Po zvolené době vzorkování vyšle analyzátor řídicí impuls na přepínací ventil 6, který se přestaví do polohy "vzduch". Současně se zapíná zdroj proudu 3 pro ohřev koncentračního členu 2 (trubička s aktivním uhlím). Příkon topení je nastaven tak, aby teplota náplně nepřesáhla 110°C , při vyšší teplotě by mohlo dojít k degradaci náplně pyrolýzou. Průběh teplotního gradientu není významný pro přesnost stanovení.

Desorbované páry ethanolu jsou vytěšňovány proudem vzduchu z nepřetržitě pracujícího čerpadla 1 a procházejí prostorem 4 s polovodičovým čidlem. Desorpční pík je vyhodnocován polovodičovým čidlem jako napětí $U = f\left(\frac{1}{R_x}, t\right)$ vyhodnocovacím zařízením 5, kde R_x je odpor čidla, t je čas. Vyhodnocovací zařízení stanoví hmotnost ethanolu integrací plochy píku nebo z výšky píku metodou kalibrační přímky. Směrnice kalibrační

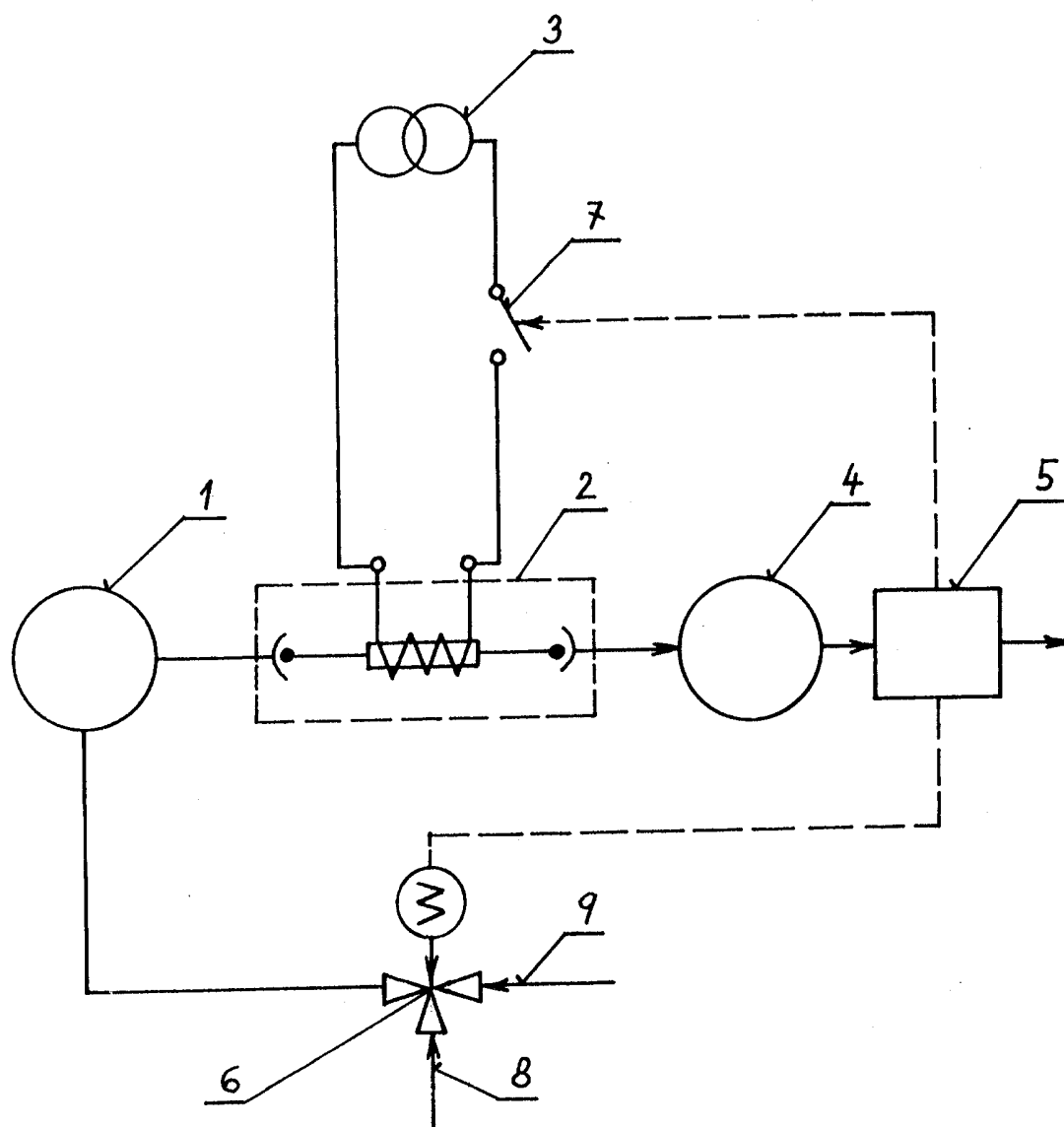
přímky je určována pomocí občasného vzorkování vzduchu o známé koncentraci ethanolu (standardu) do koncentračního členu.

Příklad časové odezvy desorpčních píků pro různé hmotnosti ethanolu je uveden na obr. 2, kde na ose x je vynesena čas, na ose y výstupní napětí čidla, které je v relaci s hmotnostním obsahem ethanolu ve vzorku. Závislost plochy pod desorpčním píkem na hmotnosti ethanolu je uvedena na obr. 3. Ze znalosti průtoku vzorku a doby vzorkování lze pak vypočítat koncentraci vstupujících par ethanolu. Pro srovnání je na obr. 4 uvedena závislost výšky píků na hmotnosti ethanolu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

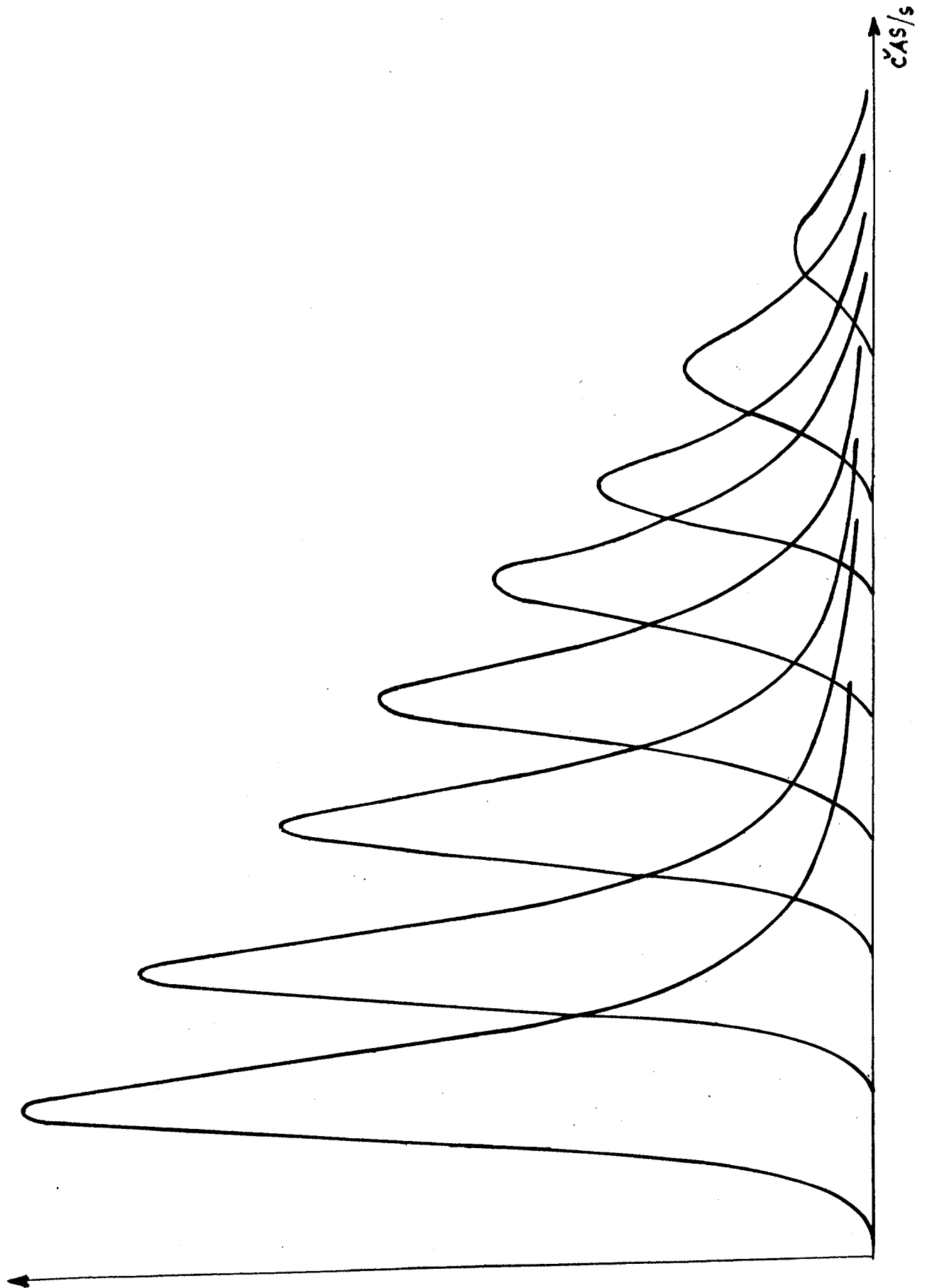
Způsob kvantitativního stanovení malých koncentrací oxidovatelných plynů a par ve vzduchu nebo inertních plynech polovodičovými čidly, vyznačující se tím, že se analyzovaný vzorek vzduchu nebo plynu uvede do kontaktu s látkou, v níž se na principu adsorpce nebo absorpce zkoncentrují oxidovatelné plyny a páry, na tento koncentrát se působí energií, například tepelnou, a zkoncentrované oxidovatelné plyny a páry se uvolní do prostoru, v němž je umístěno polovodičové čidlo, jehož signál indikuje obsah oxidovatelných plynů a par ve vzduchu nebo inertních plynech.

3 výkresy

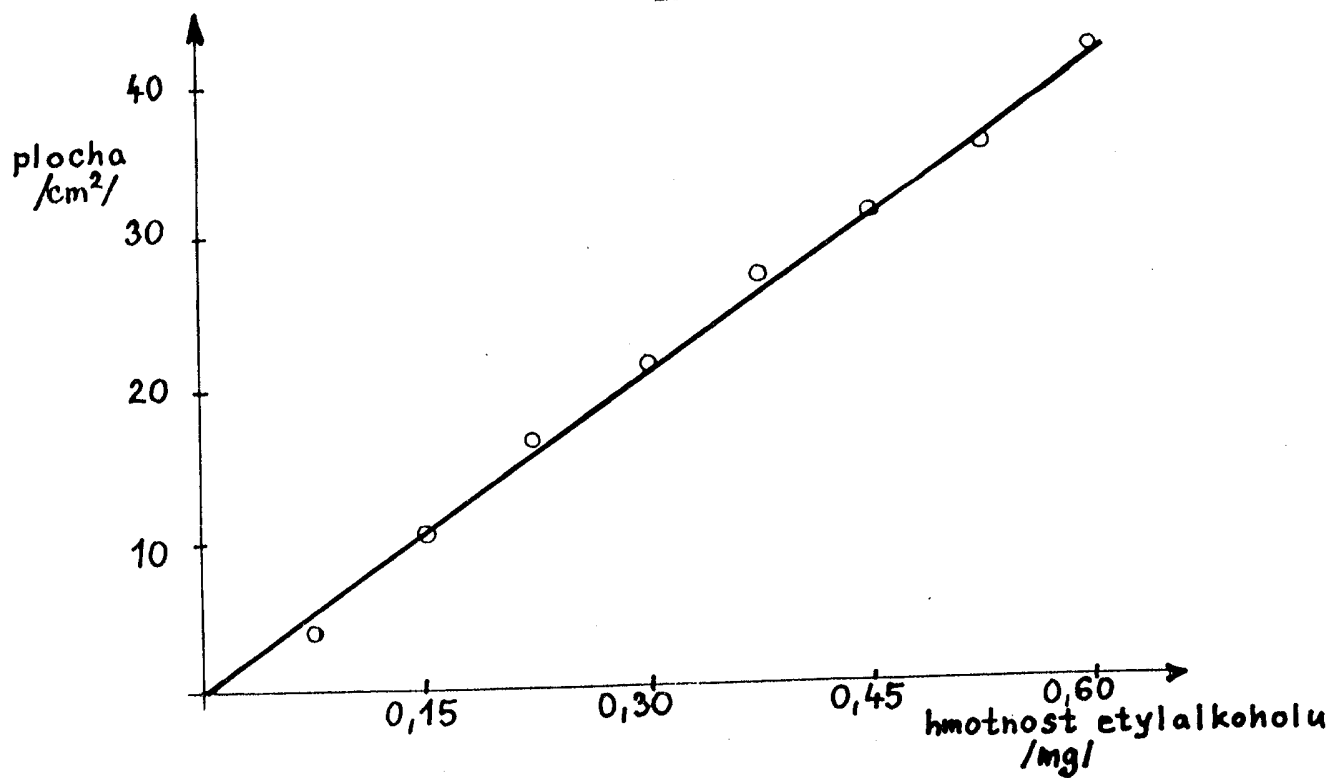


OBR. 1

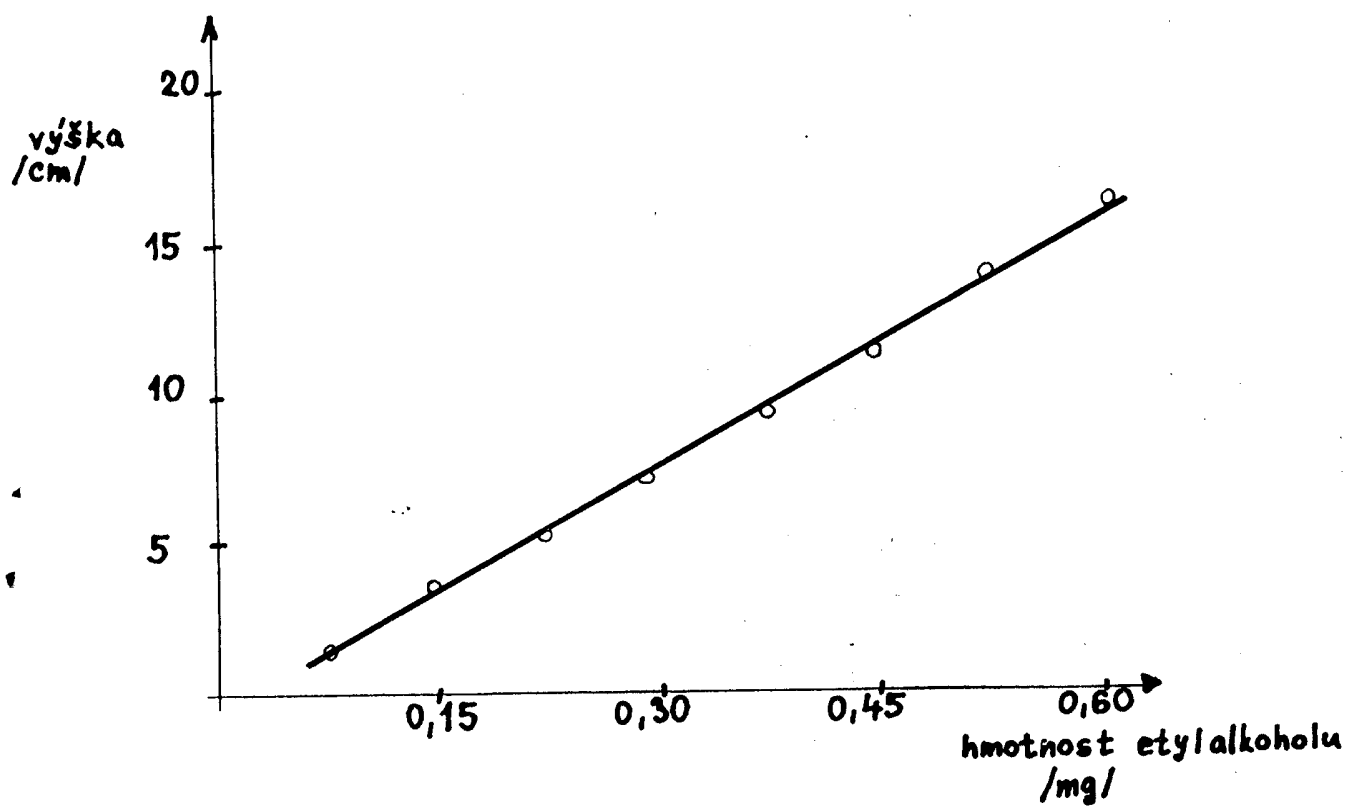
ODEZVA
ČIDLA /V



Obr. 2



OBR. 3



OBR. 4