



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203776
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 28 03 78
(21) (PV 2990-79)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 06 83

(51) Int. Cl.³
G 01 J 3/42
G 01 N 27/26

(75)

Autor vynálezu

TENYGL JIŘÍ ing. CSc., PRAHA a VÁŇA JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Zařízení pro kontinuální analýzu plynů a kapalin

1

Vynález se týká zařízení pro kontinuální analýzu plynů a kapalin v laboratoři i v provozní praxi, které umožňuje provádět analýzu za umělého vytváření pěny.

Při dosud známých způsobech a zařízeních pro kontinuální analýzu plynů a kapalin se analyzované médium přivádí do analyzátoru buď ve formě plynu nebo kapaliny a přichází do styku s čidlem pro určování koncentrace stanovované látky. Uspořádání zařízení se mění pouze v závislosti na tom, zda se například analyzovaný plyn nechává probublávat roztokem, v němž je umístěno čidlo pro měření, používá se pomocných nebo reakčních roztoků, proudů nosných plynů a podobně.

Zařízení, které je předmětem tohoto vynálezu, je vytvořeno pro způsob, při němž se analyzované médium směšuje s pěnотvorným čidlem a koncentrace analyzované látky se určuje ve vzniklé pění. Podstata zařízení pro kontinuální analýzu plynů a kapalin podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že je tvořeno směšovačem sestávajícím z nádoby nebo trubice, opatřené přívodem analyzovaného média s přívodem nosného plynu, přívodem pěnотvorného čidla, alespoň jedním přívodem pomocného čidla a/nebo přívody reakčního čidla, dále odvodem pěny a popřípadě míchadlem, přičemž na od-

2

vod pěny je napojen reakční prostor spojený s analyzátozem, v němž je umístěno čidlo, a který je opatřen přívodem pěny a odvodem pěny.

K měření koncentrace stanovované látky v pění 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 v zařízení a dalších.

Mnohonásobně vyšší objem pěny než je objem analyzovaného média má za důsledek podstatné snížení zpoždění signálu čidla a tím přesnější stanovení průběhu koncentrace. Snížení zpoždění je způsobeno dvěma vlivy. Prvním a na první pohled zřejmým důvodem je, že množství analyzovaného média přítomného v pění, jež se nachází v zařízení podle vynálezu v reakčním prostoru mezi směšovačem a čidlem analyzátoru je menší. Druhým důvodem je změna hydrodynamických podmínek v tomto prostoru. Analyzované médium je rozptýleno v pění, 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 se používá povrchově aktivních látek nejrůznějších typů, jako jsou látky anionaktivní, kationaktivní i látek neionogenních, například hydrofilních koloidů a dále i přírodních látek, které nemusí být přesně chemicky definovány. Lze použít roztoků mýdel, sulfonovaných mastných kyselin, saponátů, smáčedel, flotačních činidel a jiných látek, používaných v technické praxi pro přípravu pěny.

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu je schematicky znázorněno na přiloženém výkresu. Jeho podstatné součásti tvoří analyzátor 3, reakční prostor 5 a směšovač 6.

Analyzátor 3 je opatřen odvodem 2 pěny, přívodem 4 pěny a je v něm umístěno čidlo 1 na měření koncentrace stanovované látky v pění. Lze použít většiny běžně používaných čidel založených na měření fyzikálně-chemických parametrů. Zvláště výhodné je použití čidel na elektrochemickém principu. Jsou to především čidla potenciometrická, vytvořená párem elektrod-indikační a referenční elektrodou. Jako indikační elektrodu lze například použít skleněnou elektrodu na měření pH, platinovou, uhlíkovou nebo jinou inertní elektrodu na měření redox-potenciálu, iontově selektivní elektrodu na měření membránového potenciálu a dalších typů elektrod.

Jako referenční elektrodu lze použít běžně používaných elektrod, jako například kalomelovou elektrodu, oddělenou od analyzovaného média solným mostem nebo argentchloridovou elektrodu, umístěnou přímo v analyzovaném médiu. Na prostorovém umístění obou elektrod příliš nezáleží.

Lze použít i různých druhů pevných elektrod a měření provádět na principu voltametrie nebo konduktometrie. Rovněž lze použít čidla, založená na měření absorpce viditelného a neviditelného záření, například čidla kolorimetrická.

Reakční prostor 5 je vytvořen prostorem libovolného tvaru, nejlépe však trubicí, která spojuje přívod 4 pěny analyzátoru 3 s odvodem 7 pěny směšovače 6. Objem reakčního prostoru 5 je zvolen v závislosti na průtokové rychlosti pěny a rychlostní konstantě reakce mezi stanovovanou látkou a reakčním činidlem tak, aby během průchodu pěny reagující směsi reakčním prostorem 5 mohlo dojít k reakci mezi stanovovanou látkou a reakčním činidlem. Obvykle dostačuje, je-li doba průchodu pěny reagující směsí několik sekund. Při vysoké rychlostní konstantě nebo v případech, že lze provádět přímé měření koncentrace stanovované látky čidlem 1 bez předchozí chemické reakce mezi stanovovanou látkou a reakčním činidlem, lze objem reakčního prostoru 5 značně zmenšit. Je pak možné přímo spojit přívod 4 pěny analyzátoru 3 s odvodem 7 pěny smě-

šovače 6 a objem reakčního prostoru 5 tak podstatně snížit.

Směšovač 6 je vytvořen nádobou libovolného tvaru nebo trubicí, jež je opatřena přívodem 9 pěnотvorného činidla, přívodem 10 analyzovaného média a popřípadě i přívodem 11 nosného plynu, přívodem 12 reakčního činidla, přívodem 13 pomocného činidla a míchadlem 8. Na tvaru směšovače 6 příliš nezáleží, neboť v případě pěnотvorného činidla lze získat stabilní pěnu i ve směšovači velmi jednoduchého tvaru, vytvořeného například trubicí, k níž jsou připojeny výše uvedené přívody. Tvorba pěny může být usnadněna míchadlem 8 nebo jiným druhem pomocného zařízení na homogenizaci reagující směsi, například mechanickým nebo ultrazvukovým vibrátorem, ejektorem, odstředivým čerpadlem nebo jinými zařízeními, event. způsoby.

Zařízení podle vynálezu může být opatřeno i jiným pomocným zařízením, například zařízením na rozrušování pěny, které je připojeno k odvodu 2 pěny analyzátoru 3. Rozrušování pěny lze provádět mechanicky, například náhlým zvětšením průřezu trubice odvodu 2 pěny, chemicky přidávkou odpěňovače, fyzikálně vedením pěny podél elektricky zahříváného drátu a jinými způsoby.

Dále jsou uvedeny příklady použití zařízení podle vynálezu.

Příklad 1

Kontinuální měření koncentrace kyslíčnicku dusíku v plynech s voltmetrickým čidlem.

Měření se provádí v zařízení podle vynálezu znázorněném na výkresu. Do směšovače 6 se přivádí: přívodem 10 analyzovaný plyn rychlostí 50 ml. min⁻¹, přívodem 11 vzduch rychlostí 200 ml. min⁻¹, přičemž vzduch současně slouží jako nosný plyn a reakční činidlo, přívodem 9 rychlostí 0,3 ml. min⁻¹, roztok 20 % hmot. sodné soli laurylsulfátu sloužící jako pěnотvorné činidlo a přívodem 13 rychlostí 0,3 ml. 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 5, jež je vytvořen trubicí o vnitřním průměru 7 mm a o celkovém objemu 250 ml. Doba průchodu reagující směsi reakčním prostorem 5 je asi 1 minuta.

Do analyzátoru 3 je tedy přívodem 4 přiváděna pěna, obsahující 0,05 N kyseliny sírové a proměnlivé množství stejných koncentrací kyseliny dusité a dusičné, jež je úměrné celkové koncentraci kyslíčnicku dusíku v analyzovaném plynu. Sodná sůl laurylsulfátu se reakce nezúčastňuje. Pěna smáčí povrch čidla 1 a odchází odvodem 2 do odpadu.

Jako čidlo 1 slouží voltmetrické čidlo s indikační elektrodou zhotovenou z platinového drátu, jež je navinut v několika závitech

na stonku solného mostu referentní Ag/AgCl elektrody. Stonek je umístěn v ose válcové nádoby analyzátoru 3 a je na dolním konci opatřen skleněnou fritou. Platinová elektroda je udržována na konstantním potenciálu $+0,8$ V proti 0,1 N Ag/AgCl elektrodě. Povrch platinové elektrody je smáčen pěnou a je na něm vytvářen film roztoku o definované tloušťce.

K měření koncentrace kyseliny dusité lze použít i jiných typů čidel. Pokud je třeba, lze objem reakčního prostoru 5 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.

Měření se provádí v zařízení podle vynálezu, jež bylo popsáno v příkladu 1. Objem reakčního prostoru 5 je asi 10 ml, takže doba průchodu reagující směsi reakčním prostorem je asi 0,10 sekundy.

Do směšovače 6 se přivádí přívodem 10 rychlostí $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ analyzovaný roztok, jímž je eluát z chromatografické kolony, dále přívodem 11 rychlostí $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ vzduch sloužící jako nosný plyn, přívodem 12 rychlostí $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ vodný roztok 0,05 N jodu sloužící jako reakční činidlo, přívodem 13 rychlostí $0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 1 N roztok chloridu draselného sloužícího jako pomocné činidlo ke zvýšení vodivosti reagující směsi a přívodem 9 5 % hmot. roztok neionogenního detergentu sloužícího jako pěnотvorné činidlo.

V reakčním prostoru 5 a částečně již ve směšovači 6 dochází k reakci mezi stanovenou látkou přítomnou v analyzovaném roztoku s jodem.

Koncentraci stanovené látky lze určovat v pěně 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, potenciometrickým, v němž se měří pomocí platinové elektrody redox-potenciál reagující směsi úměrný koncentraci jodu nebo pomocí iontově-selektivní elektrody membránový potenciál úměrný koncentraci jodidů, nebo čidlem voltametrickým, v němž se měří limitní proud oxidace jodidových iontů na elementární jod nebo naopak

limitní proud redukce jodu na jodidové ionty. Při měření v pěně 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 stanovené látky vzniklých separací v chromatografické koloně.

Lze stanovovat i plynné nebo těkavé látky a způsob a zařízení 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 pěně 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.

Měření se provádí v zařízení podle vynálezu znázorněném na výkresu.

Do směšovače 6 se přivádí přívodem 10 rychlostí $300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ proud analyzovaného vzduchu, přívodem 12 1 % hmot. roztok peroxidu vodíku rychlostí $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a přívodem 9 1 až 5 % hmot. roztok přírodního pěnотvorného činidla, jako je například vaječný bílek nebo želatina.

V reakčním prostoru 5 o objemu asi 50 ml dochází k oxidaci kysličníku siřičitého peroxidem vodíku.

Vzniklá kyselina sírová se rozpouští v kapalině reagující směsi. Pěna se odvádí do konduktometrického analyzátoru 3. Analyzátor sestává z trubice opatřené na dolním konci přívodem pěny 4 a na horním konci odvodem pěny 2. V ose trubice analyzátoru 3 je umístěno čidlo 1 sestávající ze skleněné tyčinky, na níž je bifilárně navinuto několik závitů dvou platinových drátů. Dráty slouží jako elektrody a jsou připojeny ke konduktometru na měření elektrické vodivosti.

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 a zařízení podle vynálezu, jež lze aplikovat i v mnoha dalších případech.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Zařízení pro kontinuální analýzu plynů a kapalin, vyznačené tím, že je tvořeno směšovačem (6) sestávajícím z nádoby nebo trubice, opatřené přívodem (10) analyzovaného média s přívodem (11) nosného plynu, přívodem (9) pěnотvorného činidla, alespoň jedním přívodem (13) pomocného činidla

a/nebo přívody (12) reakčního činidla, dále odvodem (7) pěny a případně míchadlem (8), přičemž na odvod (7) pěny je napojen reakční prostor (5) spojený s analyzátozem (3), v němž je umístěno čidlo (1) a který je opatřen přívodem (4) pěny a odvodem (2) pěny.

1 list výkresů

203776

