



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 02 07 81
(21) (PV 5097-81)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 10 85

220042
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 D 15/08

(75)

Autor vynálezu

ŠLAIS KAREL RNDr., BRNO

(54) Detektor k měření koncentrace složek v kapalině

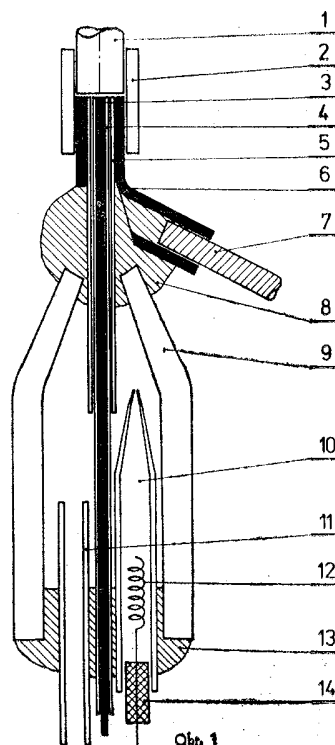
1

Vynález se týká detektoru, který umožní měření koncentrace složek v kapalině, například pro registraci změny složení efluentu z chromatografické kolony. Detektor umožňuje zmenšit měrný prostor v objemu pod $1 \mu\text{l}$ při vysoké citlivosti a minimální detekovatelné koncentraci.

Podstatou detektoru jsou dvě koaxiálně v sobě nasunutě kapiláry, kde vnější kapilára je v trubce spojené s pomocnou elektrodou s mezerou a ve vnitřní kapiláře je provlečena měrná elektroda, s níž je souběžně v nádobce upevněna referentní elektroda.

Detektor je určen zejména pro využití u kapalinových chromatografů.

2



Vynález se týká detektoru k měření koncentrace složek v kapalině, například k registraci změny složení efluentu z chromatografické kolony.

Analýza kapalin, zejména sledování změn obsahu složek v proudících kapalinách v závislosti na čase, je stále aktuálnější technickým problémem. Zvláště registraci změny složení efluentu z chromatografické kolony je v posledních letech věnována zvýšená pozornost. Nejčastěji jsou využity principy založené na měření vhodné fyzikální nebo fyzikálně chemické veličiny, která je ve známém a reprodukovatelném vztahu ke koncentraci sledované složky v kapalině, jako například: absorbance, fluorescence, index lomu, permitivita, elektrolytická vodivost nebo elektrolytický proud.

Společným požadavkem na způsoby měření koncentrace složky v kapalině vytékající z kolony je vysoká citlivost, linearita, inertnost vůči eventuálním korozním vlastnostem kapaliny a malá závislost měření na jiných veličinách, jako například teplota okolí. V neposlední řadě je požadován malý objem měrného prostoru, dobře promývaný protékající kapalinou tak, aby nedocházelo ke zkreslení průběhu změny koncentrace složky v kapalině. Rozborem literatury lze odvodit, že právě objem měrného prostoru je jedním z hlavních limitujících faktorů při současném trendu miniaturizace chromatografického zařízení.

Zatímco pro dnes běžně používané náplňové kolony o vnitřním průměru kolem 4 mm ještě vyhovuje objem měrného prostoru 2 až 10 μl , je pro mikronáplňové kolony (tj. kolony o vnitřním průměru pod 1 mm) požadován objem měrného prostoru pod 0,1 μl . Dále bylo odvozeno, že potenciálních výhod kapilárních kolon v kapalinové chromatografii lze využít v praxi jedině za předpokladu, že bude k dispozici dostatečně citlivý detektor o objemu měrného prostoru pod 1 μl (0,001 mm^3).

Dnes jsou na světovém trhu k dispozici vesměs detektory s objemem cely (měrného prostoru) nad 1 μl . V literatuře byly v posledních 2 až 3 letech publikovány miniaturizované verze detektorů, které dosahují následujících objemů měrného prostoru: ultrafialový detektor — 50 μl , až 100 μl , fluorimetrický detektor 50 μl , až 100 μl , resp. elektrochemický (amperometrický detektor) 150 nl. V roce 1981 byl publikován ultrafialový detektor o objemu měrného prostoru 6 nl, u něž minimální detekovatelná koncentrace pro benzen byla 1,5 ppm (1,5 $\cdot 10^{-4} \%$). Z těchto údajů vyplývá, že uvedené detektory neumožňují racionální využití kapilárních kolon v kapalinové chromatografii.

Tyto dosavadní nevýhody odstraňuje detektor k měření koncentrace složek v kapalině, jehož podstatou je, že sestává z trubky z nerezové oceli, zakončené vyhnutou částí s pomocnou elektrodou, přičemž v

trubce je těsně nasunuta první skleněná kapilára a upevněna zátavem v hrdle, skleněné nádoby, například epoxidovou pryskyřicí, zatímco první skleněnou kapilárou prochází s mezerou axiálně vystředěná druhá skleněná kapilára se vsunutým vodičem měrné elektrody a která je upevněna v zátavu ve dně skleněné nádoby spolu s výstupní trubicí a referentní elektrodou se spirálou potaženou chloridem stříbrným a a upevněnou v zátce.

Hlavní předností vynálezu je možnost dosažení velmi malých objemů měrného prostoru pod 1 nl zachování vysoké citlivosti minimální detekovatelné koncentrace 0,02 ppm, která je srovnatelná s citlivostmi dnes komerčně dostupných zařízení, založených na měření elektrolytického proudu s objemem měrného prostoru nad 1 μl . Díky minimálnímu objemu měrného prostoru je možno ve spojení s popisovaným zařízením využít separačních schopností kapilárních kolon v kapalinové chromatografii, tj. dosažení velkého počtu teoretických pater v krátkém čase a za použití relativně malých tlaků.

Vynález blíže objasní přiložený výkres, kde na obr. 1 je uveden v osovém řezu praktický příklad provedení detektoru, na obr. 2 příklad elektrického zapojení detektoru a na obr. 3 chromatogram zápisu při separaci jedenácti fenolických látek.

Na obr. 1 je znázorněn praktický příklad provedení vynálezu. Do trubky 6 z nerezového materiálu o vnějším průměru 0,8 mm a vnitřním průměru 0,45 mm je zátavem 8 v hrdle například epoxidovou pryskyřicí vlepena první skleněná kapilára 5 o vnitřním průměru 0,30 μm , do této je pak volně vložena druhá skleněná kapilára 4 o vnějším průměru 0,25 μm . Druhá skleněná kapilára 4 je axiálně fixována zátavem 13 ve dně rovněž epoxidovou pryskyřicí ke skleněné nádobce 9 s referentní elektrodou 10 a výstupní trubicí 11. Referentní elektroda 10 je spolu s přívodem pro elektrické připojení realizována Ag spirálou 12, potaženou chloridem stříbrným, ponořeným v nasyceném roztoku KCl a upevněna gumovou zátkou 14. Do kapiláry 4 je vsunut a vlepen platinový vodič o průměru 0,1 mm, tvořící po zbrúšení celku na vstupu měrnou elektrodu 3 a zároveň kontakt k elektrickému připojení elektrody. Elektrický kontakt pro pomocnou elektrodu 7 je realizován zalisováním měděného drátku do vyhnuté části trubky 6 z nerezového materiálu. Horizontální plocha trubky 6 je zbrúšena do požadovaného tvaru. Touto plochou je trubka 6 na vstup připojena hadičkou 2 k zbrúšenému konci kapilární skleněné kolony 1 tak, aby dosedající plochy byly v těsném kontaktu. Protože plocha měrné elektrody je pod 0,01 mm^2 a vzdálenost elektrody od kapilární kolony je menší než 0,1 mm, je objem prostoru, vymezeného ústím kapilár-

ní kolony a měrné elektrody menší než 1 nl (0,001 mm³). Povrch elektrody lze snadno čistit přebroušením celé sestavy elektrod jemným brouskem.

Z výše uvedeného je patrné, že při použití kapilár 4, 5 a elektrod 3, 10 o menším průměru a při jiném, například kuželovitém, či kulovitém tvaru dosedajících ploch lze dosáhnout dalšího podstatného zmenšení objemu měrného prostoru díky menší ploše měrné elektrody 3 a dokonalejšímu kontaktu dosedajících ploch v místě styku měrné elektrody 3 a otvoru v kapiláře 4.

Příklad elektrického obvodu použitého ve spojení s popisovaným zařízením k měření koncentrace složek v kapalině je znázorněn na obr. 2. Referentní elektroda 10 detektoru 20 je zapojena na invertující vstup operačního zesilovače 21 zapojeného jako potenciostat. Na jeho výstup je připojena pomocná elektroda 7, na neinvertující vstup operačního zesilovače 21 je nastaveno pracovní napětí v rozsahu ± 1 V podle analyzovaných látek a měřené kapaliny. Pro chromatogramy na předchozích obrázcích bylo nastaveno $-0,8$ V stejnosměrných. Měrná elektroda 3 je připojena na invertující vstup druhého operačního zesilovače 22, zapojeného jako převodník proudu na napětí. Odpor 23 o hodnotě 10 Mohm a kondenzátor 24 o hodnotě 0,01 μ F jsou zapojeny mezi výstup druhého operačního zesilovače 22. Jeho invertující vstup slouží k nastavení zisku a časové konstanty převodníku. Neinvertující vstup druhého zesilovače je uzeměn, výstup je připojen na zařízení, registrující změny napětí v čase, např. registrační milivoltmetr.

Při zapojení detektoru k měření koncentrace složek v kapalině podle vynálezu způsobem, znázorněným na obr. 2 je na registračním zařízení zaznamenávána výchylka úměrná proudu, tekoucímu měrnou elektro-

dou 3 a vyvolanému elektrodovou reakcí, například oxidací, nebo redukcí sledované složky roztoku na měrné elektrodě. Rychlost elektrodové reakce je úměrná koncentraci analyzované složky v roztoku, takže výchylka registračního zařízení je přímo úměrná změně koncentrace sledované složky v roztoku.

Detektor k měření koncentrace složek v kapalině podle vynálezu lze použít i ke sledování změn koncentrace látek, které neposkytují elektrodovou reakci a to tak, že na pomocnou, resp. referentní elektrodu 7, 10 je vloženo střídavé napětí, popř. pulsní napětí ve spojení, a nebo bez stejnosměrného napětí a vzniklý proměnlivý proud měrnou elektrodou 3 je elektronicky vyhodnocen. Velikost tohoto proměnlivého proudu je úměrná kapacitě měrné elektrody 3, tato kapacita je ovlivňována přítomností složek v roztoku, které se na měrné elektrodě 3 adsorbují. Protože míra adsorpce a tím i míra změny kapacity měrné elektrody 3 je úměrná koncentraci sledované složky v měřené kapalině, je proměnlivý proud a tím i signál, získaný jeho vyhodnocením, úměrný koncentraci sledované složky.

Z praktického příkladu provedení je na obr. 3 vyznačen chromatogram, kde na vertikální přímce je uveden difúzní proud J_d/nA závislosti na čase t/s , vyznačené na horizontální přímce. Uvedený chromatografický záznam znázorňuje zápis při separaci jedenácti fenolických látek na kapilární koloně o délce 2,8 m a vnitřním průměru 16 μ m při tlaku 2,5 MPa. Jako mobilní fáze byl použit $1 \cdot 10^{-3}$ M roztok $HClO_4$ v destilované vodě. Z chromatogramu je patrné, že naznačená separace proběhla během 1000 sekund.

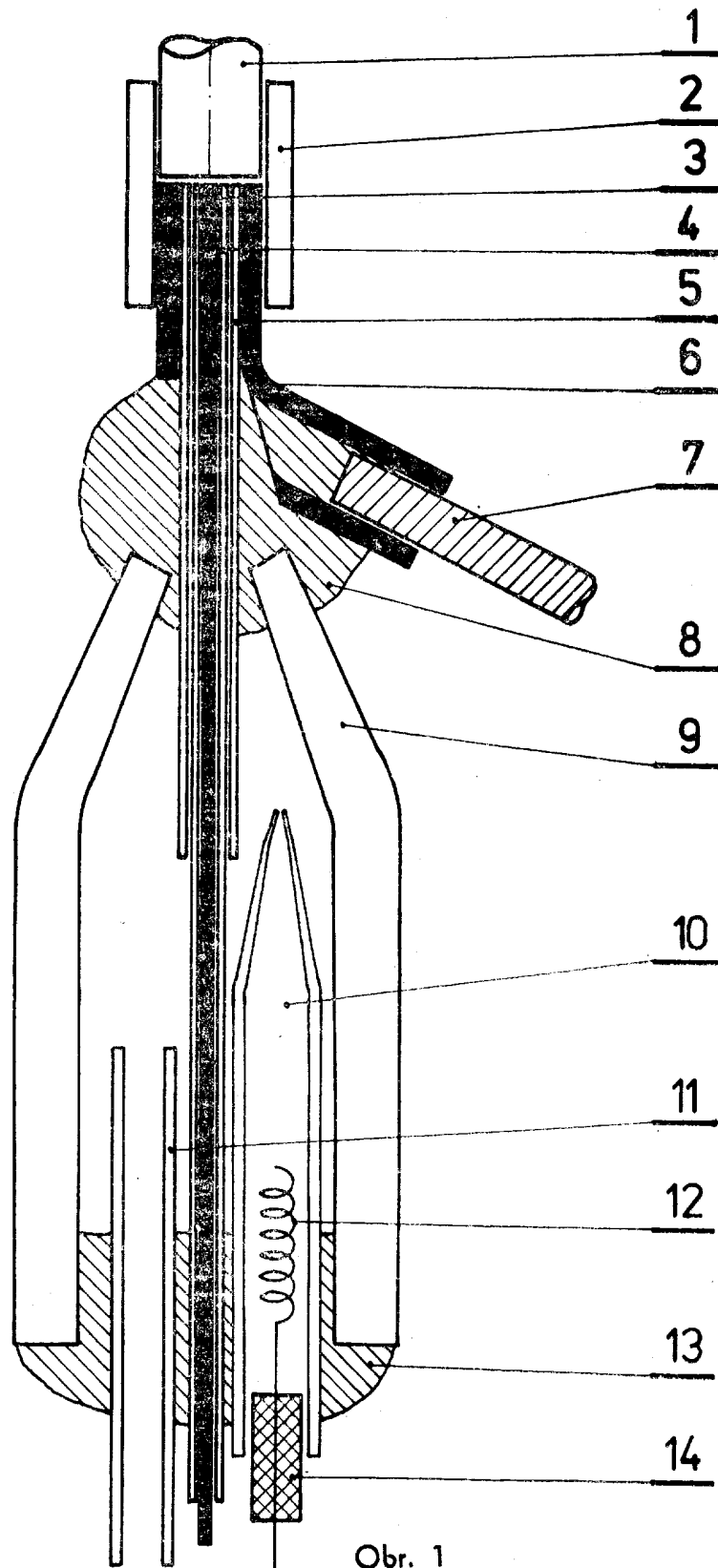
Detektor podle vynálezu je určen zejména pro využití u kapalinových chromatografů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

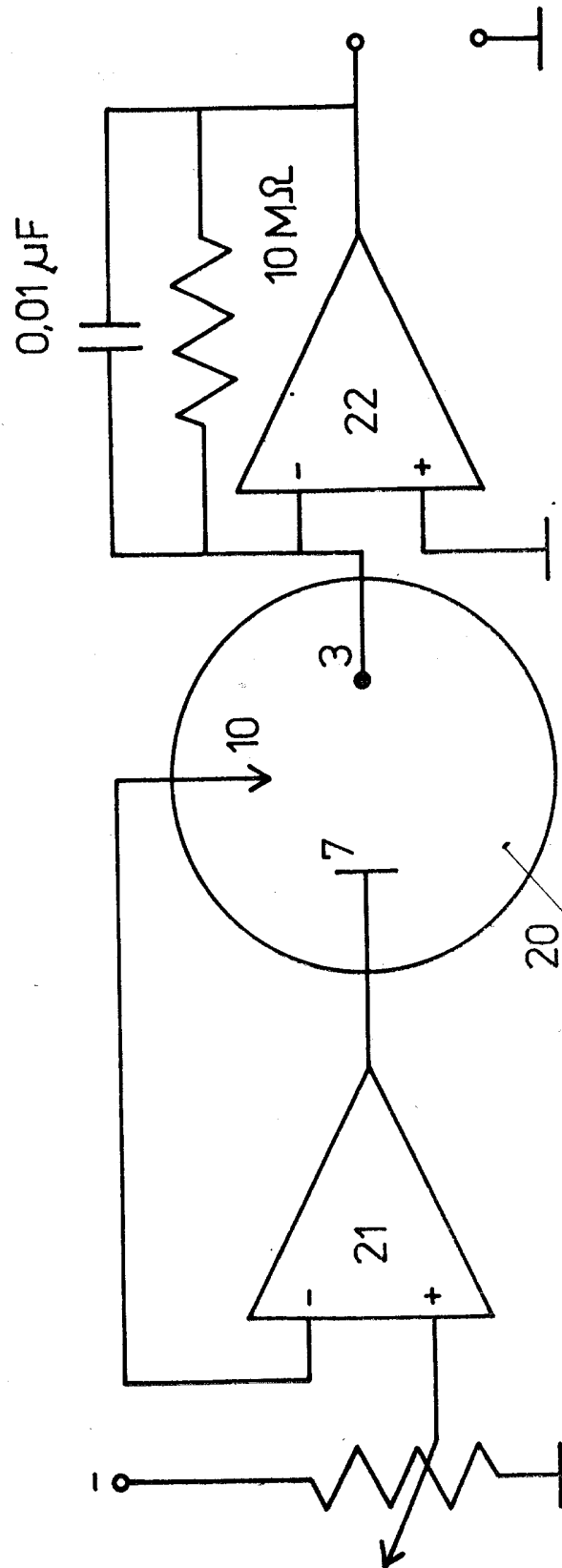
Detektor k měření koncentrace složek v kapalině, např. k registraci změny složení efluentu z chromatografické kolony vyznačený tím, že sestává z trubky (6) z nerezové oceli, zakončené vyhnutou částí s pomocnou elektrodou (7), přičemž v trubce (6) je těsně nasunuta první skleněná kapilára (5) a upevněna zátavou (8) v hrdle skleněné nádoby (9), například epoxidovou pryskyřicí,

zatímco první skleněnou kapilárou (5) prochází s mezerou axiálně vystředěná druhá skleněná kapilára (4) se vsunutým vodičem měrné elektrody (3) a která je upevněna v zátavu (13) ve dně skleněné nádoby (9) spolu s výstupní trubicí (11) a referentní elektrodou (10) se spirálou (12) potaženou chloridem stříbrným a upevněnou v zátavě (14).

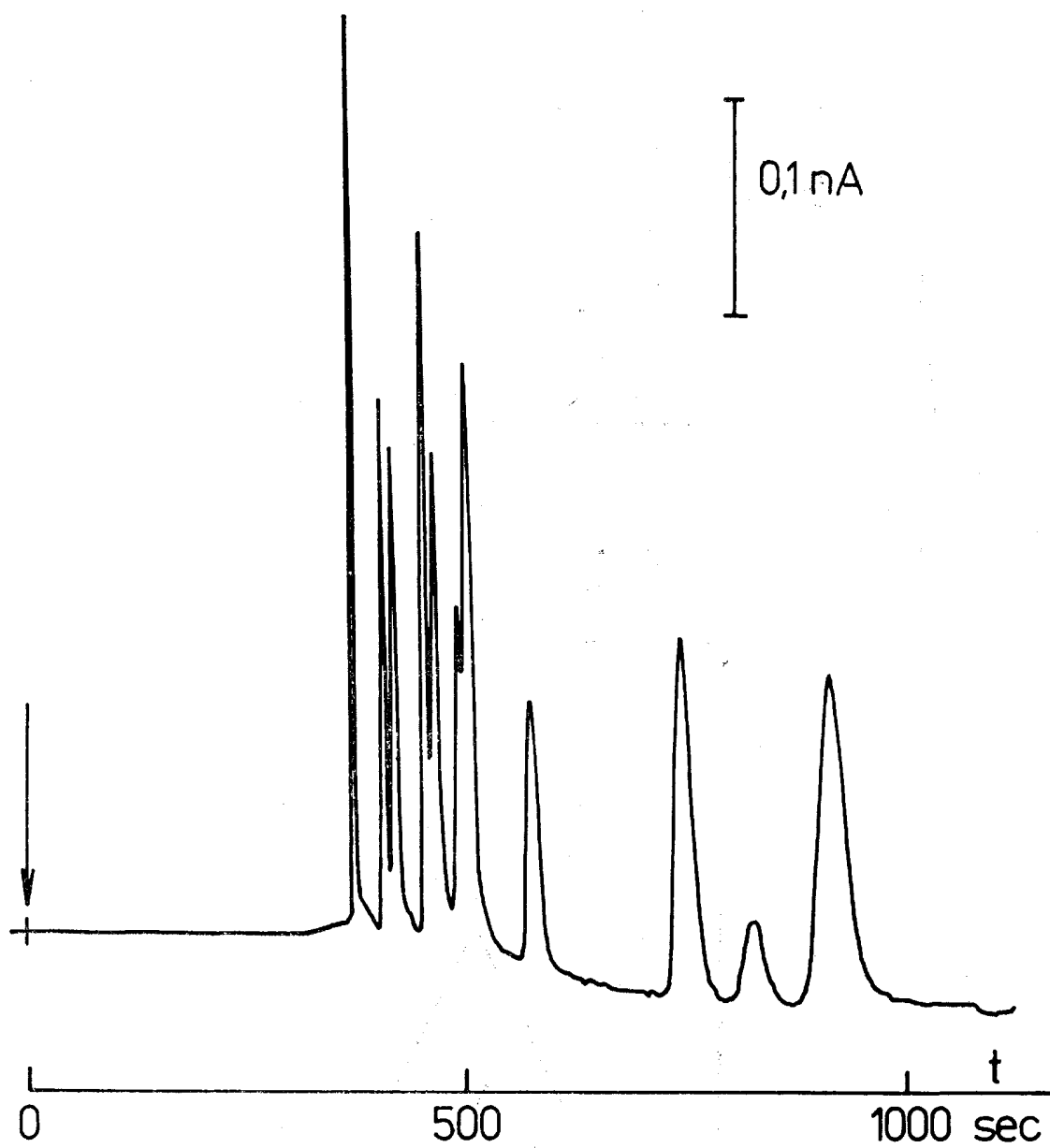
3 listy výkresů



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3