



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211473

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

G 01 N 31/08

(22) Přihlášeno 17 05 78  
(21) (PV 3156-78)

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 04 84

(75)  
Autor vynálezu

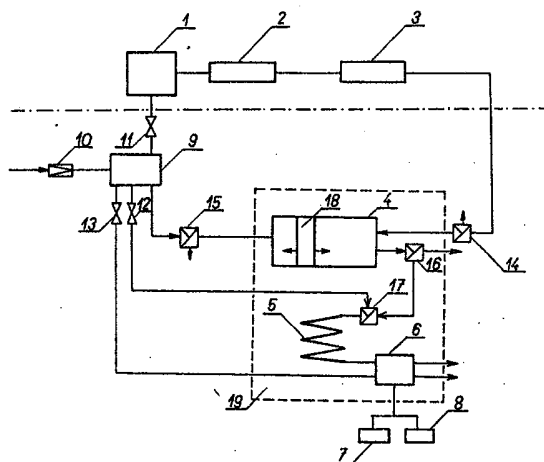
VENTURA KAREL ing., KOMÁREK KAREL ing. CSc.,  
CHURÁČEK JAROSLAV doc. ing. DrSc., PARDUBICE

(54) Způsob stanovení funkčních skupin na mokré cestě reakční plynovou chromatografií frontální technikou a zařízení pro provádění tohoto způsobu

Účelem vynálezu je automaticky stanovit v postupném sledu jednotlivé funkční skupiny základních prvků v analyzované látce. Realizací uvedeného způsobu se zároveň rozšiřuje a zefektivňuje využití CHN analyzátoru.

Uvedeného účelu se dosáhne jednoduchou, nenákladnou a rychlou adaptací CHN analyzátoru, která spočívá v předřazení reaktoru a dále sorpční a redukčně-oxidační trubice před difusní celu analyzátoru, tj. v náhradě spalovací části analyzátoru za reaktor, kde dochází k rozkladu zkoumané látky na mokré cestě a vzniku plyných reakčních zplodin.

Další část zařízení sestává už beze změny z CHN analyzátoru pracujícím na principu frontální chromatografie.



obr.1

Vynález se týká způsobu stanovení funkčních skupin na mokré cestě s pomocí plynové chromatografie a zařízení pro provádění tohoto způsobu.

Bylo popsáno a zkonstruováno několik typů automatizovaných analyzátorů základních elementů. Vedle stanovení uhlíku, vodíku, dusíku a kyslíku v organických látkách, bylo publikováno použití přístroje např. pro stanovení vodíku v kovech a kyslíku rozpuštěného v mědi.

Většina analyzátorů je založena na oxidaci vzorku, v případě stanovení kyslíku na reakci na uhlénném kontaktu, separaci reakčních produktů a jejich stanovení katarometrem.

K rozdělení reakčních produktů se využívá selektivní absorpce, plynově-chromatografické separace, popřípadě jejich vzájemné kombinace. Konstrukce analyzátorů se liší především podle zvoleného chromatografického rozdělení - využívá se jak eluční, tak vytěšňovací nebo frontální techniky.

Zatím žádný z vyráběných analyzátorů neumožňuje automatické stanovení jednotlivých funkčních skupin (např. dusíku v azoskupině vedle dusíku v nitro skupině apod.) - veškeré aparáty a zařízení stanoví pouze celkový obsah prvku.

Zlepšení tohoto stavu představuje způsob stanovení funkčních skupin na mokré cestě reakční plynovou chromatografií frontální technikou, jakož i zařízení pro provádění tohoto způsobu podle vynálezu.

Podstatou způsobu je to, že po propláchnutí chromatografického zařízení nosným plynem, například heliem nebo argonem, je vzorek v reaktoru destruován působením rozkladného činidla na bázi, například kyseliny chromové nebo manganistanu draselného nebo bromid-bromátového roztoku nebo nitrosylbromidu nebo močoviny nebo chlorového vápna, za teploty od 20 do 200 °C, případně i s použitím katalyzátoru na bázi například platinové černi a na mokré cestě uvolněné plynné zplodiny rozředěné nosným plynem se podrobí sorpci azbestem impregnovaným hydroxidem sodným nebo hydroxidem sodným nebo silikagelem a redukcí mědi zahřátou na 550 °C a po docílení difusní rovnováhy jsou separovány plynovou chromatografií frontální technikou, vyhodnoceny a registrovány.

Podstata zařízení, které se skládá z části reakční a detekční, spočívá v tom, že reakční část tvoří reaktor, k němuž je z jedné strany připojena sorpční trubice, která navazuje na redukčně-oxidační trubici spojenou přes první solenoidový ventil s detekční částí, zatímco z druhé strany je k detekční části připojen přes první jehlový ventil.

Reaktor se skládá z přívodní trubice nosného plynu se zabroušeným zpětným ventilem, na kterou je dále přes první jednocestný kohout připojen zásobník rozkladného činidla a která zasahuje do zábrusové reakční zkumavky, jež je nasazena na zábrus průchozí trubice, na jejímž druhém konci je za chladičem proveden výstup plynných zplodin reakce a dále také přes druhý jednocestný kohout připojena nálevka.

Část detekční je tvořena chromatografickou sestavou CHN analyzátoru, kde na první výstup tlakového zásobníku nosného plynu, na jehož vstupu je zařazen redukční ventil, je přes první jehlový ventil připojena reakční část zařízení, jež je na druhé straně spojena přes první solenoidový ventil s prvním vstupem difusní cely, ve které je umístěn píst a na jejíž druhý vstup je přes druhý solenoidový ventil připojena větev pro ovládání pístu z druhého výstupu tlakového zásobníku nosného plynu, zatímco na výstup difusní cely je přes třetí solenoidový ventil připojena chromatografická větev, pozůstávající z chromatografické kolony a měřicí části katarometru, přičemž přes čtvrtý solenoidový ventil a přes druhý jehlový ventil je na třetí výstup tlakového zásobníku nosného plynu připojena větev pro eluci chromatografické kolony, na kterou navazuje měřicí část katarometru, jehož referenční část je připojena přes třetí jehlový ventil na čtvrtý výstup tlakového zásobníku nosného plynu.

Detekční část zařízení sestává beze změny z CHN analyzátoru pracujícího na principu frontální chromatografie (např. čs. patentový spis č. 140 284 a čs. autorské osvědčení č. 157 857).

Za hlavní výhodu způsobu a zařízení podle vynálezu je třeba pokládat tu skutečnost, že jimi lze automaticky stanovit v postupném sledu jednotlivé funkční skupiny toho kterého základního prvku v analyzované látce ať organické či anorganické, kdežto u dosud prováděných analýz funkčních skupin bylo nutno vyhodnocovat objem uvolněného plynu - klasické plynoměrné stanovení nebo použít kombinace několika metodik jako spektrofotometrie, NMR, polarografie.

Realizací uvedeného způsobu se zároveň rozšiřuje a zefektivňuje využití analyzátoru.

Na připojených výkresech je schematicky znázorněno zařízení pro stanovení funkčních skupin na mokré cestě reakční plynovou chromatografií frontální technikou podle vynálezu, kde obr. 1 schematicky znázorňuje celé zařízení podle vynálezu a obr. 2 znázorňuje příklad provedení reaktoru v řezu.

Dále jsou uvedeny příklady konkrétního provedení způsobu podle vynálezu.

#### P ř í k l a d 1

Stanovení azoláték (např. kyseliny 4-N,N'-dimethylazobenzen-4-sulfonové)

Pro frontální plynově-chromatografickou separaci byla použita chromatografická kolona 5 z nerezové oceli o délce 1,30 m a vnitřním průměru 3 mm, která byla naplněna molekulovým sítem 5A. Teplota v termostatu 12, tj. teplota difusní cely 4, chromatografické kolony 5 a katarometru 6 byla nastavena na 75 °C.

Redukčně-oxidační trubice 3 byla zahřata na 550 °C. Jako nosný plyn bylo použito helium, jehož průtok sestaveným zařízením byl v první polovině průběhu štěpení 10 ml/min a potom byl zvýšen na 30 ml/min.

Průtok referentní části katarometru 6 byl nastaven na 13 ml/min. Nastavený čas difuze byl 2 minuty a absorpce 2 minuty. Po připojení zábrusové reakční zkumavky 25 s naváženými 15 mg analyzované látky do zábrusu průchozí trubice 29 byl z celé reakční větve při otevřeném prvním jehlovém ventilu 11 a při otevřeném prvním solenoidovém ventilu 14 do volného prostoru, vypuzen vzduch proudem helia.

Po vypláchnutí (5 minut) byly do zábrusové reakční zkumavky 25 ze zásobníku 23 rozkladného činidla přidány 2 ml koncentrované kyseliny sírové a po rozpuštění analyzované látky stejný objem kyseliny chromové ( $c = 1,67 \text{ mol l}^{-1}$ ).

Potom byla okamžitě nastartována automatická činnost analyzátoru. Současně s tím bylo zapnuto elektrické vyhřívání zábrusové reakční zkumavky 25 a teplota udržována na 160 °C po dobu 20 minut.

Vznikající plyné produkty byly při uzavření třetího solenoidového ventilu 16 odváděny z reaktoru 1 proudem helia přes sorpční trubici 2 s náplní silikagelu a azbestu sodného a přes redukčně-oxidační trubici 3 s náplní stříbrných hoblínek a drátkové mědi do difusní cely 4, kde při druhém solenoidovém ventilu 15 otevřeném do volného prostoru, vytlačily píst 18 do levé koncové polohy a to až do vystoupení tlaku v difusní cele 4 na hodnotu 0,0075 MPa, kdy byl přívod plyné směsi uzavřen s pomocí prvního solenoidového ventilu 14.

Potom byl přepnut druhý solenoidový ventil 15 na druhý vstup difusní cely 4. Přitom kyselé produkty a vodní pára byly zachyceny v sorpční trubici 2 a malá část elementárního

kyslíku byla zachycena v redukčně-oxidační trubici 3. Po uzavření difusní cely 4 a během nastavené doby difuze se za konstantních podmínek ustavila difusní rovnováha.

Potom byla nastavenou dobu při otevřeném třetím solenoidovém ventilu 16 a čtvrtém solenoidovém ventilu 17 pomocí pístu 18 vytlačována plynná náplň z difusní cely 4 přes chromatografickou kolonu 2 do měřicí části katarometru 6.

Během této periody proběhla na chromatografické koloně 2 frontální plynově-chromatografická separace složek a v měřicí části katarometru 6 pak jejich zhodnocení a to v souvislosti s jeho referentní částí protékané heliem ze čtvrtého výstupu tlakového zásobníku 2 nosného plynu přes třetí jehlový ventil 13.

Signál katarometru 6 byl registrován připojeným zapisovačem 7 a digitálním milivoltmetrem 8. Po uplynutí doby adsorpce byl přepnut tok helia ze třetího výstupu tlakového zásobníku 2 nosného plynu přes druhý jehlový ventil 12 a přes čtvrtý solenoidový ventil 17 přímo na chromatografickou kolonu 2, čímž pak došlo k postupnému eluování sorbovaných složek.

Z výšky vln vzorku a ve srovnání se standardem, kterým byl azobenzen, byl pak určen obsah stanovené funkční skupiny.

Obdobný postup lze použít v celé řadě stanovení funkčních skupin (např. hydrazo-, azoxy- atp.) za použití stejného nebo dalších rozkladných činidel (např. bromid-bromátového roztoku, manganistanu draselného atp.).

#### P ř í k l a d 2

##### Stanovení dusitanů

Přístrojové uspořádání je stejné jako v příkladu 1. K rozkladu vzorku dusitanu dochází působením roztoku močoviny v prostředí zředěné kyseliny sírové. Tento roztok nahrazuje výše uvedená čidla. Průtok nosného plynu 40 ml/minutu (reakční doba 10 minut). Zpočátku probíhá reakce za laboratorní teploty, po 5 minutách se reakční směs zahřeje k varu.

Standardní látka = dusitan sodný.

#### P ř í k l a d 3

##### Stanovení solí amonných

Přístrojové uspořádání je stejné jako v příkladu 1. K rozkladu vzorků amonných solí dochází po přidání 1 ml 15% roztoku bromidu draselného, 0,2 g tetraboritanu sodného a 2 ml suspenze chlorového vápna.

Reakce probíhá za laboratorní teploty při průtoku nosného plynu 40 ml/min (reakční doba je 10 minut). Standardní látka = chlorid amonný.

Stejným způsobem lze stanovit i dusičnany po jejich redukci na amonnou sůl (například Dewardovou slitinou).

Dalším možným způsobem rozkladu amonné soli je katalytická oxidace na platinové černi v prostředí vroucí koncentrované kyseliny sírové.

## P ř í k l a d 4

## Stanovení látek s primární aminoskupinou

Přístrojové uspořádání je stejné jako v příkladu 1, pouze místo sorpční trubice 2 je zařazena promývačka s 50% hydroxidem sodným.

Jako rozkladného činidla se užívá nitrosylbromidu (3 ml) připraveného z 15 ml ledové kyseliny octové, 3 ml bromu a 2 g dusitanu sodného. Reakce probíhá za laboratorní teploty po dobu 30 až 40 minut. Standardní látka = kyselina aminooctová.

Další možnosti použití se ukazují pro stanovení hydroxylové skupiny, popř. jiných skupin obsahujících aktivní vodík, pro stanovení uhlíkatů v anorganických materiálech, pro dekarboxylaci či dekarbonylaci organických kyselin atp.

Dále je uveden příklad konkrétního provedení zařízení pro provádění způsobu podle vynálezu.

Zařízení, které je schematicky znázorněno na obr. 1 je tvořeno reakční částí a detekční částí. Reakční část se skládá z reaktoru 1, k němuž je z jedné strany připojena sorpční trubice 2, která navazuje na redukčně-oxidační trubici 3 spojenou přes první solenoidový ventil 14 s detekční částí, zatímco z druhé strany je k detekční části připojen přes první jehlový ventil 11.

Detekční část se skládá z tlakového zásobníku 2 nosného plynu spojeného přes třetí jehlový ventil 13 s referentní částí katarometru 6, přes druhý jehlový ventil 12 se čtvrtým solenoidovým ventilem 17, přes druhý solenoidový ventil 15 s difusní celou 4 a do něhož přes redukční ventil 10 ústí přívod nosného plynu.

Dále je tlakový zásobník 2 nosného plynu spojen s prvním jehlovým ventilem 11. Difusní cela 4, ve které se pohybuje píst 18, je spojena s prvním solenoidovým ventilem 14 a přes třetí solenoidový ventil 16, čtvrtý solenoidový ventil 17 a chromatografickou kolonu 5 s měřicí částí katarometru 6.

Ke katarometru 6 jsou připojeny v paralelním zapojení zapisovač 7 a digitální milivoltmetr 8. Difusní cela 4, třetí solenoidový ventil 16, čtvrtý solenoidový ventil 17, chromatografická kolona 5 a katarometr 6 jsou umístěny v termostatu 19.

Na obr. 2 je znázorněn reaktor, který se skládá z přívodní trubice 20 nosného plynu se zabroušeným zpětným ventilem 21, na kterou je dále přes první jednocestný kohout 22 připojen zásobník 23 rozkladného činidla a která zasahuje do zábrusové reakční zkumavky 25, která je nasazena na zábrus průchozí trubice 29, na jejíž druhém konci je za chladičem 24 proveden výstup 26 plynných zplodin reakce a dále také přes druhý jednocestný kohout 28 připojena nálevka 27.

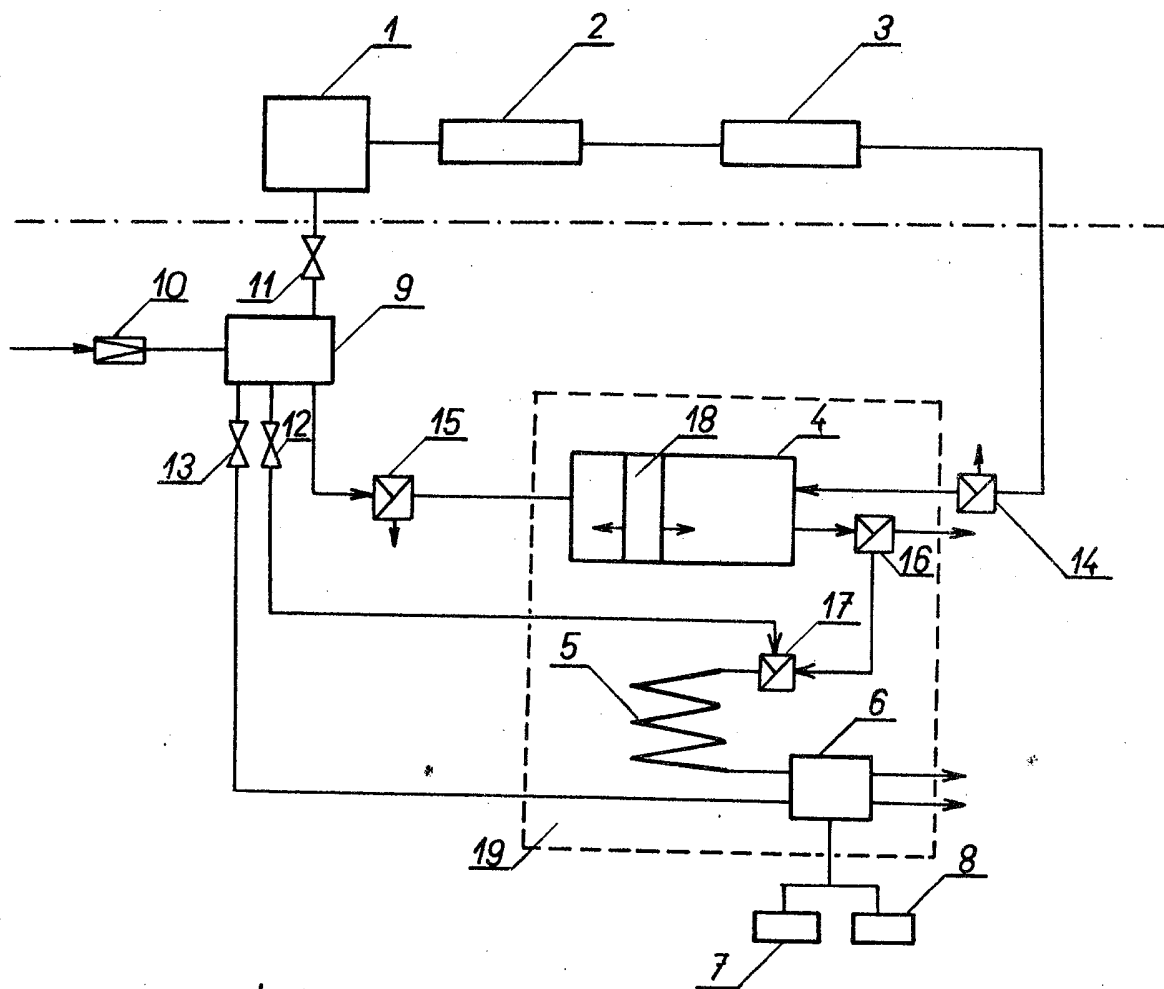
## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob stanovení funkčních skupin na mokré cestě reakční plynovou chromatografií frontální technikou, vyznačený tím, že po propláchnutí chromatografického zařízení nosným plynem, například heliem nebo argonem, je vzorek v reaktoru destruován působením rozkladného činidla na bázi, například kyseliny chromové nebo manganistanu draselného nebo bromid-bromátového roztoku nebo nitrosylbromidu nebo močoviny nebo chlorového vápna, za teploty

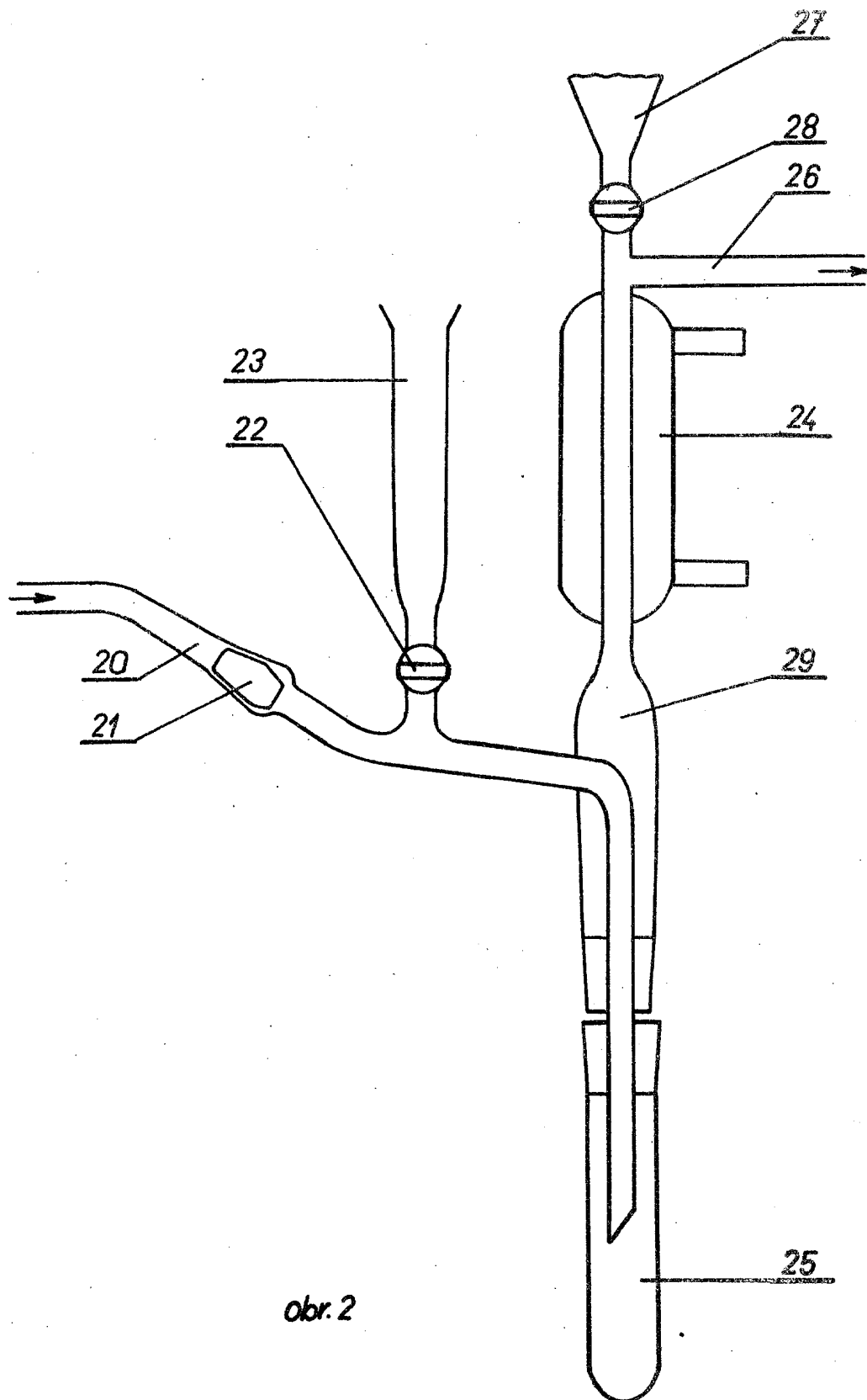
od 20 do 200 °C, případně i s použitím katalyzátoru na bázi například platinové černi a na mokré cestě uvolněné plynné zplodiny rozředěné nosným plynem se podrobí sorpci azbestem impregnovaným hydroxidem sodným nebo hydroxidem sodným nebo silikagelem a redukcí mědi zahřátou na 550 °C a po docílení difusní rovnováhy jsou separovány plynovou chromatografií frontální technikou.

2. Zařízení pro provádění způsobu podle bodu 1 pozůstávající z části reakční a detekční, vyznačené tím, že reakční část obsahuje reaktor (1), k němuž je z jedné strany připojena sorpční trubice (2), která navazuje na redukčně-oxidační trubici (3) spojenou přes první solenoidový ventil (14) s detekční částí, zatímco z druhé strany je k detekční části připojen přes první jehlový ventil (11), přičemž reaktor (1) sestává z přívodní trubice (20) nosného plynu se zabroušeným zpětným ventilem (21), na kterou je dále přes první jednocestný kohout (22) připojen zásobník (23) rozkladného činidla a která zasahuje do zábrusové reakční zkumavky (25), jež je nasazena na zábrus průchozí trubice (29), na jejímž druhém konci je za chladičem (24) proveden výstup (26) plyných zplodin reakce a dále také přes druhý jednocestný kohout (28) připojena nálevka (27), a část detekční sestává z chromatografické sestavy CHN analyzátoru, kde na první výstup tlakového zásobníku (9) nosného plynu, na jehož vstupu je zařazen redukční ventil (10), je přes první jehlový ventil (11) připojena reakční část zařízení, jež je na druhé straně spojena přes první solenoidový ventil (14) s prvním vstupem difusní cely (4), ve které je umístěn píst (18) a na jejíž druhý vstup je přes druhý solenoidový ventil (15) připojena větev pro ovládání pístu (18) z druhého výstupu tlakového zásobníku (9) nosného plynu, zatímco na výstup difusní cely (4) je přes třetí solenoidový ventil (16) a dále přes čtvrtý solenoidový ventil (17) připojena chromatografická větev, pozůstávající z chromatografické kolony (5) a měřicí části katarometru (6), přičemž přes čtvrtý solenoidový ventil (17) a přes druhý jehlový ventil (12) je na třetí výstup tlakového zásobníku (9) nosného plynu připojena větev pro eluci chromatografické kolony (5), na kterou navazuje měřicí část katarometru (6), jehož referentní část je připojena přes třetí jehlový ventil (13) na čtvrtý výstup tlakového zásobníku (9) nosného plynu.

2 listy výkresů



obr.1



obr. 2