



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208565

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.³

G 01 N 27/00

(22) Přihlášeno 22 06 79

(21) PV 4321-79

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 01 08 83

(75)

Autor vynálezu

TROJÁNEK Antonín, RNDr., CSc. a HOLUB Igor, Ing., Praha

54) Zařízení ke kontinuálnímu odstraňování rozpuštěných plynů z kapalin, zejména kyslíku při elektrochemických analýzách kapalin

Zařízení ke kontinuálnímu odstraňování rozpuštěných plynů z kapalin, zejména kyslíku při elektrochemických analýzách kapalin sestává z jedné nebo celého svazku tenkostěnných difuzních trubic, propustných pro plyn, ale nepropustných pro kapalinu, která protéká těmito trubicemi, přičemž tyto trubice jsou obklopeny obalem pro průtok média s nižší koncentrací odstraňovaného plynu než je koncentrace tohoto plynu v kapalině. Místo kontinuálně proudícího média obalem, například dusíku, může být vnitřek tohoto obalu evakuován. Difusní trubice, například ze silikonového kaučuku, teflonu apod., mohou být koaxiálně umístěny v druhé silnostěnné trubici z polyetylenu a tato soustava trubek s výhodou navinuta na jádro. Průtok média vnější trubicí může být souprůdý nebo protiprůdý.

Zařízení lze použít při elektrochemických analýzách kapalin, při chromatografickém stanovení s elektrochemickou detekcí, polarografické analýze apod.

(54) Zařízení ke kontinuálnímu odstraňování rozpuštěných plynů z kapalin, zejména kyslíku při elektrochemických analýzách kapalin

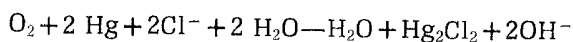
1

Vynález se týká zařízení ke kontinuálnímu odstraňování rozpuštěných plynů z kapalin, zejména kyslíku při elektrochemických analýzách kapalin.

Při aplikaci elektrochemických analytických metod představují plyny, například rozpuštěný kyslík v kapalině, často rušivou složku analyzovaného roztoku. Je to v důsledku komplikací, způsobovaných chemickou a elektrochemickou reaktivitou takových plynů i reaktivitou jejich reakčních produktů.

Např. rozpuštěný kyslík, v čisté vodě je při 20 °C a atmosferickém tlaku rozpuštěno přibližně 8 mg O₂/l, poskytuje při katodické redukci značně rušivý proudový signál, který při přímých stanoveních překrývá užitečný signál, nesoucí analytickou informaci. Peroxid vodíku, vznikající jako meziprodukt, může navíc reagovat s celou řadou látek v roztoku, neboť je schopen reagovat jako redukční i jako oxidační činidlo, čímž je ovlivněna přesnost stanovení. Ještě významnější efekt na přesnost stanovení mohou mít změny pH, způsobené elektrochemickou redukcí kyslíku v okolí elektrody. Nárůst hodnoty pH zde může vést k vysrážení solí těžkých kovů apod.

Při polarografické analýze, kdy je pracovní elektrodou rtuťová kapková elektroda, je odstranění kyslíku z roztoku žádoucí navíc z důvodů zabránění reakci:



Obdobně při rozpouštěcí voltametii způsobuje přítomný kyslík rozpouštění nahromaděného kovu a tudíž nižší analytické výsledky.

Z uvedeného výpočtu je zřejmé, proč je třeba odstraňovat kyslík z roztoků analyzovaných při použití elektrochemických metod.

Nejčastější způsob odstraňování kyslíku z analyzovaných roztoků je probublávání inertního plynu, např. dusíku, argonu, méně často vodíku roztokem. Pro kontinuální měření v průtokovém uspořádání lze tento způsob modifikovat např. použitím průtokových kolon, obsahujících různé náplně anebo tvořených pouze úzkou trubičkou, kudy proudí kapalina ve směsi s inertním plynem. Členitá náplň plněných kolon zajišťuje velký styčný povrch mezi inertním plynem a roztokem. U trubičkové kolony na rychlost ustavení rovnováhy mezi kapalinou a plynem působí příznivě turbulentní proudění, kterého se při malém průřezu trubičky dosahuje již při poměrně malých průtokových rychlostech. Další dosavadní způsob odstraňování kyslíku spočívá v přidávání vhodné redukující látky, která je schopna s kyslíkem

2

v roztoku dostatečně rychle reagovat. Používá se např. roztoku alkalického siřičitanu, který je kyslíkem oxidován na síran.

V kapalinové chromatografii je dosti rozšířen způsob odstraňování rozpuštěných plynů evakuací roztoků ještě před zahájením vlastní analýzy. Podobně jsou v některých případech, například v chromatografii na iontoměničích odstraňovány plyny destilací elučního rozpustidla pod zpětným chladičem.

Uvedené metody vykazují několik nedostatků. Metoda probublávání inertního plynu je pro kontinuální měření — moderní analyzátory zpracovávají až přes 100 vzorků/h — příliš časově náročná. Ustavení rovnováhy se dosahuje během 5 až 10 min.; tento čas lze vhodnou organizací zpracovávání vzorku sice poněkud zkrátit, nikoliv však podstatně.

Použití chemického odstraňování je spojeno se znečišťováním vzorku, což je zvláště závažné při provádění stopových analýz a s možností komplikací v souvislosti s průběhem nežádoucích vedlejších reakcí.

Poslední dva uváděné způsoby nejsou obecně použitelné, odstraňování kyslíku varem navíc není příliš účinné.

Zařízení dle vynálezu naproti tomu umožňuje odstraňování plynů kontinuálně a bez ztráty času, který je potřebný pro práci na vedlejší aparatuře, což se provádí obvykle periodicky. Tak například při probublávání vyžaduje se zvláštní zařízení na separaci inertního plynu od zpracované kapaliny, které je zařazeno do obvodu, ještě před vstupem do detektoru nebo při odstraňování kyslíku chemickou reakcí je nutné navíc směšovací zařízení. Další výhodou je, že při použití předmětu vynálezu v systému automatického analyzátoru je plně zachována identita po sobě následujících vzorků. Zařízení lze snadno modifikovat pro zpracování velmi malých kvant vzorku. Další výhodou je, že konstrukce zařízení působí současně jako tlumící element oscilací toků způsobovaných čerpadlem. Zařízení může nahradit i tzv. reakční cívku, která slouží k zajištění průběhu potřebných chemických reakcí.

Předmětem vynálezu je zařízení ke kontinuálnímu odstraňování rozpuštěných plynů z kapalin, zejména kyslíku, při elektrochemických analýzách kapalin, jehož podstatou je, že sestává z jedné nebo celého svazku tenkostěnných difuzních trubíc propustných pro plyn, ale nepropustných pro kapalinu protékající trubkami, které jsou obklopeny obalem pro průtok media s nižší koncentrací odstraňovaného plynu než je koncentrace tohoto plynu v kapalině, opatřeným na obou koncích koncovkami pro napojení trubek.

Navrhované zařízení k odstraňování rozpuštěných plynů z roztoků je založeno na použití trubice nebo svazku trubic, které jsou z membrány vhodného materiálu, která odděluje roztok od prostředí s nižší koncentrací oddělovaného plynu. Jako vhodný materiál se osvědčil například silikonový kaučuk a teflon. Zařízení bylo zkoušeno ve formě tenkostěnné trubice tj. tloušťka stěn 0,1 mm, $\varnothing$ 1 mm protékané roztokem a koaxiálně, umístěné v trubici o větším průměru ($\varnothing$ 4 mm) protékané proudem dusíku protisměrně. Účinnost výměny je funkcí použitého materiálu membrány, její tloušťky, velikosti styčné plochy, v tomto případě mezi dusíkem a roztokem a průtokových rychlostí.

Na přiloženém výkrese je znázorněn příklad zařízení podle vynálezu, kde na obr. 1 je zobrazeno konkrétní provedení celého zařízení podle vynálezu v nárysu a na obr. 2 koncovka pro napojení koaxiálně umístěných trubic v nárysném řezu.

Na obr. 1 je znázorněno v nárysu zařízení podle vynálezu, které sestává z jádra 3, tvořeného polyvinylchloridovou trubkou, na které je navinuta silnostěnná polyetylenová trubice 2 vnitřního průměru 4 mm, ve které je koaxiálně umístěna tenkostěnná difusní trubice 1 o vnitřním průměru 1 mm a tloušťce stěny 0,25 mm.

Vzorek, z něhož je odstraňován rozpuštěný plyn, vstupuje do tenkostěnné difusní trubice 1 v dolní části zařízení, naproti tomu medium vstupuje do silnostěnné trubice 2 do prostoru mezi stěnami obou trubic 1, 2 v horní části zařízení.

Jako medium lze s výhodou použít nereaktivní plyn jako argon nebo dusík.

Dostatečnou rychlost difuze plynu přes stěnu difusní trubice 1 lze zajistit i evakuací prostoru mezi stěnami obou trubic 1, 2.

Na obr. 2 je znázorněna koncovka pro napojení koaxiálně umístěných trubic v nárysném řezu. Koncovka sestává z těla 4 koncovky s dvěma nátrubky 6 pro napojení trubice 2 a přívodu inertního plynu a je opatřena dutou jehlou 5 pro nasazení difusní trubice 1.

Jako příklad praktického využití zařízení podle vynálezu lze uvést kontinuální analýzu vzorků, obsahujících olovo ve výsledné koncentraci tj. v tekoucím roztoku řádově 10^{-4} M s použitím polarografického detektoru. Kyslík, obsažený v základním elektrolytu (10^{-1} M KCl) byl kontinuálně odstraňován zařízením podle obr. 1, tvořeným jedinou tenkostěnnou difusní trubicí ze silikonového kaučuku tj. vnitřní průměr 1 mm, tloušťka stěny 0,25 mm, koaxiálně umístěnou v druhé silnostěnné polyetylenové trubce, tj. vnitřní průměr 4 mm, tloušťka stěny 2 mm, přičemž tato soustava trubic byla navinuta na jádro z novoduru o $\varnothing$ 15 cm. Při rychlosti průtoku elektrolytu silikonovou trubičkou 5 ml/min. a rychlosti průtoku dusíku polyetylenovou trubicí 100 ml/min. bylo dosaženo na tomto zařízení o délce trubic v koaxiálním uspořádání 2,70 m odstranění 96 % původně rozpuštěného kyslíku.

Zařízení lze použít při elektrochemických analýzách kapalin, při chromatografickém stanovení s elektrochemickou detekcí, apod.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Zařízení ke kontinuálnímu odstraňování rozpuštěných plynů z kapalin, zejména kyslíku při elektrochemických analýzách kapalin, význačné tím, že sestává z jedné nebo celého svazku tenkostěnných difusních trubic (1) propustných pro plyn, ale nepropust-

ných pro kapalinu protékající trubkami (1), které jsou obklopeny obalem (2) pro průtok media s nižší koncentrací odstraňovaného plynu než je koncentrace tohoto plynu v kapalině, opatřeným na obou koncích koncovkami (4) pro napojení trubic (1, 2).

2 výkresy

