



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 854

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31 03 81
(21) PV 2403-81

(51) Int. Cl. G 01 N 27/48

(40) Zveřejněno 27 05 83
(45) Vydáno 01 08 85

(75)

Autor vynálezu KRÁTKÝ LUDĚK
ROSOŁ JAROSŁAV ing.
POŁOLÁK MIROSLAV ing., PRAHA

(54) Polarografický detektor pro kapalinovou chromatografii

1

Vynález se týká polarografického detektoru pro kapalinovou chromatografii s výstupem z chromatografické kolony do nádoby se základním elektrolytem.

Známé polarografické detektory pro kapalinovou chromatografii jsou nejčastěji konstruovány s rtuťovou elektrodou umístěnou v kanálku, jímž prochází mobilní fáze s rozděleným vzorkem po průchodu kolonou. Rozměr kanálku je minimální, aby mrtvý objem detektoru byl co nejmenší. To přináší značné potíže při umístění, resp. konstrukci speciální miniaturní referentní a pomocné elektrody, které mají být, zvláště pro detekci v málo vodivých mobilních fázích, co nejblíže pracovní elektrody. Je-li např. referentní elektroda umístěna až na výstupu z detektoru, dosahuje impedance mezi pracovní a referentní elektrodou hodnot jednotek MOhm, jak zjistil např. W. F. Smyth (Anal. Chem. Symposia série Vol. 2 1980). Potom jsou kladeny extrémní požadavky na potenciostat.

Jiné konstrukce využívají speciálních tenkých kapilár pro vytvoření rtuťové kapkové elektrody v dutině tubulární referentní elektrody. Tenké kapiláry jsou mechanicky málo odolné.

Výhodnou alternativou je použití objemné nádoby se základním elektrolytem, zpravidla shodným s mobilní fází, do které je zavedena pracovní referentní a pomocná elektroda a do bezprostřední blízkosti pracovní elektrody, tj. rtuťové kapky, je vyústěn výstup z chromatografické kolony směřovaný na rtuťovou kapku - tzv. well-jet systém. Mrtvý objem je minimál-

ní a lze použít běžných, mechanicky odolných elektrod - pomocné a referentní.

Známa konstrukce (USA patent č. 4 142 944) má výstup z kolony orientován souose proti ústí kapiláry, na které se vytváří rtuťová kapka, zabroušené do kužela, což má zabezpečit laminární proudění v okolí rtuťové kapky.

Nevýhodou je, že při opakovaných nástřicích se základní elektrolyt v nádobce postupně "otřevuje", což nežádoucím způsobem zvyšuje proud pozadí.

Uvedenou nevýhodou postatně redukuje uspořádání podle vynálezu s vyústěním z chromatografické kolony do nádoby se základním elektrolytem, do kterého jsou zavedeny referentní, pomocná a pracovní rtuťová kapková elektroda, vyznačující se tím, že výstup z kolony je směřován na rtuťovou kapkovou elektrodu kolmo k ose kapiláry, na které se rtuťová kapka vytváří, a nádoba má ústí přepadové trubičky pro odtok přebytečné mobilní fáze orientováno proti výstupu z kolony ve vzdálenosti odpovídající 1 až 3 vnějším průměrům kapiláry.

Na připojeném výkresu je znázorněn realizovaný příklad detektoru podle vynálezu.

Na rtuťovou kapkovou elektrodu 3 je směřován výstup 1 z chromatografické kolony realizovaný kapilárou o průměru 0,2 mm, ze vzdálenosti přibližně 1,5 mm. Výstup 1 je orientován pomocí držáku navlečeného na kapiláru 4 proti ústí přepadové trubičky 5, která je nastavena na stěnu nádoby 2 vytvarované tak, aby ústí přepadové trubičky 5 bylo v bezprostřední blízkosti, tj. ve vzdálenosti odpovídající 1 až 3 vnějším průměrům kapiláry 4 od výstupu 1 a ve směru proudu mobilní fáze.

Z výstupu 1 proudí mobilní fáze ke rtuťové kapkové elektrodě 3. Pro kulovou elektrodu platí pro limitní proud podle V. Leviče vztah

$$I = 4 \pi r_0 n F D c + k n r_0^2 D^{2/3} c f^{1/2}$$

ve kterém

- I znamená limitní proud,
- r_0 je poloměr kulové elektrody,
- n je počet elektronů zúčastněných na reakci,
- D znamená difúzní koeficient,
- F znamená Faradayův náboj,
- f je frekvence míchání roztoku,
- k je empirická konstanta a tok v okolí elektrody je turbulentní.

Je tedy proud úměrný koncentraci depolarizátoru c. Měřicí proudový okruh se uzavírá přes pomocnou platinovou elektrodu, umístěnou v blízkosti rtuťové kapkové elektrody 3, v nádobce 2. Napěťový spád na základním elektrolytu je kompenzován potenciostatem s referentní elektrodou umístěnou rovněž v blízkosti rtuťové kapkové elektrody 3. Proud mobilní fáze je směřován do ústí přepadové trubičky 5 a strhává s sebou kontaminovaný základní elektrolyt. Tím výrazně snižuje postupný nárůst proudu pozadí obvyklý u jiných uspořádání.

Výhodou detektoru je také výjimečná jednoduchost a nenáročnost na přesnou výrobu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polarografický detektor pro kapalinovou chromatografii vyústěním výstupu z chromatografické kolony do nádoby se základním elektrolytem, do kterého jsou zavedeny referentní, pomocná a pracovní rtuťová kapková elektroda, vyznačující se tím, že výstup (1) z kolony je směřován na rtuťovou kapkovou elektrodu (3) kolmo k ose kapiláry (4), na které se rtuťová kapková elektroda (3) vytváří, a nádoba (2) má ústí přepadové trubičky (5) pro odtok přebytečné mobilní fáze orientováno proti výstupu (1) z kolony ve vzdálenosti odpovídající 1 až 3 vnějším průměrům kapiláry (4).

1 výkres

