



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 199 092

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 10 77
(21) PV 6566-77

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ G 01 N 15/00

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 30 09 82

(75)
Autor vynálezu KUBÍČEK KAREL RNDr., CSc., LITVÍNOV

(54) Heliový denzimetř s chromatografickou detekcí

Vynález se týká heliového denzimetru s chromatografickou detekcí, určeného k měření skutečných hustot porézních materiálů a polymerů.

Dosud využívané pyknometry na měření skutečných hustot porézních materiálů používají k měření buď kapalinu nebo plynné helium.

Měření skutečné hustoty porézních materiálů spočívá ve stanovení objemu kapaliny nad katalyzátorem objemovým, nebo váhovým způsobem. Výhodou stanovení je velká přesnost stanovení objemu. Nevýhodou je naopak velká pracnost stanovení, zkreslení výsledků v důsledku obtížného edplyňování vzorků a někdy i možnosti rozpouštění v použitém médiu a u polymerů i možnosti bobtnání polymerů. K měření skutečné hustoty se využívá i opačného postupu, tj. vážení vzorku na vzduchu a v termostatované kapalině s definovanou hustotou. Druhý postup využívá inertního helia pro stanovení skutečné hustoty, kdy se opět měří objem pyknometru zaplněný katalyzátorem, nejčastěji manometrickým postupem, který spočívá v komprimování helia o definovaný objem za současného měření tlaků. Výhodou tohoto uspořádání je dokonalá inertnost helia vůči měřenému substrátu a tím i přesnost stanovení. Nevýhodou je nutnost pracovat s vakuem o tlaku cca 0,1 Pa a případně i rtutí a velká pracnost měření.

Výše uvedené nedostatky nemá heliový denzimetř s chromatografickou detekcí podle

vynálezu, sestávající z pyknometru U-tvaru, který má v sérii zapojen čtyřcestný napouštěcí ventil a čtyřcestný přepínací ventil, přičemž čtyřcestný napouštěcí ventil je napojen jedním obvodem na helium a druhým na pyknometr, a čtyřcestným přepínacím ventilem je spojen pyknometr v jedné poloze paralelně s chromatografickým obvodem tvořeným kapacitním objemem a tepelně vodivostní celou a ve druhé poloze sériově s tímto chromatografickým obvodem. Měřicím médiem je dvojice inertních plynů s rozdílnou tepelnou vodivostí, např. helium a argon, popřípadě helium a dusík, přičemž argon, případně dusík je nosným inertním plynem chromatografického obvodu. Napouštěcí ventil slouží k napouštění pyknometru heliem za dynamických podmínek. Chromatografický obvod sestává z tepelně vodivostního detektoru a kapacitního objemu. Metoda využívá velkého rozdílu tepelné vodivosti zvolené dvojice inertních plynů, který se měří v tepelné vodivostní cele a kapacitní objem má za úkol snížit vysokou koncentraci hélia v nosném plynu tak, aby ho bylo možno přesně indikovat v tepelné vodivostní cele, protože tato metoda pracuje s velkými objemy permanentních plynů, např. 30 až 50 ml, na rozdíl od klasických chromatografických postupů.

Uspořádání heliového denzitometru s chromatografickou detekcí zachovává všechny výhody heliového denzitometru s manometrickou detekcí. Výhodou navrženého uspořádání je jednoduché stanovení na komerčním chromatografu s doplňkovým zařízením podle vynálezu.

Příkladné provedení heliového denzitometru s chromatografickou detekcí je schématicky zobrazeno na obr. 1, zatímco obr. 2 znázorňuje pro srovnání schéma dosud používaného heliového denzitometru podle Jirů a Brula s manometrickou detekcí. Novost řešení a dosahovaný účinek heliového denzitometru podle vynálezu vyplývá nejlépe ze vzájemného srovnání těchto přístrojů.

Heliový denzitr s manometrickou detekcí, znázorněný na obr. 2, se skládá z vlastního pyknometru 1 s objemem V_{pykn} a s ním za sebou spojených dvou okalibrovaných objemů: první objem V_2 2 a druhý objem V_3 8, kterážte soustava je oddělena uzavíracím ventilem 9 od U-manometru 10, opatřeného odplynovacím ventilem 11, spojeného přes napouštěcí ventil 12 s heliovým zásobníkem 13. Aparát je dále vybaven vyrovnávací nádrží 14 na rtuť a pomocným U-manometrem 15.

Po vložení analyzovaného materiálu do pyknometru 1 se odplyní vzorek pomocí odplynovacího ventilu 11, poté se odplynovací ventil 11 uzavře a napuští se helium napouštěcím ventilem 12 do zvoleného tlaku cca 20 kPa, indikovaného pomocným U-manometrem 15 a nastaví se hladina rtuti k ryse objemu 8 a změří se tlak p_3 na U-manometru 10, poté se zvýší hladina rtuti k ryse druhého objemu 2 a pyknometru 1 postupně stejným způsobem a změří se tlaky p_2 a p_1 . Je-li objem pyknometru 1 s vloženým analyzovaným materiálem V_1 , první objem 2 V_2 a druhý objem 8 V_3 , platí podle Boyleva zákona pro thermostatovaný prostor

$$(V_1 + V_2 + V_3) p_3 = (V_1 + V_2) \cdot p_2$$

$$(V_1 + V_2) p_2 = V_1 \cdot p_1$$

$$(V_1 + V_2 + V_3) p_3 = V_1 \cdot p_1$$

Z uvedených rovnic se vypočte V_1 jako průměr tří měření.

Skutečná hustota ρ_{skut} se vypočte podle rovnice:

$$\rho_{\text{skut}} = \frac{G_{Vz}}{V_{\text{pykn}} - V_1},$$

kde G_{Vz} je navážka vzorku,

V_{pykn} je objem prázdného pyknometru a

V_1 je objem pyknometru s vloženým analyzovaným materiálem, tzn. objem prostoru nad katalyzátorem v pyknometru naplněný heliem.

Na obr. 1 je znázorněn heliový denzitometr s chromatografickou detekcí podle vynálezu, sestávající z pyknometru 1 U-tvaru, který má v sérii zapojen čtyřcestný napouštěcí ventil 2 a čtyřcestný přepínací ventil 3, přičemž čtyřcestný napouštěcí ventil 2 je napojen jen tím obvodem na helium a druhým obvodem na pyknometr 1 a čtyřcestným přepínacím ventilem 3 je spojen pyknometr 1 v jedné poloze paralelně s chromatografickým obvodem, tvořeným kapacitním objemem 4 a tepelně vodivostní celou 5 a ve druhé poloze sériově s chromatografickým obvodem, tvořeným kapacitním obvodem 4 a tepelně vodivostní celou 5.

Měřicím médiem je dvojice inertních plynů s rozdílnou tepelnou vodivostí, např. helium a argon, helium a dusík, přičemž argon, případně dusík, je nosným inertním plynem chromatografického obvodu. Heliový denzitometr s chromatografickou detekcí podle vynálezu pracuje zcela rozdílně od postupu s manometrickou detekcí.

Funkce zařízení spočívá v přímém měření objemu V_1 chromatograficky. Pomocí čtyřcestného napouštěcího ventilu 2 se pyknometr 1 s vloženým analyzovaným materiálem propláchne heliem při nastavení přepínacího ventilu 3 do polohy paralelního zapojení pyknometru 1 s chromatografického okruhu, poté se uzavře pyknometr 1 pootečením napouštěcího ventilu 2 a pomocí přepínacího ventilu 3 se pyknometr 1 sériově zapojí do okruhu chromatografu s kapacitním objemem 4 a tepelně vodivostní celou 5, kde se provede tepelně vodivostní detekce objemu V_1 . Tatáž operace se potom provede s prázdným pyknometrem 1.

Je-li A_1 velikost záznamu chromatografického signálu (chromatografického píku) pro případ

pyknometru s náplní měřené látky

A_2 pro pyknometru bez náplně,

pak pro skutečnou hustotu ρ_{skut} platí vztah

$$\rho_{\text{skut}} = \frac{A_2 \cdot G_{Vz}}{V_{\text{pykn}} \cdot A_1},$$

kde G_{Vz} je navážka náplně měřené látky a

V_{pykn} je objem pyknometru bez náplně.

Použití heliového denzafometru s manometrickou indikací, kdy se objem pevné fáze měří z difference tlaku a je nutno použít vysoce citlivého manometru, obvykle U-typu, a k odečítání výšky hladiny je nutno použít katetometru s vyšší přesností než 0,1 mm, má v podstatě

charakter statických adsorpčních přístrojů, vyžadujících vakuové zařízení s dosažitelným tlakem cca 1 mPa pro dokonalé naplnění pyknometru.

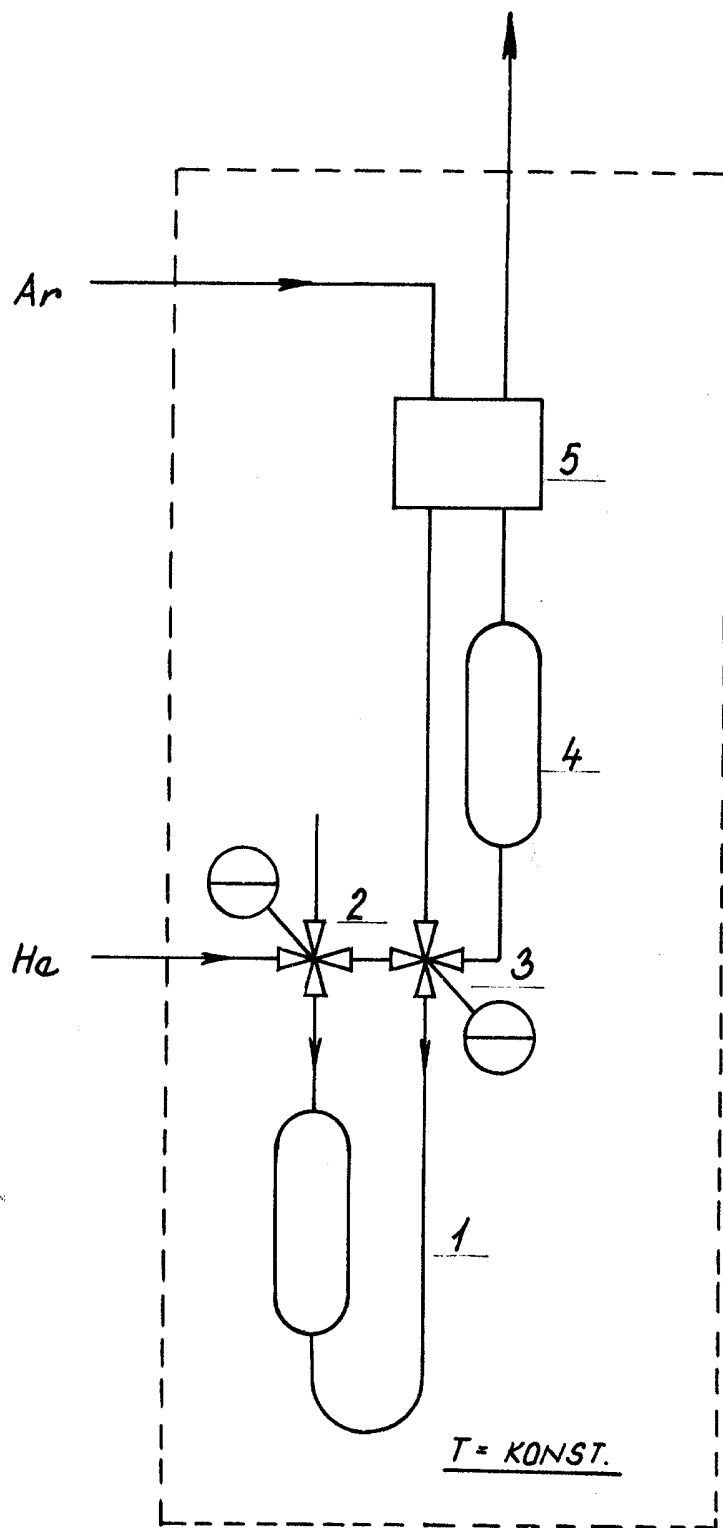
Heliový denzitometr s chromatografickou indikací podle vynálezu měří přímo objem helia v pyknometru - při slepém pokusu bez vzorku - a při práci objem pyknometru společně s objemem pórů. Diference těchto objemů udává přímo objem pevné fáze. Heliový denzitometr s chromatografickou indikací podle vynálezu nevyžaduje instalaci vykuového zařízení, ale pracuje s dvojicí inertních plynů a dokonalého promytí se dosáhne pouhou záměnou helia za argon a naopak, přičemž zařízení pracuje za izobarických podmínek. Hodnoty nemusí být vyjádřeny v absolutních jednotkách objemu, ale v relativních hodnotách chromatografických píků (A_1 , A_2) pro daný konstantní objem, který byl předem změřen.

Vynález je využitelný při stanovování skutečné hustoty pevné fáze porézních materiálů a polymerů, což je nutné zejména v otázkách heterogenní katalýzy, ale i izolační schopnosti materiálů, povrchových vlastností a jiných fyzikálních vlastností pevných látek.

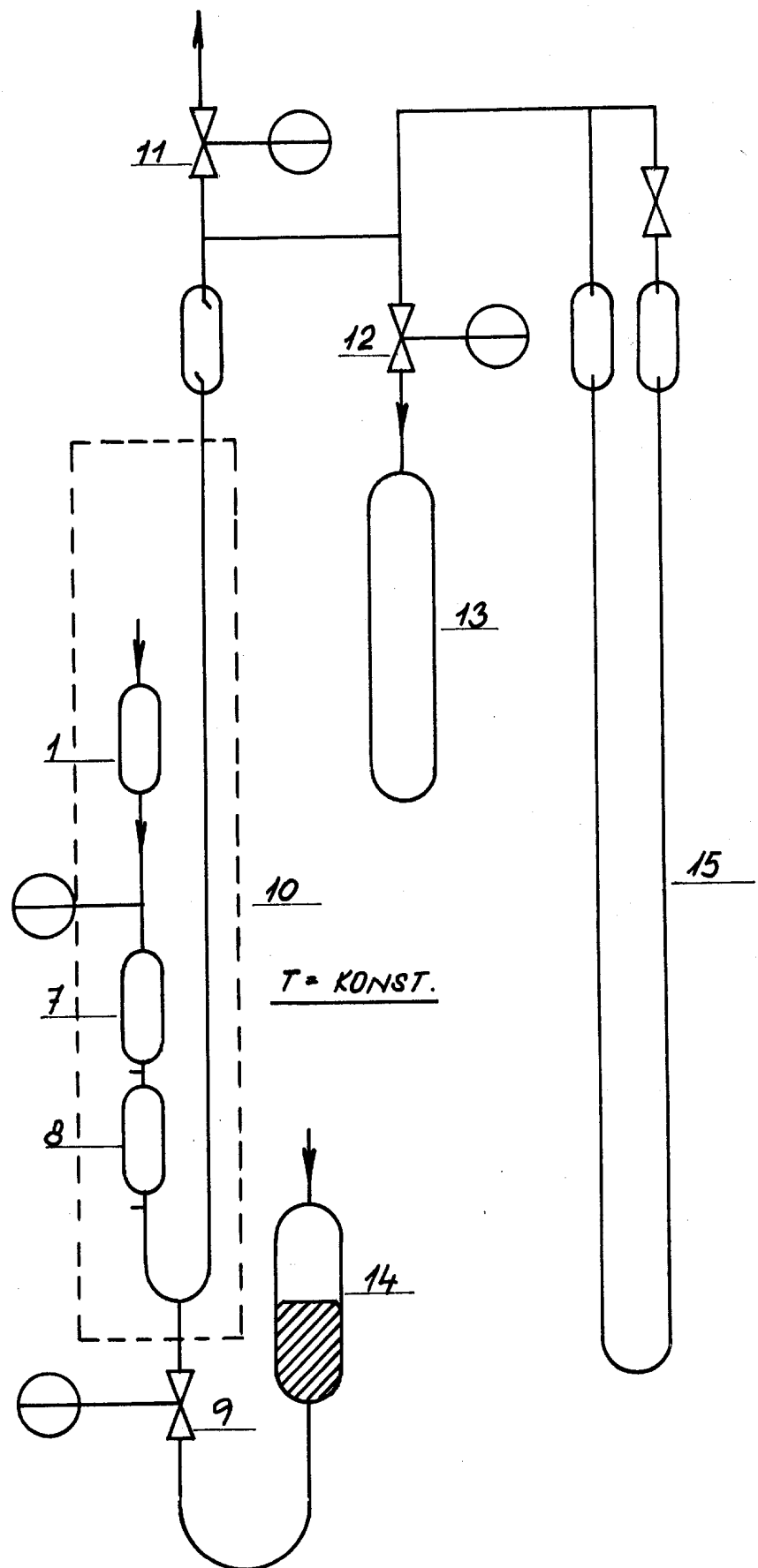
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Heliový denzitometr s chromatografickou detekcí, vyznačený tím, že sestává z pyknometru 1 U-tvaru, který má v sérii zapojen čtyřcestný napouštěcí ventil 2 a čtyřcestný přepínací ventil 3, přičemž čtyřcestný napouštěcí ventil 2 je napojen jedním obvodem na helium a druhým obvodem na pyknometr 1 a čtyřcestným přepínacím ventilem 3 je spojen pyknometr 1 v jedné poloze paralelně s chromatografickým obvodem tvořeným kapacitním objemem 4 a tepelně vodivostní celou 5 a ve druhé poloze sériově s tímto chromatografickým obvodem, přičemž měřicím médiem je dvojice inertních plynů s rozdílnou tepelnou vodivostí, např. helium a argon, helium a dusík apod., z nichž argon, případně dusík, je nosným inertním plynem chromatografického obvodu.

2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2