



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223 594

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 05 82
(21) PV 3782-82

(51) Int. Cl.³ G 01 N 31/08

(40) Zveřejněno 25 02 83

(45) Vydáno 01 09 84

(75)

Autor vynálezu TROJÁNEK ANTONÍN RNDr.CSc., PRAHA

(54) Způsob voltametrické detekce elektrochemicky aktivních látek v kapalinové chromatografii

223 524

Vynález se týká způsobu detekce elektrochemicky aktivních látek v kapalinové chromatografii, které poskytují odezvu ve formě píků při použití střídavých a pulsních voltametrických technik, který dává přijatelné výsledky i při nedokonalém rozdělení detekovaných látek.

Při rozdělování látek na kapalinovém chromatografu vznikají zóny jednotlivých látek jako výsledek dělicího procesu na koloně. Pokud je rozdělení látek dokonalé a zóny se nepřekrývají, lze při znalosti sledu látek v zónách jednoduše stanovit obsah složek univerzálním detektorem. Pokud nejsou od sebe zóny jednotlivých látek dokonale odděleny, stanovuje se obsah jednotlivých látek pomocí analytických metod, které jsou způsobilé rozlišit rozdílné chemické, fyzikální nebo fyzikálně-chemické vlastnosti detekovaných látek.

Detekční způsoby, při kterých se detekované látky projevují ve formě píků, se obecně vyznačují vysokou selektivitou bez ohledu na to, zda detekovaná složka se projevuje při nižší či vyšší hodnotě veličiny, charakterizující podmínky detekce. Způsob detekce za konstantních podmínek, což u voltametrické detekce odpovídá měření při konstantní hodnotě stejnosměrné složky potenciálu, má řadu nedostatků. Především je nutné opakovat celý analytický proces za různých detekčních podmínek, aby se zajistila detekce všech látek ve směsi, které se detekují. Tento nedostatek způsobu detekce lze odstranit jedině periodickým, opakovaným postupným nastavováním na různé předvolené konstantní hodnoty a oddělenou registrací hodnoty měřené veličiny. Dalším nedostatkem způsobu je závislost citlivosti naměřené veličiny na přesném nastavení konstantních podmínek detekce.

Uvedené nedostatky doposud používaných způsobů odstraňuje způsob voltametrické detekce elektrochemicky aktivních látek

v kapalinové chromatografii, které poskytují odezvu ve formě píků při použití střídavých a pulzních voltametrických technik, při které se detekované látky uvádějí ve styk s pracovní elektrodou, na které podléhají elektrochemické reakci za vzniku proudového signálu, úměrného jejich koncentraci, jehož podstata spočívá v tom, že hodnota stejnosměrné složky na pracovní elektrodě vloženého potenciálu se opakovaně a periodicky mění v rozsahu, ve kterém elektrochemicky reagují detekované látky a současně se při každém opakování registruje pouze vrcholová hodnota proudové odezvy detekovaných látek.

Způsobem detekce podle vynálezu lze rozlišit i nedokonale rozdělené detekované látky. Současně není nutné způsob detekce vícekrát opakovat pro různé konstantní hodnoty stejnosměrné složky potenciálu, takže přináší jak úsporu času, tak úsporu na používaných prostředcích.

Pod pojmem střídavých a pulzních voltametrických technik, při kterých detekované látky se projevují odezvou ve formě píků jsou z běžných technik diferenční pulzní voltametrie, voltametrie se střídavou nebo pravoúhlou střídavou složkou.

Termínem opakování voltametrického měření je míněna periodicky prováděná polarizace pracovní elektrody v rozsahu detekce.

Na obr. 1 jsou znázorněny odezvy univerzálního voltametrického detektoru na čas, ve kterém probíhá detekce dvou neúplně rozdělených látek A a B. Na obr. 2 jsou znázorněny odezvy voltametrického detektoru při detekci neúplně rozdělených látek A a B při použití způsobu podle vynálezu. Obr. 3a až 3f představují schematicky znázorněné odezvy voltametrického detektoru v jednotlivých fázích procesu detekce.

Na obr. 1 je znázorněn na vodorovné ose čas, na svislé ose odezva univerzálního voltametrického detektoru. Do časového úseku t , ve kterém vycházejí jednotlivé eluované zóny látek A a B z kapalinového chromatografu, jsou pro jednotnost označeny body t_1 až t_6 , které charakterizují způsob měření podle vynálezu. Křivka a představuje ideální detekční křivku složky A, křivka b představuje ideální detekční křivku složky B. V důsledku neúplného oddělení složek A a B vzniká jako odezva univerzálního voltametrického detektoru křivka c, která je součtovou křivkou křivek a a b a ze které nelze určit zastoupení složek A

a B, protože výšky prodlev na této křivce se vzájemně ovlivňují.

Na obr. 2 znázorňuje svislá osa proudovou odezvu I při použití střídavé nebo pulzní voltametrické techniky způsobem podle vynálezu, na vodorovné ose časový úsek t , ve kterém vycházejí zóny látek A a B z dělicího procesu. Na časové ose jsou vyznačeny body t_1 až t_6 , charakterizující způsob detekce podle vynálezu.

Schematicky znázorněné průběhy proudové odezvy I na potenciálu pracovní elektrody E v časové sekvenci t_1 , t_2 až t_6 představují obr. 3a, 3b až 3f. Za přítomnosti látek A a B se při potenciálech E_A a E_B vyskytují dva píky. Složení eluované zóny se v časovém průběhu mění, v důsledku čehož se mění i relativní výšky odpovídajících voltametrických píků.

V čase t_1 , obr. 3a, je prakticky přítomna jen látka A, v čase t_2 , obr. 3b se projeví maximální pík látky A. Až do času t_3 , obr. 3c, se detekuje pouze látka A, od tohoto času se o-pouští detekování látky A a dále sleduje pouze detekování látky B, jejíž maximální pík se dostavuje v čase t_5 , obr. 3e. V čase t_6 se prakticky projevuje jen látka B.

Protože způsobem detekce podle vynálezu se polarizace pracovní elektrody v daném potenciálovém rozsahu periodicky opakuje a po každé registruje pouze maximální proudová hodnota, je pak výsledným proudovým signálem křivka d , znázorněná na obr. 2. Z porovnání křivek c , obr. 1 a d , obr. 2 vyplývá, že jediné křivka d je způsobitelná ke zhodnocení obsahu látek A a B. Je tomu tak, že křivka d tvoří obalovou křivku k ideálním křivkám a a b . Z hlediska časového průběhu způsobu podle vynálezu je situace taková, že až do času t_3 se registruje pouze odezva látky A, od času t_4 pouze látka B.

Příklad provedení

Způsob podle vynálezu byl ověřen na dělení reakční směsi nitroaromatických sloučenin, která obsahovala 4-nitroanilin, 4-nitrofenol a 4-nitrobenzoovou kyselinu. Na 20 cm dlouhé koloně plněné ODS hypersilem, při průtokové rychlosti mobilní fáze, složené z roztoku 0,1 M KNO_3 a 0,1 M HNO_3 v 50% metanolu ve velikosti 0,5 ml/min. se podařilo zcela oddělit jen první látku.

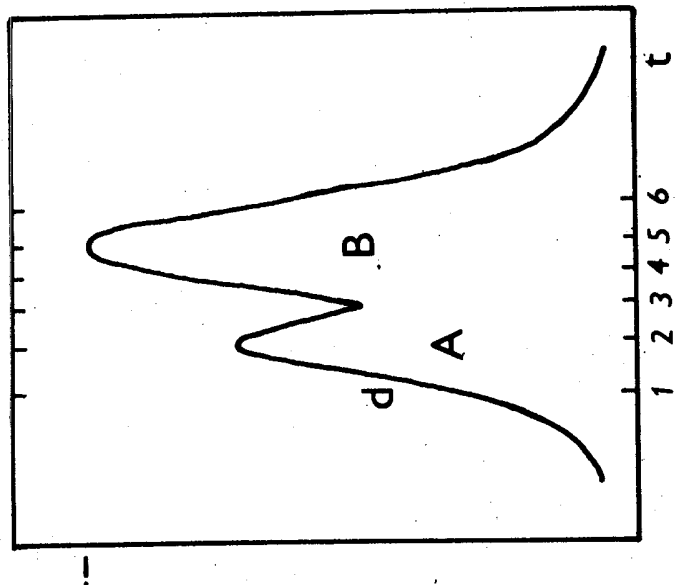
Zbylé dvě látky tvořili při obvyklé detekci směsný pík. Při použití způsobu podle vynálezu se získaly píky nezávislé při poměru dvou posledních složek 10 : 1 až 1 : 10.

Vynález je určen ke kontrole průběhu provozních syntéz a čistění produktu ze směsí a ke kontrole čistoty produktů.

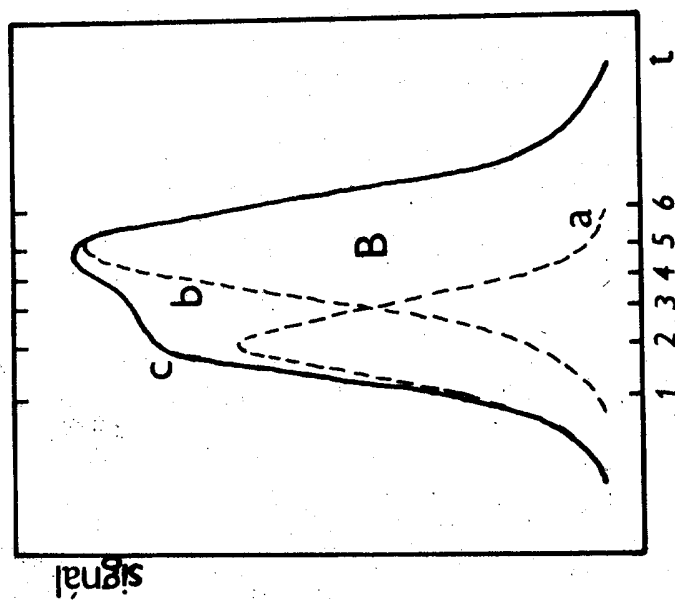
223 594

Způsob voltametrické detekce elektrochemicky aktivních látek v kapalinové chromatografii, které poskytují odezvu ve formě píku při použití střídavých a pulzních voltametrických technik, při které se detekované látky uvádějí ve styk s pracovní elektrodou, na které podléhají elektrochemické reakci za vzniku proudového signálu, úměrného jejich koncentraci, vyznačený tím, že hodnota stejnosměrné složky na pracovní elektrodu vloženého potenciálu se opakovaně a periodicky mění v rozsahu, ve kterém elektrochemicky reagují detekované látky a současně se při každém opakování registruje pouze vrcholová hodnota proudové odezvy detekovaných látek.

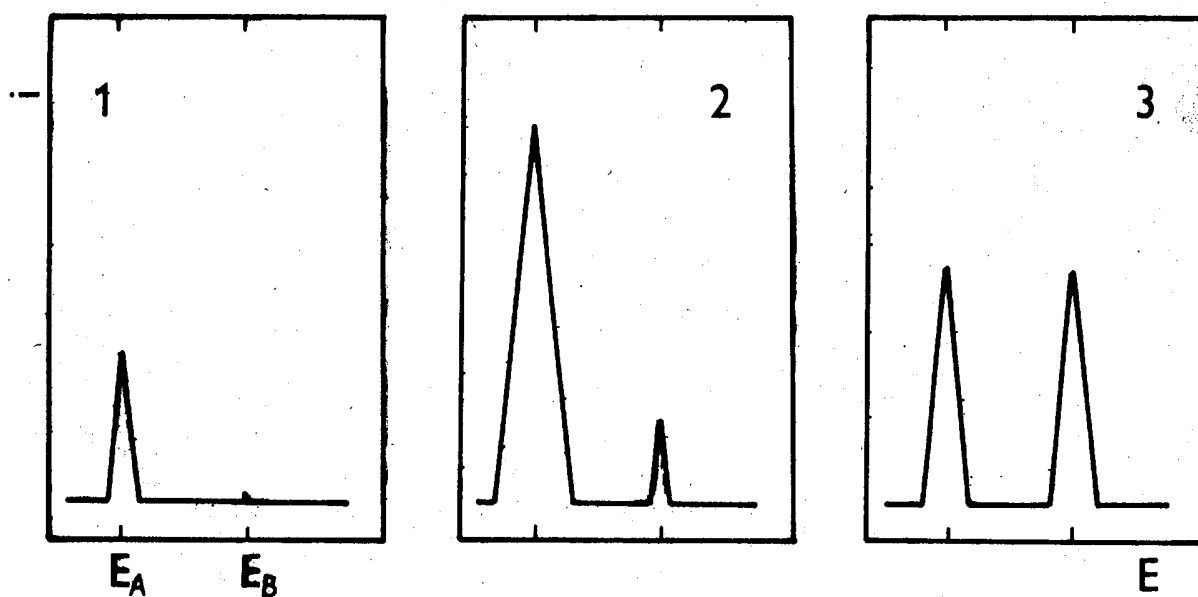
2 výkresy



Obr.2



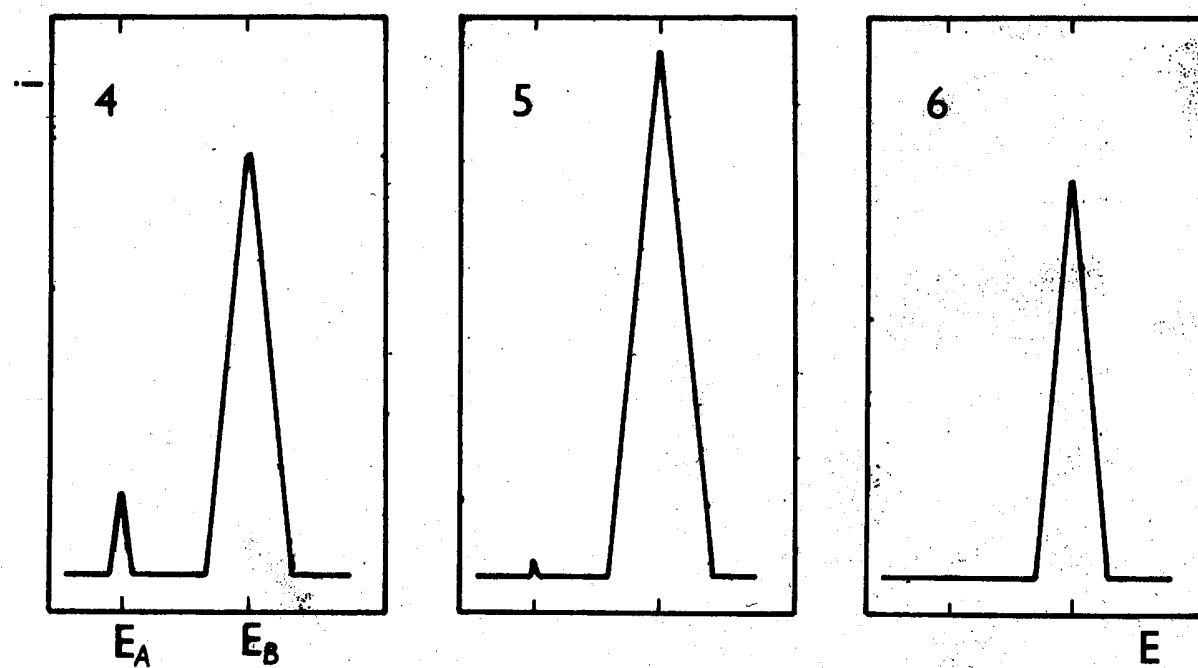
Obr.1



Obr.3a

b

c



d

e

f