



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251 007

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 04 84
(21) PV 2728-84

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 30/68

(40) Zveřejněno 16 10 86
(45) Vydáno

11 09 88

(75)
Autor vynálezu

KOCIÁN VÍTĚZSLAV,
VOJTEK JAN, BRNO

(54)

Zařízení pro stanovení stopových množství uhlovodíků
v plynné směsi plamenným ionizačním detektorem

Zařízení je určeno pro měření stopových množství uhlovodíků v kapalném kyslíku a vzduchu, při výrobě technických plynů metodou zkapalnění vzduchu a jeho další rektifikaci. Úroveň signálu z tepelně vodivostního detektoru, který je vřazen v mezikolonkovém prostoru, před hlavní detektor, jsou podle požadavku částečně nebo úplně vyloučeny převažující nežádoucí chromatografické složky. Zařízení je možno využít při výrobě technických a vzácných plynů, při racionalizaci spalovacích procesů, při kontrole stopových množství plynů v ovzduší, při výrobě technických a lékařských směsí, při kontrole stopových množství plynů u výroby elektrotechnických součástek.

251 007

Vynález se týká zařízení pro chromatografické stanovení stopových množství uhlovodíků v plynné směsi plamenným ionizačním detektorem.

Ke stanovení stopových množství uhlovodíků v plynné směsi, zejména v kapalném kyslíku a vzduchu, se dosud používá převážně speciálně konstruovaných plynových chromatografů s chromatografickou kolonou systému plyn - kapalina (GLC) s plamenoionizačním detektorem (FID). Citlivost těchto přístrojů musí být vysoká, protože se požaduje dobrá reprodukovatelnost výsledků v oblastech 0,00001 % obj. (0,1 ppm obj.). Převažující složkou v analyzovaném vzorku je více jako 99,0 % obj. kyslíku nebo kyslíko - dusíkové směsi. Nevýhodou těchto přístrojů je jejich velká složitost a vysoké požadavky na čistotu pomocných plynů. Pokud se nepoužívá speciálních FID pro práci s téměř stoprocentním kyslíkem, je nutno pro oddělování převažující chromatografické frakce používat přepínače plynových cest se složitým časovým programem nebo k FID přiřazovat vysoce citlivé elektrometrické zesilovače, aby bylo možno při zachování dané citlivosti pracovat s malým množstvím vzorku. V tomto posledním případě je potom nutno z důvodu odstranění nežádoucího šumu pracovat s velmi čistým vodíkem, dusíkem a vzduchem, dokonce je nutno připravovat tzv. "syntetický vzduch", což je směs 20,9 obj. % kyslíku a 79,1 obj. % dusíku. Toto bývá v těžkých provozních podmínkách kyslíkáren a dusíkáren, které pracují v nepřetržitém provozu, zdrojem nemalých potíží.

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny zařízením pro stanovení stopových množství uhlovodíků v plynné směsi plamenným ionizačním detektorem s předřazeným tepelně - vodivostním detektorem, který je vřazen do mezikolonového prostoru mezi dvě dělicí kolony plynového chromatografu, přičemž jeden výstup detektoru je spojen s ovzduším, zatímco druhý výstup je napojen na druhou dělicí kolonu. Úroveň výstupního napěťového signálu tepelně - vodivostního detektoru ovládá přes dvojici solenoidových ventilů první pneumatický přepínač, který na základě rozdílu tepelné vodivosti mezi nosným plynem a převažující chromatografickou frakcí složenou z kyslíku nebo kyslíko - dusíkové směsi z hlavní chromatografické kolony, odděluje převažující nežádoucí složky plynu a odvádí je mimo plamenný ionizační detektor volně do ovzduší. Procesorová jednotka na základě odvozeného časového signálu přebírá řízení dalšího chodu celé konfigurace, tj. přepínání třetího pneumatického přepínače pro reverzaci hlavní chromatografické kolony, druhého pneumatického přepínače pro vřazování a vyřazování dávkovací smyčky do proudu a z proudu nosného plynu, zapínání a vypínání solenoidového ventilu pro napouštění kalibrační směsi a vzorkovacích ventilů pro napouštění vzorků do dávkovací smyčky, vypínání a zapínání napouštěcího solenoidového ventilu pro napouštění nosného plynu do náhradního proudu, graficky vyznačuje identifikační kód vzorku na liniovém kompenzačním zapisovači, provádí přepočet plochy jednotlivých chromatografických komponent na jednotky množství, přiřazuje dle údajů uložených v paměti k retenčním časům jednotlivých komponent chemické značky spolu s označením čísla měřeného vzorku, provádí výpočty kalibračních koeficientů pro jednotlivé komponenty a řídí zapisovací jednotku pro zápis všech potřebných výsledků ve formě alfanumerických znaků.

Použitím tohoto zapojení TCD ve spojení s FID nebo jiným citlivým detektorem je možno analyzovat stopová množství uhlovodíků v kapalném kyslíku a vzduchu v oblasti 0,1 ppm obj. běžným chromatografem s plamenovým ionizačním detektorem, pro-

tože kyslík nebo kyslíko - dusíková chromatografická frakce je po východu z hlavní chromatografické kolony odkloněna mimo citlivý měřicí detektor. Z tohoto důvodu může být zpracována několikatisíčná dávka vzorku, při jednoduchém časovém programu, při použití vodíku a dusíku o střední čistotě a při použití vzduchu z normálního tlakového rozvodu. Velkou výhodou je také to, že výstupního signálu z tepelně vodivostního detektoru je možno použít ke stanovení některých anorganických plynů, které nelze stanovit plamenovým ionizačním detektorem, jako například kysličníku uhličitého nebo kysličníků dusíku, které mohou spolu s nenasycenými uhlovodíky, případně dalšími organickými látkami v kapalném kyslíku chemicky reagovat na pevném kysličníku uhličitém na peroxýalkylnitráty, a tím způsobit destrukci celého zařízení.

Na připojeném výkresu je znázorněno jedno z možných zapojení zařízení podle vynálezu, jehož uspořádání je následující: Zařízení sestává z tepelně vodivostního detektoru 5, na jehož srovnávací části je z jedné strany napojen vstupní stabilizátor 1a, z druhé strany potom druhý pneumatický přepínač 7 s dávkovací smyčkou 14, solenoidovým ventilem 15 pro napouštění kalibrační směsi a vzorků, solenoidovými ventily 16. Na měřicí část TCD 5 je z jedné strany napojen třetí pneumatický přepínač 8 s hlavní chromatografickou kolonou 17 a z druhé strany je napojen na první pneumatický přepínač 6, spojený jednak s druhou chromatografickou kolonou 18, ústící do FID 9, jednak výstupním potrubím 10 s okolním ovzduším a vstupním potrubím přes napouštěcí solenoidový ventil 3 do vstupního stabilizátoru 1b. Procesorová jednotka 11 řídí od nastavené úrovně výstupního napěťového signálu z TCD 5 přepínání solenoidových ventilů 4a, 4b, zapínání a vypínání solenoidového ventilu 15, vypínání a zapínání vzorkovacích ventilů 16, graficky vyznačuje identifikační kód na liniovém kompenzačním zapisovači 12, provádí přepočet plochy na jednotky množství, přiřazuje dle údajů uložených v paměti k retenčním časům jednotlivých komponent chemické

značky spolu s označením čísla měřeného vzorku, provádí výpočty kalibračních koeficientů pro jednotlivé chromatografické komponenty a řídí zapisovací jednotku 13 určenou pro zápis všech potřebných výsledků. Na tomto zařízení bude dále popsán postup pro stanovení.

Vzorek analyzovaného plynu z kalibrační směsi, vedený přes solenoidový ventil 15 nebo přes některý ze vzorkovacích ventilů 16, prochází dávkovací smyčkou 14 druhého pneumatického přepínače 7, jednou ze dvou možných cest volně do ovzduší. Vodík jako nosný plyn prochází přes vstupní stabilizátor 1a, srovnávací částí TCD 5 do druhého pneumatického přepínače 7. Po ukončení předešlého cyklu analýzy je dávkovací smyčka 14 vřazena do proudu nosného plynu. Analyzovaný vzorek plynu postupuje v proudu nosného plynu přes třetí pneumatický dávkovač 8 do hlavní chromatografické kolony 17, kde dochází k dělení na jednotlivé frakce. Z této hlavní chromatografické kolony 17 vstupuje vodík do měřicí části TCD 5 a přes první pneumatický přepínač 6, jednou ze dvou možných cest do druhé chromatografické kolony 18 a měřicího FID 9. Před výstupem převažující chromatografické frakce z hlavní chromatografické kolony 17 zapne procesorová jednotka 11 napouštěcí solenoidový ventil 3 a do prvního pneumatického přepínače 6 začne proudit vodík o průtoku nastaveném na stabilizátoru 1b, přes výstupní potrubí 10, volně do ovzduší. Při vstupu převažující chromatografické frakce do měřicí části TCD 5 dojde na základě rozdílu tepelné vodivosti mezi srovnávací částí TCD 5 a měřicí částí TCD 5 ke změně úrovně vystupujícího napěťového signálu, který pomocí procesorové jednotky 11 přepne solenoidové ventily 4a, 4b do opačných pracovních poloh. Pneumatický signál ze solenoidových ventilů 4a, 4b přepne první pneumatický přepínač 6 do druhé pracovní polohy, takže převažující chromatografická frakce je vedena přes měřicí část TCD 5 druhou možnou cestou, potrubím 10 volně do ovzduší. Proud nosného plynu, stabilizovaný vstupním stabilizátorem 1a, proudí přes otevřený vstupní solenoidový ventil 3, druhou pracovní polohou prvního

pneumatického přepínače 6, přes druhou chromatografickou kolonu 18 do plamenového ionizačního detektoru 9, a tím chrání tento detektor před zahlcením. Po výstupu převažující chromatografické frakce z TCD 5 poklesne úroveň výstupního napěťového signálu z tohoto detektoru opět na původní hodnotu a solenoidové ventily 4a, 4b přepnou první pneumatický přepínač 6 zpět do pracovní polohy, takže další chromatografické frakce procházejí z hlavní chromatografické kolony 17, přes první pneumatický přepínač 6, druhou chromatografickou kolonou 18 do měřícího FID 9 k vlastní detekci. Procesorová jednotka 11 na základě časového signálu od počátku vychýlení napěťové úrovně výstupního signálu z TCD 5 časově řídí další chod chromatografu a výpočetního systému podle instrukcí uložených ve své paměti, tj. vypne napouštěcí solenoidový ventil 3, časově řídí přepínání třetího pneumatického přepínače 8 pro reverzaci hlavní chromatografické kolony 17, druhého pneumatického přepínače 7 pro vsunování a vyřazování dávkovací smyčky 14 do proudu a z proudu nosného plynu, zapínání a vypínání solenoidového ventilu 15 pro napouštění kalibrační směsi, vzorkovacích ventilů 16 pro napouštění vzorků do dávkovací smyčky 14, graficky vyznačuje identifikační kód vzorku na liniovém kompenzačním zapisovači 12, provádí přepočet ploch jednotlivých chromatografických frakcí na jednotky množství, přiřazuje k retenčním časům jednotlivých frakcí chemické značky spolu s označením čísla měřeného vzorku, provádí testy celého systému, výpočty kalibračních koeficientů pro jednotlivé komponenty a řídí zapisovací jednotku 13 pro zápis všech potřebných mezivýsledků a výsledků ve formě alfanumerických znaků. Z klávesnice 13 je možno zvolit kterýkoliv vzorek k analýze, kterýkoliv vzorek z analýzy vyloučit, zastavit program na nekonečně dlouhou dobu nebo naopak program časově urychlit.

Zařízení podle výše popsaného postupu lze s úspěchem využít nejen pro stanovení stopových množství uhlovodíků v kapalném kyslíku a vzduchu v kyslíkárnách a dusíkárnách, ale také pro měření uhlovodíků při spalovacích procesech, pro zjišťování

racionálního spalování u technologických procesů, pro měření stopových uhlovodíků v ovzduší, při provádění kontrolních měření obsahu stopových množství uhlovodíků při výrobě polovodičových součástek, při výrobě elektronických mikroskopů, litografů, při kontrole lékařských a technických směsí atp.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Zařízení pro stanovení stopových množství uhlovodíků v plynné směsi plamenným ionizačním detektorem s předřazeným tepelně - vodivostním detektorem, vyznačující se tím, že tepelně - vodivostní detektor je zařazen do mezikolonového prostoru mezi obě dělicí kolony plynového chromatografu, přičemž jeden výstup detektoru je spojen s ovzduším, zatímco druhý výstup je napojen na druhou dělicí kolonu.

1 výkres

