



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.10.74 (P. 174756)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.76

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1978

MKP G01n 31/08
G01n 27/62

Int. Cl.³ G01N 31/08
G01N 27/62

Twórcy wynalazku: Stefan Hasiński, Stanisław Walczak, Leon Malek

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Komputerowych
Systemów Automatyki i Pomiarów „MERA-
-ELWRO”, Wrocław (Polska)

Detektor płomieniowo-fotometryczny

1

Przedmiotem wynalazku jest detektor płomieniowo-fotometryczny przeznaczony do selektywnych analiz połączeń fosforowych i siarkowych, wykorzystywany głównie jako element detekcyjny chromatografów gazowych, oparty na pomiarze widm chemiluminescencji zachodzącej w płomieniu redukcyjnym w nadmiarze wodoru dla związków fosforu i siarki.

Wynalazek ma zastosowanie zwłaszcza w przemyśle spożywczym, przetwórstwie surowców energetycznych i w dziedzinie ochrony naturalnego środowiska, gdzie zachodzi potrzeba przeprowadzania submikrośladowych, selektywnych analiz połączeń siarki i fosforu w zakresie np. środków żywnościowych na zawartość substancji toksycznych, surowców energetycznych jak węgla, ropy i jej produktów na zawartość szkodliwych związków siarki, atmosfery na zawartość dwutlenku siarki oraz wody na zawartość pestycydów itp.

Znane detektory tego typu, np. z publikacji S.S. Brody i I.C. Chanay'a Flame Photometric Detector, I. of G.C., 42, 1966, posiadają jednolity korpus, w którym jest usytuowany palnik w postaci rurki kapilarnej, zakończony dyszą przy czym korpus ten jest zaopatrzony w złącza wlotowe tlenu i wodoru, złącze wylotowe kolumny chromatograficznej, świecę zapłonową oraz montowany do korpusu system przekształceń światła chemiluminescencji w sygnał elektryczny.

Przepływający przez kolumnę chromatograficzną gaz nośny wraz z rozdzielonymi składnikami analizowanej próbki jest mieszany u wylotu tej kolumny z tlenem, który się spala w dyszy wylotowej palnika w atmosferze przepus-

2

zczanego w nadmiarze wodoru. Pojawienie się w strumieniu gazu nośnego par rozpuszczalnika próbki powoduje wygaśnięcie płomienia i konieczności jego reinicjacji po zakończeniu elucji rozpuszczalnika.

5 Detektor płomieniowo-fotometryczny według wynalazku jest zaopatrzony w dwudzielny korpus składający się z luminescencyjnego bloku i drugiego palnikowego bloku, oddzielonych od siebie przekładką izolatora termicznego o zmiennej grubości regulującej odległość wylotowej dyszy palnika w stosunku do dolnej krawędzi luminescencyjnej komory, zaś w drugim bloku detektora jest usytuowany palnik, utworzony z zewnętrznej tulei i koncentrycznie w niej usytuowanej wewnętrznej tulei, przy czym obie tuleje zakończone u wylotu dyszą, są oddzielone wnęką, 10 przez którą oddzielnym wlotem przepływa powietrze, które w dyszy palnika pali się w atmosferze wodoru wprowadzonego w nadmiarze przez chromatograficzną kolumnę w postaci gazu nośnego lub przez tę kolumnę i dodatkowo przez drugi wlot strumienia wodoru jako linię uzupełnień, lub tylko przez drugi wlot tworząc w dyszy płomień 15 w kształcie korony, niegasnący, przy dozowaniu do 50 μ l rozpuszczalnika.

25 W odniesieniu do znanego stanu techniki zastosowanie w detektorze według wynalazku korpusu podzielonego na dwa bloki o niezależnej regulacji temperatury, ma ten korzystny skutek, że przez ograniczenie temperatury w bloku luminescencyjnym do wartości minimalnej 100°C, chroniącej detektor przed wykopleniem się pary wodnej, 30 uzyskuje się zmniejszenie temperatury elementów optycz-

nych detektora, jak filtrów interferencyjnych i fotopowielaczy.

W rezultacie obniżenia temperatury fotopowielaczy maleje ich prąd ciemny oraz szумы, czyli optymalizują się parametry determinujące granice wykrywalności detektora.

Niezależnie od tej korzyści, podział korpusu detektora na dwa niezależne bloki daje możliwość bardzo szybkiej i prostej zmiany geometrii detektora, przez zmianę grubości przekładki izolacyjnej, gdyż ona determinuje odległość wylotu palnika od dolnej krawędzi komory luminescencyjnej. Zmiana tej odległości umożliwia optymalizację podstawowych parametrów detektora, jak szумы, liniowy zakres dynamiczny i granica wykrywalności w stosunku do indywidualnie dobranych natężeń przepływu gazów.

Rozwiązanie konstrukcyjne palnika według wynalazku determinuje dużą stabilność płomienia, przy wymaganym nadmiarze wodoru w stosunku do zawartego w powietrzu tlenu, który to płomień w czasie elucji piku rozpuszczalnika nie gaśnie, nawet w przypadku dużych iniekcji dochodzących do 50 μ l benzenu, przy przepływie 150 ml/min wodoru i 150 ml/min powietrza.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony w przykładzie realizacji przy pomocy załączonego rysunku przedstawiającego detektor FPD w przekroju podłużnym.

Detektor płomieniowo-fotometryczny według wynalazku jest utworzony z korpusu składającego się z luminescencyjnego bloku 1 i drugiego palnikowego bloku 2. Bloki 1 i 2 korpusu detektora są oddzielone przekładką 3 izolatora termicznego o zmiennej grubości regulującej odległość dyszy 4 palnika od dolnej krawędzi luminescencyjnej komory 5. W drugim bloku 2 jest usytuowany palnik detektora, utworzony z zewnętrznej tulei 6 i koncentrycznie w niej usytuowanej wewnętrznej tulei 7. Tuleje 8 i 7 palnika zakończone u wylotu dyszą 4, są oddzielone wnęką 8, przez którą wlotem 9 przepływa powietrze, które pali się w atmosferze wodoru wprowadzonego w nadmiarze przez chromatograficzną kolumnę 10 w postaci gazu nośnego, lub przez tę kolumnę i dodatkowo przez drugi wlot 11 strumienia wodoru jako linię uzupełnień, lub tylko przez wlot 11, tworząc w szczelinie dyszy 4 płomień w kształcie korony, niegasnący, przy dozowaniu do 50 μ l rozpuszczalnika.

Działanie detektora według wynalazku przebiega następująco. Przed uruchomieniem detektora włącza się regulator temperatury drugiego palnikowego bloku 2 na wartość wymaganą do oznaczania konkretnego związku siarki lub fosforu oraz włącza się niezależny regulator temperatury luminescencyjnego bloku 2 do minimalnej wartości 100°C, uniemożliwiający wykroplenie się pary wodnej. Równocześnie wlotem 9 przepuszcza się strumień powietrza do wnęki 8 palnika w ilości 100–250 ml/min oraz równą mu ilość wodoru przez chromatograficzną kolumnę 10, lub w kom-

binacji kolumna 10 i drugi wlot strumienia wodoru 11 jako linię uzupełnień.

W przypadku użycia innego gazu nośnego, przez kolumnę 10 przepuszcza się wymagany jego strumień, natomiast cały potrzebny strumień wodoru kieruje się przez drugi wlot 11 — linię uzupełnień. Przyciskiem na regulatorze temperatury inicjuje się zapłon palnika detektora.

Po spełnieniu wszystkich innych czynności potrzebnych do analizy metodą chromatografii gazowej i po okresie stabilizacji termicznej, detektor według wynalazku gotowy jest do spełnienia swojej funkcji, przy czym dowolnie stosowana objętość iniekcji do wartości 50 μ l dowolnego rozpuszczalnika nie wygasi płomienia przedmiotowego detektora.

W przypadku obecności w analizowanej próbce związku fosforu, po jego elucji z kolumny 10 pojawi się chemiluminescencja, której maksimum natężenia przypada na długość fali 525 nm, a w przypadku związku siarki przy długości fali 394 nm. Te długości fal są separowane przez dwa filtry interferencyjne, a następnie wzmacniane w niezależnych fotopowielaczach. Obciążenia anodowe poszczególnych fotopowielaczy stanowią rezystancje wejściowe elektrometrów, na wyjściu których jest mierzony sygnał proporcjonalny do natężenia chemiluminescencji, która z kolei jest proporcjonalna do stężenia tych związków w próbce, liniowo dla związków fosforu i kwadratowo dla związków siarki.

Zastrzeżenia patentowe

Detektor płomieniowo-fotometryczny utworzony z korpusu z usytuowanym w nim palnikiem, przy czym korpus jest zaopatrzony w złącza wlotowe wodoru i tlenu, świecące zapłonową, złącze wylotowe kolumny chromatograficznej oraz w układ optyczny składający się z filtrów interferencyjnych i fotopowielaczy, **znamienny tym** że ma dwudzielny korpus składający się z luminescencyjnego bloku (1) i drugiego palnikowego bloku (2) oddzielanych od siebie przekładką (3) izolatora termicznego o zmiennej grubości regulującej odległość dyszy (4) wylotowej palnika w stosunku do dolnej krawędzi luminescencyjnej komory (5), zaś w drugim bloku (2) detektora jest usytuowany palnik, utworzony z zewnętrznej tulei (6) i koncentrycznie w niej usytuowanej wewnętrznej tulei (7), przy czym wspomniane tuleje (6 i 7) palnika zakończone u wylotu dyszą (4) są oddzielone wnęką (8), przez którą wlotem (9) przepływa powietrze, które w dyszy (4) pali się w atmosferze wodoru wprowadzonego w nadmiarze przez chromatograficzną kolumnę (10) w postaci gazu nośnego, lub przez tę kolumnę i dodatkowo przez drugi wlot (11) strumienia wodoru jako linię uzupełnień tworząc w szczelinie dyszy (4) płomień w kształcie korony, niegasnący, przy dozowaniu do 50 μ l rozpuszczalnika.

