

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

68325

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.V.1970 (P 140 611)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.VIII.1973

Kl. 421,4/16

MKP. G01n 31/00

CZYTAŁNIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Jan Lasa, Adam Korus, Tadeusz Owsiak

Właściciel patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica,
Kraków (Polska)

Układ detektorów radiojonizacyjnych dla chromatografii gazowej

1

Przedmiotem wynalazku jest układ detektorów radiojonizacyjnych dla chromatografii gazowej, zwłaszcza do detekcji związków elektroujemnych.

Znany detektor radiojonizacyjny typu „wychwyty elektronów”, stosowany w układach analitycznych jako pojedynczy detektor, składa się z korpusu, połączonego z jednej strony z głowicą, wyposażoną w radiator, a z drugiej strony ze znaną kolumną chromatograficzną. W korpusie jest usytuowana współśrodkowo wkładka z promieniotwórczym preparatem, osadzonym w cylindrycznej elektrodzie, wewnątrz której jest umieszczona elektroda zbiorcza, otoczona cylindrycznym ekranem. Wymiary geometryczne wkładki z preparatem promieniotwórczym i usytuowanie względem niej zbiorczej elektrody są tak dobrane, że charakterystyka detektora, podająca zależność sygnału detektora od stężenia badanych gazów, ma zakres dynamiczny 10^3 .

Analizowane składniki próbki po rozdzieleniu na kolumnie chromatograficznej, wprowadzone do detektora, powodują zmianę jego prądu jonizacyjnego, którego wielkość zmian jest proporcjonalna do stężenia składników w gazie nośnym. Proces rozdzielania trudnych związków na kolumnie chromatograficznej, często wymaga przeprowadzenia analizy w podwyższonej temperaturze, a niekiedy w celu skrócenia czasu analizy, należy zmieniać temperaturę kolumny w sposób ciągły. Zmiana temperatury kolumny chromatograficznej powo-

2

duje zmianę upływu fazy ciekłej, która jest wprowadzona do detektora wraz z gazem nośnym, powodując zmianę podstawowego prądu jonizacyjnego, co w efekcie prowadzi do zmiany położenia linii zerowej na chromatogramie, czyli tak zwane pełzanie linii zerowej.

Ponadto konieczne jest, aby detektor pracował w takich samych temperaturach jak i kolumna. Wraz ze zmianą temperatury detektora, zmienia się temperatura jego izolatorów, w następstwie czego zmienia się ich oporność, co powoduje upływ prądu, który niekorzystnie oddziałuje na prąd jonizacyjny oraz pełzanie linii zerowej. Znany detektor nie spełnia wymogów odnośnie pracy w podwyższonej lub zmieniającej się temperaturze oraz nie eliminuje pełzania zera w chromatografii, co zmniejsza dokładność pomiarów dokonywanych za pomocą tego detektora.

Celem wynalazku jest zapewnienie stabilności i zwiększenie dokładności pomiarów chromatograficznych gazów w podwyższonej i zmienianej temperaturze.

Cel ten osiąga się przez skonstruowanie zespołu dwóch detektorów radiojonizacyjnych typu „wychwyty elektronów” pracujących w układzie różnicowym. Układ różnicowy tworzą dwa równoległe torzy przesyłowe gazu, biorące początek w dzielniku strumienia gazu. Jeden z torów zawiera dozownik, połączony poprzez chromatograficzną kolumnę z detektorem polaryzacji dodatniej, a drugi tor za-

wiera chromatograficzną kolumnę, połączoną z detektorem polaryzacji ujemnej, przy czym oba detektory zasilane są napięciem o przeciwnej polaryzacji z zasilacza napięcia.

Detektor polaryzacji dodatniej ma umieszczone źródło promieniowania w centralnej elektrodzie, która jest połączona z głowicą, natomiast zbiorcza elektroda tego detektora jest odizolowana od głowicy.

Detektor polaryzacji ujemnej ma umieszczone źródło promieniowania w centralnej elektrodzie, która jest odizolowana od głowicy, natomiast zbiorcza elektroda jest połączona z korpusem. Zbiorcza elektroda detektorowa polaryzacji dodatniej i centralna elektroda detektora polaryzacji ujemnej są umocowane w cylindrycznych izolatorach za pomocą pierścienia i dociskowych śrub. Głowice są zaopatrzone w system kanałów dla przepływu wody chłodzącej izolatory.

Układ detektorów radiojonizacyjnych dla chromatografii gazowej, według wynalazku, jest uwidoczniiony w przykładowym rozwiązaniu na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat układu detektorów, fig. 2 — detektor o polaryzacji dodatniej w przekroju podłużnym, a fig. 3 — detektor o polaryzacji ujemnej w przekroju podłużnym.

Układ detektorów tworzą dwa równoległe tory przesyłowe gazu, biorące początek w dzielniku 1 strumienia (fig. 1). Jeden z torów zawiera dozownik 2, połączony poprzez chromatograficzną kolumnę 3 z detektorem 4 polaryzacji dodatniej. Drugi z torów zawiera chromatograficzną kolumnę 5, połączoną z detektorem 6 polaryzacji ujemnej. Oba detektory 4 i 6 polaryzacji dodatniej i polaryzacji ujemnej łączą się z zasilaczem 7 napięcia, który na wyjściu ma dwa napięcia o polaryzacji dodatniej i ujemnej. Zasilacz 7 jest tak skonstruowany, że oporność pomiędzy punktami wyjściowymi napięć w stosunku do masy zasilacza wynosi 10^{16} omów.

Zasilacz 7 jest połączony poprzez pomiarowy opornik 8 elektronometru i elektronometr 9 z rejestratorem 10. Chromatograficzne kolumny 3 i 5 mają jednakową długość i jednakową oporność dla przepływającego gazu.

Detektor 4 polaryzacji dodatniej składa się z głowicy 11, połączonej z korpusem 12, w którym znajduje się tuleja, stanowiąca centralną elektrodę 13, zawierającą źródło 14 promieniowania (fig. 2). Wewnątrz tulei 13, znajduje się zbiorcza elektroda 15, zamocowana za pomocą pierścienia 17 i dociskowych śrub 18 w teflonowym izolatorze 16, umieszczonym w głowicy 11.

W górnej części głowicy 11, zabudowane jest napięciowe złącze 22, połączone ze zbiorczą elektrodą 15. Ponadto w głowicy 11 detektora 4 wykonane są kanały 19, połączone z dwoma króćcami 20 i 21, doprowadzającymi wodę chłodzącą.

Detektor 6 polaryzacji ujemnej podobnie jak detektor 4 polaryzacji dodatniej, zawiera korpus 12, głowicę 11 z układem kanałów 19 chłodzenia, centralną elektrodę 23, źródło 24 promieniowania i zbiorczą elektrodę 25. Centralna elektroda 23, zamocowana w teflonowym izolatorze 16, ma kształt cylindra, w którym jest umieszczone źródło 24 promieniowania. Zbiorcza elektroda 25 detektora 6 zabudowana jest bezpośrednio w korpusie 12.

Gaz nośny doprowadzony do dzielnika 1 dzieli się na dwa jednakowe strumienie, które skierowane są do dwu chromatograficznych kolumn 3 i 5, a następnie do detektorów 4 i 6. Wprowadzona poprzez dozownik 2 do chromatograficznej kolumny 3 próbka gazu, ulega rozkładowi, po czym jej składniki są wprowadzone do detektora 4 zasilanego napięciem z zasilacza 7. W wyniku tego w detektorze 4 powstaje sygnał, mierzony przez elektronometr 9, a następnie rejestrowany na rejestratorze 10.

W detektorach 4 i 6 prąd jonizacyjny przepływa od źródeł 14 i 24 promieniowania do zbiorczych elektrod 15 i 25. Oba detektory 4 i 6 mają przeciwną polaryzację napięcia oraz odmienne połączenie źródeł 14 i 24 promieniowania i zbiorczych elektrod 15 i 25, a mianowicie w detektorze 4 źródło 14 promieniowania jest połączone bezpośrednio z korpusem 12, a zbiorcza elektroda 15 jest odizolowana od głowicy 11, natomiast w detektorze 6 źródło 24 promieniowania jest odizolowane od głowicy 11, a zbiorcza elektroda 25 jest połączona z korpusem 12. Wskutek tego przy połączeniu w szereg detektorów 4 i 6 z zasilaczem 7, uzyskuje się prądy jonizacyjne przeciwnie skierowane, co powoduje spadek napięcia na pomiarowym oporniku 8 do zera, gdy prądy obu detektorów 4 i 6 będą jednakowe.

Prądy jonizacyjne detektorów 4 i 6, spowodowane bądź zmianą stężenia fazy ciekłej, pod wpływem zmian temperatury kolumn 3 i 5, bądź zmianą temperatury detektorów 4 i 6 i izolatorów 16, mają również kierunki przeciwnie, wzajemnie się kompensujące, co nie powoduje pelzania linii zerowej. Detektory 4 i 6, umieszczone w termostacie chromatografu, mają taką samą temperaturę, wskutek czego zmiany temperatury detektorów 4 i 6 są jednakowe. Zmiany prądów jonizacyjnych, wywołane takimi samymi zmianami temperatury obu detektorów 4 i 6 są jednakowe i przy polaryzacji przeciwnej wzajemnie się znoszą, nie wpływając na pelzanie linii zerowej. Również wpływ zmian temperatury kolumn 3 i 5 i związane z tym zmiany upływu fazy ciekłej będą identyczne dla kolumn 3 i 5, co daje sygnały przeciwne, wzajemnie się kompensujące. Znaczne zmniejszenie wahań temperatury izolatorów 16 zbiorczych elektrod 15 i 25 detektorów 4 i 6, uzyskuje się w wyniku zastosowanego systemu chłodzenia głowic 11.

Układ detektorów według wynalazku pozwala na znaczne podniesienie stabilności pracy systemu detekcyjnego chromatografu w porównaniu z detekcją pojedynczego detektora. Ponadto zaletą jest wyeliminowanie wpływu: temperatury kolumn chromatograficznych, temperatury detektorów, upływu fazy ciekłej i zmian w przepływie gazu nośnego na bieg linii zerowej na chromatogramie. Wyeliminowanie tych czynników pozwala na podniesienie czułości detekcji analizowanych składników.

Zastrzeżenia patentowe

1. Układ detektorów radiojonizacyjnych dla chromatografii gazowej, zawierający kolumny chromatograficzne, detektory radiojonizacyjne, zasilacz napięcia, elektronometr, rejestrator i dozownik, **znamienny tym**, że stanowi dwa równoległe tory przesyłowe gazu, biorące początek w dzielniku (1) stru-

mienia, z których jeden tor zawiera dozownik (2), połączony poprzez chromatograficzną kolumnę (3) z detektorem (4) polaryzacji dodatniej, a drugi tor zawiera chromatograficzną kolumnę (5), połączoną z detektorem (6) polaryzacji ujemnej, przy czym oba detektory (4) i (6) są zasilane napięciem o przeciwnej polaryzacji z zasilacza (7) napięcia.

2. Układ detektorów według zastrz. 1, **znamienny tym**, że detektor (4) polaryzacji dodatniej, ma umieszczone źródło (14) promieniowania w centralnej elektrodzie (13), która jest połączona z głowicą (11), natomiast zbiorcza elektroda (15) tego detektora (4) jest odizolowana od głowicy (11).

3. Układ detektorów według zastrz. 1, 2, **znamienny tym**, że detektor (6) polaryzacji ujemnej, ma

umieszczone źródło (24) promieniowania w centralnej elektrodzie (23), która jest odizolowana od głowicy (11), natomiast zbiorcza elektroda (25) tego detektora (6) jest połączona z korpusem (12).

5 4. Układ detektorów według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że zbiorcza elektroda (15) detektora (4) polaryzacji dodatniej i centralna elektroda (23) detektora (6) polaryzacji ujemnej są umocowane w cylindrycznych izolatorach za pomocą pierścienia (17) i dociskowych śrub (18).

10 5. Układ detektorów według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że głowice (11) są zaopatrzone w system kanałów (19) dla przepływu wody chłodzącej izolatory (16).

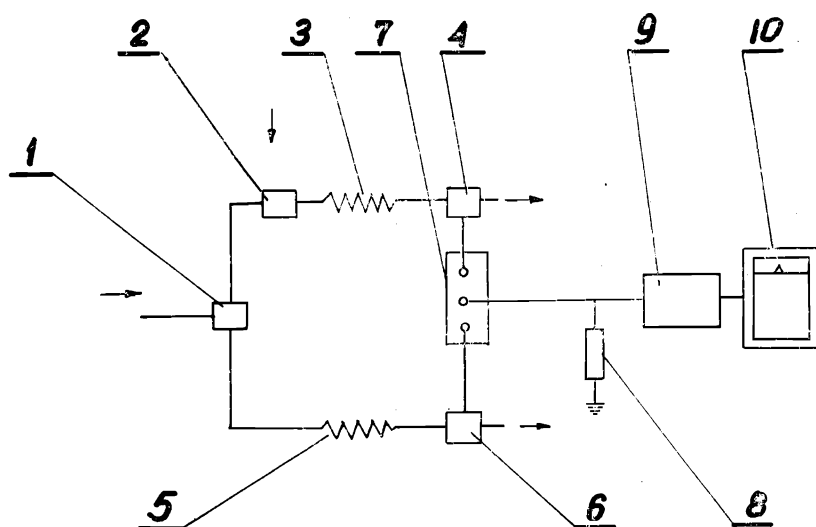


Fig. 1.

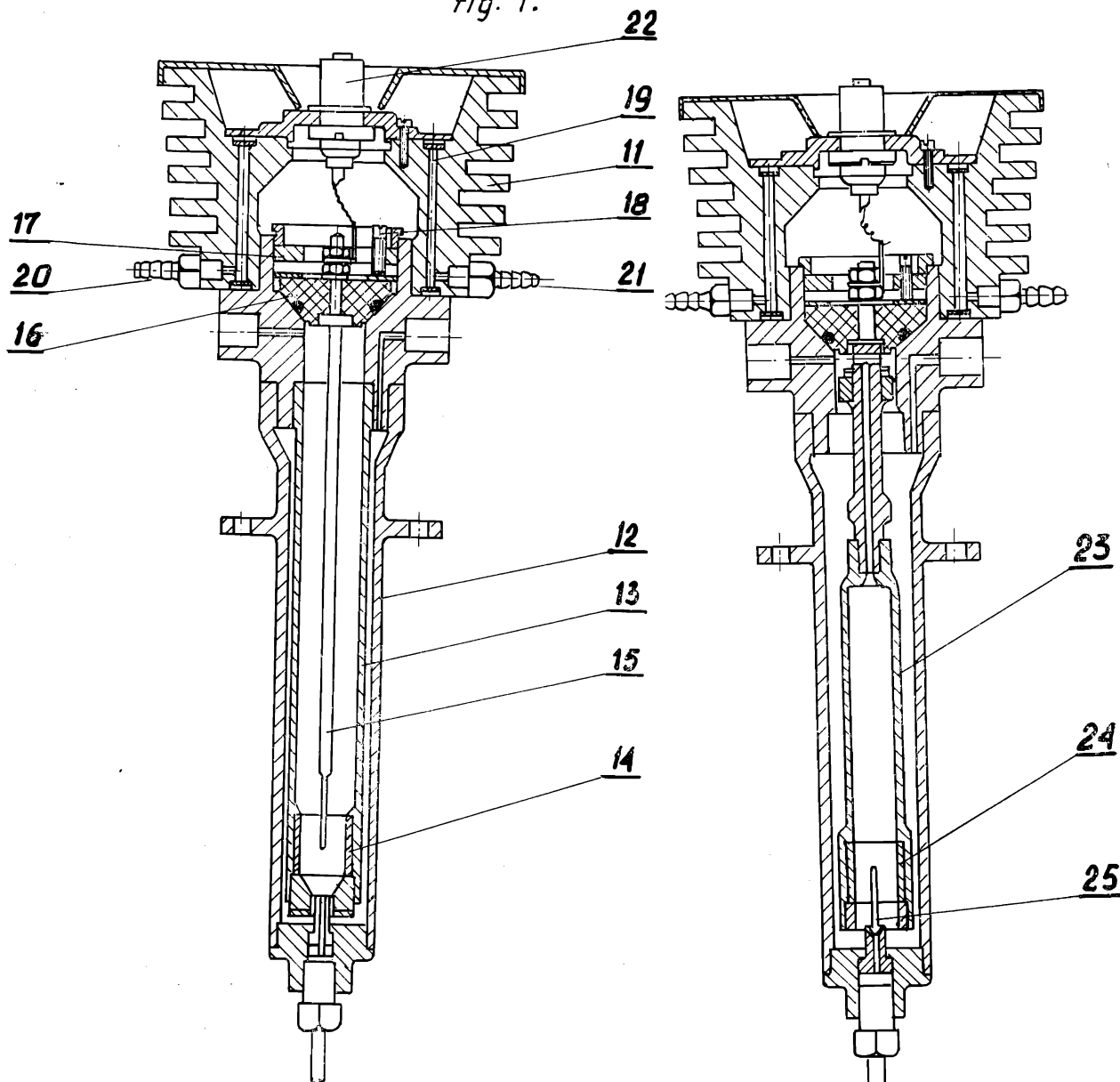


Fig. 2.

Fig. 3