

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 103 253

Patent dodatkowy

do patentu _____

Zgłoszono: 06.06.77 (P. 198699)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.78

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981

Int. Cl.². G01N 31/06

Int. Cl.³. G01N 31/06

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
ul. S. Skłodowskiej 100, Lublin

Twórcy wynalazku: Zdzisław Suprynowicz, Andrzej Gorgol, Jan Wójcik

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób i urządzenie do wyznaczania izoterm adsorpcji i powierzchni właściwej wewnętrznych ścianek rurek kapilarnych, zwłaszcza otwartych kolumn kapilarnych i kolumn mikropakowanych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyznaczania izoterm adsorpcji, powierzchni właściwej i powierzchni efektywnej to jest pokrytej częściowo lub całkowicie warstwami adsorpcyjnymi lub ciekłymi, wewnętrznych ścianek rurek kapilarnych, zwłaszcza otwartych kolumn kapilarnych i kolumn mikropakowanych.

Jak wiadomo, zwiększenie powierzchni geometrycznej rurek kapilarnych jest jednym z typowych etapów preparatyki wydajnych, otwartych kolumn kapilarnych, stosowanych w chromatografii gazowej.

Znane sposoby oceny stopnia rozwinięcia powierzchni i jej zwilżalności w kapilarach, opierają się na pomiarze kątów zwilżania. Pomiaru te, dokładne przy powierzchniach płaskich, w rurkach kapilarnych obciążone są dużym błędem. Wynika to z niemożliwości dokonania niezależnego pomiaru kąta zwilżania i napięcia międzyfazowego, dla cieczy nie całkowicie zwilżających powierzchnię ich ścian. W takim przypadku do określenia kąta zwilżania potrzebna jest znajomość napięcia międzyfazowego, zgodnie z równaniem Younga. Trudności pomiaru rzeczywistego kąta θ , zwiększa poza tym szorstkość (rozwiniecie) powierzchni wewnętrznej kapilary, niezbędna dla uzyskania homogenicznego pokrycia stacjonarną fazą ciekłą, a powstała na skutek tworzenia warstwy porowatej, na przykład przez trawienie, pokrywanie kryształkami soli lub drobnego stałego sorbenta.

Wynalazek eliminuje opisane niedogodności i umożliwia w prosty sposób pomiar powierzchni właściwej wewnętrznych ścianek rurek kapilarnych, a zwłaszcza kolumn kapilarnych i kolumn mikropakowanych.

Pomiar według wynalazku przeprowadza się w ten sposób, że przez badaną kapilarę, będącą jednocześnie naczyniem pomiarowym przepuszcza się strumień mieszanki gazowej korzystnie azotu i wodoru, przy ochładzaniu kapilary najlepiej do temperatury wrzenia azotu, po czym po ustaleniu równowagi adsorpcyjnej, kapilarę ogrzewa się, w zależności od rodzaju prowadzonego pomiaru albo o 100–160°C, w przypadku badania powierzchni efektywnej, lub do temperatury pokojowej w przypadku badania powierzchni właściwej, a następnie zdesorbowaną ilość adsorbentu kieruje się korzystnie poprzez dozownik kalibracyjny i następnie rurkę opóźniającą do celi pomiarowej mikrodetektora, najlepiej mikrokatarometru.

Równoległe z pomiarem właściwym, według wynalazku przeprowadza się pomiar kontrolny, przepuszczając mieszaninę gazową przez ciąg porównawczy do celi odniesienia mikrodetektor, najlepiej mikrokatarometru.

Przedmiotem wynalazku jest również urządzenie do wyznaczania izoterm adsorpcji i powierzchni właściwej wewnętrznych ścianek rurek kapilarnych, zwłaszcza otwartych kolumn kapilarnych i kolumn mikropakowanych.

Urządzenie według wynalazku, składa się z dwóch ciągów połączonych z butlami gazowymi, to jest ciągu odniesienia porównawczego i ciągu pomiarowego.

W ciągu pomiarowym, butle gazowe połączone są poprzez regulatory przepływu z kapilarą mierzoną, a następnie poprzez dozownik kalibracyjny i rurkę opóźniającą z celą pomiarową mikrodetektor wyposażonego w kapilarę buforującą. Ciąg porównawczy, łączy butle gazowe, poprzez regulatory przepływu z celą porównawczą mikrodetektor wyposażonego w kapilarę buforującą.

Wynalazek zarówno w części dotyczącej sposobu jak i urządzenia zostanie bliżej objaśniony w oparciu o rysunek.

Butle 1 z mieszaninami gazu nośnego i adsorbentu o różnym składzie, połączone są poprzez zawory 2 i regulatory przepływu 3 z celą odniesienia mikrodetektor 7 i kapilarą buforującą 11 – w ciągu odniesienia, a w ciągu pomiarowym, poprzez regulatory przepływu 3 z kapilarą mierzoną 4, umieszczoną w łaźni oziębiającej 5, a następnie poprzez dozownik kalibracyjny 8 i rurkę opóźniającą 9 z celą pomiarową mikrodetektor 6 i kapilarą buforującą 10.

Jako detektor w przykładzie wykonania zastosowano mikrokatarometr o pojemności celi 6 μ l (mikrolitrów). Sygnał detektora rejestrowano poprzez dzielnik napięcia na typowym rejestratorze. Mieszanina gazu nośnego z adsorbentem, w przykładzie wykonania, azotu z wodorem, z określonej butli 1, przepływa ze stałą szybkością przez kapilarę 4 zanurzoną w ciekłym azocie. W tej temperaturze na wewnętrznych ścianach kapilary zachodzi adsorpcja azotu. Po ustaleniu równowagi adsorpcyjnej, kapilara zostaje wyjęta z ciekłego azotu i ogrzana do temperatury pokojowej lub do temperatury około 100 do 160°C wyższej od temperatury wrzenia azotu celem desorpcji gazu, którego ilość mierzona jest przez detektor 6. Detektor 6 kalibrowany jest nastrzykami znanych ilości czystego azotu. Zaburzenia przepływu zostają stłumione, a fluktuacje stężenia z nich wynikające, wyrównane w rurce opóźniającej 9. Kapilara buforująca 10 chroni przed dostaniem się powietrza do celi pomiarowej detektora przy silnych zaburzeniach przepływu. Takie postępowanie daje możliwość zdjęcia jednego punktu izoterm desorpcji, mogącego być podstawą obliczeń powierzchni właściwej metodą porównawczą, lub metodą Tomkina. Zdjęcie dwóch punktów izoterm, czyli wykonanie dwóch pomiarów, dla dwóch różnych składów mieszaniny azotu i wodoru umożliwia wyznaczenie bezwzględnej wartości powierzchni właściwej.

Większa ilość pomiarów, dla różnych stężeń azotu w wodrze pozwala na wyznaczenie izoterm adsorpcji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyznaczania izoterm adsorpcji i powierzchni właściwej wewnętrznych rurek kapilarnych, zwłaszcza otwartych kolumn kapilarnych i kolumn mikropakowanych, z n a m i e n n y t y m, że przez badaną kapilarę będącą naczyniem pomiarowym, przepuszcza się mieszaninę gazu nośnego i adsorbentu, przy jednoczesnym chłodzeniu kapilary, najlepiej do temperatury wrzenia azotu, po czym po ustaleniu równowagi adsorpcyjnej, kapilarę ogrzewa się do temperatury uzależnionej od rodzaju pomiaru i następnie zdesorbowaną ilość adsorbentu kieruje się korzystnie poprzez **dozownik** kalibracyjny i rurkę opóźniającą do celi pomiarowej mikrodetektor.

2. Urządzenie do wyznaczania izoterm adsorpcji i powierzchni właściwej wewnętrznych ścianek rurek kapilarnych, zwłaszcza otwartych kolumn kapilarnych i kolumn mikropakowanych, z n a m i e n n e t y m, że składa się z dwóch połączonych z butlami gazowymi ciągów, to jest ciągu pomiarowego i ciągu porównawczego, przy czym w ciągu pomiarowym butle gazowe (1) połączone są poprzez zawory (2) i regulatory przepływu (3) z kapilarą mierzoną (4), a następnie poprzez dozownik kalibracyjny (8) i rurkę opóźniającą (9) z celą pomiarową mikrodetektor (6) i kapilarą buforującą (10), natomiast w ciągu odniesienia, butle gazowe (1) poprzez zawory (2) i regulatory przepływu (3) połączone są z celą odniesienia mikrodetektor (7) i kapilarą buforującą (11).

