

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **210173**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **384232**

(51) Int.Cl.
G01N 30/62 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **10.01.2008**

(54) **Ceramiczny zespół separująco-detekcyjny
i sposób wykonania ceramicznego zespołu separująco-detekcyjnego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.07.2009 BUP 15/09

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.12.2011 WUP 12/11

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BARBARA DZIURDZIA, Kraków, PL
ZBIGNIEW MAGOŃSKI, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Alina Magońska

PL 210173 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest ceramiczny zespół separująco-detekcyjny i sposób wykonania ceramicznego zespołu separująco-detekcyjnego przeznaczony do chromatografu służącego do badań analitycznych cieczy i gazów.

Kolumny współczesnych chromatografów gazowych w większości wykonuje się w postaci kapilar, których wewnętrzna powierzchnia pokryta jest separującą fazą stacjonarną. Dzięki znacznej długości, kapilarne kolumny wykazują większą zdolność separacji (ponad 50 000 teoretycznych pól) aniżeli, wcześniej stosowane, kolumny pakowane. Standardowe kapilarne kolumny chromatografów wykonuje się zazwyczaj ze stali nierdzewnej lub syntetycznego szkła kwarcowego. Ponadto od wielu lat prowadzone są prace badawcze nad realizacją kolumn w strukturach krzemowych, gdzie metodą głębokiego reaktywnego trawienia jonowego w płytce krzemu monolitycznego wykonuje się kanały, których głębokość może dochodzić do 0,8 mm. Takie rozwiązanie zostało przedstawione w materiałach z konferencji „Transdueers 05”, Seul Korea 2005, str. 2083-2086. Jednym z istotnych wymagań stawianych kolumnom chromatografów jest możliwość kontroli temperatury w szerokim zakresie. W urządzeniach starszego typu stabilizację temperatury kolumny realizowano przez umieszczenie kolumny wraz z osprzętem w komorze termicznej. Ten sposób kontroli temperatury nie zapewniał szybkich zmian temperatury jak również pochłaniał znaczne ilości energii. W amerykańskim opisie patentowym nr US 6.682,699 przedstawiono chromatograf gazowy o zmniejszonym poborze mocy. System zawiera kapilarną kolumnę wokół której, na całej jej długości, umiejscowiony jest element grzejny jak również element sensorowy będący czujnikiem temperatury. Wszystkie trzy wymienione elementy, wzajemnie splecione zwinięte są w spiralę. Temperatura, tak wykonanej kolumny chromatografu, może być kontrolowana z szybkością od $0.75 \div 10^\circ\text{C}/\text{sek.}$ w zakresie temperatur $30 \div 180^\circ\text{C}$, przy poborze mocy $2 \div 6\text{W}$.

Inne wykonanie kolumny chromatografu przedstawione zostało w amerykańskim opisie patentowym nr 6,490,852, gdzie metalowa kapilara ma ceramiczną włóknistą warstwę izolacyjną nawiniętą na zewnętrzną powierzchnię kapilary, na którą z kolei nawinięty jest przewód rezystywny oraz nawinięty jest także element sensorowy.

Osobnym zagadnieniem jest problem szczelnego połączenia kolumny chromatograficznej z detektorem. Zagadnienie to jest szczególnie istotne, ponieważ każde połączenie kapilary z kolejnym ogniwem systemu może zawierać tzw. ślepą wnękę, gdzie potencjalnie badana substancja może ulec kondensacji nigdy nie dochodząc do elementu detekcyjnego. Amerykański opis patentowy nr US 6,056,331 przedstawia sposób połączenia kapilary, który zapewnia uzyskanie praktycznie tzw. „zerowej ślepej objętości”. Złącze zostało zaprojektowane do stosowania w krzemowych chromatografach gazowych. Złącze jest odporne na pracę w podwyższonej temperaturze. Wymienione rozwiązanie nie rozwiązuje jednak problemu potencjalnej kondensacji badanej substancji w połączeniu. Aby uniknąć kondensacji temperatura złącza nie może być niższa od najwyższej temperatury kolumny. Oznacza to, że aby uniknąć kondensacji substancji poddawanej analizie złącze musi być utrzymywane w temperaturze wyższej niż najwyższa temperatura kolumny chromatograficznej. Zagadnienie jest bardzo ważne, ponieważ objętości analizowanych próbek są mikroskopijne i zazwyczaj stanowią frakcję pojedynczego mikrolitra.

Ceramiczny zespół separująco-detekcyjny według wynalazku ma umiejscowioną na płaskim ceramicznym podłożu ceramiczną kolumnę w postaci kapilary o kształcie meandra, której jeden z końców łączy się z katalityczną komorą jonizacyjnego detektora płomieniowego. Do komory katalitycznej dołączone są także dwa krótkie kapilarne kanały. Komora katalityczna detektora płomieniowego ma jedną z wewnętrznych powierzchni pokrytą warstwą platyny, która to warstwa stanowi jednocześnie anodę detektora płomieniowego, natomiast naprzeciw anody umiejscowiona jest w niewielkiej odległości katoda detektora płomieniowego, którą stanowi metaliczna warstwa nałożona na wewnętrzną powierzchnię kołowego otworu wykonanego w ceramicznym podłożu. Ceramiczny zespół separująco-detekcyjny wyposażony jest w dwa elementy grzejne, gdzie pierwszy element grzejny stanowi przewodząca warstwa metaliczna nałożona na odwrotną stronę ceramicznego podłoża dokładnie w tym miejscu, gdzie na stronie odwrotnej umiejscowiona jest meandryczna kapilara. Drugi rezystywny element grzejny umiejscowiony jest na zewnętrznej powierzchni komory katalitycznej detektora płomieniowego dokładnie w tym miejscu, gdzie po stronie przeciwnej umiejscowiona jest platynowa anoda.

Korzystnie ceramiczny zespół separująco-detekcyjny wykonany jest na jednorodnym, niepoziłym płaskim podłożu ceramicznym. W celu odseparowania gorącej strefy detektora płomieniowe-

go od pracującej w niższej temperaturze kolumny struktura ceramiczna ma szczelinę, umieszczoną w sąsiedztwie detektora płomieniowego. Temperaturę otoczenia strefy spalania detektora płomieniowego stabilizuje drugi element grzewczy, który wykonany jest w postaci meandra z cermetu zawierającego platynę. Dużą trwałość detektora płomieniowego zapewnia katoda detektora płomieniowego, która wykonana jest z cermetu lub metalu odpornego na procesy utleniania. Temperatura strefy, gdzie umiejscowiona jest kolumna, stabilizowana jest za pośrednictwem pierwszego elementu grzewczego wykonanego w postaci warstwowego rezystora zawierającego platynę.

Sposób wykonania struktury ceramicznego zespołu separująco-detekcyjnego według wynalazku polega na tym, że procesy nakładania warstw, fotoformowania, wywoływania oraz obróbki termicznej powtarza się wielokrotnie do uzyskania wymaganej wysokości struktury warstwowej na płaskim podłożu ceramicznym, w dalszej kolejności wytworzona warstwową strukturę ceramiczną przykrywa się co najmniej jedną wcześniej przygotowaną i niewypaloną warstwą ceramiczną, którą to warstwę uprzednio poddaje się procesowi kondycjonowania, po czym warstwę suszy się w suszarce próżniowej i wypala się, następnie ceramiczną strukturę wielowarstwową poddaje się obróbce mechanicznej polegającej na wykonaniu otworów, po czym dokonuje się nadruków warstwy rezystywnej i przewodzącej warstwy kontaktowej, a po kolejnym procesie wypału do struktury wielowarstwowej dołącza się wcześniej przygotowaną ceramiczną płytkę (13) pokrytą z obu stron warstwami platynowymi z których jedna stanowi warstwę katalityczną, natomiast warstwa na stronie rewersyjnej stanowi element grzejny.

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania uwidocznił na rysunku na którym Fig. 1 przedstawia elementy struktury ceramicznego zespołu separująco-detekcyjnego, Fig. 2 przedstawia sposób doprowadzenia płynów do zespołu separująco-detekcyjnego oraz sposób mocowania struktury ceramicznej, Fig. 3 przedstawia przykład wykonania prostego chromatografu z zastosowaniem ceramicznego zespołu separująco-detekcyjnego. Fig. 4 przedstawia sposób zwiększenia zdolności rozdzielczej chromatografu, poprzez dołączenie dodatkowych struktur ceramicznych zawierających kapilary.

Na płaskim podłożu 2 z ceramiki wysoko-glinowej metodą wielokrotnych procesów sitodruku i obróbki fotochemicznej wykonano precyzyjną strukturę ceramiczną zawierającą: kapilarę 1 w postaci meandra o szerokości ok. 250 μm , wysokości ok. 100 μm i długości 4,85 m, komorę katalityczną detektora płomieniowego 3 oraz pomocnicze kapilary doprowadzające 4, 5. Tak wykonana struktura została następnie przykryta kolejną warstwą ceramiczną, natomiast strefa komory katalitycznej detektora płomieniowego 3 została przykryta osobną płytką ceramiczną 13. Płytką ceramiczną 13 zamykająca komorę katalityczną detektora płomieniowego 3 ma nałożone dwie warstwy platynowe; pierwszą o kształcie małego koła, która stanowi anodę 6 detektora płomieniowego 3 oraz drugą w kształcie meandra, która stanowi grzejnik 9 komory katalitycznej detektora płomieniowego 3. Platynowy grzejnik 9 ma na celu utrzymanie stabilnej temperatury platynowej warstwy katalitycznej stanowiącej anodę 6 detektora płomieniowego 3. Z kolei temperatura kapilary 1 kontrolowana jest za pośrednictwem warstwowego rezystora 9 nałożonego na odwrotną stronę ceramicznego podłoża 20. Na odwrotnej stronie ceramicznego podłoża nałożony jest pasek warstwy przewodzącej połączony z cylindryczną katodą 7. Tak wykonany ceramiczny zespół separująco-detekcyjny 14 zamocowano w uchwycie pomiędzy dwiema metalowymi płytkami 15, 16 z których płytka dolna 15 ma kontakt termiczny z ceramiczną płytką 2 w tym miejscu gdzie usytuowana jest kapilara 1. Płytką dolną 15 pełni dodatkowo funkcję dystrybutora ciepła; wspomaga ona utrzymanie jednakowej temperatury w obszarze struktury ceramicznej gdzie umiejscowiona jest kapilara 1. Płytką górną 16, natomiast stanowi element przejściowy pomiędzy doprowadzeniami płynów 19, 20, 21, a ceramicznym zespołem separująco-detekcyjnym 14. Wydłużone uszczelki 17 wykonane z teflonu umożliwiają termiczną separację płytki górnej 16 od zespołu separująco-detekcyjnego 14. Termiczna separacja płytki górnej 16 jest konieczna ponieważ jej fragment zespolony jest z zaworem próbkującym 18, który przetrzymuje próbkę badanej substancji przed wprowadzeniem do kapilary 1. Podwyższona temperatura mogłaby niekorzystnie wpłynąć na proces analityczny, ponieważ część badanego materiału próbki, który wprowadza się przez doprowadzenie 22 a następnie przetrzymuje się w szczelinie 24 zaworu 18, mogłaby ulec odparowaniu przez wyprowadzenie nadmiarowe 23, przed wprowadzeniem do kapilary 1 i tym samym ominąć procedurę analityczną.

Przykład wykonania chromatografu z zastosowaniem ceramicznego zespołu separująco-detekcyjnego przedstawia Fig. 3. Ceramiczny zespół separująco-detekcyjny po zamontowaniu w uchwycie według Fig. 2, który dla przejrzystości nie został uwidocznił na Fig. 3, połączony został z układami dostarczania płynów/gazów takich jak wodór, tlen, hel. Przepływy wodoru i tlenu kontrolowane są za

pośrednictwem dwóch kontrolerów natężenia przepływu, które ustalają przepływy obu gazów na poziomie 30 sccm i 15 sccm. Natomiast hel doprowadzany jest do kolumny poprzez zawór próbkujący 18 pod stałym ciśnieniem 3 Atm. Temperatura tej części struktury ceramicznej na której umiejscowiona została kapilara 1 kontrolowana jest przez pierwszy regulator temperatury 27 za pośrednictwem rezystora 8. Połączenie z komputerem umożliwia nie tylko łatwe przeprogramowanie regulatora lecz również programowane zmiany temperatury kapilary w czasie procesu analitycznego. Badaną substancję wprowadza się poprzez doprowadzenie 22 do szczeliny 24 o niewielkiej objętości - ok. 0.5 μ l, zaworu próbkującego 18, a jej nadmiar odprowadzany jest przez wyprowadzenie nadmiarowe 23. Po zmianie pozycji zaworu próbkującego próbka badanej substancji wydychiwana jest ze szczeliny 24 za pośrednictwem helu i wprowadzona do kapilary 1, której wewnętrzna powierzchnia wcześniej pokryta została ciekłą fazą stacjonarną. W wyniku przemieszczenia materiału próbki wymuszonego przez fazę ruchomą, którą stanowi hel i oddziaływania poszczególnych komponentów próbki z fazą stacjonarną następuje zróżnicowanie szybkości transferu poszczególnych komponentów próbki przez kapilarę 1. Skutkiem zróżnicowania prędkości poszczególne komponenty wchodzące w skład badanej próbki zostaną doprowadzone do detektora płomieniowego 3 w różnym czasie. W wyniku procesu spalania związków organicznych powstają zjonizowane cząstki CHO^+ . Ponieważ proces spalania zachodzi w strefie oddziaływania pola elektrycznego zjonizowane cząstki CHO^+ przemieszczają się w kierunku cylindrycznej katody 7, a przy kontakcie z katodą 7 pobierając od niej ujemne ładunki, ulegają neutralizacji. Wartość zmierzonego prądu jonowego jest proporcjonalna do ilości jonów CHO^+ . Obwód pomiarowy prądu jonowego składa się z zasilacza 30, przedwzmacniacza 31 i woltomierza 32 połączonego z komputerem 29. Informacja o składzie badanej próbki odczytywana jest w oparciu o zmierzone odstępy czasowe pomiędzy wprowadzeniem próbki do kapilary, a pojawieniem się prądów jonowych spowodowanych procesami spalania poszczególnych komponentów. W celu umożliwienia analiz złożonych związków organicznych temperatura kapilary może być programowo zmieniana w czasie cyklu pomiarowego. Podczas gdy kontrolę chwilowej temperatury kapilary 1 realizuje regulator 27 za pośrednictwem platynowego elementu grzewczego 8, dzięki połączeniu regulatora 27 z komputerem 29 możliwe jest programowe ustawianie zadanej temperatury kapilary 1. Dzięki zastosowaniu materiałów ceramicznych kapilara 1 jest odporna na wysoką temperaturę bez ryzyka degradacji. Temperatura kapilary 1 może być ustawiana programowo w bardzo szerokim zakresie do 40÷250°C. Drugi kontroler temperatury 28 za pośrednictwem elementu grzewczego utrzymuje niezmiennie warunki termiczne komory katalitycznej i strefy spalania. Aby uniknąć niedopuszczalnej kondensacji któregośkolwiek z komponentów próbki ustawiona wartość temperatury musi być wyższa od najwyższej dopuszczalnej temperatury ustawionej dla kapilary 1 (270÷290°C).

Zwiększenie rozdzielczości chromatografu jest możliwe poprzez szeregowo połączenie kilku kolumn. Fig. 4 przedstawia sposób dołączenia dodatkowych struktur ceramicznych 33 zawierających kapilary. Dodatkowe „ślepe uszczelki” 35 pełnią funkcję podkładek zadaniem których jest otrzymanie względnej równoległości struktur ceramicznych 33. Ponadto konieczne jest wydłużenie uszczelki 34 doprowadzających tlen i wodór do detektora płomieniowego 3.

Ceramiczny zespół separująco-detekcyjny wykonano na płaskim podłożu z ceramiki 96% Al_2O_3 . W celu wytworzenia kanału kapilarnego oraz komory katalitycznej o wysokości 100 μ m nałożono 7 warstw dielektrycznych z fotoformowalnej kompozycji dielektrycznej FODEL QM44F. Warstwy nałożono metodą sitodruku, następnie warstwy poddano procesom suszenia, naświetlania promieniami UV przez odpowiednio przygotowaną wcześniej fotomaskę. Pełny cykl technologiczny wykonano dla warstwy pierwszej. Dla kolejnych warstw drugiej i trzeciej zastosowano wspólne procesy fotoformowania i obróbki termicznej. Wspólne procesy fotoformowania i obróbki termicznej zastosowano także dla warstw czwartej i piątej oraz odpowiednio dla warstwy szóstej i siódmej. Wywoływanie, po każdorazowym procesie naświetlania, przeprowadzono w strumieniu zimnej mgły roztworu wywołującego Na_2CO_3 , który to strumień zimnej mgły wytwarza się za pomocą generatora ultradźwiękowego o częstotliwości 2,4 MHz. Strukturę ceramiczną zawierającą otwarty kanał kapilary przykryto niewypaloną folią ceramiczną 12, której powierzchnię uprzednio kondycjonowano za pomocą rozcieńczalnika 8250 firmy Du Pont. Następnie folię 12 poddano procesowi suszenia w komorze próżniowej $P < 1 \cdot 10^{-1}$ Torr stopniowo podnosząc temperaturę do 200°C. Proces wypału folii 12 przeprowadzono w standardowym piecu tunelowym w temp. 850°C. Kolejne etapy obejmowały wykonanie otworów oraz szczeliny 10, nadruk i wypał pierwszego elementu grzejnego 8, metalicznej warstwy stanowiącej katodę 7. Komorę katalityczną zamknęto ceramiczną płytką 13 z ceramiki alundowej na której wcześniej nadrukowano cermetowy element grzejny 9 oraz na stronie rewersyjnej platynową anodę 6. Po dwukrotnym procesie plu-

kana kapilary 1 w toluenie i suszenia w komorze próżniowej do kapilary 1 wprowadzono rozcieńczony w toluenie fenylodimetylosiloksan, następnie ceramiczny zespół separująco-detekcyjny umieszczono w komorze próżniowej i wygrzano w temperaturze 250°C. Po dołączeniu metodą ultrakompresji doprowadzeń do drugiego elementu grzejnego 9 ceramiczny zespół separująco-detekcyjny 14 zamontowano w uchwycie jak na Fig. 2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ceramiczny zespół separująco-detelcyjny, **znamienny tym**, że ma ceramiczną kolumnę w postaci kapilary (1) o kształcie meandra, umiejscowioną na płaskim ceramicznym podłożu (2), której jeden z końców łączy się z katalityczną komorą jonizacyjnego detektora płomieniowego (3), do której to komory dołączone są także dwa krótkie kapilarne kanały (4), (5), przy czym komora katalityczna detektora płomieniowego (3) ma jedną z wewnętrznych powierzchni pokrytą warstwą platyny, która to warstwa stanowi jednocześnie anodę (6) detektora płomieniowego (3), natomiast naprzeciw anody (6) umiejscowiona jest w niewielkiej odległości katoda (7) detektora płomieniowego (3), którą stanowi metaliczna warstwa nałożona na wewnętrzną powierzchnię kołowego otworu wykonanego w ceramicznym podłożu (1), ponadto ceramiczny zespół separująco-detekcyjny wyposażony jest w dwa elementy grzejne (8), (9), gdzie pierwszy element grzejny (8) stanowi przewodząca warstwa metaliczna nałożona na odwrotną stronę ceramicznego podłoża dokładnie w tym miejscu, gdzie po stronie przeciwnej umiejscowiona jest meandryczna kapilara (1), natomiast drugi rezystywny element grzejny (9) umiejscowiony jest na zewnętrznej powierzchni komory katalitycznej detektora płomieniowego (3) dokładnie w tym miejscu, gdzie po stronie przeciwnej umiejscowiona jest platynowa anoda (6).

2. Ceramiczny zespół separująco-detekcyjny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wykonany jest na jednorodnym, niepodzielnym płaskim podłożu ceramicznym (2).

3. Ceramiczny zespół separująco-detekcyjny według zastrz. 2, **znamienny tym**, że ma szczelinę (10), umieszczoną w sąsiedztwie detektora płomieniowego (3).

4. Ceramiczny zespół separująco-detekcyjny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że drugi element grzewczy (9) wykonany jest w postaci meandra z cermetu zawierającego platynę.

5. Ceramiczny zespół separująco-detekcyjny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katoda (7) detektora płomieniowego (3) wykonana jest z cermetu lub metalu odpornego na procesy utleniania.

6. Ceramiczny zespół separująco-detekcyjny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwszy element grzewczy (8) wykonany jest w postaci warstwowego rezystora zawierającego platynę.

7. Sposób wykonania ceramicznego zespołu separująco-detekcyjnego wykorzystujący technikę sitodruku do nakładania warstw, proces fotoformowania kompozycji dielektrycznej z zastosowaniem promieni UV, proces wywoływania korzystnie w strumieniu zimnej mgły roztworu wywołującego oraz proces obróbki termicznej, **znamienny tym**, że procesy nakładania warstw, fotoformowania, wywoływania oraz obróbki termicznej powtarza się wielokrotnie do uzyskania wymaganej wysokości struktury warstwowej na płaskim podłożu ceramicznym, w dalszej kolejności wytworzoną warstwową strukturę ceramiczną przykrywa się co najmniej jedną wcześniej przygotowaną i nie wypaloną warstwą ceramiczną, którą to warstwę uprzednio poddaje się procesowi kondycjonowania, po czym warstwę suszy się w suszarce próżniowej i wypala się, następnie ceramiczną strukturę wielowarstwową poddaje się obróbce mechanicznej polegającej na wykonaniu otworów, po czym dokonuje się nadruków warstwy rezystywnej i przewodzącej warstwy kontaktowej, a po kolejnym procesie wypału do struktury wielowarstwowej dołącza się wcześniej przygotowaną ceramiczną płytkę (13) pokrytą z obu stron warstwami platynowymi z których jedna stanowi warstwę katalityczną, natomiast warstwa na stronie rewersyjnej stanowi element grzejny.

Rysunki

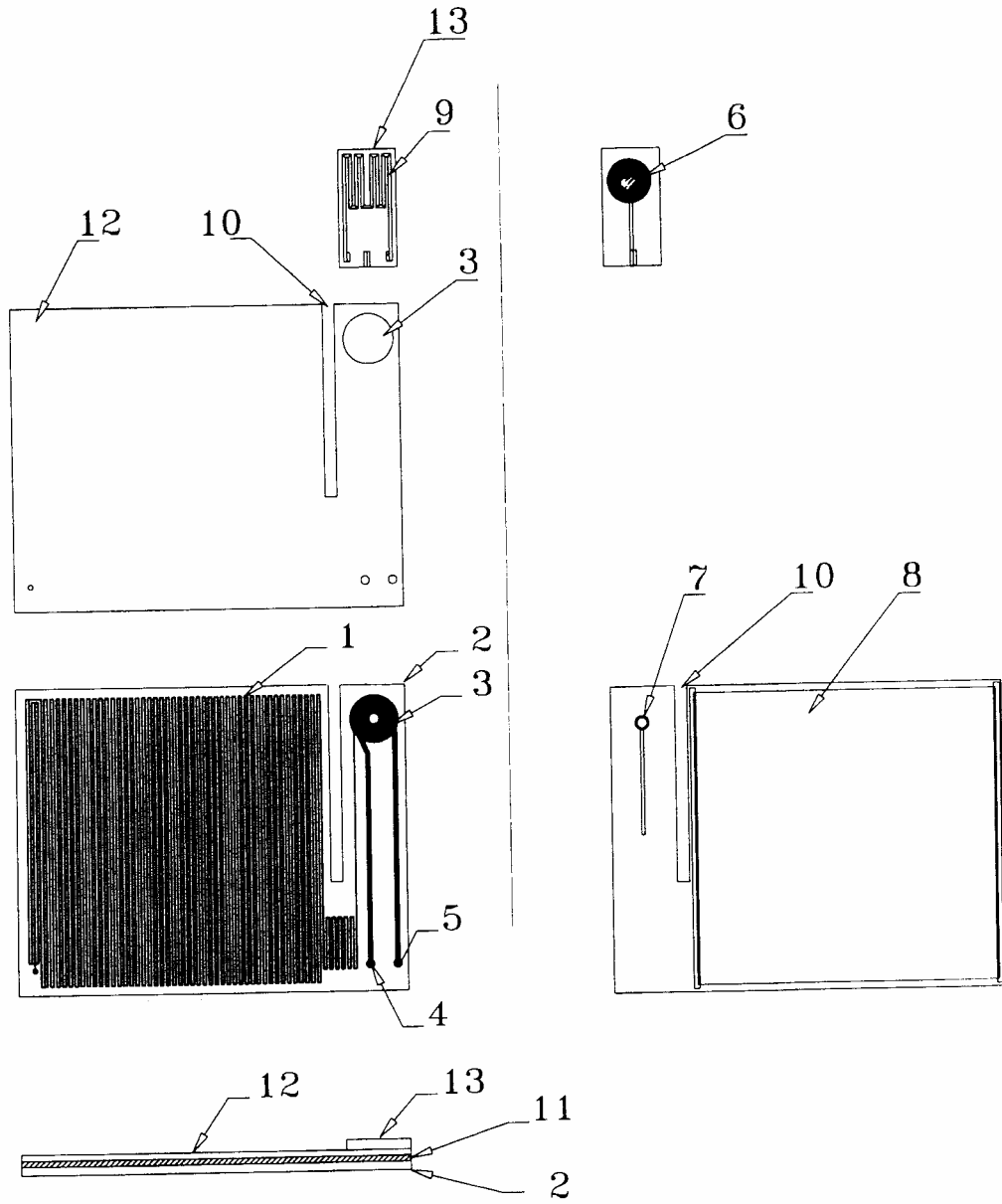


Fig. 1

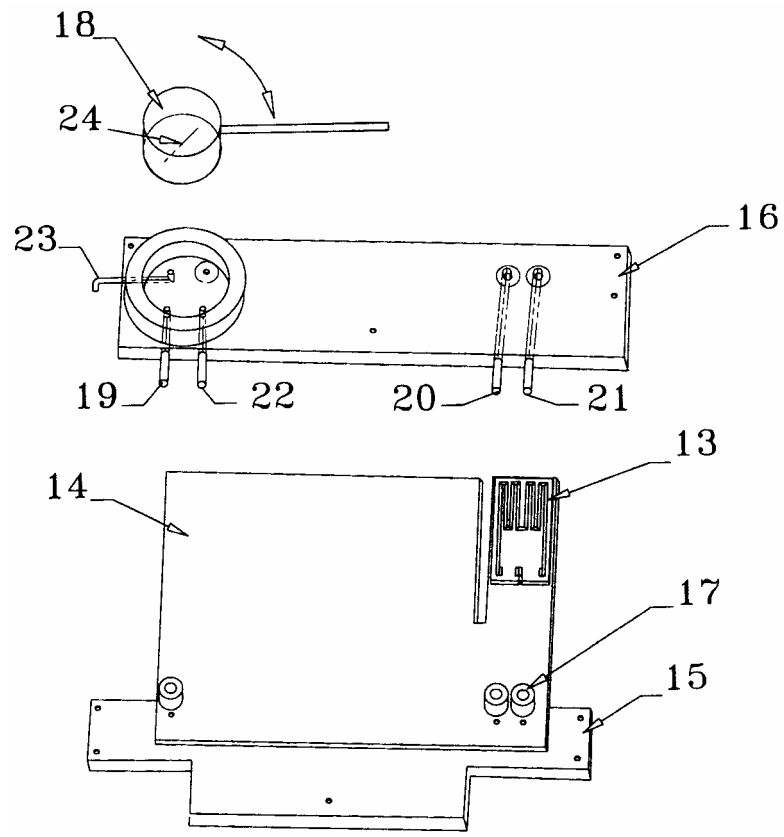


Fig. 2

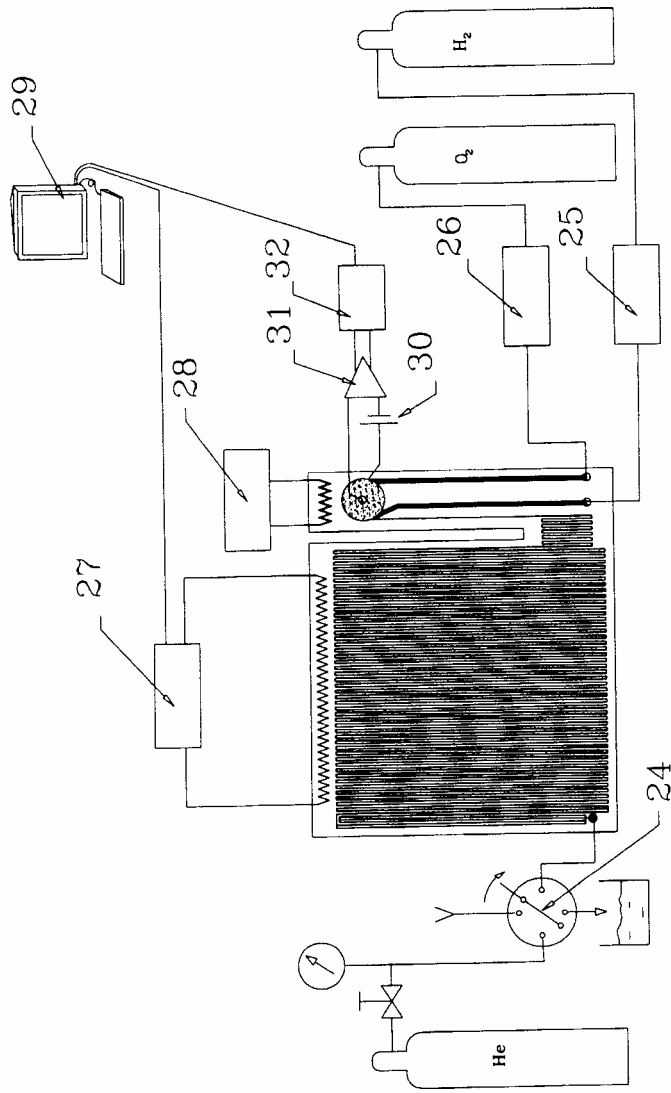


Fig. 3

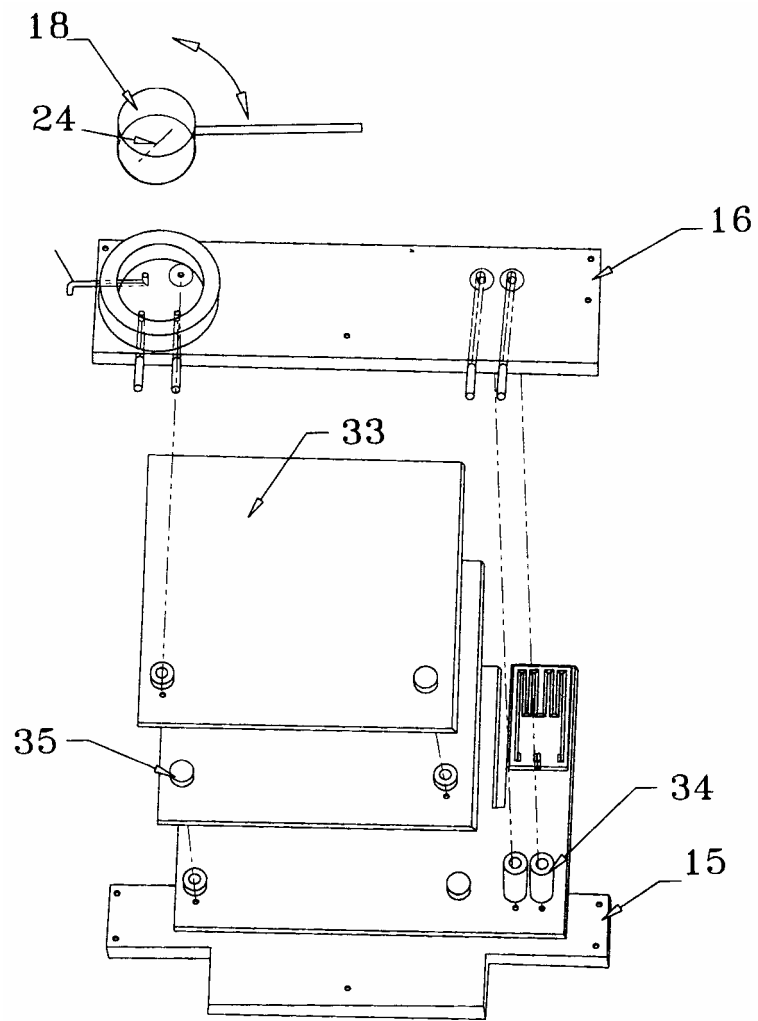


Fig. 4

