

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Dozowanie próbek gazów do kolumny chromatograficznej o podwyższonym ciśnieniu

*KAMIL CZECH, PIOTR M. SŁOMKIEWICZ*

UNIwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego w Kielcach,  
Instytut Chemii

### STRESZCZENIE

Opracowano metodę dozowania próbek gazowych do kolumn chromatograficznych o podwyższonym ciśnieniu za pomocą strzykawki i zbudowano urządzenie służące do tego celu. Wykonano badania określające przydatność skonstruowanego urządzenia w porównaniu do tradycyjnej strzykawki do próbek gazowych.

### Injection of gas samples to the high-pressure chromatography column

### ABSTRACT

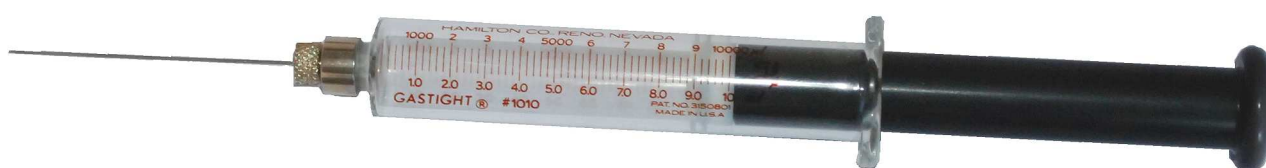
The method of gas sampling by syringe to high pressure chromatography column was elaborated and the apparatus used to this aim was built. The usefulness investigations for comparison constructed device to traditional syringe to gas samples were made.

## 1. WPROWADZENIE

Chromatografię gazową można stosować do ilościowego oznaczania związków chemicznych. Wytwarzane przez detektor chromatograficzny sygnały zależą od stężenia analizowanych substancji, a powierzchnia piku na chromatogramie może służyć do oceny ilościowej. W celu oznaczenia stężenia analitu należy najpierw wykonać pomiary określające zależność powierzchni piku od ilości analizowanej substancji. Zwykle funkcja przedstawiająca tę zależność nazywana jest krzywą kalibracyjną [1]. Najprostsze dozowanie próbek gazowych wykonuje się za pomocą strzykawk. Strzykawki stosowane do tego celu mają specjalną konstrukcję (Rys. 1). Metalowy

strumieni analizowanych gazów i gazu nośnego przepływających przez pętlę dozowniczą podłączoną do zaworu. Zwykle pętlę dozowniczą jest odcinek kapilary o określonej objętości, Próbkę gazu o określonym ciśnieniu i w stałej temperaturze wprowadza się do pętli dozowniczej, wykorzystując zwykle jego nadciśnienie, następnie po przetłoczeniu strumieni gazów, pętlę dozowniczą włącza się w strumień gazu nośnego i wraz z nim próbka gazu zostaje wprowadzona do kolumny chromatograficznej.

Wykonywanie kalibracji za pomocą zaworu sześciopiętrowego jest trudne, ponieważ trzeba dysponować kapilarami o różnej pojemności, a ich wymiana przerywa pomiar. Ponadto po wymianie kapilary jest konieczne usuwanie powietrza z kapilary i kanałków



Rysunek 1. Gazoszczelna strzykawka do chromatografu gazowego

tłok posiada uszczelnienie labiryntowe wykonane z teflonu. Przesuwa się w szklanym korpusie strzykawki wykonanym z wysoką precyzją. Igła strzykawki jest umocowana na stałe.

Maksymalne objętości próbek gazowych, jakie można dozować za pomocą strzykawk, są ograniczone do 20 cm<sup>3</sup>, a większa objętość próbki gazowej może być przyczyną błędów analitycznych [2].

Jeżeli na wejściu kolumny chromatograficznej i w dozowniku ciśnienie gazu nośnego jest podwyższone to w trakcie dozowania strzykawką zawarta w niej próbka gazu może zostać sprężona i jej część pozostanie w igle strzykawki. Może powodować to błędy w pomiarach ilościowych. Ponadto pod wpływem panującego podwyższonego ciśnienia w dozowniku może zostać wypchnięty tłok ze strzykawki. Na przykład, gdy ciśnienie gazu nośnego w dozowniku wynosi 1,25 atm, to na tłok strzykawki o średnicy 15 mm (Rys. 1) działa siła 2,2 kG. Tłok podczas dozowania stawia opór zwiększający się w miarę jego przesuwania. W skrajnych przypadkach, w trakcie pokonywania jego narastającego oporu, może dojść do pęknięcia szklanego korpusu strzykawki i jej zniszczenia.

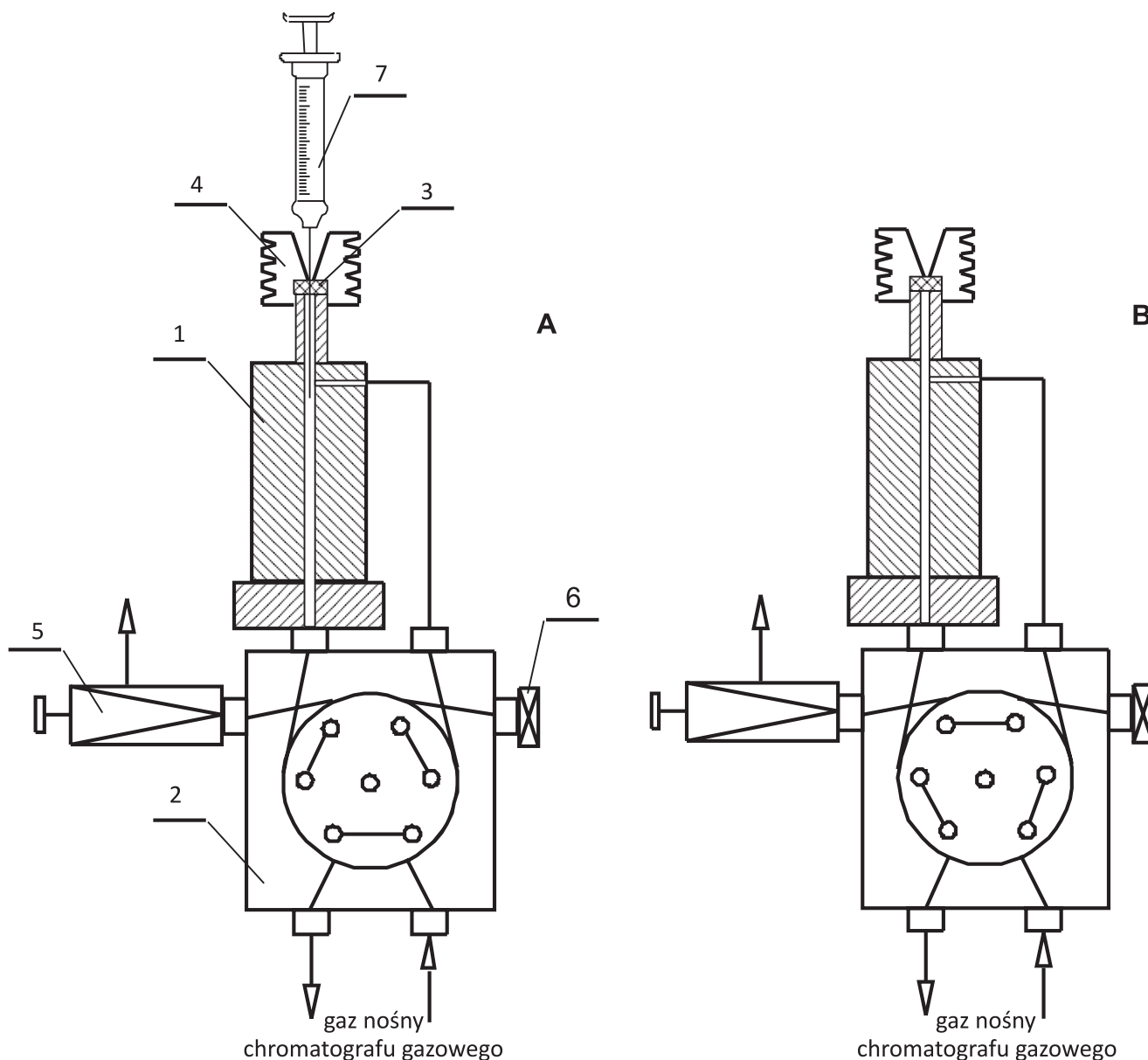
Zawory dozujące zapewniają znacznie większą powtarzalność dozowanych próbek gazowych niż strzykawki [1]. Ich zaletą jest możliwość dozowania próbki o ciśnieniu różnym od ciśnienia atmosferycznego i w podwyższonej temperaturze. Pomimo różnej konstrukcji zawory dozujące mają wspólną zasadę działania. Jej istota polega na przetłoczeniu

zaworu sześciopiętrowego, co wiąże się ze stratami gazu używanego do kalibracji.

Celem tej pracy jest opracowanie metody dozowania próbek gazowych do kolumn chromatograficznych o podwyższonym ciśnieniu i zbudowanie urządzenia służącego do tego celu. Wykonano badania określające przydatność skonstruowanego urządzenia w porównaniu do tradycyjnej strzykawki do próbek gazowych. Polegały one na wykonaniu krzywych kalibracyjnych w zależności od ciśnienia gazu nośnego w dozowniku oraz na porównaniu obliczonych ich podstawie wielkości liczby moli metanu.

## 2. OPIS APARATURY

Schemat urządzenia do dozowania próbek gazów przedstawiono na Rysunku 2. Podstawowymi jego częściami składowymi są dozownik do kolumn pakowanych 1 oraz zawór sześciopiętrowy 2. Dozownik ma membranę z gumy silikonowej 3 dociśniętą nakrętką 4. Do połączenia dozownika z torem gazu nośnego chromatografu gazowego wykorzystano zawór sześciopiętrowy, o zmodyfikowanej własnej konstrukcji typu R opisany w pracy [3]. Korpus tego zaworu ma kształt prostopadłościanu o kwadratowej podstawie i na wszystkich jego czterech płaszczyznach bocznych są umieszczone gniazda przyłączy gazowych. Są zgrupowane w układzie: dwie pary gniazd na przeciwległych ściankach prostopadłościanu i dwa pojedyncze gniazda także położone naprzeciwległe. Zawór ma



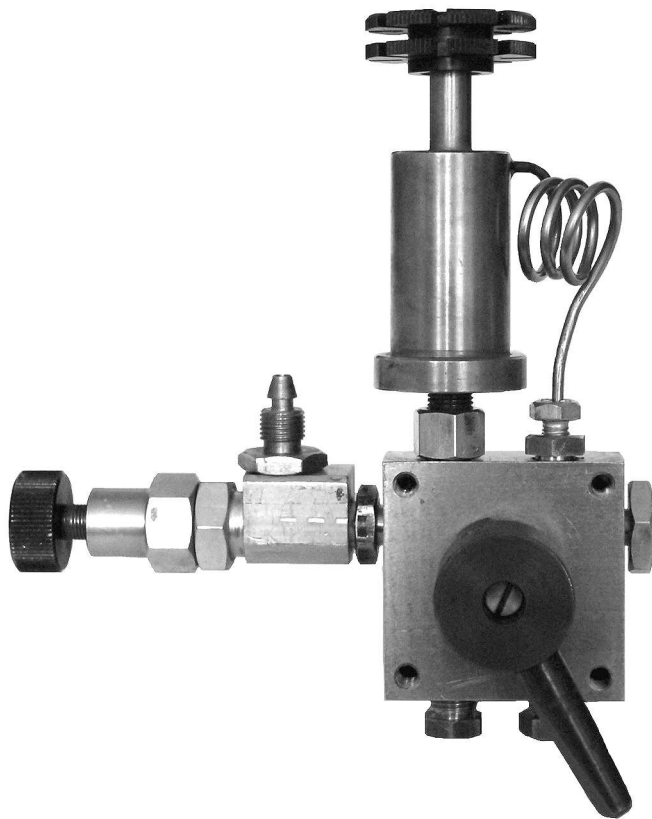
**Rysunek 2.** Schemat urządzenia do dozowania próbek gazów: 1 – dozownik, 2 – zawór sześciodrożny, 3 – membrana, 4 – nakrętka, 5 – zawór iglicowy, 6 – zaślepka, 7 – strzykawka, pozycja A – dozowanie próbki gaz, pozycja B – analiza próbki gaz

skrzyżowane dwie pary kanałków wewnątrz korpusu. Sposób wyprowadzenia gniazd przyłączy gazowych w tym zaworze ułatwił podłączanie dozownika, ponieważ są one umieszczone na jednej ścianie jego korpusu. Natomiast na przeciwległej ścianie zaworu są umieszczone przyłącza gazu nośnego chromatografu gazowego. Na bocznych ściankach zaworu sześciodrożnego zamocowano zawór iglicowy 5, który służy do obniżania ciśnienia w przewodach gazowych i komorze dozownika 1 oraz zaślepkę 6, która zamyka tor gazowy zaworu sześciodrożnego z drugiej strony.

W pozycji A jest odłączony dozownik i jednocześnie gaz nośny chromatografu gazowego przepływa przez zawór sześciodrożny. Wówczas można dozować strzykawką 7 próbkę gazu przebijając igłą membra-

nę dozownika. Gdy rotor zaworu sześciodrożnego zostanie przestawiony w pozycję B, próbka gazu z dozownika wraz z gazem nośnym zostaje skierowana do kolumny chromatograficznej. W tej pozycji zaworu sześciodrożnego połączenie dozownika z torem gazu nośnego sprawia, że ciśnienie na wejściu kolumny chromatograficznej i w dozowniku są jednakowe. Aby zmniejszyć ciśnienie w dozowniku należy przestawić zawór sześciodrożny w pozycję A i otworzyć zawór iglicowy, wówczas ciśnienie gazu nośnego obniży się do ciśnienia atmosferycznego. Po zamknięciu zaworu iglicowego urządzenie do dozowania jest gotowe do wstrzyknięcia następnego próbki gazów.

Na Rysunku 3 przedstawiono własną konstrukcję urządzenia do dozowania próbek gazów.



Rysunek 3. Urządzenie do dozowania próbek gazów

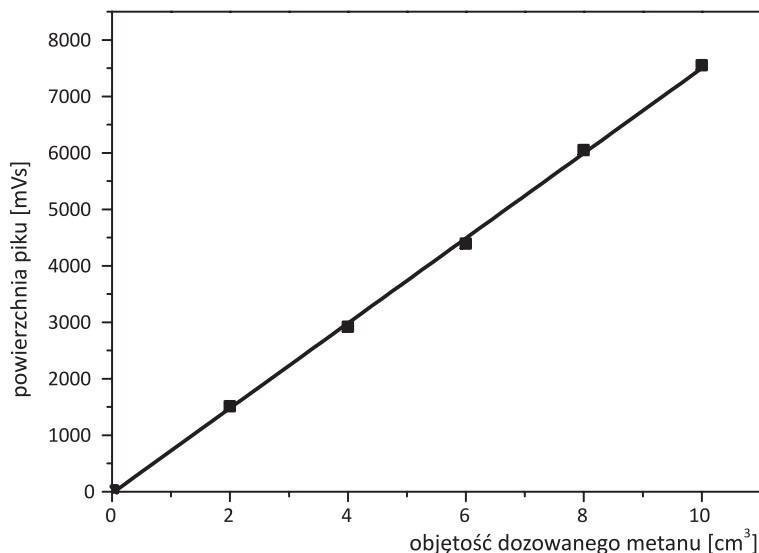
### 3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Jak już wspomniano powyżej nie jest możliwe wykonanie badań porównawczych urządzenia do dozowania próbek gazów i tradycyjnej strzykawki do próbek gazowych w zakresie wyższych ciśnień gazu nośnego w dozowniku chromatografu z powodu prawdopodobnego uszkodzenia szklanego korpusu strzykawki.

Wykonano pomiary określające odtwarzalność dozowania różnej wielkości próbek gazowych przy różnych wartościach ciśnień gazu nośnego w dozowniku. Jako gazu użyto metanu firmy J.T. Baker o czystości 99,999%. Chromatograf gazowy N505 był wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Kolumna chromatograficzna o długości 2,5 m i średnicy wewnętrznej 3 mm zawierała Porapak Q 80/100 mesh, temperatura kolumny 210°C, temperatura dozownika wynosiła 190°C, a temperatura detektora 220°C.

Urządzenie do dozowania próbek gazów zamontowano przed kolumną chromatograficzną na głowicy chromatografu gazowego N505.

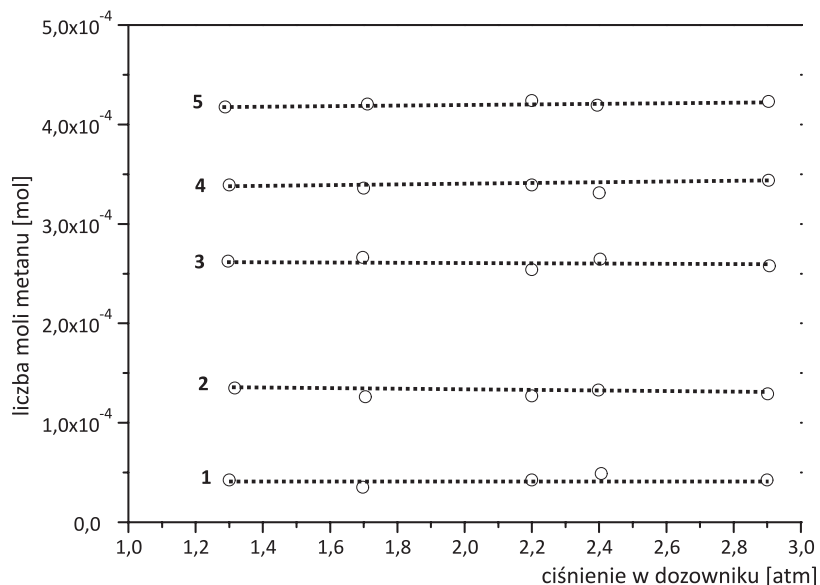
Objętości dozowanego metanu wynosiły 1; 3; 6; 8 i 10 cm<sup>3</sup>, a ciśnienie gazu nośnego w dozowniku 1,3; 1,7; 2,2; 2,4 i 2,9 atm. Powierzchnię pików chromatograficznych obliczono wykorzystując program KSPD [5]. Krzywe kalibracyjne metanu dla poszczególnych ciśnień gazu nośnego w dozowniku obliczono z przybliżenia metodą najmniejszych kwadratów Levenberga-Marquardta do wyników pomiarów za pomocą programu Origin [6]. Przykładowy wykres zamieszczono na Rysunku 4. We wszystkich przypadkach uzyskano liniową zależność powierzchni pików od ilości dozowanego metanu. Na Rysunku 5 przedstawiono zależności liczby moli metanu obliczonych na podstawie krzywych kalibracyjnych w zależności od ciśnienia gazu nośnego w dozowniku. W zakresie 1,3-2,9 atm ciśnienia gazu nośnego obliczona liczba moli metanu nie zależy od ciśnienia panującego w dozowniku. Można stwierdzić, że zaproponowane rozwiązanie urządzenia do dozowania próbek gazów umożliwi powtarzalne dozowanie próbek gazów a na dokładność dozowania nie wpływa podwyższone ciśnienie gazu nośnego w dozowniku.



Rysunek 4. Krzywa kalibracyjna metanu (ciśnienie w gazu nośnego w dozowniku 1,7 atm): – linia przedstawia równanie  $y = ax + b$  obliczone z przybliżenia metodą najmniejszych kwadratów Levenberga-Marquardta do wyników pomiarów:  $a = 752,45 \pm 8,70$   $b = 0,67 \pm 2,87$ ; dokładność przybliżenia:  $Y^2 = 539,31$ ;  $R^2 = 0,99947$

#### 4. WNIOSKI

Zaletą przedstawionego rozwiązania urządzenia jest możliwość dozowania za pomocą strzykawki próbek gazów o ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego. Dopiero po wstrzyknięciu próbki do dozownika jego zawartość zostaje dozowana do kolumny o podwyższonym ciśnieniu gazu nośnego. Takie postępowanie ułatwia dozowanie próbek gazów i zwiększa dokładność wykonywanych analiz. Urządzenie do dozowania próbek gazów charakteryzuje się zadowalającą dokładnością pomiarową i może być stosowane w pomiarach laboratoryjnych.



**Rysunek 5.** Liczba moli metanu obliczonych na podstawie krzywych kalibracyjnych w zależności od ciśnienia gazu nośnego w dozowniku; objętości dozowanego metanu, krzywa 1 – 1 cm<sup>3</sup>, 2 – 3 cm<sup>3</sup>, 3 – 6 cm<sup>3</sup>, 4 – 8 cm<sup>3</sup>, 5 – 10 cm<sup>3</sup>

Praca finansowana z projektu badawczego NN204154836 na lata 2009/12.

#### LITERATURA

- [1] Witkiewicz Z., Hepter J., Chromatografia gazowa, WNT, Warszawa 2009.
- [2] Rödel W., Wölm G., Chromatografia gazowa, PWN, Warszawa 1992.
- [3] Czech K., Piotr M. Słomkiewicz P. M., Wyznaczanie objętości kapilary pomiarowej zaworu sześciopiętrowego w chromatografii gazowej, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna (w druku).
- [4] Lech, Program komputerowy KSPD, Metroster, Toruń, 1999.
- [5] Origin User's Manual, Microcal Software Inc. Northampton MA, USA, 1999.