

APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Wyznaczanie objętości kapilary pomiarowej zaworu sześcioprotnego w chromatografii gazowej

KAMIL CZECH, PIOTR M. SŁOMKIEWICZ

UNIWERSYTET HUMANISTYCZNO-PRZYRODNICZY JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH,
INSTYTUT CHEMII

STRESZCZENIE

Przedstawiono metodę pomiaru objętości kapilar dozowniczych, złączy gazowych i wewnętrznych kanalików zaworów sześcioprotnych używanych do pobierania próbek w chromatografii gazowej. Objętości oznaczano wagowo rtęcią. Określono wpływ temperatury zaworu sześcioprotnego z kapilarą dozowniczą na wielkość pobieranej próbki.

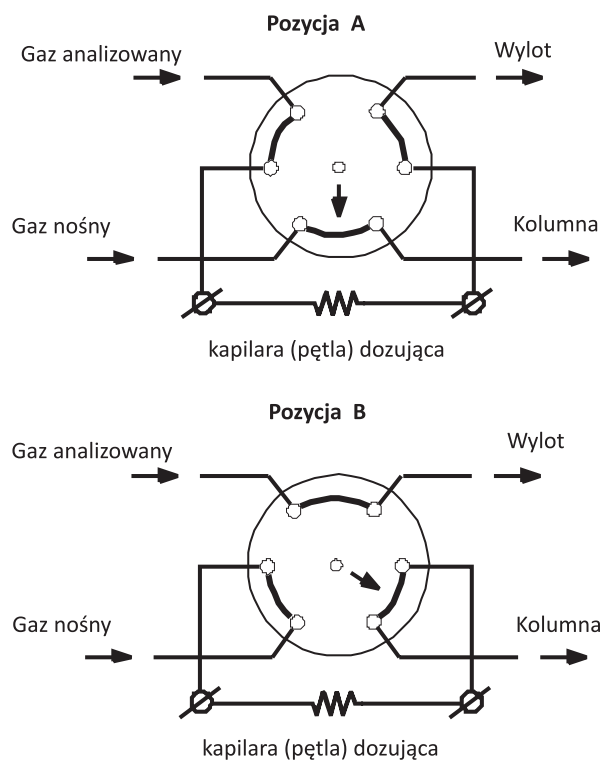
The marking volume of sample loop of six port valve in gas chromatography

ABSTRACT

The method of measurement of volume the sample loop, gas joints and the internal channels of six-port valves used to taking the samples in gas chromatography. The volumes were marked by weight of mercury. The effect of temperature six-port valve with sample loop on quantity of taken sample was determined.

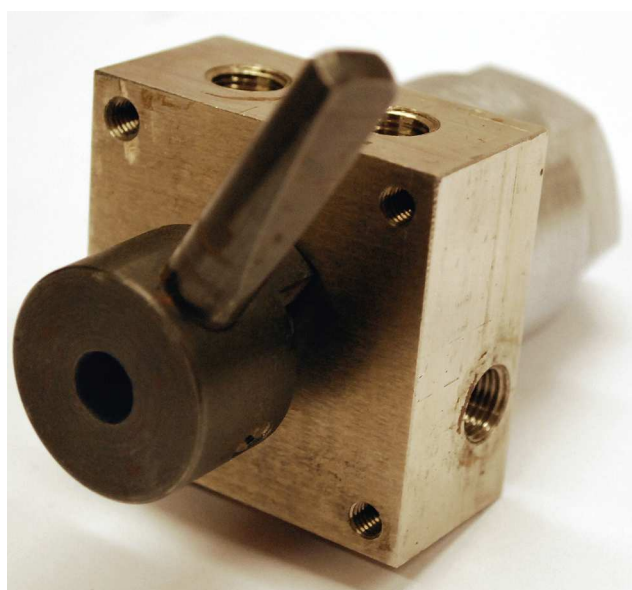
1. WPROWADZENIE

Jednym z powszechnie stosowanych urządzeń dozowania próbek do chromatografu gazowego jest dwupozycyjny zawór sześciodrożny z jedną pętlą dozowniczą, umożliwiający dozowanie próbek z jednego toru gazowego [1]. Istota działania zaworu sześciodrożnego polega na przełączaniu strumieni analizowanych gazów i gazu nośnego przepływających przez pętlę dozowniczą podłączoną do zaworu. Zwykle pętlę dozowniczą, nazywaną także kapilarą dozowniczą, jest odcinek rurki o określonej objętości. Zasadę działania zaworu sześciodrożnego przedstawiono na Rysunku 1 [2]. W pozycji A analizowany gaz przepływa przez kapilarę dozowniczą i równocześnie, z pominięciem kapilary dozowniczej przez zawór przepływa strumień gazu nośnego do kolumny chromatograficznej. Gdy rotor zaworu sześciodrożnego zostanie przestawiony w pozycję B, w strumień gazu nośnego wprowadza się próbkę znajdującą się w kapilarze dozowniczej i próbka ta wraz z gazem nośnym zostaje skierowana do kolumny chromatograficznej. W tej pozycji strumień analizowanego gazu przepływa przez zawór omijając kapilarę dozowniczą. W pracy [3] opisano zawór sześciodrożny o zmodyfikowanej własnej konstrukcji typu R (Rys. 2). Korpus tego zaworu ma kształt prostopadłościanu o kwadratowej podstawie i na wszystkich jego czterech płaszczyznach bocznych są umieszczone gniazda



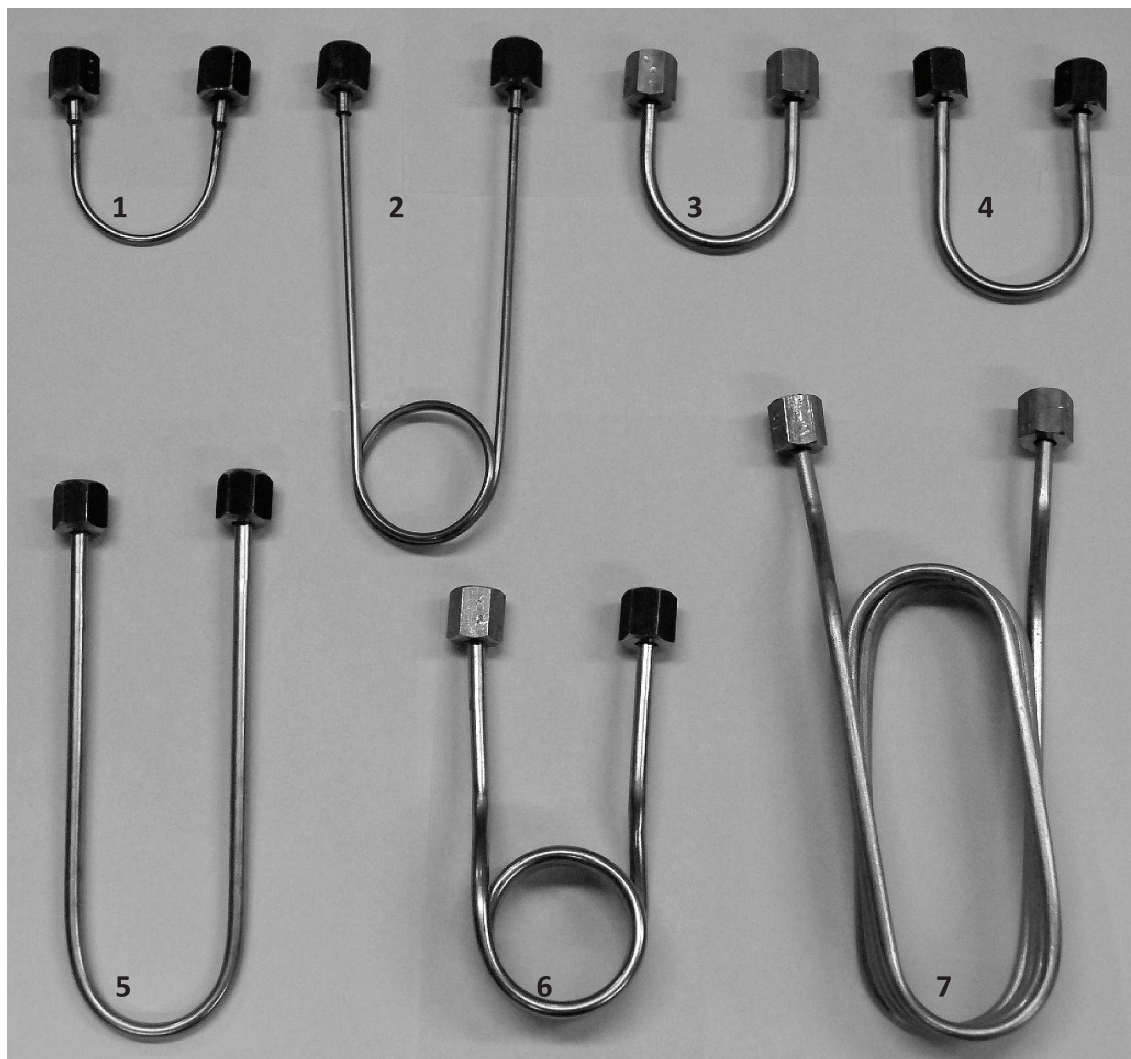
Rysunek 1. Dwupozycyjny zawór sześciodrożny z kapilarą dozującą

przyłączy gazowych. Są zgrupowane w układzie: dwie pary gniazd na przeciwległych ściankach prostopadłościanu i dwa pojedyncze gniazda także położone naprzeciwległe. Zawór ma skrzyżowane dwie pary kanalików wewnątrz korpusu. Sposób wyprowadzenia gniazd przyłączy gazowych w tym zaworze ułatwia podłączanie kapilar dozowniczych, ponieważ są one umieszczone na jednej ściance jego korpusu. Do tego zaworu można stosować kapilary dozownicze wykonane ze stali kwasoodpornej, mające kształt U-rurki, a w niektórych przypadkach zwinięte w pętle (Rys. 3). Są one produkowane w zestawie, jako kapilary o określonych objętościach, z których każda ma dwukrotnie większą objętość od poprzedniej. Kapilary mają złącza w formie lejka zaciskanego za pomocą nakrętki na stożkowym złączu zaworu. To rozwiązanie zapewnia szczelne połączenie kapilary z zaworem bez stosowania dodatkowych uszczelnień. Także zostaje zachowane odtwarzalne położenie kapilary względem złącza, co sprawia, że jej objętość po każdym podłączeniu do zaworu pozostaje taka sama.



Rysunek 2. Zawór sześciodrożny zmodyfikowany typu R [3]

Na Rysunku 4 przedstawiono schemat połączeń gazowych zaworu sześciodrożnego typu R [3] w pozycji napełniania kapilary (A) i w pozycji analizy próbki gazu. Wynika z niego, że na objętość pobieranej próbki oprócz objętości kapilary, wpływa objętość złącza zaworu i objętość kanalików zaworu. Także temperatura może mieć wpływ na ilość pobieranej próbki za pomocą zaworu sześciodrożnego z kapilarą dozowniczą. W przypadku pobierania próbek par cieczy w gazie zawór i kapilara muszą być ogrzewane i termostatowane w celu uniknięcia kondensacji par na ich ściankach wewnętrznych [4].



Rysunek 3. Kapilary dozownicze: 1 – 0,25 cm³, 2 – 0,5 cm³, 3 – 1 cm³, 4 – 2 cm³, 5 – 4 cm³, 6 – 8 cm³, 7 – 16 cm³

Ogrzewanie zaworu i kapilary musi wywierać wpływ na zmianę objętości pobieranej próbki gazu lub par cieczy z powodu zmniejszania się ich gęstości ze wzrostem temperatury.

Celem tej pracy jest opracowanie metody pomiaru objętości kapilar dozowniczych, złączy gazowych i wewnętrznych kanalików zaworów sześcioprogowych używanych do pobierania próbek oraz określenie wpływu temperatury tych urządzeń na wielkość pobieranej próbki.

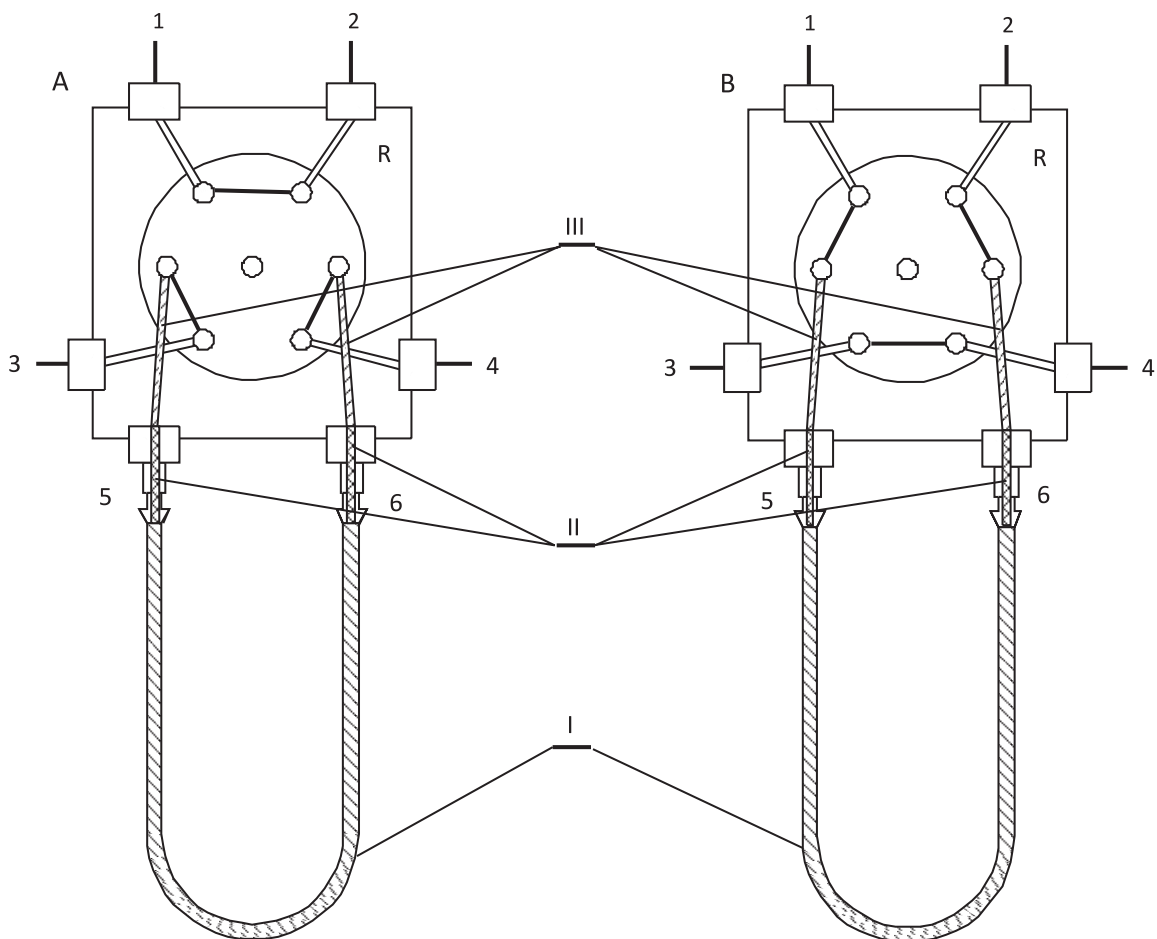
2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Do pomiaru objętości wybrano kapilary: 0,25 cm³, 0,5 cm³, 1 cm³, 2 cm³ i 4 cm³ produkcji *Chromatron*. Objętość każdej kapilary oznaczano wagowo przez napełnianie jej cieczą. Objętość obliczano na podstawie różnicy masy pomiędzy kapilarą napełnioną i pustą oraz gęstości cieczy. Jako cieczy użyto rtęci, ponieważ nie zwilża i nie wnika w wewnętrzne ścianki

kapilar wykonanych ze stali kwasoodpornej. Do napełniania kapilar rtęcią stosowano stalowe naczynie z kranikiem zaopatrzonym w zwężkę własnej konstrukcji (Rys. 5). To rozwiązanie umożliwiło powolne nalewanie niewielkich ilości rtęci do kapilary, co zwiększyło precyzję jej napełniania. Także za pomocą rtęci oznaczono objętość złączy gazowych i kanalików w zaworze sześcioprogowym.

Wyniki pomiarów przedstawiono w Tabeli 1. Zmierzona objętość każdej z kapilar jest mniejsza niż deklarowana przez producenta (wyjątek stanowi kapilara nr 14). Stosunek objętości zmierzonej do deklarowanej V_M/V_D zmienia się od 81,7 % do 95,5 %, czyli pobierane za ich pomocą próbki będą miały mniejszą objętość od deklarowanej.

W tabeli zamieszczono wyniki pomiarów objętości złączy i kanalików zaworu sześcioprogowego. Wpływ sumy objętości złączy i kanalików na zmierzone objętości kapilary jest znaczny w przypadku kapilar o małej objętości. Dla kapilar 0,25 cm³ stosunek sumy objętości złączy i kanalików do zmierzonej objętości



Rysunek 4. Schemat połączeń gazowych zaworu sześcioprogowego typu R [3]: 1-2 gaz nośny chromatografu, 3-4 gaz analizowany, 5-6 przyłącza kapilary; pozycja A – napełnianie kapilary, pozycja B – analiza próbki gazu; I – objętość kapilary V_{K} , II – objętość złącza zaworu V_{Z} , III – objętość kanalików zaworu V_{K}



Rysunek 5. Zbiornik rtęci z zaworem do nalewania

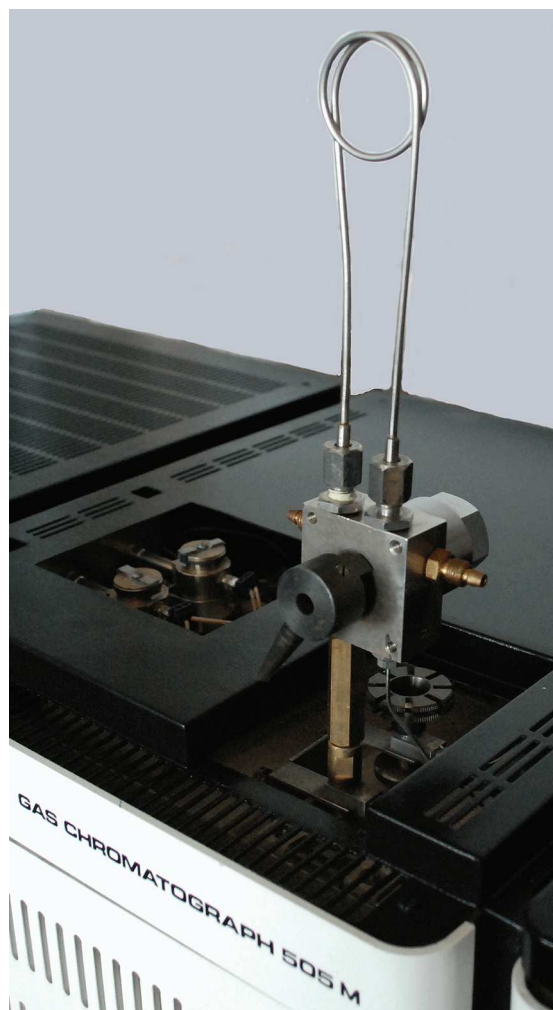
kapilary $V_{\text{KZ}}/V_{\text{M}}$ wynosi średnio 313,5 %, dla kapilar $0,5 \text{ cm}^3$ $V_{\text{KZ}}/V_{\text{M}}$ wynosi średnio 142,0 %, dla kapilar $1,0 \text{ cm}^3$ $V_{\text{KZ}}/V_{\text{M}}$ wynosi średnio 73,0 % dla kapilar $2,0 \text{ cm}^3$ $V_{\text{KZ}}/V_{\text{M}}$ wynosi średnio 34,2 %, a dla kapilar $4,0 \text{ cm}^3$ $V_{\text{KZ}}/V_{\text{M}}$ wynosi średnio 15,8 %. Wyniki wskazują, że w przypadku stosowania kapilar o małych pojemnościach konieczne należy uwzględnić poprawkę wpływu objętości złączy i kanalików zaworu sześcioprogowego na wielkość pobieranej próbki.

Określenie wpływu temperatury zaworu sześcioprogowego z kapilarą dozowniczą na wielkość pobieranej próbki wykonano pobierając próbki metanu. Metan firmy J. T. Baker o czystości 99,999 % pobierano z butli i przepuszczano przez zawór sześcioprogowy. Zawór sześcioprogowy z kapilarą dozowniczą $0,25 \text{ cm}^3$ zamontowano przed kolumną chromatograficzną na głowicy chromatografu gazowego N505 (Rys. 6). Zawór i kapilara dozownicza były ogrzewane przez grzejniki elektryczne, które skonstruowaliśmy jako dodatkowe wyposażenie zaworów sześcioprogowych (Rys. 7 i 8). Temperatura obu grzejników była regulowana przez stabilizator temperatury (Rys. 9). Pomiary wykonano dla temperatur 25°C , 50°C , 75°C i 100°C .

Tabela 1. Wyniki pomiarów objętości kapilar, złączy i kanalików zaworu sześciodrożnego

Numer kapilary	Deklarowana objętość kapilary V_D [cm ³]	Zmierzona objętość kapilary V_M [cm ³]	V_M/V_D [%]	V_{KZ}/V_M [%]
1	0,25	0,225	90,11	277,44
2	0,25	0,201	80,54	310,40
3	0,25	0,177	70,91	352,56
4	0,5	0,456	91,24	137,00
5	0,5	0,444	88,72	140,90
6	0,5	0,422	84,45	148,02
7	1,0	0,885	88,53	70,60
8	1,0	0,817	81,67	76,53
9	1,0	0,871	87,10	71,76
10	2,0	1,866	93,28	33,50
11	2,0	1,746	87,31	35,79
12	2,0	1,874	93,68	33,36
13	4,0	3,804	95,11	16,43
14	4,0	4,300	107,50	14,53
15	4,0	3,822	95,54	16,35
Numer złącza zaworu	Zmierzona objętość złącza zaworu V_Z [cm ³]	Numer kanalka zaworu	Zmierzona objętość kanalka zaworu V_K [cm ³]	Suma objętości złączy i kanalików V_{KZ} [cm ³]
1	0,215	1	0,100	0,625
2	0,210	2	0,100	

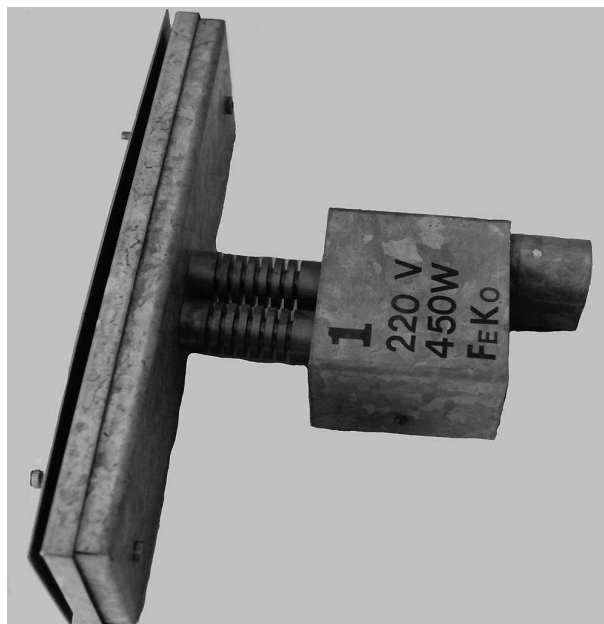
Chromatograf gazowy N505 był wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Kolumna chromatograficzna o długości 2,5 m i średnicy wewnętrznej 3 mm zawierała Porapak Q 80/100 mesh, temperatura kolumny 210°C, przepływ gazu nośnego (hel) 55 cm³/min. Temperatura dozownika wynosiła 190°C, a temperatura detektora 220°C. Zależność liczby moli metanu w pobieranej kapilarą dozowniczą próbce od temperatury przedstawiono na Rysunku 10. Krzywa przedstawiająca tę zależność, wskazuje, że w trakcie wzrostu temperatury ilość pobranego metanu maleje. Wraz ze wzrostem temperatury od 25°C do 50°C liczba moli metanu w pobranej próbce maleje o 0,35×10⁻⁶ mola. Stanowi to 7,29 % moli metanu w pobranej próbce i wskazuje, na błąd, z jakim pobiera się próbki w tym przedziale temperatury.



Rysunek 6. Zawór sześciodrożny z kapilarą dozowniczą na głowicy chromatografu gazowego N505



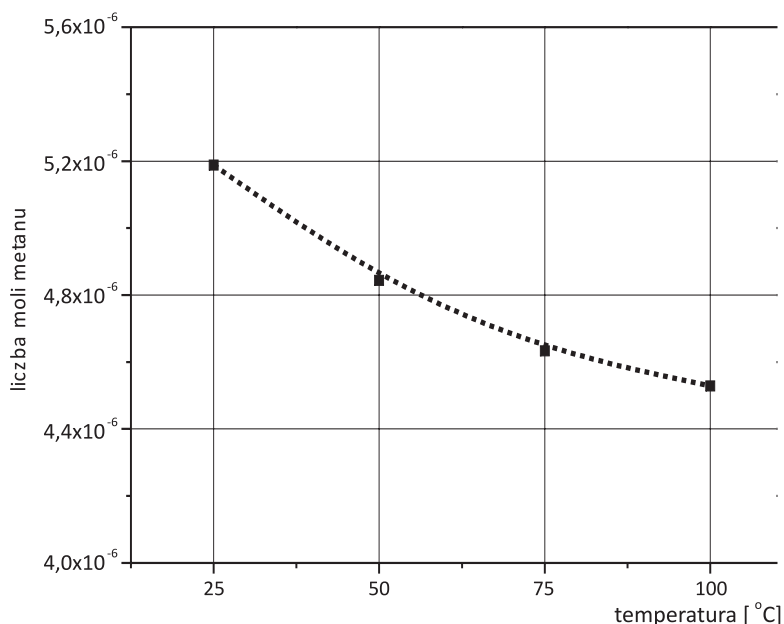
Rysunek 7. Grzejnik zaworu sześciodrożnego



Rysunek 8. Grzejnik kalibrowanej kapilary



Rysunek 9. Stabilizator temperatury grzejników zaworu sześciodrożnego i kapilary dozowniczey



Rysunek 10. Zależność liczby moli metanu w pobieranej próbce od temperatury zaworu sześciodrożnego z kapilarą dozowniczą o objętości $0,25 \text{ cm}^3$

3. WNIOSKI

Przedstawione rozwiązanie wyznaczania objętości kapilary dozowniczey rtęciową metodą wagową pozwala oznaczyć rzeczywistą jej objętość, dzięki temu można uniknąć błędów w analizie chromatograficznej.

W przypadku wykonywania serii pomiarów chromatograficznych ze stosowanymi zamiennie kilkoma kapilarami dozowniczymi, należy wykorzystywać kapilary o zamocowaniu zapewniającym odtwarzalne położenie względem złączy zaworu sześciodrożnego.

Przy obliczaniu wielkości pobieranej próbki za pomocą kapilary dozowniczey należy uwzględnić objętości złączy i kanalików zaworu sześciodrożnego.

W przypadku pobierania próbek z użyciem ogrzewanego zaworu sześciodrożnego z kapilarą dozowniczą należy uwzględnić wpływ temperatury na wielkość pobieranej próbki.

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

LITERATURA

- [1] Witkiewicz Z., Hepter J., *Chromatografia gazowa*, WNT, Warszawa 2009.
- [2] Słomkiewicz P. M., Witkiewicz Z., *Gas Sampling Systems for GC*, Encyclopedia of Chromatography, Marcel Dekker Inc., New York-Basel, 2009.
- [3] Feja A., Słomkiewicz P. M., Witkiewicz Z., *Aparatura do wyznaczania sorpcji dynamicznej*, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, t. 13/4 (2009) 14-20.
- [4] Słomkiewicz P. M., *Dozowanie ciekłych substratów do reaktora w badaniach kinetyki reakcji katalitycznych*, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, t. 7/4/ (2002) 227-237.