

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Modyfikacja zasilania wodorem inwersyjnego chromatografu gazowego

*NINA DZIEWIT<sup>1,2</sup>, PIOTR M. SŁOMKIEWICZ<sup>1,2</sup>*

UNIwersytet JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH, <sup>1</sup>INSTYTUT CHEMII,  
<sup>2</sup>LABORATORIUM BADAŃ STRUKTURALNYCH

**Słowa kluczowe:** generator wodoru, inwersyjny chromatograf gazowy, detektor płomieniowo-jonizacyjny

### STRESZCZENIE

Opracowano zmodyfikowany system zasilania wodorem inwersyjnego chromatografu gazowego z generatora wodoru. Polega on na zastosowaniu dodatkowego zbiornika buforowego i regulatora ciśnienia toru wodorowego. Uzyskano zmniejszenie oscylacji prądu detektora FID i jego pracę w dopuszczalnym zakresie wartości temperatur.

### The modification of hydrogen supply of the inverse gas chromatograph

**Keywords:** hydrogen generator, inverse gas chromatograph, detector FID

### ABSTRACT

The modified system of hydrogen supply the inverse gas chromatograph from hydrogen generator was elaborated. It depends on the use of additional buffer reservoir and the regulator of pressure of hydrogen track. The decrease of the oscillations of current of detector the FID and the admittance range of temperatures value of his work were received.

## 1. WPROWADZENIE

Inwersyjna chromatografia gazowa (IGC – ang. Inverse Gas Chromatography) jest techniką badawczą, która po raz pierwszy została opracowana ponad 40 lat temu i jest ona rozszerzeniem tradycyjnej chromatografii gazowej.

Termin „inwersyjna” wskazuje, że badany materiał umieszczony w kolumnie chromatograficznej, jest obiektem badań, w przeciwieństwie do analitycznej chromatografii gazowej. Zatem pomiary prowadzone metodą inwersyjnej chromatografii gazowej dotyczą układu gaz-ciało stałe i opierają się na analizie właściwości fizykochemicznych ciała stałego. Ze względu na sposób wykonania eksperymentów i używaną do nich aparaturę inwersyjna chromatografia gazowa w zasadzie nie różni się od konwencjonalnej analitycznej chromatografii gazowej. Zasadnicza różnica tkwi w celu eksperymentu. Nie jest nim rozdzielanie składników mieszanin, ale określenie siły oddziaływań lotnych związków testowych (o zmiennych właściwościach) z nielotnym materiałem umieszczonym wewnątrz kolumny chromatograficznej. Na podstawie analizy rodzaju tych oddziaływań i ich wartości można określić właściwości substancji znajdujących się w kolumnie [1].

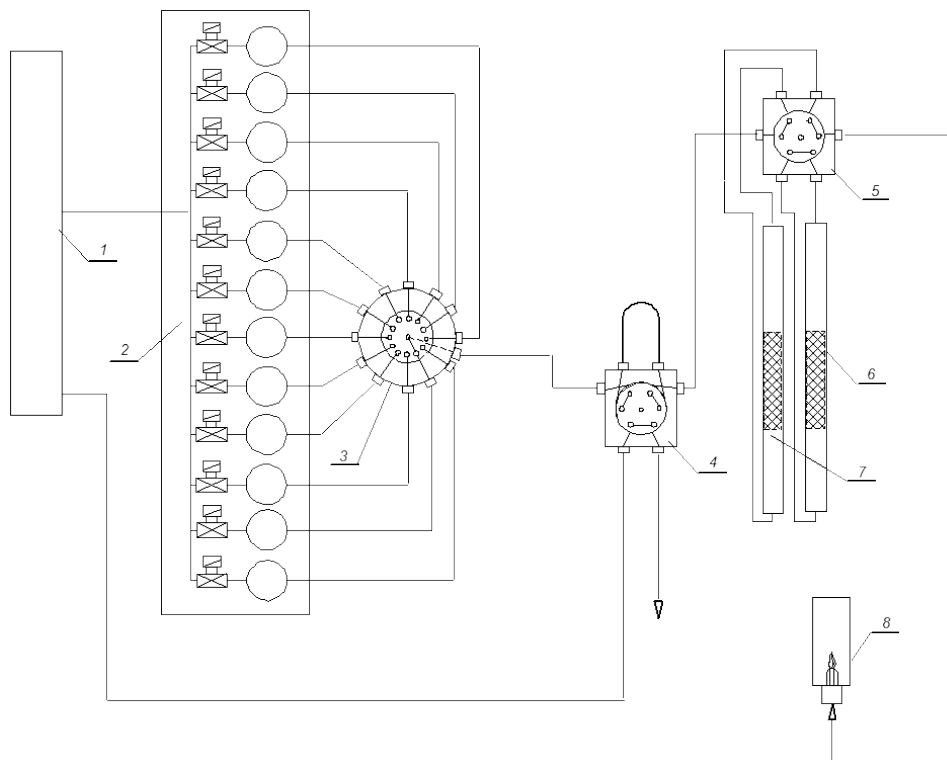
Najczęściej badaniom poddawane są minerały naturalne i modyfikowane krzemionki, mieszaniny, włókna węglowe i polimerowe, materiały farmaceutyczne, a także katalizatory. Za pomocą tego typu chromatografii można określić właściwości fizykochemiczne badanych substancji [2, 3]: aktywność kwasowo-zasadową, powierzchnię właściwą, ciepło adsorpcji, swobodną energię powierzchniową, temperaturę zeszczenia układu oraz siłę kohezji i adhezji.

## 2. INWERSYJNY CHROMATOGRAF GAZOWY

Jak wspomniano powyżej, możliwe jest stosowanie do pomiarów inwersyjnej chromatografii typowych chromatografów gazowych. Istnieją także chromatografy, które służą wyłącznie do pomiarów inwersyjnej chromatografii gazowej. Takim urządzeniem jest inwersyjny chromatograf gazowy nazwany przez producenta Surface Measurement System, Ltd. analizatorem energii powierzchni SEA (Surface Energy Analyzer) [4, 5]. Urządzenie to działa w sposób automatyczny, sterowane komputerowo przez dedykowany program Cirrus.

Uproszczony schemat ideowy inwersyjnego chromatografu gazowego SEA przedstawiono na Rysunku 1. Gaz nośny (hel) z regulatorów przepływu 1 jest kierowany do poszczególnych dwunastu pojemników ciekłych adsorbatów 2. Próbkę jednego z dwunastu adsorbatów przepływałą przez zawór dwunastodrożny 4, są pobierane zaworem sześciodrożnym z kapilarą dozowniczą 5, a następnie kieruje się je przez zawór sześciodrożny 6 do jednej z dwóch kolumn chromatograficznych 7 lub 8. Stężenie adsorbatów w gazie nośnym wypływającym z kolumny chromatograficznej mierzy detektor płomieniowo-jonizacyjny FID o bardzo dużej czułości. Pojemniki ciekłych adsorbatów są termostatowane w temperaturze 32°C, detektor płomieniowo-jonizacyjny, zawory wielodrożne i przewody gazowe są termostatowane w temperaturze 180°C. Kolumny chromatograficzne mogą pracować w temperaturze od 30 do 150°C.

Inwersyjny chromatograf gazowy jest zasilany z butli ciśnieniowych czterema gazami. Hel służy jako gaz nośny, wodór i powietrze do zasilania detektora płomieniowo-jonizacyjnego oraz metan jako wzorzec do kalibracji. Prawidłowe działanie detektora FID wymaga jego pracy w temperaturze do 215°C. Przekroczenie tej temperatury do zakresu granicznego 240-270°C grozi uszkodzeniem detektora. Jedną z przyczyn podwyższonej temperatury detektora może być przekroczenie wartości ciśnienia wodoru (wartość zalecana według producenta wynosi 275 kPa, 40 psi) zasilającego detektor FID. Schemat połączeń gazowych detektora płomieniowo-jonizacyjnego inwersyjnego chromatografu gazowego SEA przedstawiono na Rysunku 2. Tor powietrza 1 na wejściu ma mikrofiltr 2 oraz regulator ciśnienia 3. Na tylnej ścianie chromatografu umieszczono manometr 4. Elektrozwór 5 włącza powietrze, a jego wielkość jest ustalana zaworem iglicowym 6, który znajduje się wewnątrz chromatografu i nie jest dostępny dla operatora aparatu. Na wejściu toru wodoru znajduje się mikrofiltr 9, także na tylnej ścianie chromatografu umieszczono manometr 10. Zawór iglicowy 11 służący do regulacji przepływu wodoru, też znajduje się wewnątrz chromatografu i nie jest dostępny dla operatora aparatu. Takie rozwiązanie wymaga ścisłego przestrzegania wartości ciśnienia wodoru i powietrza dopuszczalnych przez producenta.

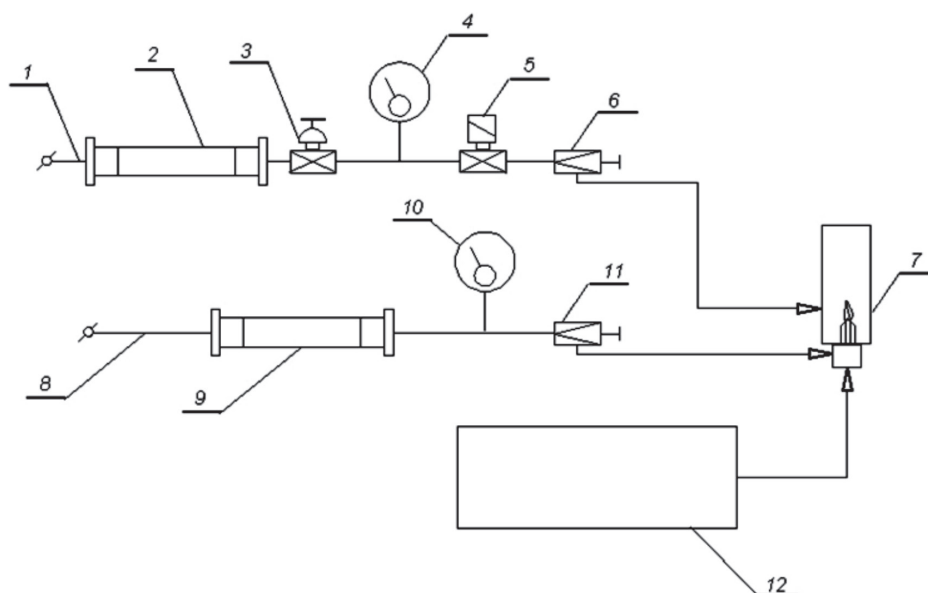


**Rysunek 1** Schemat ideowy inwersyjnego chromatografu gazowego SEA:

- 1 – blok mikrofiltrów i regulatorów przepływu gazu nośnego (hel), 2 – pojemniki ciekłych adsorbatów,  
 3 – zawór dwunastodrożny, 4 – zawór sześciostrożny z kapilarą dozowniczą, 5 – zawór sześciostrożny,  
 6, 7 – kolumna chromatograficzna z adsorbentem, 8 – detektor płomieniowo-jonizacyjny

**Figure 1** The diagram of inverse gas chromatograph SEA:

- 1 – block of micro filters and flow controls of carrier gas (helium), 2 – containers of liquid adsorbates,  
 3 – twelve way manifold, 4 – six port valve with sample loop, 5 – six port valve,  
 6, 7 – chromatographic column with adsorbate, 8 – flame ionization detector



**Rysunek 2** Schemat połączeń gazowych detektora płomieniowo-jonizacyjnego inwersyjnego chromatografu gazowego SEA:

- 1 – tor powietrza, 2 – mikrofiltr, 3 – regulator ciśnienia, 4 – manometr, 5 – elektrozawór, 6 – zawór iglicowy,  
 7 – detektor płomieniowo-jonizacyjny, 8 – tor wodoru, 9 – mikrofiltr, 10 – manometr, 11 – zawór iglicowy,  
 12 – blok pomiarowy inwersyjnego chromatografu gazowego

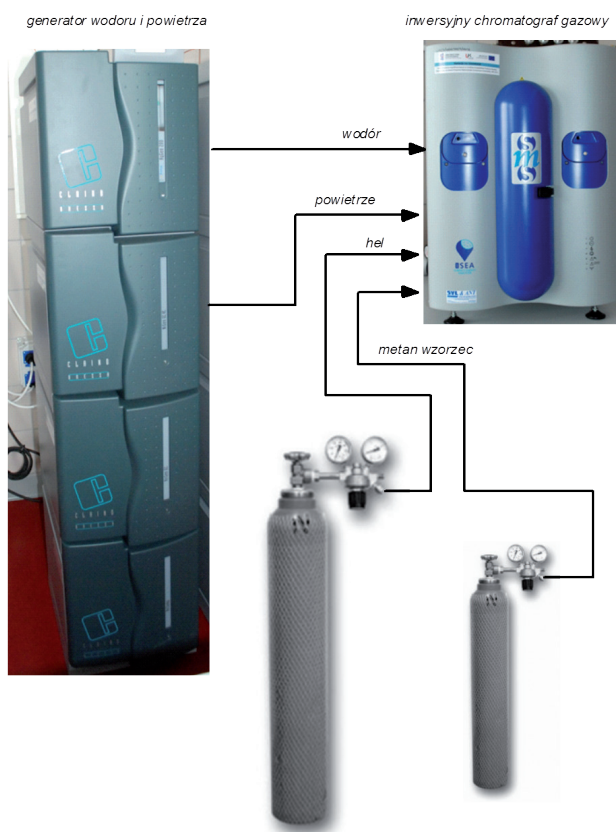
**Figure 2** The gas connections scheme of flame ionization detector of inverse gas chromatograph SEA:

- 1 – air track, 2 – micro filter, 3 – pressure regulator, 4 – manometer, 5 – electro valve, 6 – needle valve,  
 7 – flame ionization detector, 8 – hydrogen track, 9 – micro filter, 10 – manometer, 11 – needle valve,  
 12 – measurement compartment of inverse gas chromatograph

### 3. ZASILANIE INWERSYJNEGO CHROMATOGRAFU PRZEZ GENERATORY GAZÓW

Nowoczesne chromatografy gazowe są zasilane z generatorów gazowych. Zwykle za pomocą generatorów wytwarza się wodór i powietrze do detektora FID oraz azot jako gaz nośny. Sposób zasilania chromatografu przez gazy wytwarzane z generatorów jest dogodny, ponieważ eliminuje użycie butli ciśnieniowych z wodorem, powietrzem i azotem w laboratorium.

Takie rozwiązanie zastosowano do zasilania inwersyjnego chromatografu gazowego SEA. Schemat ideowy połączenia inwersyjnego chromatografu z generatorami wodoru i powietrza firmy Claind przedstawiono na Rysunku 3. Gaz nośny – hel i metan – gaz wzorcowy do kalibracji aparatu pobiera się z butli, a wodór i powietrze z generatora.



**Rysunek 3** Schemat ideowy połączenia inwersyjnego chromatografu gazowego SEA firmy Surface Measurement Systems z generatorami wodoru i powietrza Claind

**Figure 3** The interconnection diagram of inverse gas chromatograph SEA with air and hydrogen generators Claind

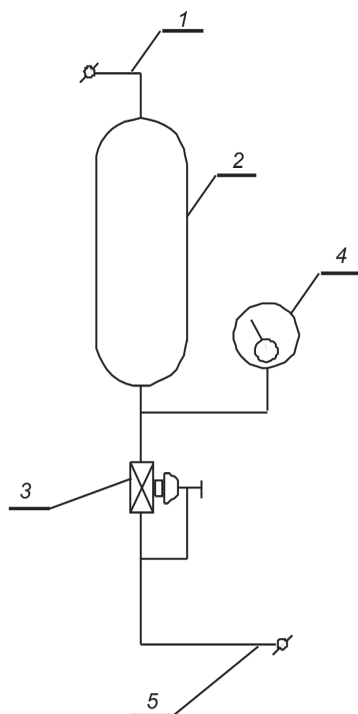
Generator Claind dostarcza wodór o wysokiej czystości (>99,9995%) i ciśnieniu do 800 kPa, wytwarzany z hydrolizy wody przez ogniwo polimerowe.

Generator powietrza ma wydajność 10 dm<sup>3</sup>/min przy ciśnieniu do 800 kPa. Powietrze z tego generatora jest oczyszczane przez adsorbent pary wodnej, co umożliwia osiągnięcie punktu rosy – 50°C. Zastosowanie katalizatora palladowo-platynowego do usuwania węglowodorów pozwala zmniejszyć ich zawartość w powietrzu do <0,1 ppm. Generator powietrza jest zasilany ze sprężarki bezolejowej o wydajności 10 dm<sup>3</sup>/min i ciśnieniu 800 kPa.

Podczas bezpośredniego połączenia inwersyjnego chromatografu gazowego SEA do generatorów wodoru i powietrza Claind pojawił się problem z utrzymaniem stabilnego ciśnienia wodoru na wejściu chromatografu. Jak wspomniano powyżej, wartość ciśnienia wodoru zalecana według producenta wynosi 275 kPa. Ustawienie tej żądanej wartości ciśnienia wodoru na wyjściu generatora sprawiło, że generator pracował niestabilnie i ciśnienie wyjściowe oscylowało w granicach 8 kPa od zadanej wartości. Dopuszczalna wartość ciśnienia wodoru zasilającego detektor FID i ograniczenie dopuszczalnej temperatury pracy tego detektora wymagane przez producenta uniemożliwiały zwiększenie wartości ciśnienia wodoru wytwarzanego przez generator. Oscylacje wartości ciśnienia wodoru spowodowały problem z zapaleniem palnika detektora FID i zakłócenia sygnału detektora. Jak zaobserwowano, przyczynami tego zjawiska były: uproszczona konstrukcja toru wodoru inwersyjnego chromatografu gazowego oraz niewielka pojemność zbiornika buforowego w generatorze wodoru.

Rozwiązanie polegające na modyfikacji zasilania toru wodorowego przedstawiono na Rysunku 4. Polega ono na zastosowaniu dodatkowego zbiornika buforowego i regulatora ciśnienia toru wodorowego (Rys. 5). Przez przyłączenie wylotu wodoru z generatora 1 do zbiornika buforowego 2 przepływa wodór (Rys. 4), którego ciśnienie jest ustalone regulatorem ciśnieniowym 3, a wartość wskazuje manometr 4. Z regulatora ciśnienia przez przyłącze 5 wodór przepływa do inwersyjnego chromatografu gazowego.

Zastosowanie dodatkowego zbiornika oraz drugiego stopia regulacji i stabilizacji ciśnienia wodoru umożliwiło ustalenie ciśnienia na 275 kPa na wejściu inwersyjnego chromatografu gazowego, zgodnie z zaleceniem producenta.



**Rysunek 4** Schemat modyfikacji toru wodorowego:  
 1 – przyłącze wylotu wodoru z generatora,  
 2 – zbiornik buforowy, 3 – regulator ciśnienia,  
 4 – manometr, 5 – przyłącze do zasilania inwersyjnego chromatografu gazowego

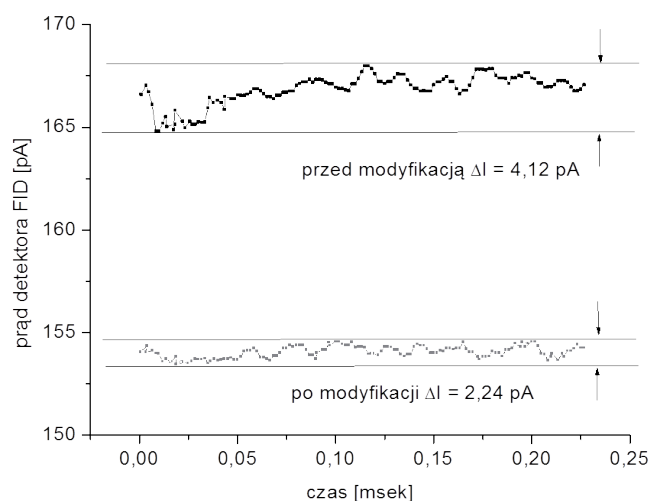
**Figure 4** The modification scheme of hydrogen track:  
 1 – connector of hydrogen outlet from generator,  
 2 – buffer container, 3 – pressure regulator,  
 4 – manometer, 5 – connector for supply of inverse gas chromatograph



**Rysunek 5** Zbiornik buforowy i regulator ciśnienia toru wodorowego

**Figure 5** The buffer container and pressure regulator of hydrogen track

Na Rysunku 6 przedstawiono porównanie prądu detektora FID przed i po modyfikacji toru wodorowego. Przed modyfikacją wartość prądu detektora oscylowała w granicach 4,12 pA, a po modyfikacji oscylowała w granicach 2,24 pA.



**Rysunek 6** Porównanie prądu detektora FID przed i po modyfikacji toru wodorowego

**Figure 6** The comparison of current FID detector before and after modification hydrogen track

#### 4. WNIOSKI

Zaletą przedstawionego rozwiązania zasilania inwersyjnego chromatografu gazowego SEA z generatorów wodoru i powietrza Claind jest stabilna praca detektora FID. Zastosowanie dodatkowego zbiornika buforowego i regulatora ciśnienia toru wodorowego zmniejsza oscylacje prądu detektora i umożliwia jego pracę w dopuszczalnym zakresie wartości temperatur. Rozwiązanie zasilania wodorem detektora FID charakteryzuje się zadowalającą dokładnością i może być stosowane w pomiarach laboratoryjnych, a także w pracy innych użytkowników chromatografów gazowych.

## LITERATURA

- [1] Witkiewicz Z., Hetper J., Chromatografia gazowa, WNT, Warszawa, 2001.
- [2] Ali S. S. M., Heng J. Y. Y., Nikolave A. A., Waters K. E., Introducing inverse gas chromatography as a method of determining the surface heterogeneity of minerals for flotation, *Powder Technology*, 2013, 249, 373-377.
- [3] Gamble J. F., Leane M., Olusanmi D., Tobyn M., Supuk E., Surface energy analysis as a tool to probe the surface energy characteristics of micronized materials – A comparison with inverse gas chromatography, *International Journal of Pharmaceutics*, 2012, 422, 238-244.
- [4] Patent WO 00/25129, Apparatus and a method for investigating the properties of a solid material by inverse chromatography, Surface Measurement System, 1998.
- [5] IGC Surface Energy Analyzer (SEA) – Sample Preparation, Method Development, Data Analysis, Version 1.0, Surface Measurement System, Ltd., London 2013.