

Piotr M. SŁOMKIEWICZ¹, Zygfryd WITKIEWICZ^{1,2,3}

¹⁾ Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Kielce,

²⁾ COBRABiD, Warszawa,

³⁾ Instytut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

DOZOWNIK LASEROWY DO DOZOWANIA PRÓBEK CIEKŁYCH DO KOLUMN PAKOWANYCH W CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

Opisano dozownik umożliwiający dozowanie próbek ciekłych do kolumn pakowanych w chromatografii gazowej. Dozowane próbki są bardzo szybko odparowywane za pomocą promienia laserowego w kontrolowanych warunkach.

WPROWADZENIE

Dozowanie ciekłych próbek do chromatografów gazowych polega na wstrzykiwaniu cieczy za pomocą mikrostrzykawki do ogrzewanej komory dozownika, który znajduje się bezpośrednio przed kolumną chromatograficzną. W wyniku tego próbka ulega odparowaniu w przepływającym przez komorę gazie nośnym i jej pary wraz z tym gazem są wprowadzane do kolumny.

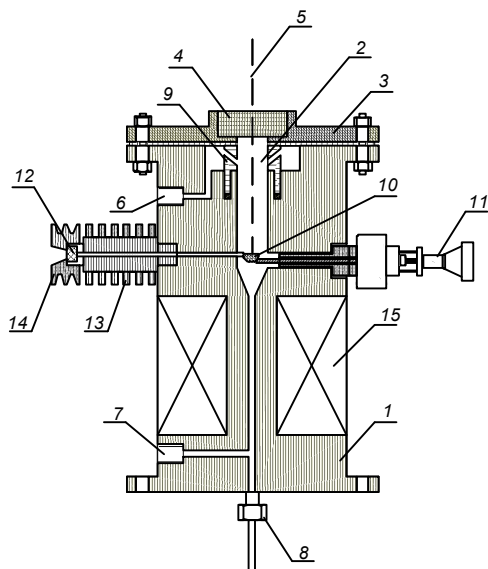
Konstrukcje komór dozowników, służących do odparowywania ciekłych próbek, powinny spełniać dwa podstawowe warunki. Powinny charakteryzować się krótkim czasem odparowania, czyli bardzo szybko dostarczać ciepło potrzebne do odparowania próbki oraz mieć taką budowę, żeby rozcieńczanie par próbki gazem nośnym było możliwie najmniejsze. Warunki te są konieczne, albowiem początkowa szerokość pasma próbki w gazie nośnym mierzona w jednostkach czasu ma wpływ na rozdzielanie i rozmywanie pików chromatograficznych rejestrowanych u wylotu kolumny. Oprócz spełnienia tych podstawowych warunków minimalizacji początkowej szerokości pasma sprzyja minimalizacja wielkości dozowanej próbki.

Dozowanie cieczy o wysokiej temperaturze wrzenia powoduje chwilowe obniżenie temperatury strumienia gazu nośnego i komory dozownika. W wyniku tego zmniejsza się prędkość odparowywania próbki i w rezultacie prowadzi to do znacznego rozcieńczenia gazem nośnym par cieczy dopływających do kolumny. Próbka dopływa do kolumny w postaci szerokiego, rozmytego gazem nośnym pasma i rozdzielanie pików chromatograficznych może nie być zadowalające. Efekt ten jest szczególnie wyraźny, gdy jest dozowana mieszanina dwóch cieczy znacznie różniących się temperaturą wrzenia. Wówczas pik składnika o wysokiej temperaturze wrzenia jest znacznie bardziej rozmyty w porównaniu z pikiem składnika o niższej temperaturze wrzenia.

W niniejszym artykule opisano dozownik do chromatografii, w którym do odparowania ciekłej próbki wykorzystuje się energię światła laserowego. Zaletą tego rozwiązania jest natychmiastowe, krótkotrwałe odparowywanie próbki. Możliwa jest przy tym regulacja mocy światła laserowego i czasu nagrzewania próbki w trakcie odparowywania, tak, aby uzyskać wąski prostokątny kształt impulsu odparowywanej próbki. Dozownik ten przeznaczony głównie do dozowania próbek o wysokich temperaturach wrzenia do kolumn pakowanych [1,2].

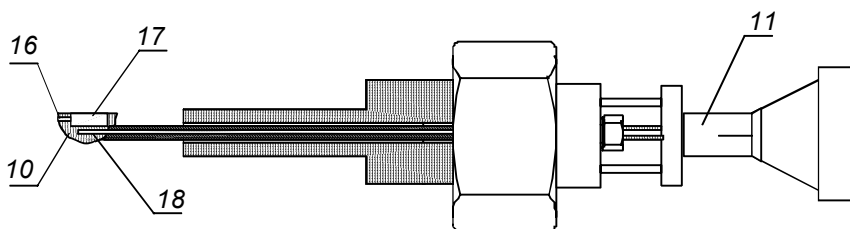
DOZOWNIK PRÓBEK O WYSOKIEJ TEMPERATURZE WRZENIA DO KOLUMN PAKOWANYCH

Dozownik ma kształt walca (rys. 1), jego korpus 1 jest wykonany ze stali kwasoodpornej. Wewnątrz korpusu znajduje się cylindryczna ogrzewana komora 2. Komorę 2 od góry zamyka pokrywa 3, w której umieszczono kwarcową szybkę 4, przez którą do jej wnętrza przechodzi promień światła laserowego 5. Do komory 2 jest doprowadzany gaz nośny przez wlot górny 6 lub wlot dolny 7. Gaz nośny przez przyłączy 8 wpływa do kolumny chromatograficznej. Wlot dolny 7 służy do zasilania kolumny chromatograficznej gazem nośnym z pominięciem komory 2 dozownika. Wlot górny 6 służy do zasilania gazem nośnym komory 2 poprzez dysze 9 umieszczone w pierścieniu, który znajduje się w górnej części komory 2. Dysze rozdzielają strumień gazu nośnego na kilka strumieni, co ułatwia tworzenie się laminarnego przepływu gazu nośnego w całym przekroju komory 2 niezależnie od szybkości przepływu i ciśnienia gazu nośnego. Dzięki temu unika się zawirowań i „martwych stref”, co mogłoby niekorzystnie wpływać na kształt pasma początkowego wprowadzanej próbki.



Rys. 1. Dozownik próbek o wysokiej temperaturze wrzenia do kolumn pakowanych: 1 – korpus, 2 – komora, 3 – pokrywa, 4 – szybka kwarcowa, 5 – promień światła laserowego, 6 – wlot górny, 7 – wlot dolny, 8 – przyłączy kolumny chromatograficznej, 9 – dysze w pierścieniu, 10 – pojemnik próbki, 11 – śruba regulacyjna, 12 – membrana, 13 – oprawa, 14 – nakrętka, 15 – grzałka elektryczna

W komorze 2 znajduje się pojemnik próbki 10, który jest umieszczony na osi promienia światła laserowego. Regulacji położenia pojemnika próbki 10 na osi promienia światła laserowego dokonuje się za pomocą mikrometrycznej śruby regulacyjnej 11. Przekłuwając igłą mikrostrzykawki membranę 12 z gumy silikonowej umieszczonej w oprawie 13 z nakrętką 14 wprowadza się próbkę cieczy do pojemnika próbki 10. Oprawa 13 i nakrętka 14 mają radiatory, aby chronić membranę 12 przed nadmierną temperaturą. Korpus dozownika 1 jest ogrzewany i termostatowany grzałką elektryczną 15. Pojemnik próbki 10 znajduje się na osi wylotu kanalik, przez który przechodzi igła mikrostrzykawki po przekłuciu membrany dozownika. Wprowadzana igła przechodzi przez boczny otwór 16 (rys. 2) w pojemniku próbki 10 i opiera się o przeciwległą ściankę. Wówczas można wstrzyknąć próbkę cieczy do zagłębienia 17 w pojemniku próbki 10. Takie rozwiązanie zapewnia prawidłowe napełnianie pojemnika próbki 10 i chroni wlot kolumny chromatograficznej przed przypadkowym skapnięciem ciekłej próbki. Zastosowanie otworu 16 na igłę mikrostrzykawki z boku pojemnika próbki 10 ułatwia odtwarzalność wprowadzania próbki do pojemnika w trakcie wykonywania wielokrotnych dozowań podczas rutynowych analiz.



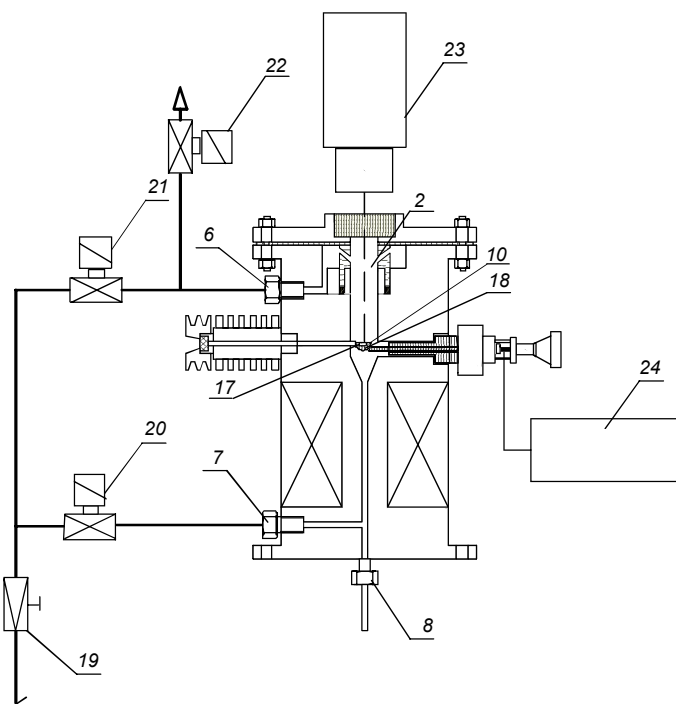
Rys. 2. Układ pojemnika próbki: 10 – pojemnik próbki, 11 – śruba regulacyjna, 16 – otwór doprowadzenia igły mikrostrzykawki, 17 – zagłębienie, 18 – złącze termopary

Na dnie zagłębienia 17 znajduje się złącze termopary 18. Termopara służy do kontroli temperatury próbki w trakcie jej odparowywania promieniem światła laserowego. Możliwe jest wykonanie wstępnej charakterystyki zależności temperatury nagrzewania pojemnika próbki 10 od mocy wiązki laserowej i czasu naświetlania. Umieszczenie termopary 18 na dnie pojemnika próbki 10 pozwala precyzyjnie mierzyć temperaturę w punkcie odparowywania próbki, dzięki czemu można uniknąć silnego przegrzania, które może doprowadzić do rozkładu termicznego jej składników.

Na rys. 3 przedstawiono schemat podłączenia dozownika z chromatografem gazowym. W trakcie wprowadzania mikrostrzykawką próbki cieczy do dozownika gaz nośny, którego wielkość strumienia reguluje się za pomocą zaworu iglicowego 19, przepływa przez otwarty zawór elektromagnetyczny 20 do wlotu 7 dozownika i wypływa przez przyłącze 8 do kolumny chromatograficznej. Równocześnie jest zamknięty zawór elektromagnetyczny 21 i gaz nośny omija komorę 2. Zastosowanie dwóch torów gazowych pozwala na wstrzymanie przepływu gazu przez komorę 2 dozownika w trakcie wprowadzania próbki do pojemnika 10. Dzięki temu unika się porywania niewiel-

kich ilości par (szczególnie składników analizowanej mieszaniny o niższych temperaturach wrzenia) przez gaz nośny przed rozpoczęciem właściwego procesu odparowywania. Po wprowadzeniu próbki do pojemnika 10, zamyka się zawór elektromagnetyczny 20 i otwiera się zawór elektromagnetyczny 21. Wówczas gaz nośny zaczyna przypyływać przez komorę 2. W tym momencie włącza się laser 23 i promień światła laserowego pada na zagłębienie 17 w pojemniku próbki 10 i znajdująca się w zagłębieniu 17 ciecz zostaje gwałtownie odparowana.

Temperaturę procesu odparowywania można odczytać na mierniku temperatury 24, który jest podłączony do termopary 18. Regulując moc promienia laserowego, można kontrolować temperaturę, w jakiej odbywa się odparowywanie próbki cieczy. W ten sposób można uzyskać dużą szybkość odparowywania próbki, a jednocześnie uniknąć jej silnego przegrzania, które mogłoby być przyczyną termicznego rozkładu składników próbki. Pary próbki wraz z gazem nośnym przepływają do kolumny chromatograficznej.



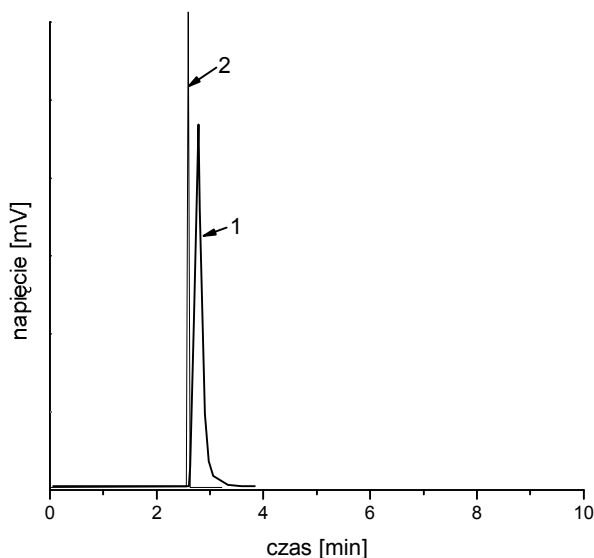
Rys. 3. Schemat połączeń gazowych dozownika do kolumn pakowanych: 2 – komora, 6 – wlot górny, 7 – wlot dolny, 8 – przyłącze kolumny chromatograficznej, 10 – pojemnik próbki, 17 – zagłębienie, 18 – czujnik temperatury, 19 – zawór iglicowy, 20, 21, 22 – zawór elektromagnetyczny, 23 – laser, 24 – miernik temperatury

Możliwe jest także usuwanie rozpuszczalnika z wprowadzonej próbki do pojemnika 10 przez zamknięcie zaworu elektromagnetycznego 21 i otwarcie zaworów elektromagnetycznych 20 i 22. Wówczas gaz nośny za-

czyzna przyplýwać przez komorę 2 i wyplywa z parami rozpuszczalnika przez zawór elektromagnetyczny 22 na zewnåtrz dozownika.

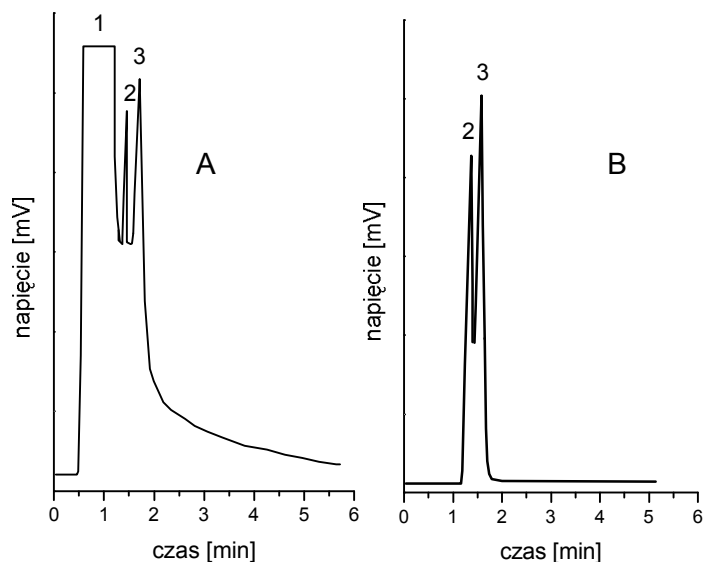
DOZOWNIK LASEROWY A DOZOWNIK KLASYCZNY

W opisywanym dozowniku laserowym zastosowano laser argonowy firmy Spectra Physics o ciågłej lub impulsowej oraz o regulowanej dlu¿oŝci i mocy wiåzki ŝwiatła. Dziaåanie tego dozownika porównano ze zwykłym dozownikiem chromatografu gazowego Chrom 5.



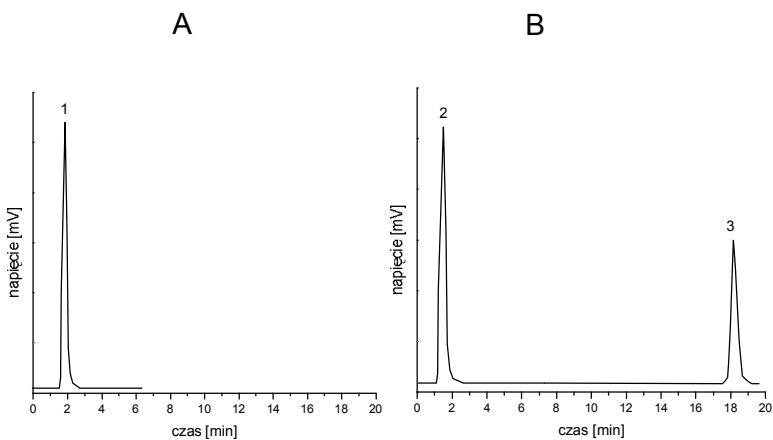
Rys. 4. Porównanie kształtu pików. Kolumna 0,5 m, średnica wewnętrzna 2 mm wypełniona granulcami szklanymi 60/80 mesh, temperatura kolumny 280°C, detektor (FID) 280°C, 0,3 µl oleju parafinowego. 1 – pik otrzymany za pomocą dozownika klasycznego, temperatura dozownika 280°C, 2 – pik otrzymany za pomocą dozownika - laser argonowy $\lambda=514,5$ nm, 5W

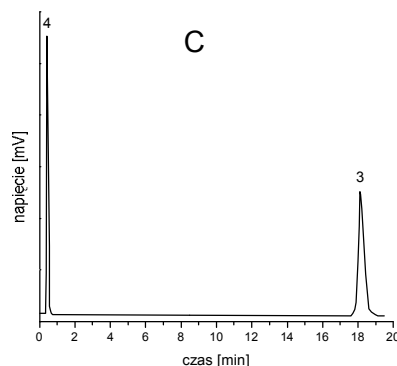
Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe kształty pików chromatograficznych otrzymanych po dozowaniu próbki oleju parafinowego do dozownika klasycznego i laserowego w tych samych warunkach. Pik otrzymany z dozownika laserowego jest mniej rozmyty w porównaniu z pikiem otrzymanym przy użyciu dozownika klasycznego. Obliczony za pomocą programu Origin [3] narost pików otrzymanego przy użyciu dozownika laserowego wynosi 0,07 mV/s, a narost pików otrzymanego przy użyciu dozownika klasycznego 0,3 mV/s.



Rys. 5. Chromatogram fenantrenu (2) i antracenu (3) w toluenie (1). Kolumna 1,6% SP-301 na Supelcoporcie 100/200 o długości 2,5 m i średnicy wewnętrznej 3 mm. Temperatura kolumny i detektora (FID) 275°C, gaz nośny azot 20 cm³/min. A – dozownik klasyczny temperatura 260°C, B – dozownik - laser argonowy 514,5 nm, 10W

Rysunek 5 przedstawia dwa chromatogramy fenantrenu i antracenu w toluenie. Chromatogram otrzymany przy użyciu dozownika klasycznego (rys. 5A) przedstawia nakładanie się piku rozpuszczalnika na piki fenantrenu i antracenu. Natomiast dozownik laserowy umożliwia wstępne odparowanie toluenu z dozownika a następnie szybkie odparowanie fenantrenu i antracenu za pomocą wiązki laserowej do kolumny chromatograficznej. W wyniku tego otrzymane WWA są lepiej rozdzielone.





Rys. 6. Chromatogramy metanolu z zastosowaniem dozownika laserowego o różnych długościach fali i mocy wiązki. A – laser argonowy $\lambda=514,5$ nm, 5W, B - laser argonowy $\lambda=351,5$ nm, 3W, C - laser argonowy $\lambda=351,5$ impuls 50 W. Kolumna chromatograficzna o długości 2,5 m i średnicy wewnętrznej 3 mm z Porapakiem Q 80/100 mesh, temperatura kolumny 160°C, przepływ gazu nośnego (azot) 50 cm³/min, temperatura detektora (TCD) 160°C. 1 – metanol, 2 – metan, 3 – woda, 4 – wodór

W zależności od użytej do odparowywania energii wiązki laserowej jest możliwa zmiana chemicznej postaci wprowadzanej próbki. Przedstawiono to na przykładzie chromatografowania metanolu. Dozowanie z użyciem niewielkiej energii wiązki laserowej metanolu do kolumny wypełnionej Porapakem Q daje pojedynczy pik (rys. 6A). Zwiększenie energii wiązki sprawia, że następuje rozkład cząsteczki metanolu na metan i wodę i na chromatografie obserwuje się dwa piki (rys. 6B). Przy znacznym zwiększeniu energii wiązki, możliwy jest także rozkład metanu, na węgiel i wodór, i wówczas obserwuje się dwa piki wodoru i wody (rys. 6C). Węgiel pozostaje w dozowniku.

WNIOSKI

1. Zastosowanie dozownika laserowego do kolumn pakowanych w chromatografii gazowej umożliwia zmniejszenie rozmycia pasma początkowego i pików składników dozowanej próbki.
2. Dozownik laserowy pozwala wstępnie odparować rozpuszczalnik i następnie za pomocą wiązki laserowej odparować wysokowrzące składniki próbki.
3. Stosowanie wiązki laserowej o zróżnicowanej energii pozwala nie tylko odparować próbkę, ale także rozkładać anality na części składowe. Takie postępowanie może być przydatne w chromatografii gazowej z detektorem masowym.

LITERATURA

1. P.M. Słomkiewicz, Dozownik do chromatografu gazowego, zwłaszcza do próbek o wysokiej temperaturze wrzenia, PL - 192882, (5 stycznia 2007).
2. P.M. Słomkiewicz, Z. Witkiewicz, *Dozowniki laserowe w chromatografii gazowej*, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, **11/4**(2006)264 – 272.
3. *Origin User's Manual*, Microcal Software. Inc., Northampton MA, USA.