

ANALIZA SYNTETYCZNYCH CZYNNIKÓW CHŁODNICZYCH METODĄ CHROMATOGRAFICZNĄ

CZEŚĆ I. - PRZEGLĄD APARATURY CHROMATOGRAFICZNEJ

Magdalena Wróbel-Jędrzejewska, Wojciech Sender, Paweł Kuleta, Urszula Stęplewska

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego

Oddział Chłodnictwa i Jakości Żywności

Pracownia Techniki i Instalacji Chłodniczych

92-202 Łódź, Al. Marszałka J. Piłsudskiego 84

magdalena.jedrzejewska@och-ibprs.pl

Streszczenie

Dokonano przeglądu aparatury chromatograficznej dla optymalnego zastosowania jej do analizy syntetycznych czynników chłodniczych i opracowania szczegółowo metody ich identyfikacji oraz oceny. Najważniejszym etapem było dobranie odpowiednich elementów aparatury (kolumny chromatograficznej, detektora, fazy ruchomej) i przy ich użyciu optymalizacja parametrów analizy.

Słowa kluczowe: Czynniki chłodnicze, chromatografia gazowa, kolumna kapilarna, detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID)

SYNTHETIC REFRIGERANTS ANALYSIS WITH APPLICATION OF CHROMATOGRAPHIC METHOD PART I CHROMATOGRAPHIC APPARATUS REVIEW

Summary

Article includes review of gas chromatography (GC) apparatus for its optimal application in the analysis of synthetic refrigerants and development of accurate method for their identification. The first and most important issue was the selection of appropriate elements of the apparatus (chromatographic column, detector, mobil phase) and optimization of analysis parameters (temperature, gas flow intensity).

Key words: Refrigerants, gas chromatography, capillary column, flame ionization detector (FID)

WSTĘP

Chromatografia gazowa może być powszechnie stosowaną metodą badawczą służącą do analizy syntetycznych czynników chłodniczych [Fishbein 1973]. Cechuje się ona prostotą, wysoką precyzją, a ponadto jest jednoznaczna i ekonomiczna. Polega na rozdzieleniu poszczególnych składników mieszaniny na pojedyncze frakcje na kolumnie

chromatograficznej, w wyniku różnego oddziaływania rozdzielonych substancji z fazą ruchomą i nieruchomą [Witkiewicz 1992].

Celem było dobranie odpowiednich elementów aparatury chromatograficznej (kolumny, fazy ruchomej, rodzaju detektora) oraz optymalizacja parametrów analizy (temperatury, natężenia przepływu gazu) [Berthillier 1975, Fishbein 1973, Hierasimczyk i in. 2002, Witkiewicz 1992, Witkiewicz, Hepter 2009]. Taki cel umożliwi opracowanie najlepszej metody badawczej służącej do identyfikacji syntetycznych czynników chłodniczych oraz ilościowej analizy tej grupy związków. Metoda ta powinna odznaczać się największą dokładnością oraz satysfakcjonującą powtarzalnością oznaczeń.

W artykule przedstawiono przegląd aparatury chromatograficznej dotyczącej analizy chlorofluorowęglowodorów. Posłużył on do wytypowania zastosowanych kolumn i detektora w analizie syntetycznych czynników chłodniczych.

1. Kolumna chromatograficzna

1.1. Charakterystyka

W zależności od analizowanych związków, właściwości fizykochemicznych tych analitów oraz rodzaju matrycy, stosuje się różne typy kolumn chromatograficznych. Można je podzielić na [Berthillier 1975, Hierasimczyk i in. 2002, Witkiewicz 1992, Witkiewicz, Herbert 2009]: pakowane (analityczne), mikropakowane, kapilarne, mikrokapilarne i preparatywne (pakowane). Do powszechnie stosowanych faz stacjonarnych w kolumnach kapilarnych należą: węglowodory (skwalan, apiezony, eter polifenyłowy), silikony, poliglikole, polimery tlenku alkilenów, estry, poliestry, optycznie czynne związki (ureidy, dipeptydy, diamidy), ciekłe kryształy, cyklodekstryny oraz inne (alkohole, sacharydy, nitrozwiązki, nitryloetery) [Witkiewicz 1992, Witkiewicz, Herbert 2009]. Najczęściej stosowanymi fazami stacjonarnymi są modyfikowane chemicznie [Hierasimczyk i in. 2002]: **polisiloksany** – najbardziej znana faza stacjonarna, dostępna w największej różnorodności oraz najbardziej trwała, stabilna i uniwersalna oraz **glikole polietylenowe (PEG)** – mniej trwała i wydajna niż polisiloksany, może być stosowana w niższych temperaturach.

Dobór odpowiedniej fazy stacjonarnej jest jednym z najważniejszych etapów optymalizacji analizy. Proces rozdziału chromatograficznego opiera się na różnicach oddziaływań fazy stacjonarnej z oznaczanymi związkami. W zależności od rodzaju fazy (polarna, niepolarna, średnio polarna) ma on różny charakter. Znaczący i złożony wpływ na rozdział chromatograficzny mają również wymiary kolumny kapilarnej (długość, średnica

wewnętrzna, grubość warstwy fazy stacjonarnej) [Berthillier 1975, Hierasimczyk i in. 2002, Witkiewicz 1992, Witkiewicz, Herbert 2009]. Dłuższe kolumny mają większą sprawność, możliwość zadozowania większych próbek lub o dużych stężeniach, natomiast czas analizy wydłuża się. Korzystne jest stosowanie kolumn krótszych. Średnica wewnętrzna kolumny kapilarnej ma również duży wpływ na jej sprawność, ilość analitów jaką możemy zadozować, ograniczenie w sposobie detekcji związków. Kolumny o najmniejszej średnicy pozwalają uzyskać większą wykrywalność, lecz jednocześnie ilość dozowanej próbki jest mała. Ponadto czas analizy jest krótki, natomiast wymagane jest wysokie ciśnienie gazu nośnego (duże opory hydrauliczne). Czas retencji analitu w kolumnie zależy od temperatury analizy oraz grubości warstwy stacjonarnej. Zastosowanie grubszej warstwy fazy stacjonarnej powoduje zwiększenie retencji, zmniejszenie sprawności kolumny, analizę większej ilości próbki, zmniejszenie zakresu optymalnych przepływów gazu nośnego oraz dłuższy czas analizy.

1.2. Dobór optymalnej kolumny do badania syntetycznych czynników chłodniczych

Do syntetycznych czynników chłodniczych [Bonca i in. 1997] zalicza się chlorofluorowęglowodory (CFC), wodorochlorofluorowęglowodory (HCFC) i wodorofluorowęglowodory (HFC). Są to pochodne węglowodorów alifatycznych (metanu, etanu oraz propanu), w których atomy wodoru zostały całkowicie lub częściowo podstawione atomami chloru oraz/lub fluoru (Tabela 1).

Tabela 1. Skład chemiczny i właściwości popularnych syntetycznych czynników chłodniczych [Bonca i in. 1997]

Chemical composition and properties of common synthetic refrigerants

Nazwa	Rodzaj cząsteczki	Wzór chemiczny	ODP*	GWP**
R-23	HFC	CHF ₃	0,0	12100
R-32	HFC	CH ₂ F ₂	0,0	580
R-125	HFC	C ₂ HF ₅	0,0	3200
R-143a	HFC	C ₂ H ₃ F ₃	0,0	4400
R-22	HCFC	CHClF ₂	0,055	1700
R-12	CFC	CCl ₂ F ₂	1,0	8500
R-134a	HFC	C ₂ H ₂ F ₄	0,0	1300
R-152a	HFC	C ₂ H ₄ F ₂	0,0	150
R-124	HCFC	C ₂ HF ₄ Cl	0,022	480
R-142b	HCFC	C ₂ H ₃ F ₂ Cl	0,065	2000

*ang. Ozone Depletion Potential - potencjał niszczenia ozonu stratosferycznego, odniesiony do czynnika R-11, dla którego ODP=1,

**ang. Global Warming Potential - potencjał tworzenia efektu cieplarnianego, odniesiony do CO₂, dla którego GWP=1, w przyjętym horyzoncie czasowym (ITH=100 lat)

Ze względu na różnorodność budowy kolumn stosowanych w chromatografii gazowej, który został pokrótce opisany powyżej, proces wyboru właściwej do danej analizy jest trudny i złożony. Zależy on od wielu czynników, a szczególnie od rodzaju analizowanych próbek (ich budowy cząsteczkowej i właściwości - praktycznie niereaktywne, wykazujące wysoką lotność) [Bonca i in. 1997, Loon, Duffy 2007]. Różnice masy molekularnej oraz zawartości podstawników halogenowych w łańcuchu alkilowym powodują, że związki te różnią się między sobą wartościami temperatur wrzenia [Fishbein 1973]. Substancje te, jako niepolarne, rozdziela się zwykle na fazach o niskiej polarności. Są one wówczas eluowane z kolumny w kolejności ich temperatur wrzenia (lotności), najpierw związki o niższych wartościach T_{wrz} , w kierunku wartości rosnących. Na czas retencji i kolejność pików, wpływają również różnice polarności rozdzielanych substancji oraz powinowactwo do grup funkcyjnych wypełnienia kolumny.

Do analizy związków halogenowych zalecane są głównie ciekłe fazy stacjonarne, takie jak: faza fluoroalkilosiloksanowa, metylosiloksanowa oraz glikol polietylenowy, osadzone na odpowiednich nośnikach [Witkiewicz 1992]. Wypełnienia silikonowe mają szeroki zakres tolerancji temperaturowej przy zachowaniu wysokiej stabilności i niskiej lepkości. Są one obojętne w stosunku do większości związków, natomiast mogą podlegać działaniu chlorowców i chlorowcowodorów. Faza metylosiloksanowa jest niepolarna i wysoce stabilna temperaturowo, może zostać wzbogacona grupami fenyłowymi. Obecność grup fenyłowych może poprawiać selektywność kolumny względem związków halogenowęglowodorowych. Podobny rozdział otrzymuje się z zastosowaniem fazy fluoroalkilosiloksanowej. Poliglikole, również zalecane do analizy chromatograficznej węglowodorów halogenowych, wykazują powinowactwo do grup hydroksylowych, karboksylowych, aminowych oraz związków cyklicznych tlenu i azotu. Pozostałe substancje zostają wymyte z kolumny wypełnionej tą fazą w kolejności podporządkowanej ich temperaturom wrzenia [Witkiewicz 1992]. Źródła literaturowe donoszą również o zastosowaniu faz cyklodekstrynowych do rozdziału chlorofluoropochodnych węglowodorów [O'Doherty i in. 1999]. Fazy te są często selektywne nawet w stosunku do związków niewiele różniących się budową cząsteczkową, jednak należy zaznaczyć iż równie powszechne jest dla nich zjawisko koelucji substancji [O'Doherty i in. 1999].

Badacze [Bruno i in. 1998, Macchi-Tejeda i in. 2007, Lasa i in. 1996, Luks-Betlej, Bodzek 2000, Soussa, Białkowski 2001, Zimnicka i in. 1998] zastosowali wiele różnych

kolumn chromatograficznych do oznaczania związków zawierających fluor i chlor. Szczegółowe informacje dotyczące badania tych układów zostały zgromadzone i przedstawione w Tabeli 2. Interesujące wyniki analiz czynników chłodniczych typu CFC, HCFC i HFC uzyskuje się przy zastosowaniu zarówno kolumn pakowanych, jak i kapilarnych. Dodatkowo, w analizie związków halogenowych dobrze sprawdzają się głównie ciekłe fazy stacjonarne, czyli wypełnienia silikonowe, takie jak polimetylosiloksan, polifluoroalkilosiloksan, jak również faza stacjonarna wykonana z glikolu polietylenowego, osadzone na odpowiednich nośnikach. Sprawdzają się również kolumny wypełnione adsorbentem organicznym (Porapak oraz Chromosorb), będące kopolimerami, głównie diwinylobenzenu i styrenu z dodatkiem modyfikatorów zawierających różne grupy funkcyjne. Rozróżnia się je pod względem wielkości porów oraz polarności. Dobrą jakość rozdziału mogą zapewniać adsorbenty węglowe (Carbopak), zwłaszcza grafityzowane, pokryte niewielką ilością ciekłej fazy stacjonarnej.

Podsumowując można stwierdzić, że dobór odpowiedniej kolumny zależy od rodzaju analizowanych próbek, a efekt rozdzielania chromatograficznego może być różny, zatem właściwą fazę stacjonarną dobiera się zazwyczaj doświadczalnie i jest to proces bardzo skomplikowany. Analizując dane literaturowe zamieszczone w tabeli 2 nie można jednoznacznie wytypować najbardziej optymalnej kolumny do badań syntetycznych czynników chłodniczych. Opierając się na wyższości kolumn kapilarnych nad pakowanymi oraz po konsultacjach z badaczami i producentami sprzętu chromatograficznego za najbardziej odpowiednie do dalszych badań doświadczalnych, służących stworzeniu jednoznacznej metody identyfikacji czynników chłodniczych, uznano kolumny kapilarne z wypełnieniem siloksanowym firmy Restek oraz HP.

2. Detektor

2.1. Charakterystyka

W chromatografii gazowej detektor mierzy stężenie wypływających związków z kolumny chromatograficznej obecnych w gazie nośnym [Hierasimczyk i in. 2002]. Detektory wykazują różną reakcję zależnie od rodzaju związku chemicznego. Zmusza to użytkownika do ciągłej kalibracji urządzenia. W celu prawidłowego pomiaru składu procentowego związków chemicznych w analizowanej próbce należy ustalić współczynniki odpowiedzi charakterystyczne dla każdej substancji osobno. Istota działania detektora polega na tym, że reaguje on na różne właściwości fizykochemiczne gazu nośnego oraz gazu,

w którym znajduje się substancja wmywana z kolumny. Rejestrowane zmiany są proporcjonalne do stężenia, albo do natężenia przepływu oznaczanego składnika w gazie nośnym [Witkiewicz, Hepter 2009]. Detektor chromatograficzny powinien charakteryzować się dużą czułością oraz stabilnością wskazań sygnału i linii podstawowej.

Tabela 2. Zestawienie metod chromatograficznych stosowanych w analizie syntetycznych czynników chłodniczych

Chromatographic methods applied for synthetic refrigerants analysis

Nr.	Oznaczone związki	Kolumna	Detektor	Metoda	Literatura
1.	HCFC-22, HCFC-123, HCFC-124, HFC-125, HFC-134a, HFC-152a, CFC-12	Poraplot-Q 50 m x 0,32mm	Detektor emisji atomowej (AED)	Metoda izotermiczna Temperatura pieca 100°C przepływ gazu nośnego 4,8 ml/min	Soussa, Białkowski 2001
		Poraplot-Q 30 m x 0,32mm	Spektrometr mas (MS)	Metoda gradientowa Temperatura pieca 60°C (5min) potem 160°C (5min)	
		Poraplot-Q 30 m x 0,52mm	Detektor wychwytu elektronów (ECD)	Metoda izotermiczna Temperatura pieca 100°C Przepływ gazu nośnego 6 ml/min	
2.	HFC-23, CFC-13, PFC-116, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HCFC-22, PFC-218, CFC-115, CFC-12, CFC-1113, HFC-134a, HFC-152a, CH ₃ Cl, HFC-134, HCFC-124, HCFC-124b, CH ₃ Br, CFC-114, HCFC-21, CFC-11, HCFC-123, HCFC-141b, CH ₂ Cl ₂ , CFC-113, HCFC-225ca, HFC-143, HCFC-225cb	Poropak Q, S i U (cyklodekstryna) 30 m x 0,32mm	Detektor płomieniowo- jonizujący (FID)	Metoda gradientowa Temperatura pieca 35°C (15min) potem 120°C (5min) potem 180°C (4min) Przepływ gazu nośnego 2 ml/min	O'Doherty i in. 1999
Detektor wychwytu elektronów (ECD)					

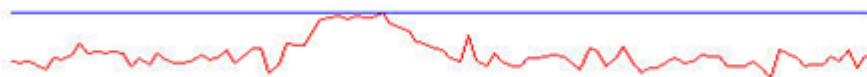
3.	CFC, HCFC, HFC	5% pokryta heksafluoropropylenem epoksydu na grafitowym węglu	Detektor przewodności cieplnej (TCD)	Metoda izotermiczna Przepływ gazu nośnego 45 ml/min	Bruno i in. 1998
4.	CFC-11, CFC-12	n-oktan na Porasil C 2m i 8m	Detektor wychwytu elektronów (ECD)	Metoda izotermiczna Temperatura pieca 60°C Przepływ gazu nośnego 20 ml/min	Lasa i in. 1996
5.	CFC-30	20% Carbowax 20M (PEG) on Gas Chrom Q	Detektor płomieniowo-jonizujący (FID)	Metoda izotermiczna Temperatura pieca 25°C Przepływ gazu nośnego 70 ml/min	Fishbein 1973
6.	CFC-12, CFC-114, CFC-115, CFC-11, CFC-113	Porapak Q 10m x 0,53mm	Detektor wychwytu elektronów (ECD)	Metoda gradientowa Temperatura pieca 30°C (3min) potem 85°C (3min), potem 150°C Przepływ gazu nośnego 10 ml/min	Zimnicka i in. 1998
7.	CFC-115, HFC-143a, HFC-125, FC-218, CFC-12, HFC-152a, HFC-134a, HCFC-22, HC-290, HCFC-124b, HCFC-124, CFC-11, HCFC-141b,	Porapak T 80/100 mesh (inox) 5m x 2,2mm	Detektor przewodności cieplnej (TCD)	Metoda gradientowa Temperatura pieca 80°C (3min) potem 170°C, Przepływ gazu nośnego 30 ml/min	Macchi-Tejeda i in. 2007
9.	CHCl ₃ , CH ₃ CCl ₃ , CCl ₄	Kolumna z fazą dimetylopolisiloksanowa (HP-1) 25m x 0,2mm x 0,33 μm	Detektor wychwytu elektronów (ECD)	Metoda gradientowa Temperatura pieca 30°C (5min) potem 120°C (10min) Przepływ gazu nośnego 20 ml/s	Luks-Betlej, Bodzek 2000

Zakres liniowości urządzenia powinien być jak najszerszy, gdyż tylko w tym zakresie wolno prowadzić analizę ilościową. Zatem im ten zakres jest szerszy, tym detektor jest lepszy. Ponadto sygnał detektora musi odznaczać się powtarzalnością dla takich samych stężeń oznaczanej substancji [Witkiewicz 1992]. Istotnym parametrem dla detektora jest czułość [Hierasimczyk i in. 2002]. Na tle szumu widoczny jest sygnał pochodzący od analizowanego związku (maksymalna amplituda) (rysunek 1). Użyteczny sygnał porównywany jest z progiem wyznaczanym na podstawie wysokości szumów czyli tła (rysunek 2). Przekroczenie tego progu powoduje rejestrację analizowanego związku, co zostało zaprezentowane na rysunku 3. Jeśli czułość urządzenia będzie za niska, to niektóre badane składniki nie będą sygnalizowane, bo będą mieściły się w granicy szumu. Czułość detektora należy dobrać tak, by sygnał pochodzący od danego związku przewyższał próg sygnalizacji, a jednocześnie poziom szumów znajdował się poniżej progu detekcji.



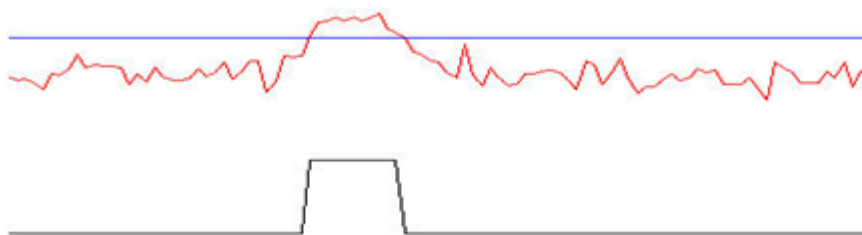
Rysunek 1. Dyfraktogram oznaczanego związku (czerwona linia)

Diffractogram of labelled compound (red line)



Rysunek 2. Dyfraktogram oznaczanego związku (czerwona linia) z zaznaczeniem progu detekcji (niebieska linia)

Diffractogram of labelled compound (red line) with detection level (blue line)



Rysunek 3. Warunek wykrycia substancji. Sygnał detektora (czerwona linia) z zaznaczeniem progu detekcji (niebieska linia) oraz sygnał detektora z pominięciem szumów (czarna linia)

Condition of compound detection. Detector signal (red line) with detection level (blue line) and detector signal without background (black line)

Istnieje wiele rodzajów detektorów [Berthillier 1975, Hierasimczyk i in. 2002, Witkiewicz 1992, Witkiewicz, Herbert 2009], a wybór zależy od rodzaju składników, które mają być

wykrywane i oznaczane. Uwzględniając możliwości detekcyjne tych urządzeń można podzielić je na uniwersalne (badanie szerokiej grupy związków chemicznych) i selektywne (badanie specyficznych rodzajów substancji). Uniwersalne detektory to: ciepłno-przewodnościowy (TCD) – katarometr, masowy (MS) i płomieniowo-jonizacyjny (FID), natomiast specyficzne to m.in. płomieniowo-fotometryczny (FPD), siarkowy chemiluminescencyjny (SCD), termojonowy (TID), azotowo-fosforowy (NPD), wychwyty elektronów (ECD), helowy (HeD), fotojonizacyjny (PID) i emisji atomowej (AED).

2.2. Detektory stosowane w analizie syntetycznych czynników chłodniczych

Podczas doboru odpowiedniego systemu detekcji dla halogenopochodnych węglowodorów bierze się pod uwagę różnorodne rozwiązania wykorzystywane w chromatografii gazowej. Spośród całej puli detektorów pracujących z GC, niektóre dają odpowiedź na każdą substancję obecną w badanej próbce, podczas gdy inne reagują tylko na anality o specyficznych strukturach, grupach funkcyjnych i atomach [Hierasimczyk i in. 2002]. Zgodnie z danymi literaturowymi [Dressler 1986, Macchi-Tejeda i in. 2007, Luks-Betlej, Bodzek 2000, Soussa, Białkowski 2001, Szepesy 1970] w analizie chromatograficznej związków zawierających fluor i chlor wykorzystano różne detektory. Szczegółowe informacje dotyczące badania tych układów zostały zgromadzone i przedstawione w **tabeli 2**. Są to: detektor emisji atomowej (AED), spektrometr mas (MS), detektor wychwyty elektronów (ECD), detektor płomieniowo-jonizujący (FID) i detektor ciepłno-przewodnościowy (TCD).

Detektor ciepłno-przewodnościowy (TCD, tzw. katarometr) może być stosowany w detekcji praktycznie wszystkich związków chemicznych, nie niszczy on analizowanej próbki i może być stosowany w połączeniu z innymi detektorami. Stosowanie detektorów uniwersalnych wiąże się jednak z prawdopodobieństwem zakłócania sygnału detekcji w wyniku wysokiej czułości detektora na składniki powietrza i inne zanieczyszczenia. W tym przypadku nie jesteśmy pewni jaki związek analizujemy. Bardzo pożytecznym i powszechnym rozwiązaniem w zakresie detekcji uniwersalnej jest spektrometr mas. Jest on bardzo często wykorzystywany w analizie węglowodorów różnych typów, w tym chlorofluorowęglowodorów. Cechuje się bardzo niską dolną granicą detekcji, do ułamków ppt [Berthillier i in. 1975, Bruno i in. 1998, Macchi-Tejeda i in. 2007].

Pomijając wcześniej opisane detektory uniwersalne, syntetyczne czynniki chłodnicze mogą być poddawane detekcji z udziałem takich detektorów, które byłyby selektywne

względem ich cząstkowych pierwiastków (Cl, F), bądź połączeń między nimi (C-H, C-Cl, C-F) [Falkowska, Korzeniewski 1998]. Ze względu na chemiczną i środowiskową stabilność chlorofluorowęglowodorów, będą one najczęściej analizowane z wykorzystaniem detektorów destrukcyjnych, opierających się w dużej mierze na procesach spalania i jonizacji. Detektor emisji atomowej wykazuje wysoką czułość w stosunku do pierwiastków halogenowych, umożliwia rozróżnianie fluoru, chloru, bromu i jodu. Znajduje zastosowanie w analizie zanieczyszczeń środowiska [Soussa, Białkowski 2001]. Ponadto, wykrywa również niektóre metale ciężkie obecne w otoczeniu i reaguje na tlen, co w przypadku analizy chlorofluorowęglowodorów w próbach powietrza może okazać się kłopotliwe oraz utrudniać prawidłową interpretację wyników. Najbardziej rozpowszechnionym wśród detektorów umożliwiających wykrywanie nawet śladowych ilości halogenowęglowodorów jest detektor wychwytu elektronów (ECD) [Lasa i in. 1996, Luks-Betlej, Bodzek 2000, O'Doherty i in. 1999, Soussa, Białkowski 2001, Zimnicka i in. 1998]. Cząstki promieniowania jonizującego, wysyłane z promieniotwórczego izotopu ^{63}Ni , powodują jonizację gazu nośnego z uwolnieniem elektronów, w wyniku czego wytwarzany jest prąd podstawowy detektora. Kiedy z kolumny eluowana jest substancja mająca odpowiednie powinowactwo elektronowe, wychwytuje ona elektrony, tworząc jony ujemne. Jony te zderzając się z jonami dodatnimi gazu nośnego tworzą cząsteczki obojętne, w wyniku czego natężenie prądu podstawowego detektora ulega zmniejszeniu, co można zaobserwować w postaci piku. Przeznaczony jest on do wykrywania związków wykazujących powinowactwo elektronowe. Spośród rejestrowanych substancji, takich jak etery, estry, alkohole, ketony, aminy, wykazuje największą czułość w stosunku do związków halogenowych [Śliwka 2003]. Detektor ten może być kłopotliwy w użyciu poprzez niezwykle wysoką czułość (tabela 3.) oraz duże wahania wysokości odpowiedzi na substancje mono- i polihalogenowe.

Tabela 3. Odpowiedź detektora ECD na wykrywane związki [Hierasimczyk i in. 2002]

ECD detector response on examined compounds

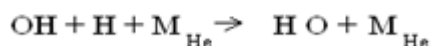
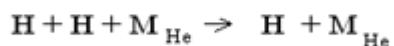
Rejestrowana substancja	Czułość detektora ECD
Węglowodory	1
Estry, etery	10
Alkohole, ketony, aminy, związki mono-Cl, mono-F	100
Związki di-Cl oraz di-F	1000
Związki tri-Cl	10000
Związki poli-Cl oraz poli-F	100000

Detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) jest bardzo rozpowszechniony w chromatografii gazowej [Fishbein 1973, O'Doherty i in. 1999]. Podstawowym procesem zachodzącym wewnątrz tego urządzenia jest jonizacja cząsteczek w płomieniu. Wtedy to wytwarzane są termojony helu, które gwarantują występowanie w układzie stałego prądu jonowego. Gdy oprócz gazu nośnego do płomienia wodorowego wprowadza się substancję wmywaną z kolumny, jest ona spalana do połączeń C-H i w detektorze pojawia się większa liczba termojonów (rysunek 4).

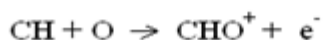
PODSTAWOWE REAKCJE TLEN-WODÓR



W OBECNOŚCI GAZU NOŚNEGO - He

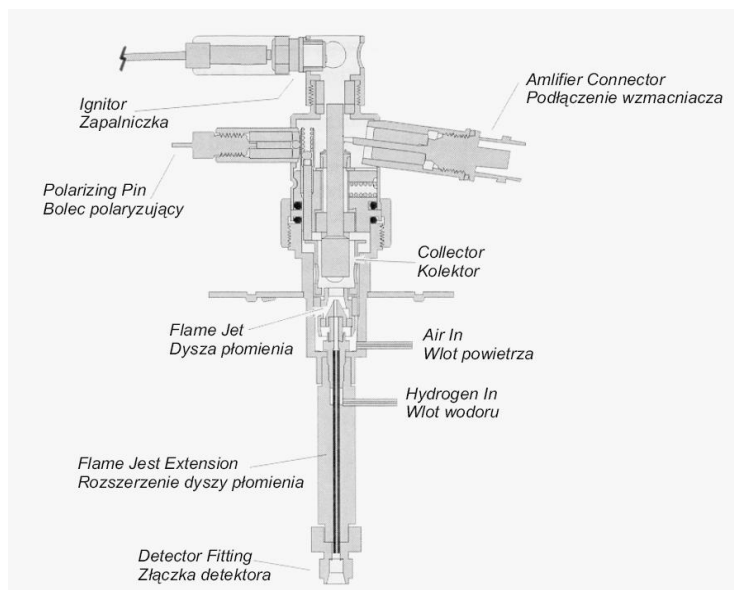


W OBECNOŚCI ZWIĄZKU ORGANICZNEGO



Rysunek 4. Reakcje zachodzące w detektorze FID [Dressler 1986]

Reactions in FID detektor [Dressler 1986]



Rysunek 5. Schemat detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID) [Perkin Elmer 2002]
Flame ionization detector (FID) – scheme[Perkin Elmer 2002]

Powstałe jony zbierane są na elektrodzie kolektorowej i ich liczba jest rejestrowana w postaci zmian prądu jonowego. Na tej podstawie powstaje sygnał w detektorze. FID wykazuje selektywność względem związków zawierających wiązanie C-H, dlatego jest szczególnie polecany do wykrywania węglowodorów i ich pochodnych. Różne podstawniki na poszczególnych atomach węgla wpływają na jonizację w inny sposób (najczęściej redukując wartość prądu jonowego w stosunku do wodoru). W określonych warunkach detektor może oddziaływać selektywnie na związki halogenowe. Gdy wodór jest gazem nośnym, a zamiast powietrza do detektora podawany jest tlen, czułość detektora w stosunku do związków chloru może być nawet dwukrotnie większa niż w normalnych warunkach. Odpowiedź detektora będzie wówczas wzrastać wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce analizowanych molekuł [Dressler 1986]. Zaletą podczas jego stosowania w analizie chlorofluorowęglowodorów jest brak odpowiedzi na tlen, azot, tlenki węgla, wodór, siarkowodór, amoniak czy wodę. Składniki powietrza i inne zanieczyszczenia pochodzące z hali technologicznych nie powinny więc zakłócać sprawnej detekcji z użyciem FID. Schemat wewnętrznej budowy detektora płomieniowo-jonizacyjnego firmy Pekin-Elmer [Perkin Elmer 2002] został przedstawiony na rysunku 5.

Podsumowanie

Przeprowadzony przegląd literaturowy oraz konsultacje z producentami sprzętu chromatograficznego umożliwiły wytypowanie kolumn oraz detektora do analiz chromatograficznych syntetycznych czynników chłodniczych. Wybrano 3 kolumny kapilarne o średniej polarności z wypełnieniem siloksanowym. Ich zastosowanie daje bardziej precyzyjne rezultaty, ponieważ wykazują one większą sprawność i rozdzielczość niż kolumny pakowane. Są to dwie kolumny firmy Restek, typ Rtx®-200 (dł. 30m i 105m; średnica wew. 320µm). Zawierają one grupy funkcyjne - trifluoropropylową i metylową w stosunku 1:1. Polecane są przez dystrybutorów sprzętu do chromatografii do rozdziału chlorowanych i fluorowanych węglowodorów. Trzecią kolumną wybraną do badań była kolumna z wypełnieniem siloksanowym firmy HP, typ HP - 1701 (dł. 60m; średnica wew. 250µm). Zawiera ona grupy funkcyjne - cyjanopropylfenolową (14%) i metylową (86%). Przeznaczona jest do rozdziału chlorowanych i fluorowanych węglowodorów.

W badaniach chromatograficznych do detekcji wybrano FID, gdyż zapewni on odpowiednią czułość w analizie syntetycznych czynników chłodniczych w postaci pełno procentowej. Wysokie stężenia analizowanych próbek pochodziły z mieszanin handlowych, z funkcjonujących instalacji chłodniczych czynniki po regeneracji. Detektor ten jest dedykowanym do analizy chlorofluorowęglowodorów. Zastosowanie jego ograniczy błąd wynikający z konieczności wykonywania dużych rozcieńczeń analizowanych substancji w odróżnieniu analiz z użyciem detektora wychwyty elektronów. Zaletą detektora FID jest również brak odpowiedzi na składniki powietrza w badanych gazach. Jest on selektywnym, stosunkowo tanim rozwiązaniem i doskonale nadaje się do analizy chlorowanych i fluorowanych syntetycznych czynników chłodniczych w zakresie wysokich stężeń.

PIŚMIENNICTWO

1. Berthillier A. tł: Wieluński J. Czajkowska T. (1975). Chromatografia i jej zastosowania. Warszawa: PWN
2. Bonca Z., Butrymowicz D., Dambek D., Depta A., Targański W. (1997) Czynniki chłodnicze i nośniki ciepła. Gdańsk: Wyd. Miasta
3. Bruno T. J., Bachmeyer G. M., Wertz K. H. (1998). Gas chromatographic retention parameters database for refrigerant mixture composition management. *Int. J. Refrigeration* 21 (8), 639-647
4. Dressler M. (1986). Selective gas chromatographic detector. *J. Chromatogr. Library* 36
5. Falkowska L., Korzeniewski K. (1998) *Chemia atmosfery*. Gdańsk: Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego

6. Fishbein L. (1973). Chromatography of environmental hazards. Met. Gaseous and industrial pollutants, Chapter 21: Chlorinated aliphatic hydrocarbons
7. Hierasimczyk K., Wardencki W., Namieśnik J. (2002). Chemia Analityczna. Chromatografia. Gdańsk: Politechnika Gdańska
8. Lasa J., Śliwka I., Drozdowicz B. (1996). Simple method of electron capture detector calibration for quantitative measurements of F-11 and F-12 freons in the atmosphere. J. Chromatogr. A 724, 265-270
9. Loon G.W., Duffy S.J. (2007). Chemia środowiska. Warszawa: PWN
10. Luks-Betlej K., Bodzek D. (2000). Determination of Tri-, Tetrachloromethanes and Trichloroethane by using microextraction with GC-ECD detection. Chem. Analysis 45, 45-51
11. Macchi-Tejeda H, Opatova H., Leducq D. (2007). Contribution to the gas chromatographic analysis for both refrigerants composition and cell gas in insulating foams – Part I: Method. Int. J. Refrigeration 30, 329-337
12. O'Doherty S. J., Nickless G., Bassford M., Pajot M., Simmonds P. (1999). Separation of hydrohalocarbons and chlorofluorocarbons using a cyclodextrin gas solid chromatography capillary column, J. Chromatogr. A 832, 253-258
13. Perkin Elmer (2002). Claus 500 GC. USA
14. Soussa S.R., Białkowski S.E. (2001). Comparison of gas chromatography detection limits and relative responses of common alternative fluorocarbons using electron capture, atomic emission, and mass spectrometry detection. Anal. Chim. Acta 433, 181-186
15. Szepesy L. (1970). Gas Chromatography Budapeszt: Kiado Akademia
16. Śliwka I. (2003). Detektor wychwytu elektronów - podstawy teoretyczne i przykłady zastosowań. Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie
17. Witkiewicz Z. (1992). Podstawy chromatografii. Warszawa: WNT
18. Witkiewicz Z., Hepter J. (2009) Chromatografia gazowa. Warszaw: PWN
19. Zimnicka E., Gromotowicz W., Czerwiński W., Witkowska E. (1998). Wykrywanie i oznaczanie freonów i halonów w aerozolowych wyrobach kosmetycznych i chemii gospodarczej. Chemik 10, 269-271