

# **OPRACOWANIE METODY NISKOTEMPERATUROWEGO ROZDZIAŁU CHROMATOGRAFICZNEGO SYNTETYCZNYCH CZYNNIKÓW CHŁODNICZYCH**

**Magdalena Wróbel-Jędrzejewska, Urszula Stęplewska**

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Waclawa Dąbrowskiego

Zakład Technologii i Techniki Chłodnictwa

Al. J. Piłsudskiego 84, 92-202 Łódź

magdalena.jedrzejewska@och-ibprs.pl

## **Streszczenie**

Opracowano nową metodę analizy wybranych mieszanin fluoro- i chlorofluoropochodnych węglowodorów przy wykorzystaniu chromatografu gazowego z detektorem FID i układem chłodzącym z ciekłym CO<sub>2</sub>. Zbadano wpływ poszczególnych parametrów oraz warunków analizy na rozdział mieszanin syntetycznych czynników chłodniczych w warunkach niskotemperaturowych. Zaobserwowano znaczący wpływ obniżenia temperatury analizy oraz zwiększenia natężenia przepływu na rozdział składników mieszanin. Dokonano optymalizacji najważniejszych parametrów procesu chromatograficznego, który pozwala na uzyskanie rozdziału handlowych mieszanin czynników chłodniczych (R402a, R404a, R409a, R407c, R410a, R413a, R422d oraz R507a). Najlepszy rozdział modelowej 11-składnikowej mieszaniny z jednorodnych syntetycznych czynników chłodniczych uzyskano dla programu izotemperaturowego.

Stwierdzono wysoką powtarzalność czasu retencji oraz powierzchni piku dla wykonanych analiz. Chromatograficzna metoda analizy niskotemperaturowej syntetycznych czynników z zastosowaniem detektora FID i układu chłodzącego wykazuje duży potencjał aplikacyjny.

**Słowa kluczowe:** syntetyczne czynniki chłodnicze, chromatografia gazowa, metoda niskotemperaturowa

## **THE DEVELOPMENT OF LOW-TEMPERATURE METHOD CHROMATOGRAPHIC SEPARATION SYNTHETIC REFRIGERANTS**

### **Summary**

The new analysis method for selected fluorinated and chlorofluorocarbons mixtures using a gas chromatograph with FID detector and liquid CO<sub>2</sub> cooling system, was developed. The impact of various parameters and analysis conditions on the synthetic refrigerants mixtures separation was examined at low temperature conditions. The suitable chromatographic separation of the mixtures components is observed in case of analysis temperature decreasing and flow rate increasing. The optimization of the most important parameters of the chromatographic method, which allows for the separation of commercial refrigerants mixtures (R402a, R404a, R409A, R407c, R410a, R413a, R507 and R422d), was carried out. The best chromatographic selection of the model mixture (eleven component synthetic refrigerants) has been obtained for the isothermal method. The high repeatability of the retention times and the peak areas for the performed analyzes was observed. The chromatographic method for the low-temperature analysis of the synthetic refrigerants, using the FID detector and the cooling system, has a high potential for practical application.

**Key words:** synthetic refrigerants, gas chromatography, low-temperature method

### **WSTĘP**

Syntetyczne czynniki chłodnicze – chlorofluorowęglowodory (CFC), wodorochlorofluorowęglowodory (HCFC) i wodorofluorowęglowodory (HFC) to pochodne węglowodorów alifatycznych (metanu, etanu oraz propanu), w których atomy wodoru zostały całkowicie lub częściowo podstawione atomami chloru oraz/lub fluoru (tabela 1). Związki te są trwałe, nieaktywne chemicznie, bezwonne, nie powodują korozji oraz nie są szkodliwe dla ludzkiego zdrowia [Dzierżanowski 2005]. Ze względu na swoje właściwości znalazły szerokie zastosowanie w gospodarce, głównie jako czynniki napędowe w aerozolach oraz jako substancje chłodzące w systemach chłodniczych [Loon, Duffy 2007]. Przy wyborze czynników chłodniczych do konkretnej instalacji lub systemu analizuje się wiele parametrów, m.in. niską temperaturę wrzenia, stabilność chemiczną w dużym zakresie temperatur pracy, małą objętość właściwą pary nasyconej [Bonca i in. 1997]. Te właściwości płynów chłodniczych mają istotne znaczenie w chłodnictwie i klimatyzacji, jednocześnie jednak są przyczyną trudności w wykrywaniu i analizie tych gazów. Niska reaktywność syntetycznych czynników chłodniczych jest główną powodem, że wybór instrumentalnych metod

oznaczania jest bardzo niewielki. Potrzeba oznaczania tych substancji wynika z ich negatywnego wpływu na środowisko naturalne, tj. niszczenia warstwy ozonowej i wzrostu efektu cieplarnianego [Powell 2002], oraz obostrzeń prawnych. Jak najwcześniejsze wykrycie niepożądanych emisji tych substancji, powstałych m.in. w wyniku nieszczelności w urządzeniach chłodniczych i klimatyzacyjnych, stwarza możliwość szybkiej reakcji i podjęcia skutecznych działań prewencyjnych.

**Tabela 1.** Właściwości jednoskładnikowych czynników chłodniczych [Bonca i in. 1997]  
*The properties of monocomponent refrigerants [Bonca et al. 1997]*

Nazwa	Rodzaj cząsteczki	Wzór chemiczny	Normalna temperatura wrzenia (°C)	ODP*	GWP**
R23	HFC	CHF <sub>3</sub>	-82,1	0,0	12100
R32	HFC	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-51,7	0,0	580
R125	HFC	C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub>	-48,6	0,0	3200
R143a	HFC	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	-47,4	0,0	4400
R22	HCFC	CHClF <sub>2</sub>	-40,9	0,055	1700
R12	CFC	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-30	1,0	8500
R134a	HFC	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	-26,1	0,0	1300
R152a	HFC	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	-24,7	0,0	150
R124	HCFC	C <sub>2</sub> HF <sub>4</sub> Cl	-13,2	0,022	480
R142b	HCFC	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Cl	-9,1	0,065	2000

\* *Ozone Depletion Potential* – potencjał niszczenia ozonu stratosferycznego odniesiony do czynnika R11, dla którego ODP wynosi 1

\*\* *Global Warming Potential* – potencjał tworzenia efektu cieplarnianego odniesiony do CO<sub>2</sub>, dla którego GWP wynosi 1, w przyjętym horyzoncie czasowym (ITH=100 lat)

Chromatografia gazowa wydaje się główną i bezkonkurencyjną metodą identyfikacji i oceny ilościowej [Fishbein 1973]. W Polsce opracowany został jeden z pierwszych systemów pomiarów stężeń jednoskładnikowych czynników chłodniczych (z grupy CFC) w powietrzu atmosferycznym z wykorzystaniem chromatografii gazowej [Lasa, Śliwka 2003; Lasa, Śliwka 2006]. W trakcie prac badawczych zrealizowanych w IBPRS, w Pracowni Chłodnictwa i Ochrony Środowiska w Łodzi wykazano, że chromatografia gazowa z zastosowaniem detektora płomieniowo-jonizującego (FID) jest odpowiednią metodą do

identyfikacji i oceny ilościowej jednoskładnikowych syntetycznych czynników w zakresie wysokich procentowych stężeń [Wróbel-Jędrzejewska i in. 2012]. Jako optymalną wybrano kolumnę kapilarną z wypełnieniem trifluoropropylo-metylosiloksanowym o długości 105 m i średnicy wewnętrznej 320  $\mu\text{m}$ .

Aktualnie zamiast wycofanych z użycia jednoskładnikowych czynników CFC stosuje się bardziej ekologiczne mieszaniny HCFC i HFC, których analiza stwarza poważne problemy związane z właściwym rozdziałem, ponieważ w ich skład wchodzi związki o dużej lotności i bardzo zbliżonych temperaturach wrzenia. W związku z tym właściwy rozdział możliwy jest jedynie z zastosowaniem odpowiednio niskich temperatur pieca. Tradycyjny chromatograf gazowy umożliwia programowanie temperatury od około 32°C do 450°C. Dla ww. gazów istotne jest utrzymanie temperatury rozdziału poniżej temperatury otoczenia, co jest możliwe do wykonania, jeśli do pieca chromatografu zastosuje się system chłodzący z ciekłym CO<sub>2</sub>.

Celem pracy było opracowanie nowej metody analizy wybranych mieszanin fluoro- i chlorofluoropochodnych węglowodorów przy wykorzystaniu chromatografu gazowego z detektorem FID i układem chłodzącym z ciekłym CO<sub>2</sub>.

## **MATERIAŁ I METODY BADAŃ**

Najczęściej wykorzystywane mieszaniny syntetycznych czynników chłodniczych zostały wymienione w tabeli 2. Wśród tych substancji są mieszaniny azeotropowe (o określonym składzie procentowym kilku czynników o zbliżonej lotności) – R507, blisko-azeotropowe – R404 oraz zeotropy (o zróżnicowanej lotności składników) – pozostałe. Właściwości zeotropów sprawiają, że w przypadku pojawienia się nieszczelności lub zmian temperatury bardzo często dochodzi do zmian procentowych w ich składzie. W tabeli 3 przedstawione zostały czynniki chłodnicze wykorzystane jako substancje wzorcowe w badaniach nad optymalizacją parametrów analizy. Są to zarówno jednorodne chlorofluoropochodne węglowodorów, jak i mieszanki handlowe zawierające inne ich pochodne.

**Tabela 2.** Powszechnie wykorzystywane mieszaniny syntetycznych czynników chłodniczych  
*Generally used synthetic mixtures of refrigerants*

Czynnik chłodniczy	Skład mieszaniny
R401	HCFC22/HFC152a/HCFC124
R402	HFC125/propan/HCFC22
R404	HFC125/HFC143a/HFC134a
R407	HFC32/HFC125/HFC134a
R409	HCFC22/HCFC124/HCFC142b
R410	HFC32/HFC125
R413	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> /HFC134a/izobutan
R419	HFC125/HFC134a/R170
R422	HFC125/HFC134a/izobutan
R507	HFC125/HFC143a

**Tabela 3.** Czynniki chłodnicze wykorzystane w naszych badaniach  
*Refrigerants used in our research*

Nazwa	Skład mieszaniny	Zawartość procentowa
R12	CFC12	100
R22	HCFC22	100
R23	HFC23	100
R134a	HFC134a	100
R600a	izobutan	100
R402a	HFC125/ propan(R290)/ HCFC22	60/2/38
R404a	HFC125/ HFC134a/ HFC143a	44/52/4
R407c	HFC32/HFC125/HFC134a	23/25/52
R410a	HFC32/ HFC125	50/50
R507a	HFC125/ HFC143a	50/50

Metodyka badań obejmowała badanie i analizę wpływu parametrów (natężenia przepływu gazu nośnego, temperatury kolumny) na jakość rozdziału handlowych mieszanin syntetycznych czynników chłodniczych; wpływu różnych programów temperaturowych

(izotermiczny, gradient liniowy, gradient skokowy) na rozdział modelowej mieszaniny czynników chłodniczych w warunkach niskich temperatur oraz badanie, analizę i opracowanie optymalnych szczegółowych warunków rozdziału chromatograficznego wybranych, najczęściej stosowanych syntetycznych czynników chłodniczych metodą chromatograficzną z wykorzystaniem chromatografu gazowego Clarus 500 firmy Perkin Elmer z usługą PPC, z detektorem FID, dozownikiem split/splitless (PSS), układem chłodzącym z CO<sub>2</sub>.

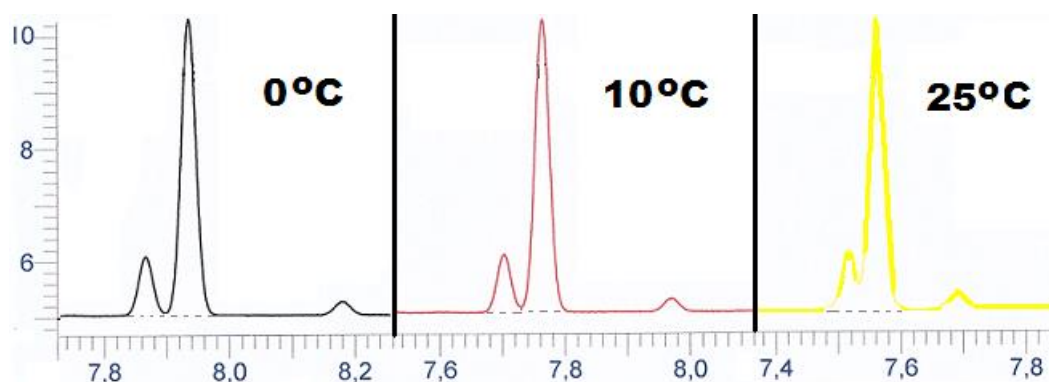
## **WYNIKI I DYSKUSJA**

### **Badanie wpływu temperatury pieca kolumny na rozdział mieszanin syntetycznych czynników chłodniczych**

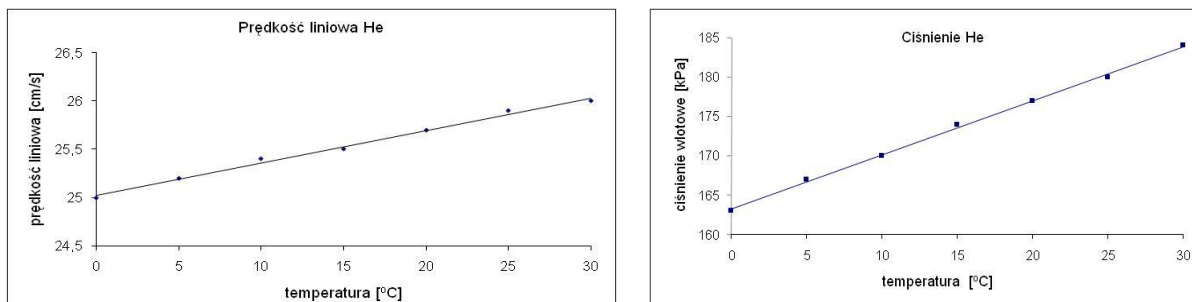
Temperatura jest kluczowym parametrem wpływającym na jakość rozdziału związków chemicznych. Optymalizacja tej wielkości zależy od temperatury wrzenia składników rozdzielanej mieszaniny i od rodzaju zastosowanego wypełnienia kolumny. W przypadku zastosowania kolumn kapilarnych o wypełnieniu silikonowym nie ma ograniczeń w regulacji temperatury rozdziału oraz istnieje szeroki zakres stabilności temperaturowej. Zgodnie z danymi literaturowymi [Witkiewicz, Hetper 2009] temperatura analizy powinna być zbliżona lub trochę wyższa od temperatury wrzenia analizowanych substancji. W przypadku chlorofluorowęglowodorów, które różnią się temperaturą wrzenia nie więcej niż kilkadziesiąt stopni, zaleca się utrzymywanie jednakowej temperatury podczas rozdziału (chromatografia izotermiczna), co gwarantuje równomierne rozłożenie pików na chromatogramie. Istotny jest również wybór wartości stałej temperatury. Zależność między temperaturą kolumny a uzyskiwanymi wynikami rozdzielania wskazuje, że w przypadku wybranego materiału badawczego podwyższanie temperatury pogarsza rozdział. Jej spadek powoduje natomiast spowolnienie elucji substancji związanych w kolumnie oraz jednoczesną poprawę rozdzielczości [Berthillier 1975]. Natomiast zbyt niska temperatura kolumny może niekorzystnie poszerzać piki. Z powyższych rozważań wynika, iż temperatura rozdziału chlorofluorowęglowodorów powinna być możliwie niska, nieco powyżej temperatury wrzenia najbardziej lotnego składnika.

Chromatograf umożliwia zaprogramowanie temperatury w zakresie (-99 ÷ 450°C). W celu uzyskania temperatury o wartości niższej niż panująca w otoczeniu konieczne było jednak zastosowanie systemu chłodzącego. Minimalna wartość testowanej temperatury pieca kolumny jest równa 0°C. Zakres badanych temperatur był 0 ÷ 25°C co 5°. Rozdział wyraźnie poprawia się wraz z obniżaniem temperatury pieca kolumny chromatograficznej, co zostało

pokazane na rysunku 1 na przykładzie rozdziału mieszaniny trójskładnikowej R404a. Obniżenie temperatury oprócz poprawy rozdzielczości powoduje również zmianę czasu przebywania próbki w kolumnie. Czas ten ulega niewielkiemu, lecz zauważalnemu wydłużeniu. Spowodowane jest to zmianą lepkości gazu nośnego, która maleje wraz ze spadkiem temperatury rozdziału. Jednocześnie maleje wartość oporu przepływu gazu przez kolumnę i ciśnienie na wlocie do kolumny jest mniejsze [Perkin Elmer 2002]. W konsekwencji spadku różnicy ciśnień po obu stronach kolumny maleje prędkość gazu nośnego. Zależność ta została zbadana i przedstawiona na rysunku 2. Na wykresach zobrazowano rzeczywisty wpływ temperatury pieca kolumny na prędkość liniową oraz ciśnienie gazu nośnego. Zmianie prędkości gazu nośnego zawsze towarzyszy przesunięcie w czasie pików substancji wymywanych z kolumny, nawet przy zaprogramowanym stałym natężeniu przepływu. Pomimo że zmiany czasu retencji wynoszą jedynie ułamki sekund, mogą być przyczyną trudności z interpretacją uzyskanych wyników analizy jakościowej. Dlatego konieczne jest stosowanie zawsze jednakowej temperatury pieca kolumny w celu otrzymania powtarzalnych wyników analiz.



**Rysunek 1.** Wpływ temperatury kolumny na rozdział mieszaniny trójskładnikowej R404a  
*The impact the column temperature on the separation of the R404a ternary mixture*

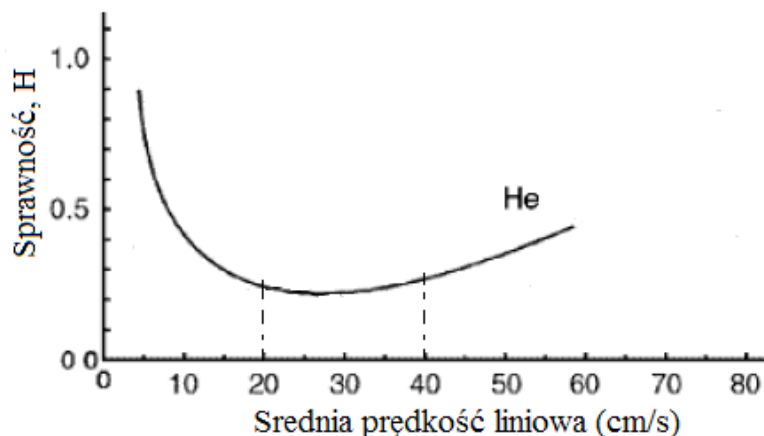


**Rysunek 2.** Wpływ temperatury rozdziału na zmianę prędkości i ciśnienia wlotowego gazu nośnego  
*The impact the column temperature on the speed change and inlet pressure of the carrier gas*

### Badanie wpływu ciśnienia gazu nośnego na rozdział mieszanin syntetycznych czynników chłodniczych

Kolejnym etapem optymalizacji parametrów metody chromatograficznej jest zbadanie i analiza wpływu ciśnienia gazu nośnego na rozdział chromatograficzny syntetycznych czynników chłodniczych. Chromatograf jest wyposażony w programowany regulator ciśnienia (PPC), który umożliwia automatyczne zarządzanie funkcjonowaniem pneumatyki [Perkin Elmer 2002]. Gaz nośny i gazy zapewniające pracę detektora są monitorowane i sterowane za pomocą mikroprocesora. Możliwa jest regulacja ciśnieniem, natężeniem przepływu lub liniową prędkością gazu, a zaprogramowana wartość pozostaje stała w toku analizy. Aparat jest skonfigurowany w kierunku regulacji natężeniem przepływu gazu nośnego [ml/min]. Jednocześnie urządzenie monitoruje wielkości liniowej prędkości gazu nośnego [cm/s] oraz jego ciśnienia na wlocie do kolumny [kPa]. Zalecane natężenie przepływu dla kolumny kapilarnej o średnicy wewnętrznej 320  $\mu\text{m}$  przy użyciu helu jako gazu nośnego wynosi między 1 a 1,5 ml/min, a sugerowana prędkość liniowa między 20 ÷ 40 cm/s [Perkin Elmer 2002]. Takie wartości mają zapewnić utrzymanie maksymalnej sprawności kolumny chromatograficznej przy zastosowaniu helu jako gazu nośnego. Wynika to z zależności van Deemtera – kolumna osiąga najwyższą sprawność przy optymalnych prędkościach gazu nośnego (dla helu – 20 ÷ 40 cm/s) (rysunek 3).





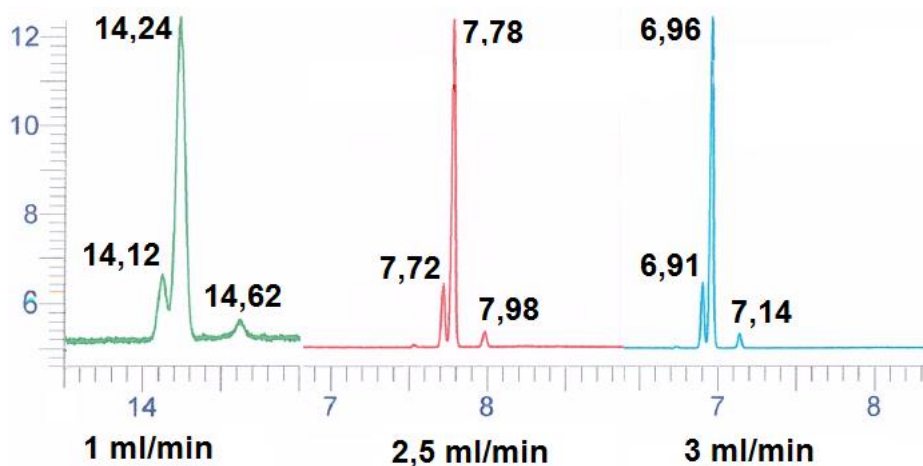
**Rysunek 3.** Krzywa van Deemtera dla helu [Hierasimczyk i in. 2002]  
*The curve van Deemter for helium [Hierasimczyk et al. 2002]*

**Tabela 5.** Zakres testowanych wartości natężenia przepływu oraz odpowiadające im wartości ciśnienia i prędkości liniowe helu  
*The range of tested values of flow rate and corresponding to the pressure value and the linear velocity of helium*

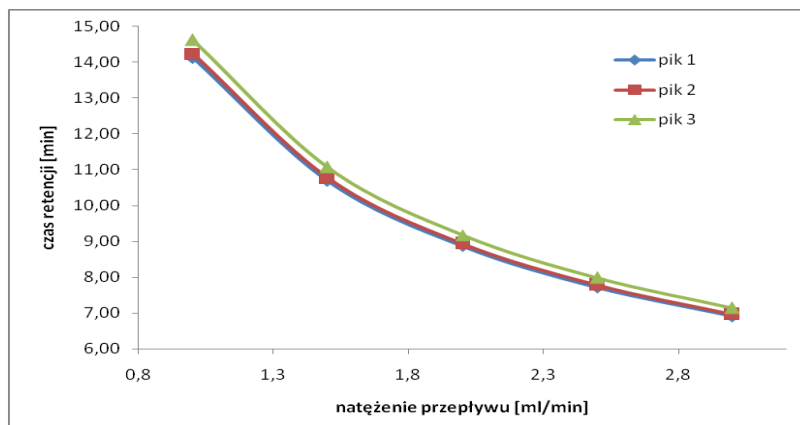
Lp.	Natężenie przepływu [ml/min]	Ciśnienie wlotowe [kPa]	Prędkość liniowa [cm/s]	Natężenie strumienia podziału [ml/min]	Stosunek podziału w toku analizy (nastawa 1:10)	Stosunek podziału w czasie dozowania (nastawa 1:500)
1	1,0	88	13,6	10	1:10,0	1:500
2	1,5	119	18,1	10	1:5,8	1:330
3	<b>2,0</b>	<b>146</b>	<b>22,0</b>	<b>10</b>	<b>1:4,8</b>	<b>1:250</b>
4	<b>2,5</b>	<b>170</b>	<b>25,3</b>	<b>10</b>	<b>1:4,0</b>	<b>1:200</b>
5	<b>3,0</b>	<b>193</b>	<b>28,4</b>	<b>10</b>	<b>1:3,8</b>	<b>1:150</b>
6	3,5	213	31,2	10	1:3,2	-
7	4,0	233	33,8	10	1:2,6	-
8	4,5	251	36,3	10	1:2,3	-
9	5,0	268	38,6	10	1:2,1	-

Można więc wyznaczyć odpowiadający takim prędkościom liniowym zakres wartości natężenia przepływu, dla którego możliwe jest uzyskanie najwyższej sprawności kolumny. W związku z powyższym przetestowano szerszy zakres wartości natężenia przepływu, odpowiadających najlepszej prędkości liniowej helu, od 1 ml/min do 4 ml/min (tabela 5). Mieszczą się one również w zakresie wartości bezpiecznych dla aparatu chromatograficznego, wyposażonego w kolumnę kapilarną o średnicy 320  $\mu\text{m}$ . Z danych zamieszczonych w tabeli 5 wynika, że wraz ze wzrostem natężenia przepływu, wzrasta również ciśnienie gazu nośnego. Wzrost ciśnienia powoduje obniżenie stosunku podziału strumienia względem wartości zaprogramowanej w metodzie. Gdy ciśnienie jest zbyt wysokie, regulacja zadanego stosunku

podziału staje się niemożliwa. Kursywą oznaczono wartości natężenia przepływu, których osiągnięcie nie jest możliwe przy zadanych parametrach. Przekroczenie wartości natężenia przepływu do 3,5 ml/min powoduje odrzucenie nastaw przez chromatograf. W związku z powyższym zbadano wpływ zmian natężenia przepływu w zakresie od 1 ml/min do 3 ml/min (z przesunięciem co 0,5 ml/min) na jakość rozdziału mieszanin czynników chłodniczych. Wyniki przedstawiono na podstawie rozdziału 3-składnikowego czynnika R404a (rysunek 4). Analizując otrzymane chromatogramy, można stwierdzić, że rozdział składników mieszaniny poprawia się wraz ze wzrostem natężenia przepływu. Oczywisty jest też fakt, że czas retencji ulega skróceniu, co również jest bardzo korzystne. Rozdział pików dla natężenia przepływu od 2,5 ml/min jest satysfakcjonujący, przy czym dla zachowania wyższego stosunku podziału korzystniejsza jest możliwie niższa wartość przepływu (tabela 5). Podobne wyniki otrzymano dla niezaprezentowanych tu innych mieszanin, których składniki również interferują. W związku z tym wybrano optymalną wartość natężenia przepływu gazu nośnego równą 2,5 ml/min. Na rysunku 5 przedstawiona została zależność zmian czasu retencji od natężenia przepływu gazu nośnego. Wraz ze wzrostem natężenia przepływu obserwuje się wyraźny spadek długości czasu przebywania w kolumnie rozdzielanych substancji. Im wyższe wartości natężenia przepływu, tym zmiany te są mniej istotne. Nałożenie się krzywych pozwala zauważyć, że czasy retencji poszczególnych składników w mieszaninie są od siebie jednakowo oddalone w przypadku różnych wartości natężenia przepływu. Tak więc zwiększenie szybkości gazu nośnego nie powoduje ani odsunięcia, ani wzajemnego przybliżenia pików rejestrowanych substancji przy widocznej poprawie rozdziału składników analizowanej próby.



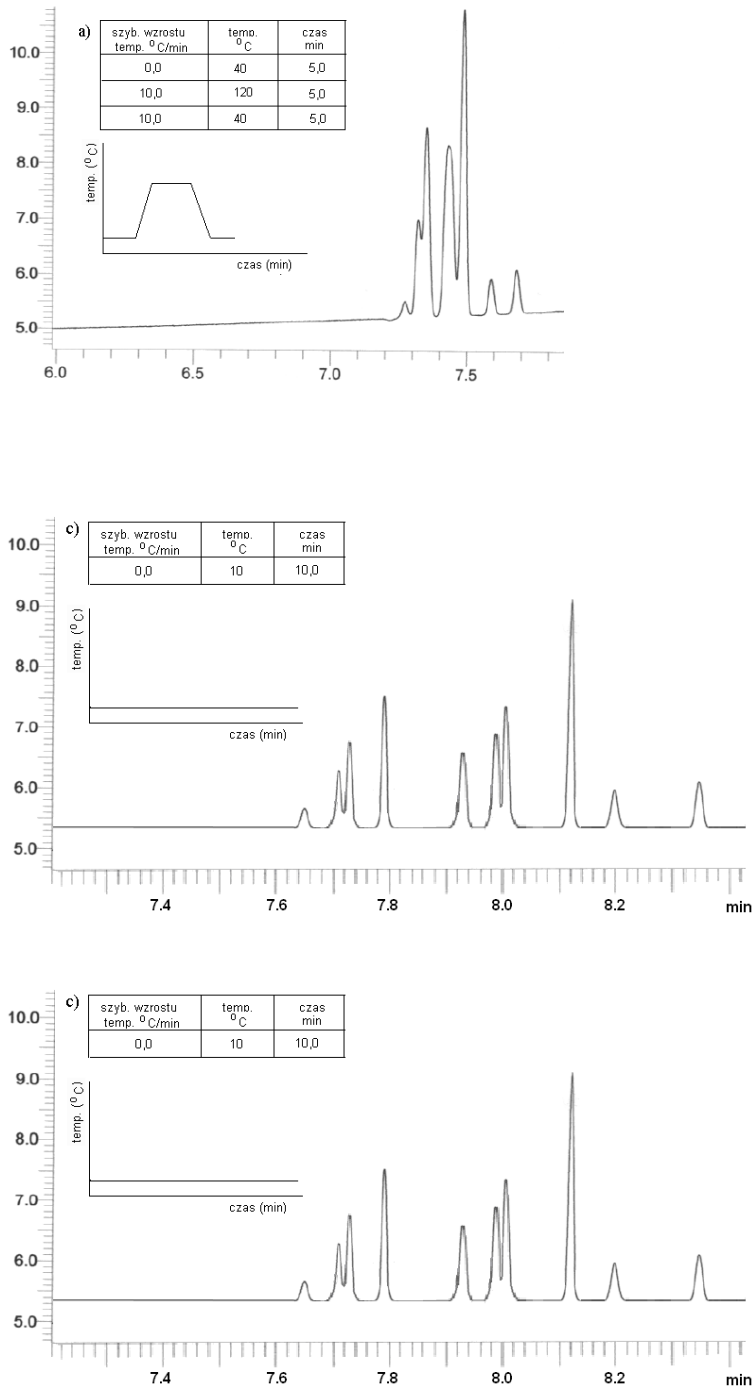
**Rysunek 4.** Wpływ natężenia przepływu na rozdział mieszaniny R404a  
*The impact the flow rate on the separation of R404a mixture*



**Rysunek 5.** Wpływ natężenia przepływu gazu nośnego na zmiany czasu retencji składników mieszaniny R404a  
*The impact the flow rate of the carrier gas on the change the retention time of R404a mixture components*

### **Badanie wpływu zastosowanych programów temperaturowych na rozdział mieszanin syntetycznych czynników chłodniczych**

W analizie chromatograficznej chlorofluoropochodnych węglowodorów zaleca się izotermiczny rozdział ze stałą optymalną temperaturą procesu. Źródła literaturowe [O'Doherty i in. 1999] informują również o stosowaniu metody gradientu temperaturowego. Przy projektowaniu programu temperaturowego można posługiwać się zarówno metodą gradientu skokowego, jak i liniowego wzrostu temperatury. Bardzo często próby takie mają na celu zbliżenie do siebie pików substancji wymywanych w zbyt odległych przedziałach czasowych. Program temperaturowy może służyć również poprawie rozdziału substancji wymywanych w tym samym czasie. Poniżej przedstawione zostały wyniki zastosowania gradientu skokowego (rysunek 6a) oraz liniowego (rysunek 6b) dla rozdziału mieszaniny 11 wybranych czynników chłodniczych. Wybór wielkości temperaturowych dla gradientu skokowego został dokonany na podstawie danych doświadczalnych zamieszczonych w literaturze [O'Doherty i in. 1999].



**Rysunek 6.** Chromatogramy mieszaniny 11 czynników chłodniczych (R23, R32, R125, R290, R143a, R134a, R12, R22, R600a, R124, R142b) uzyskane metodą: a) gradientu skokowego, b) gradientu liniowego, c) rozdzielu w izotermie 10°C  
*Chromatograms of 11 refrigerants mixture (R23, R32, R125, R290, R143a, R134a, R12, R22, R600a, R124, R142b) obtained by method of: a) step gradient, b) linear gradient, c) separation at 10°C isotherm*

Wybór temperatury początkowej i końcowej dla gradientu liniowego został dokonany na podstawie wcześniej przeprowadzonych doświadczeń. Przy określaniu temperatury początkowej ustalono jej poziom na wartość o połowę niższą od wytypowanej optymalnej temperatury dla rozdziału izotermicznego. Temperatura końcowa ma dawać możliwość otrzymania symetrycznych stromych pików. Najważniejszym parametrem jest tutaj szybkość wzrostu temperatury. W celu uzyskania wydłużonego czasu rozdziału wybrana została wartość niska, 2°C/min.

Rozdział mieszaniny nie ulega poprawie przy użyciu metod gradientowych (rysunek 6a i 6b) w porównaniu z metodą izotermiczną (rysunek 6c). W obydwu przypadkach metody gradientowej obserwuje się taką samą liczbę pików (7) pochodzących od rozdzielanych 11 substancji. Niektóre z nich muszą zatem mieć takie same czasy retencji. W przypadku zastosowania metody izotermicznej rozdział okazuje się najlepszy. Na chromatogramie jest 10 pików. Wynika z tego, że dwa związki posiadają równe czasy retencji.

W celu optymalizacji stałej wartości temperatury procesu izotermicznego porównano chromatogramy zestawione na rysunku 1. Pełny rozdział czynnika mieszaniny R404a uzyskuje się już w temperaturze 10°C, zatem dalsze jej obniżanie nie jest uzasadnione. Tę wartość temperatury przyjęto za optymalną.

### **Opracowanie optymalnych warunków rozdziału chromatograficznego**

W celu wykonywania analizy chromatograficznej wybranych najczęściej stosowanych syntetycznych czynników chłodniczych należy zbadać wpływ wszystkich znaczących parametrów, przeanalizować uzyskanie rezultaty oraz wybrać optymalne warunki oznaczania. Do czynników wpływających w największym stopniu na jakość rozdzielania chromatograficznego należą przede wszystkim: temperatura pieca kolumny podczas rozdziału oraz ciśnienie fazy mobilnej (gazu nośnego). Parametry te zostały zbadane oraz opisane szczegółowo powyżej. Inne parametry, które pośrednio wpływają na analizę chromatograficzną, to m.in. warunki przygotowania i dozowania prób oraz nastawy detektora. Poniżej opisane zostały działania podjęte w celu opracowania niskotemperaturowej metody chromatograficznej do analizy mieszanin syntetycznych czynników chłodniczych.

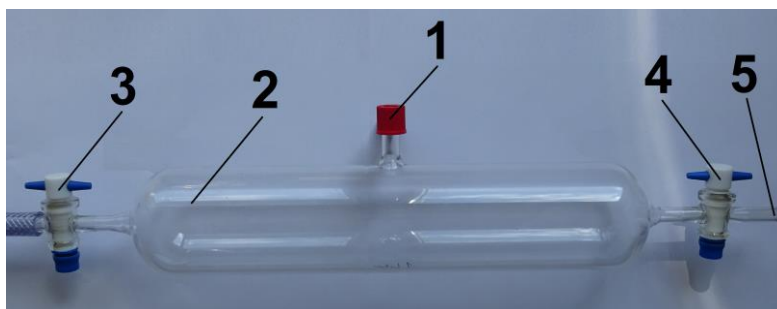
### **Przygotowanie próbek o odpowiednim stężeniu**

Mieszanki czynników chłodniczych użyte do wykonania substancji wzorcowych to gazy o stężeniu bliskim 100%, zatem konieczne jest wykonanie rozcieńczenia dozowanych próbek. Poddanie analizie chromatograficznej próbki o tak dużym stężeniu jest niekorzystne, zarówno

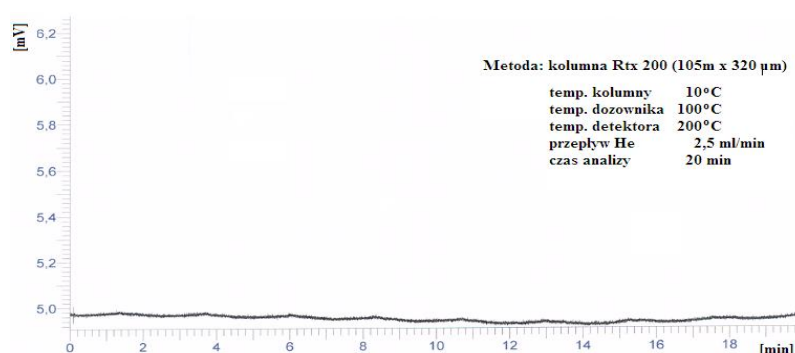
dla samego aparatu, jak i kolumny chromatograficznej, gdyż grozi jej przeładowaniem. Optymalny zakres stężenia analizowanej substancji zawiera się w granicach 100 µl/l – 1 ml/l.

Uyanik i Hayder przedstawili zbiór metod stosowanych do rozcieńczania substancji niskowrzących [Uyanik, Hayder 1995]. Sporządzanie rozcieńczeń substancji z zastosowaniem technik ciśnieniowych, które pozwalają zachować substancję niskowrzącą w postaci ciekłej, pociąga za sobą konieczność stosowania drogiej i skomplikowanej aparatury. Najprostsza spośród proponowanych metod przewiduje rozcieńczanie pobranego gazu poprzez opróżnianie strzykawki do połowy objętości i powtórne wypełnianie do całej objętości powietrzem. Jest ona jednak obarczona największym błędem systematycznym. Bardziej precyzyjne są techniki, w których dozuje się ściśle określoną objętość rozcieńczonego gazu do zbiornika o znanej pojemności. W tym wypadku stosuje się miarowe naczynia szklane bądź elastyczne pojemniki do gazu (tzw. torby Tedlara), przy czym te pierwsze dają większą pewność, iż będą za każdym razem wypełniane gazem do tej samej objętości.

Wykorzystana w badaniach pipeta do gazu o pojemności 1 l, wykonana jest ze szkła i wyposażona w zawory teflonowe po obu stronach oraz membranę silikonową do wprowadzania odmierzonych ilości gazu za pomocą igły (rysunek 7). Powietrze z wnętrza naczynia wyprowadzane jest z niego za pośrednictwem pompy, przyłączonej do wejścia pipety gumowym przewodem. Następnie odmierzona ilość czynnika chłodniczego ( $x \mu\text{l}$ ,  $C_p \approx 100\%$ ) wprowadzana jest do naczynia przez silikonową membranę za pomocą strzykawki o pojemności 250 µl. Po wyprowadzeniu igły strzykawki, zawory pipety do gazu, Z1 oraz Z2 (rysunek 7), są kolejno otwierane i zamykane, tak aby ciśnienie wewnątrz pipety zrównało się z ciśnieniem atmosferycznym poprzez zasanie powietrza z zewnątrz. W ten sposób próbka zostaje rozcieńczona  $x \mu\text{l}:1 \text{ l}$  powietrzem atmosferycznym otaczającym naczynie. Dowiedliśmy, że składniki otaczającego powietrza nie wzbudzają żadnej odpowiedzi detektora FID (rysunek 8) w czasie około 20 min. Po wymieszaniu zawartości pipety poprzez wykonanie okrężnych ruchów naczyniem, pobiera się blisko 80 ml przygotowanej próbki z pipety za pomocą strzykawki do gazu (pojemność 100 ml). Pobraną zawartość przenosi się do chromatografu w celu wykonania oznaczenia.



**Rysunek 7.** Pipeta do rozcieńczania gazu: 1 – membrana silikonowa; 2 – zbiornik gazu; 3, 4 – zawór teflonowy Z1, Z2; 5 – szyjka pipety do wprowadzania gazu do rozcieńczeń  
*Gas dilution pipette: 1 – silicone membrane; 2 – gas container; 3, 4 – teflon valve Z1, Z2; 5 – pipette neck to introduce gas for dilution*



**Rysunek 8.** Chromatogram powietrza z otoczenia wykorzystywanego do rozcieńczania czynników chłodniczych (wąski zakres odpowiedzi detektora ok. 4,9÷5,0 mV)  
*Chromatogram of the ambient air used for refrigerants dilution (detector response narrow range of approx. 4.9÷5.0 mV)*

### Dozowanie próbek

Dozowanie do kolumny było realizowane z wykorzystaniem dozownika półautomatycznego typu split/splitless (PSS *programmed split/splitless*). System dozowania z podziałem PSS jest bardzo wygodnym rozwiązaniem w przypadku wysokich stężeń analizowanych substancji i pozwala na obniżenie ilości podanej próby nawet do 1/500 części strumienia. Dozowanie próbek następować może w dwojaki sposób. Pierwszą, dokładniejszą metodą jest dozowanie poprzez wypełnienie 0,5 ml pętli dozującej oraz nastrzyk poprzez sześciopodkowy zawór dozujący. Drugim sposobem jest podanie próby gazowej lub ciekłej za pomocą strzykawki bezpośrednio na membranę silikonową oddzielającą dozownik od otoczenia. W tym przypadku dużą rolę odgrywa precyzja w odmierzaniu dokładnych ilości za pomocą strzykawki gazoszczelnej. Badania doświadczalne wykazały, że dozowanie przez membranę silikonową za pomocą strzykawki wywołuje spadek ciśnienia na wlocie kolumny z 180 kPa do 90 kPa już po kilkukrotnym wprowadzeniu igły o średnicy zewnętrznej 0,6 mm.

Świadczy to o niskiej wytrzymałości membrany wobec nakłuć igły. Ponadto na chromatogramie obok piku dozowanej substancji obserwuje się dodatkowy niezidentyfikowany sygnał pochodzący prawdopodobnie z rozkładu membrany.

Dozowanie poprzez pętlę dozującą gwarantuje wprowadzanie powtarzalnych ilości próbek gazowych bez konieczności odmierzenia konkretnych ilości. Istotne jest, żeby ilość wprowadzonej próbki okrążyła 500  $\mu\text{l}$  pętlę przynajmniej kilkukrotnie. W tym celu bierze się pod uwagę ilość wprowadzanej próbki w czasie, czyli natężenie przepływu –  $u$ . Według poniższych obliczeń podanie 80 ml próbki w czasie 30 s pozwala na wypełnienie jednej objętości pętli dozującej w czasie 0,2 s (stała czasowa,  $\delta$ ).

$$u = 80 \text{ ml}/30 \text{ s} = 2,667 \text{ ml/s} = 2\,667 \mu\text{l/s}$$

$$\delta = V_p/u = 500 \mu\text{l}/2667 \mu\text{l/s} = 0,2 \text{ s}$$

Szacując, po uwzględnieniu dodatkowej drogi do pętli dozującej, otrzymujemy zapas czasowy i można stwierdzić, że taka ilość próbki podana w czasie 30 s jest wystarczająca. Zatem po wykonaniu odpowiedniego rozcieńczenia danej próby, pobraniu 80 ml za pomocą strzykawki (poj. 100 ml), zawartość strzykawki podaje się do wejścia na pętlę dozującą w tempie ok. 2,5 ml/s, czyli 80 ml w 30 s.

### **Parametry opracowanej niskotemperaturowej metody chromatograficznej**

Na podstawie uzyskanych rezultatów badań dokonano optymalizacji najważniejszych parametrów procesu chromatograficznego z wykorzystaniem chromatografu gazowego Clarus 500 firmy Perkin Elmer z usługą PPC z detektorem FID, dozownikiem split/splitless (PSS), układem chłodzącym z  $\text{CO}_2$ .

Detektor FID wymaga wysokiej temperatury, powyżej  $100^\circ\text{C}$ , aby nie dochodziło do kondensacji pary wodnej powstałej w wyniku procesu zachodzącego w jego wnętrzu spalania. Przepływ gazów wymaganych do pracy detektora FID został dobrany zgodnie ze źródłami literaturowymi, które wskazują, iż detektor działa z wysoką czułością, gdy ilość powietrza doprowadzanego do niego jest dziesięciokrotnie większa od przepływu wodoru [Witkiewicz, Hetper 2009]. Stały dopływ sprężonego powietrza uzyskujemy poprzez zastosowanie kompresora powietrza umieszczonego w osobnym pomieszczeniu. Inne parametry detektora, takie jak stała czasowa detektora lub atenuacja, pozwalają dostosować czułość detektora do potrzeb analizy.

Dowiedziano, że jakość rozdziału wybranych czynników chłodniczych poprawia się wraz ze wzrostem natężenia przepływu gazu nośnego oraz wraz ze spadkiem temperatury pieca kolumny. Optymalne wartości tych parametrów to 2,5 ml/min oraz  $10^\circ\text{C}$ . Zastosowanie



kolumny kapilarnej z wypełnieniem trifluoropropylometylo-siloksanowym i długości 105 m pozwala na uzyskanie rozdziału stosowanych obecnie dwu- oraz trójskładnikowych mieszanin czynników chłodniczych, w tym R402a, R404a, R409a, R407c, R410a, R413a, R422d oraz R507a. Wszystkie zbadane czynniki chłodnicze były rejestrowane w postaci pików rozdzielonych substancji po upływie około 7 minut od czasu dozowania. Wyznaczono średnie czasy retencji. W związku z powyższym została opracowana metoda pomiaru chromatograficznego chlorofluorowęglowodorów, której parametry zestawiono w tabeli 6.

**Tabela 6.** Parametry niskotemperaturowej metody chromatograficznej analizy syntetycznych czynników chłodniczych  
*Parameters of low-temperature chromatographic method for synthetic refrigerants*

<b>Natężenie przepływu gazu nośnego – helu</b>	2,5 ml/min
<b>Prędkość liniowa helu</b>	25,3 cm/s
<b>Ciśnienie wlotowe helu</b>	170 kPa
<b>Przepływ podziału strumienia gazu nośnego w trakcie analizy</b>	10 ml/min
<b>Stosunek podziału strumienia gazu nośnego w trakcie analizy</b>	1:4
<b>Stosunek podziału strumienia gazu nośnego podczas dozowania</b>	1:200
<b>Temperatura dozownika</b>	150°C
<b>Detektor FID</b>	temp. 200°C szybkość próbkowania: 25 pts/s atenuacja: -3 stała czasowa: 1
<b>Temperatura pieca kolumny</b>	10°C
<b>Przepływ powietrza:wodoru przez FID</b>	450:45 ml/min
<b>Czas analizy</b>	10 min
<b>Parametry kolumny</b>	TrFPrMe-siloxane 105 m, 320 µm ID, 0,5 µm f.l.

Wartości liniowej prędkości gazu nośnego oraz ciśnienia gazu na wlocie kolumny wynikają z wprowadzonej wartości natężenia przepływu strumienia gazu nośnego. Konieczne jest zapewnienie wysokiej temperatury dozownika PSS, która odpowiada za jakość

dozowanych próbek. Jest to istotne ze względu na konieczność przeprowadzenia wszystkich składników analizowanej próbki w postaci gazową, gdyż mogą w niej występować niepożądane zanieczyszczenia wysokowrzące, jakie mogłyby doprowadzić do blokowania światła kolumny. Zbyt wysoka temperatura może natomiast spowodować uszkodzenie części dozownika bądź kolumny. Zalecana przez producenta górna granica temperatury dozownika wynosi 175°C.

Regulacja wartości stosunku podziału strumienia gazu dostarczanego na kolumnę zależy od potrzeb danej analizy. Z uwagi na wysokie stężenie oznaczanych związków w próbkach gazowych, zastosowano największy możliwy stosunek podziału w czasie dozowania próbki (1/500), który w wyniku wysokiego natężenia przepływu gazu ulega redukcji do 1/200. Po tym czasie aparat przestawia stosunek podziału na mniejszy, odpowiedni dla analizy chromatograficznej, bez konieczności utraty znacznej części gazu nośnego. Optymalny sugerowany stosunek podziału strumienia wynosi 1/10. Można go uzyskać poprzez nastawę natężenia przepływu strumienia podziału 10 ml/min dla przepływu na wlocie do kolumny 1 ml/min.

Opracowana metoda pozwala na uzyskanie satysfakcjonującego rozdzielania analizowanej modelowej mieszaniny składającej się z 11 syntetycznych czynników chłodniczych (R23, R32, R125, R290, R143a, R134a, R12, R22, R600a, R124, R142b).

## **WNIOSKI**

Syntetyczne czynniki chłodnicze powodują niszczenie warstwy ozonowej i wzrost efektu cieplarnianego. W celu ochrony środowiska naturalnego oraz przestrzegania legislacji krajowej i unijnej istnieje potrzeba identyfikacji i oceny ilościowej tych substancji. Chromatografia gazowa jest bezkonkurencyjnym narzędziem do realizacji tych zadań.

Zbadano, przeanalizowano i zoptymalizowano najważniejsze parametry procesu chromatograficznej analizy syntetycznych czynników chłodniczych z wykorzystaniem chromatografu gazowego Clarus 500 z usługą PPC, detektorem FID, dozownikiem split/splitless (PSS), układem chłodzącym z CO<sub>2</sub> oraz kolumną kapilarną z wypełnieniem trifluoropropylometylo-siloksanowym o długości 105 m. Zaobserwowano wpływ obniżenia temperatury analizy w zakresie 25°C ÷ 0°C na rozdział składników mieszanin syntetycznych czynników chłodniczych. Rozdział poprawia się również wraz ze wzrostem natężenia przepływu (1 ml/min – 3 ml/min). Wytypowano optymalną temperaturę analizy równą 10°C oraz optymalne natężenie przepływu równe 2,5 ml/min. Najlepszy rozdział modelowej mieszaniny czynników chłodniczych uzyskano dla programu izotemperaturowego.

Opracowana niskotemperaturowa metoda pozwala na uzyskanie rozdziału handlowych mieszanin czynników chłodniczych (R402a, R404a, R409a, R407c, R410a, R413a, R422d oraz R507a). Wszystkie zbadane czynniki chłodnicze były rejestrowane w postaci pików rozdzielonych substancji po upływie około 7 minut od czasu dozowania.

Po zastosowaniu niskotemperaturowej metody uzyskano satysfakcjonujący rozdział modelowej mieszaniny składającej się z 11 syntetycznych czynników chłodniczych (R23, R32, R125, R290, R143a, R134a, R12, R22, R600a, R124, R142b).

Podsumowując można stwierdzić, że opracowano nową metodę analizy niskotemperaturowej wybranych syntetycznych czynników z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem FID oraz z układem chłodzącym z CO<sub>2</sub>. Opracowana metoda ma duży potencjał aplikacyjny. Przeprowadzanie badań z zastosowaniem tej metody ma ważny wymiar praktyczny z uwagi na fakt zastępowania jednorodnych czynników chłodniczych bardziej ekologicznymi mieszaninami. Wprowadzanie nowych mieszanin czynników chłodniczych w sposób istotny wymusza zmianę podejścia do kwestii szczelności układów chłodniczych.

Z powodów, które zostały wymienione powyżej, oraz ze względu na ochronę środowiska i obniżenie efektywności energetycznej procesów chłodniczych należy dążyć do wyeliminowania nieszczelności w układzie chłodniczym, a w wypadku ich wystąpienia trzeba każdorazowo sprawdzać skład mieszaniny.

## **PIŚMIENNICTWO**

1. Berthillier A. (1975). *Chromatografia i jej zastosowania*. Warszawa: PWN
2. Bonca Z., Butrymowicz D., Dambek D., Depta A., Targański W. (1997). *Czynniki chłodnicze i nośniki ciepła. Własności cieplne, chemiczne i eksploatacyjne*
3. Dzierżanowski A. (2005). *Substancje zubożające warstwę ozonową. Praktyczne stosowanie przepisów prawnych*. Kraków: Centralny Ośrodek Chłodnictwa
4. Fishbein L. (1973). *Chromatography of environmental hazards. Met. Gaseous and industrial pollutants, Chapter 21: Chlorinated aliphatic hydrocarbons*
5. Hierasimczyk K., Wardencki W., Namieśnik J. (2002). *Chemia Analityczna, Chromatografia*. Politechnika Gdańska
6. Lasa J., Śliwka I. (2003). Long-term measurements of the concentrations of halocarbons in an urban area of Kraków, Poland. *Applied Energy*, 75, 155-163
7. Lasa J., Śliwka I. (2006) *Detektory w chromatografii gazowej i niektóre ich zastosowania w analizach śladowych*. Kraków: IFJ PAN, 52-88
8. Loon G. W., Duffy S. J. (2007). *Chemia środowiska*. PWN

9. 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
10. Perkin Elmer. (2002). *Claus 500 GC Users Guide*. USA
11. Powell R. L. (2002). CFC phase-out: have we met the challenge? *J. Fluorine Chem.*, 114, 237-250
12. Uyanik A., Hayder A. (1995). Preparation of static gas mixtures of anaesthetics by various techniques: necessary strategy and equations. *T. Klin. Tip Billimieri*, 15
13. Witkiewicz Z., Hetper J. (2009). *Chromatografia gazowa*. Warszawa: WNT
14. Wróbel-Jędrzejewska M., Sender W., Kuleta P., Stęplewska U. (2012). Analiza syntetycznych czynników chłodniczych metodą chromatograficzną. Część I – Przegląd aparatury chromatograficznej. *Post. Nauki Technol. Przem. Rol.-Spoż.*, 67 (3), 100-114
15. Wróbel-Jędrzejewska M., Sender W., Kuleta P., Stęplewska U. (2012). Analiza syntetycznych czynników chłodniczych metodą chromatograficzną. Część 2 – Wybór i optymalizacja warunków pracy kolumny i detektora w badaniach chromatograficznych. *Post. Nauki Technol. Przem. Rol.-Spoż.*, 67 (4), 109-121