



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.12.76 (P. 194255)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.78

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1980

Int. Cl.² F23D 21/00
G01N 21/54
G01N 31/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Marek Zaremba, Czesław Różycki, Rafał
Staszewski

Uprawniony z patentu: Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii,
Warszawa (Polska)

Palnik detektora płomieniowo-fotometrycznego chromatografu gazowego

1

Przedmiotem wynalazku jest palnik detektora płomienio-
fotometrycznego chromatografu gazowego.

Znane palniki stosowane w detektorach płomieniowo-
fotometrycznych, w których spalanie następuje w atmo-
sferze redukującej, stanowią dwie współosiowe dysze, któ-
rymi doprowadza się gazy do detektora: gaz nośny obo-
jętny z substancją analizowaną, utleniacz i wodór. Palniki
te różnią się między sobą sposobem doprowadzania gazów
w sensie różnych kombinacji składu jakościowego gazów
przepływających przez poszczególne dysze.

W jednym typie palnika gaz nośny z substancją analizo-
waną i utleniacz doprowadza się wspólnie jedną dyszą,
a wodór oddzielnie drugą współosiową dyszą, przy czym
znane jest zarówno rozwiązanie doprowadzania wodoru
przez zewnętrzną dyszę, a pozostałych gazów przez we-
wnętrzną i odwrotnie. Wadą tego rodzaju palników w jed-
nej i drugiej odmianie jest gaśnięcie płomienia podczas
wymywania rozpuszczalnika z kolumny chromatograficz-
nej. Gaśnięcie płomienia może już następować przy dozo-
waniu na kolumnę chromatograficzną próbek ciekłych
o objętości 1 mm³. Równocześnie pierwsza odmiana palnika
tego typu jest najkorzystniejsza ze względów analitycznych.

Wspólną cechą innych znanych typów palnika jest do-
prowadzanie oddzielne utleniacza jedną dyszą, a gazu noś-
nego z substancją analizowaną drugą dyszą współosiową,
przy czym wodór jest doprowadzany łącznie z gazem noś-
nym lub z utleniaczem. W tych rozwiązaniach przepływu
gazów uzyskuje się ciągłość palenia się płomienia, ale rów-
nież ograniczoną pewną objętością próbki ciekłej dozowanej
na kolumnę chromatograficzną. Na przykład w palniku,

2

w którym środkową dyszą dopływa utleniacz, a zewnętrzną
wodór i gaz nośny, płomień nieprzerwanie pali się przy
dozowaniu próbek o objętości nie przekraczającej 10 mm³.
W palniku, w którym środkową dyszą dopływa gaz nośny,
a zewnętrzną współosiową wodór zmieszany z utleniaczem
płomień pali się nieprzerwanie przy dozowaniu próbek
o objętości do 50 mm³. Rozwiązanie to ma jednak tę wadę,
że płomień może cofać się w głąb zewnętrznej dyszy. W celu
zapobieżenia temu staje się konieczne stosowanie dużych
prędkości objętościowych przepływu wodoru i utleniacza,
a to z kolei ma tę wadę, że płomień o dużych wymiarach
emituje światło, które znacznie zwiększa prąd tła fotopo-
wielacza.

W układzie dopływu gazów: zewnętrzną dyszą dopływ
utleniacza, wewnętrzną współosiową gazu nośnego i wo-
doru albo jak według opisu patentowego Republiki Fe-
deralnej Niemiec nr 2311324 zewnętrzną dyszą dopływ
gazu nośnego, a wewnętrzną utleniacza i wodoru — uzys-
kuje się ciągłość palenia się płomienia podczas dozowania
na kolumnę chromatograficzną badanych próbek ciekłych
o objętości do 50 mm³.

Gaśnięcie płomienia w wyniku przepływu rozpuszczal-
nika przez dyszę palnika stanowi wadę detektorów. Istnie-
nie płomienia w czasie wymywania z kolumny analizowa-
nych składników próbki jest bowiem koniecznym warunkiem
prawidłowego funkcjonowania detektorów płomieniowo-
fotometrycznych. Konieczność zapalenia płomienia zga-
szonego w wyniku przepływu rozpuszczalnika zawartego
w próbce uniemożliwia zachowanie ciągłości pomiaru
i wykrycie analizowanych składników próbki wymywanych

z kolumny chromatograficznej bezpośrednio za rozpuszczal-
nikiem.

Opisane rozwiązania doprowadzania gazów do palnika
detektora dążą do usunięcia gaśnięcia płomienia, ale zas-
tosowane różne kombinacje dopływu gazów nie likwidują
całkowicie tej wady ale tylko ją zmniejszają.

Celem wynalazku jest rozwiązanie konstrukcyjne pal-
nika, które zapewni ciągłość pomiaru podczas dozowania
próbek ciekłych na kolumnę chromatograficzną.

Palnik detektora według wynalazku stanowi układ skła-
dający się z dwóch dysz o wylotach umieszczonych w stru-
mieniu wodoru, usytuowanych w stosunku do siebie w po-
łożeniu zapewniającym wzajemny przeskok płomienia
z jednej dyszy na drugą i odwrotnie. Jedna dysza jest przy-
łączona do kolumny chromatograficznej doprowadzającej
do detektora strumień gazu nośnego z analizowaną sub-
stancją oraz do źródła strumienia utleniacza.

Natomiast druga dysza jest przyłączona tylko do źródła
strumienia utleniacza. Dysza, która jest przyłączona tylko
do źródła strumienia utleniacza ewentualnie jest podłączona
do źródła wysokiego napięcia oraz odizolowana elektrycznie
od dyszy drugiej. W przypadku, gdy dysza jest podłączona
do źródła wysokiego napięcia spełnia ona również funkcję
elektrody iskrowej zapalarki płomienia i można wtedy
wyeliminować z konstrukcji detektora stosowane elementy
służące do zapalania płomienia, takie jak elektroda wyla-
dowcza lub spirala żarnika. Inicjacja płomienia iskrą wy-
sokiego napięcia lub żarnikiem nie ma wpływu na istotę
rozwiązania i funkcjonowanie palnika według wynalazku
podczas prowadzenia analiz.

Wyloty dysz znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie
w odległości zależnej od ich średnic i od stosowanych
prędkości objętościowych przepływających przez nie gazów.
Z drugiej strony średnice wewnętrzne dysz dobiera się
zależnie od stosowanych prędkości objętościowych prze-
pływających gazów. W wyniku tych wzajemnych zależności
odległość między wylotami dysz określa się zależnie od
przewidywanych parametrów prowadzenia analizy.

Przed przeprowadzeniem analizy chromatograficznej
badanej substancji zapala się płomień u wylotu obu dysz
w detektorze. Gdy inicjacja płomienia następuje od iskry
wysokiego napięcia, a funkcję elektrody pełni dysza, przez
którą wypływa tylko utleniacz, wówczas odbywa się ona
podczas przepływu gazu nośnego i utleniacza przez jedną
dyszę i przepływu tylko utleniacza przez drugą dyszę oraz
przy zwiększonym przepływie wodoru, w którego strumie-
niu znajdują się wyloty obu dysz. Inicjacja płomienia może
również nastąpić tylko u wylotu dyszy, przez którą wypływa
tylko utleniacz. Zapalenie się płomienia u wylotu dyszy
pierwszej nastąpi wówczas samoczynnie po włączeniu
przepływu gazu nośnego i utleniacza przez tę dyszę.

W celu zapalenia płomienia powoduje się przeskok iskry
wysokiego napięcia między wylotami obu dysz lub między
dyszę, którą wypływa tylko utleniacz a blokiem detektora.
Po zapaleniu płomienia u wylotu obu dysz lub tylko u wy-
lotu dyszy drugiej można zmniejszyć objętościową prędkość
przepływu wodoru do wartości określonej warunkami pro-
wadzenia analizy.

Następnie wykonuje się pomiar. Do komory spalania,
w której palą się płomień u wylotu obu dysz doprowadza
się przez kolumnę chromatograficzną w strumieniu gazu
nośnego badaną próbkę zawierającą rozpuszczalnik i anali-
zowaną substancję. Probki ciekłe ulegają odparowaniu na
wlocie kolumny. Jeżeli objętość dozowanej próbki ciekłej
przekracza 2 mm³, wówczas pary rozpuszczalnika wywołują

wprawdzie gaśnięcie płomienia palącego się początkowo
u wylotu dyszy, przez którą wypływają, ale nie gaszą pło-
mienia palącego się u wylotu dyszy drugiej, przez którą
wypływa tylko utleniacz. Płomień nie gaśnie, ponieważ dy-
fuzya cząsteczek rozpuszczalnika do tego płomienia jest
uniemożliwiona ruchem cząsteczek wodoru omywającego
wyloty obu dysz. W wyniku takiego przebiegu analizy, po
wymyciu rozpuszczalnika z kolumny chromatograficznej
u wylotu dyszy, przez którą przepływał, zapala się płomień
samoczynnie od niewygaszonego płomienia palącego się
u wylotu dyszy drugiej i wypływające z gazem nośnym
analizowane składniki spalają się; przy czym po zapaleniu
się płomienia na tej dyszy można wyłączyć dopływ utlenia-
cza do dyszy drugiej. Uzyskuje się ciągłość pomiaru, palnik
detektora według wynalazku spełnia wymagania i zapewnia
prawidłowy przebieg analizy. Płomień nad dyszą, przez
którą wypływają analizowane składniki zapala się automa-
tycznie, bez potrzeby, jak w innych rozwiązaniach palnika,
regulacji prędkości objętościowych przepływu wodoru oraz
utleniacza wypływającego wraz z gazem nośnym wspólną
dyszę. Przeskok płomienia na dyszę, przez którą wypływa
analizowana próbka następuje w momencie, gdy skład
gazów wypływających przez nią odpowiada już warunkom
palności.

Bezpośrednio przed wprowadzeniem na kolumnę chro-
matograficzną kolejnej badanej próbki włącza się przepływ
utleniacza przez drugą dyszę, w następstwie czego u jej
wylotu zapala się samoczynnie płomień od płomienia palą-
cego się u wylotu dyszy pierwszej, do której doprowadza
się gaz nośny i utleniacz. Kolejny pomiar wykonuje się
analogicznie jak poprzedni. Analizowane składniki prób
spalane w płomieniu palącym się u wylotu dyszy, z której
wypływają, emitują promieniowanie charakterystyczne,
które po przetworzeniu na sygnały elektryczne i wzmocnie-
niu są rejestrowane w postaci chromatogramu.

Analizy można również prowadzić podczas palenia się
obu płomieni nie wygaszając płomienia u wylotu dyszy,
z której wypływa tylko utleniacz. Dzięki temu, lub w wy-
niku zastosowania odpowiedniego układu sterującego cza-
sem przepływu utleniacza przez dyszę drugą, staje się mo-
żliwe zastosowanie palnika w pełni zautomatyzowanych
analizatorach opartych o technikę chromatografii gazowej.

Palnik według wynalazku ma szereg zalet. Jego ro-
wiązanie konstrukcyjne pozwala na dozowanie analizowa-
nych próbek o dużej objętości nawet ponad 1 000 mm³.
Umożliwia detekcję składników analizowanej próbki po-
siadających czasy retencji różniące się minimalnie od czasu
wymywania rozpuszczalnika. Uzyskuje się wysoką czułość
detektora, ponieważ wszystkie cząsteczki analizowanych
składników próbki przechodzą przez płomień. Rozpuszczal-
nik gasząc płomień u wylotu dyszy, przez którą wypływa,
przechodzi przez komorę detektora w postaci nie zmienionej,
w wyniku czego nie zanieczyszcza się wnętrza komory
detektora produktami spalania rozpuszczalnika oraz eli-
minuje się oślepienie fotopowielacza światłem emitowanym
w czasie spalania rozpuszczalnika.

Korzystny układ dysz palnika zapobiega powstawaniu
wybuchów w detektorze w czasie inicjacji płomienia, po-
nieważ obszary, w których skład mieszaniny utleniacza
i wodoru odpowiada składowi mieszaniny palnej, znajdują
się jedynie w otoczeniu wylotów dysz, a pozostała objętość
komory spalania jest wypełniona mieszaniną o składzie po-
niżej progu palności. Zaleta ta pozwala na konstrukcję
detektora płomieniowo-fotometrycznego o zwiększonej
objętości komory spalania.

Również do zalet rozwiązania należy wykorzystanie dyszy, którą dopływa tylko utleniacz, jako elektrody iskrowej zapalarki płomienia. W ten sposób eliminuje się z przestrzeni obserwowanej przez fotopowielacz obce elementy w postaci elektrody wyładowczej lub spirali żarnika.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania zilustrowanych rysunkami, na których Fig. 1 i Fig. 2 przedstawiają schematy palnika detektora, a Fig. 3 chromatogramy uzyskane z przeprowadzonej analizy z zastosowaniem palnika: a) według wynalazku, b) nie posiadającego dyszy, przez którą jest doprowadzany tylko utleniacz.

Palnik (Fig. 1) składa się z dwóch dysz 1 i 2, których wyloty są umieszczone w strumieniu wodoru 9 w zagłębieniu 3 komory spalań 4 bloku detektora 5. Wyloty dysz 1 i 2 znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie. Osie dysz 1 i 2 leżą w jednej płaszczyźnie, są usytuowane pod kątem $\frac{\pi}{2}$ i przecinają się w obszarze żądla płomienia palącego się u wylotu dyszy 1. Dyszą 1 doprowadza się do komory 4 strumień gazu nośnego z analizowaną substancją 10 i strumień utleniacza 11, a dyszą 2 doprowadza się tylko strumień utleniacza 12. Żarnik 6 jest podłączony do źródła prądu 7.

Fig. 2 przedstawia schemat palnika, którego dysza 2 jest podłączona do źródła wysokiego napięcia 8 i jest odizolowana elektrycznie od bloku detektora 5. Usytuowanie palnika w bloku detektora 5, usytuowanie dysz 1 i 2 w stosunku do siebie oraz doprowadzanie gazów jest analogiczne jak przedstawione na Fig. 1.

Na chromatogramach Fig. 3 są wyodrębnione kolejne fazy przebiegu analiz wyrażone czasem ich trwania. Oznaczenia poszczególnych punktów i odcinków na wykresie są następujące:

- t_1 — moment zakończenia poprzedniej analizy;
- t_2 — moment włączenia przepływu utleniacza przez dyszę 2 (samoczynne zapalenie się płomienia u wylotu dyszy 2 od płomienia palącego się u wylotu dyszy 1);
- $t_2 - t_1$ — czas palenia się płomienia u wylotu dyszy 1;
- t_3 — moment wprowadzenia próbki na kolumnę chromatograficzną;

t_4 — moment zgaszenia przez rozpuszczalnik płomienia palącego się u wylotu dyszy 1;

$t_4 - t_2$ — czas palenia się płomienia u wylotu dysz 1 i 2;

$t_4 - t_3$ — czas wymywania rozpuszczalnika z kolumny chromatograficznej;

t_5 — moment samoczynnego zapalenia się płomienia u wylotu dyszy 1 od płomienia palącego się u wylotu dyszy 2;

$t_5 - t_4$ — czas palenia się płomienia u wylotu dyszy 2;

t_6 — moment wyłączenia przepływu utleniacza przez dyszę 2 (zgaszenie płomienia palącego się u jej wylotu);

$t_6 - t_5$ — czas palenia się płomienia u wylotów dysz 1 i 2;

$t_7 - t_3$; $t_8 - t_3$; $t_{n-1} - t_3$; — czasy retencji kolejnych analizowanych składników próbki wprowadzonej na kolumnę chromatograficzną;

t_n — moment zakończenia analizy (odpowiada on momentowi t_1 dla kolejnej analizy).

W przypadku zastosowania palnika nie posiadającego dyszy, przez którą doprowadzany jest tylko utleniacz, istnieje konieczność ponownego zapalenia płomienia zgaszonego w momencie t_4 . Jeżeli czas, w ciągu którego można to zrealizować nie jest krótszy od $t_n - t_4$, wówczas na uzyskanym wykresie (Fig. 3b) nie są rejestrowane piki odpowiadające składnikom próbki wymywanym w ciągu tego czasu z kolumny chromatograficznej — detektor w ciągu tego czasu nie funkcjonuje.

Zastrzeżenie patentowe

Palnik detektora płomieniowo-fotometrycznego chromatografu gazowego składający się z dysz, **znamienny tym**, że stanowi układ dwóch dysz (1 i 2) o wylotach umieszczonych w strumieniu wodoru, usytuowanych w stosunku do siebie w położeniu zapewniającym wzajemny przecadek płomienia z dyszy (1 na 2) i odwrotnie, z których dysza (1) jest przyłączona do kolumny chromatograficznej doprowadzającej do detektora strumień (10) gazu nośnego z analizowaną substancją oraz do źródła strumienia utleniacza (11), natomiast dysza (2) jest przyłączona tylko do źródła strumienia utleniacza (12) i ewentualnie jest podłączona do źródła wysokiego napięcia (8) oraz odizolowana elektrycznie od bloku detektora (5).

