
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 2

ISSN 1899-3230

Rok I

Warszawa–Opole 2008

*ANNA KUŚNIERZ**

Wykorzystanie chromatografii gazowej w przemyśle szklarskim

Chromatografia jest znana od początku XX wieku. Przez wiele lat niedoceniana, bowiem nie znano możliwości i zakresu jej stosowania. Obecnie chromatografia jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod instrumentalnych w chemii analitycznej. Stosowana jest z ogromnym powodzeniem w różnorodnych laboratoriach przemysłowych, służbie zdrowia, badaniach środowiska, przemyśle spożywczym czy farmaceutycznym. Prezentowana praca przedstawia zastosowanie chromatografii gazowej w analizach gazów w przemyśle szklarskim oraz przetwórstwie szkła.

1. Wstęp

Zagadnienia analizy gazów występujące w przemyśle szklarskim wiążą się zarówno z samym tworzywem, jakim jest szkło, jak i z niektórymi wyrobami, i znajdują się ciągle w polu zainteresowań specjalistów tego przemysłu.

Gazy w szkłe pochodzą od składników gazowych wydzielających się podczas rozkładu surowców w procesie wytapiania masy szklanej, z powietrza oraz ze spalin. Usunięcie pęcherzy gazowych (klarowanie masy szklanej) i przeciwdziałanie wtórnemu ich powstawaniu należy do najtrudniejszych etapów produkcji szkła technicznych i użytkowych. Wpływ składników gazowych, znajdujących się w masie szklanej, na właściwości szkła i jego jakość jest znany z praktyki, lecz słabo zbadany i opisany. Przyczyną są trudności metodyczne. Dopiero ostatnio wprowadzenie spektrometrii masowej i nowoczesnej chromatografii gazowej dało możliwość ilościowego i jakościowego określenia składników gazowych zawartych w szklach i pęcherzach.

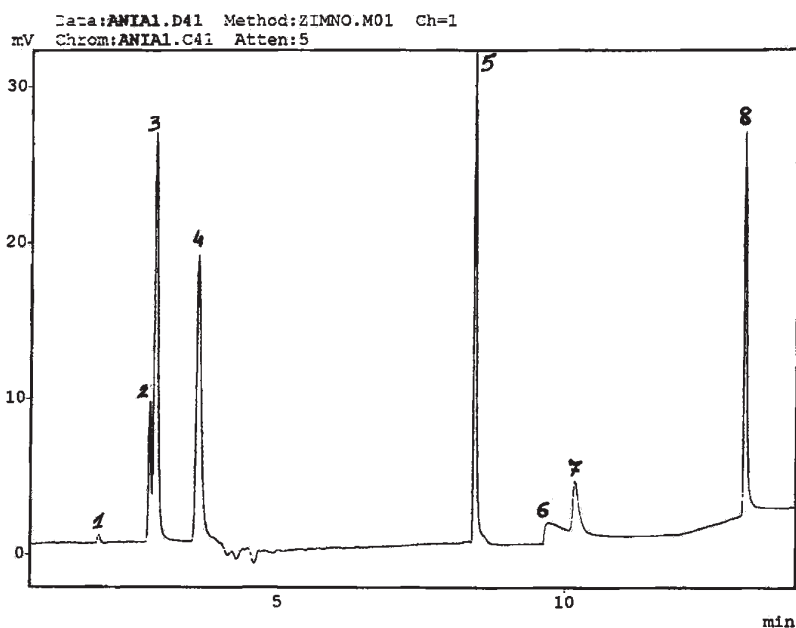
Drugim obszarem problemów z gazami o istotnym znaczeniu są niektóre rodzaje wyrobów szklanych w przemyśle przetwórstwa szkła. Do jednych z najbardziej rozpowszechnionych obecnie wyrobów szklanych należą szyby zespolone. Na ich właściwości akustyczne i termoizolacyjne, oprócz budowy, wpływa wypełniająca przestrzeń międzyszybową gaz. Sterując jego rodzajem i ilością, można uzyskać wyroby o specjalnych właściwościach. Jak trudny jest to pro-

* Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Oddział Szkła w Krakowie.

ces, świadczą kłopoty producentów szyb zespolonych i ich zainteresowanie metodami analitycznymi.

2. Metoda chromatografii gazowej

Metoda rozdzielcza; polega na rozdzieleniu składników mieszanin w wyniku różnego ich oddziaływania pomiędzy fazą ruchomą (gaz nośny) i nieruchomą (wypełnienie kolumny rozdzielczej) układu chromatograficznego. W trakcie procesu rozdziela każdy ze składników można zidentyfikować (jakościowo) i oznaczyć (ilościowo). Zasada pomiaru chromatograficznego: mieszanina gazów zostaje porwana przez strumień gazu nośnego (zwykle helu lub argonu) i przechodzi przez kolumnę, na której następuje ich rozdzielenie. Rozdzielone gazy są wymywane z kolumny przez gaz nośny w różnych czasach (tzw. czasach retencji), charakterystycznych dla danego gazu, i kierowane do detektora. Sygnały z detektora przekazywane są do układów przetwarzających i rejestrujących. W wyniku otrzymuje się chromatogram w postaci krzywej z charakterystycznymi pikami. Położenie pików (po wycechowaniu mieszanek wzorcową) umożliwia identyfikację poszczególnych składników mieszaniny gazowej [1, 2].



Ryc. 1 Przykład analizy mieszaniny wzorcowej: 1 – wodór; 2 – tlen; 3 – azot; 4 – tlenek węgla; 5 – dwutlenek węgla; 6 – woda; 7 – siarkowodór; 8 – dwutlenek siarki

3. Sposoby wydobywania gazów ze szkła

W technice metod analizy gazów w szkłe wyodrębnia się dwie następujące czynności:

1. Wydobycie gazu z próbki szkła, przy czym inaczej postępuje się w przypadku pęcherzy gazowych, a inaczej w przypadku gazów rozpuszczonych w szkłe.
2. Właściwe oznaczenie analityczne.

O ile oznaczenie analityczne można przeprowadzić za pomocą tej samej techniki analitycznej, to zróżnicowanie postaci, pod jaką występują gazy w szkłe oraz ich ilość, wymaga opracowania oddzielnych metod postępowania.

3.1. Sposoby wydobywania gazów z pęcherzy gazowych

Pęcherze stanowią już wyodrębnioną fazę gazową, którą ze szkła uwalnia się mechanicznie. Istnieje wiele metod wydobywania gazów z pęcherzyków gazowych, z których na uwagę zasługuje jedynie wydobycie gazów w strumieniu gazu nośnego.

Metoda polega na zgnieceniu kawałka szkła zawierającego pęcherzyk gazowy w urządzeniu o specjalnej konstrukcji, zapewniającym wysoką szczelność przy pracy w nadciśnieniu. Uwolniony gaz wprowadzany jest bezpośrednio do urządzenia analizującego. Wadą jest duże rozmycie analizowanych gazów w strumieniu gazu nośnego, zaletą – prosty i szybki proces wydobywania gazu oraz brak kontaktu z innym środowiskiem niż gaz nośny.

Rozpatrując problem wydobywania gazu z pęcherzyków, należy wziąć pod uwagę, iż objętość gazu zawartego w pęcherzyku podczas jego tworzenia się w roztopionej masie szklanej nie odpowiada teoretycznej objętości gazu w nim zawartego w niższej temperaturze. Objętość gazu w pęcherzyku gazowym odpowiada objętości tworzącego się pęcherzyka w temperaturze 600°C. W temperaturze mniejszej np. 20°C objętość tej samej ilości gazu będzie taka sama (objętość pęcherzyka), ale zmieni się panujące w nim ciśnienie. Rozpatrując ten sam przypadek, ale z założeniem, że nie zmieni się ciśnienie, dowiemy się, jak duży byłby pęcherzyk gazowy w temperaturze, w której poddawany jest analizie.

Przykładowo: jeżeli w temperaturze $T_1 = 600^\circ\text{C}$ i ciśnieniu p_1 objętość gazu wynosi $V_1 = 3 \text{ mm}^3$, to podczas studzenia do temperatury $T_2 = 20^\circ\text{C}$, aby zachować to samo ciśnienie, zmienia się objętość gazu. Wyliczając z prawa Clapeyrona:

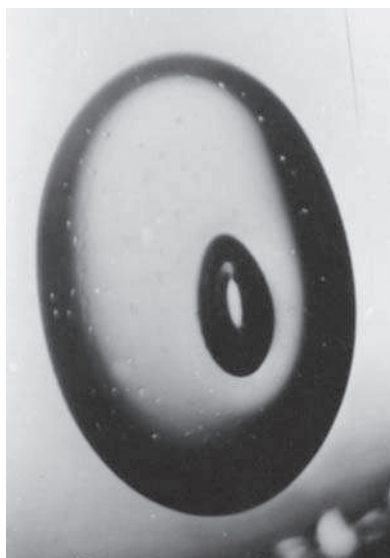
$$p_1 V_1 = nRT_1$$

$$p_2 V_2 = nRT_2$$

i przyjmując $p_1 = p_2$;

otrzymujemy: $V_2 = V_1 T_2 / T_1 = 0,9 \text{ mm}^3$.

Uświadamia nam to problem, z jak małymi, tak naprawdę, ilościami gazu mamy do czynienia.



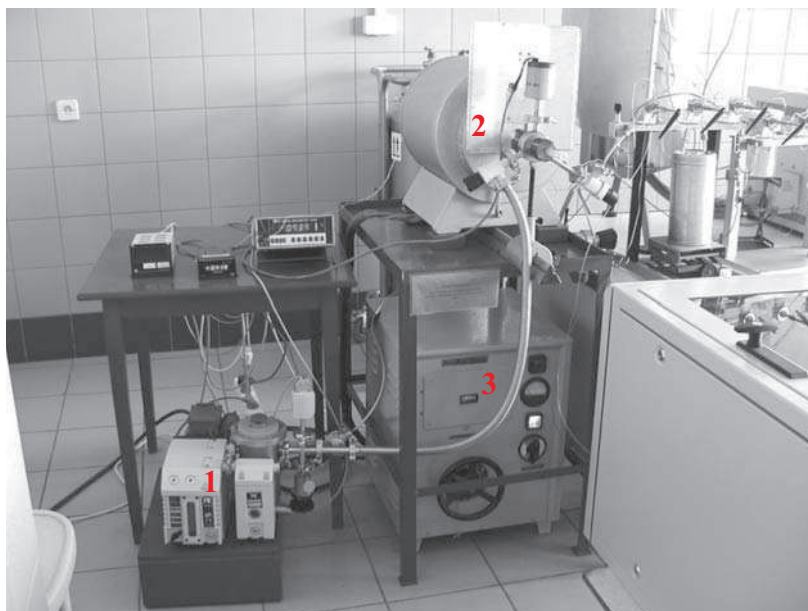
Ryc. 2. Przykładowy pęcherzyk gazowy o wymiarach 2×3 mm

3.2. Wydobywanie gazów rozpuszczonych w szkle

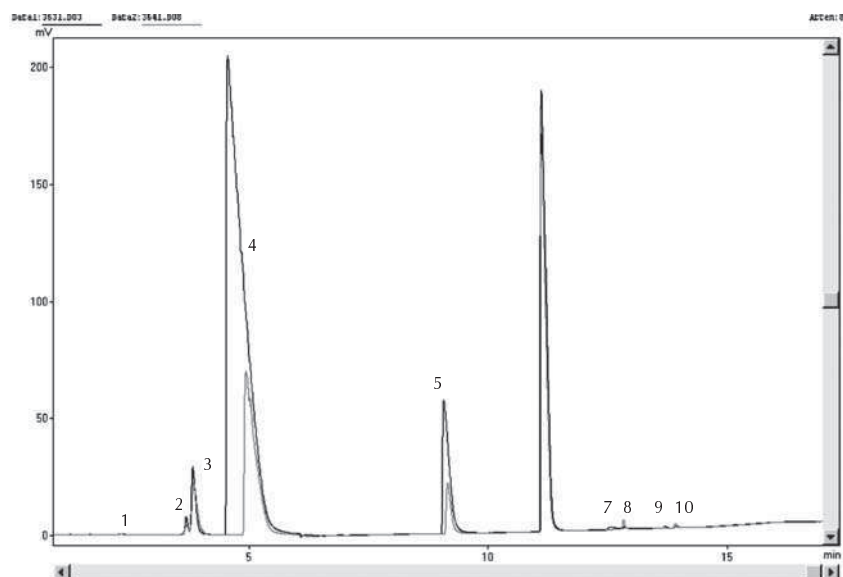
Gazy rozpuszczone w szkle wydobywa się drogą pracochłonnych operacji, a najczęściej metodą wysokotemperaturowej ekstrakcji próżniowej. Wykonanie tych czynności wymaga znajomości technik wysokiej próżni, ponieważ podstawowym urządzeniem jest rozbudowany układ próżniowy, umożliwiający wydobywanie gazów z rozgrzanej masy szklanej, pomiar objętości i wprowadzenie gazów do właściwego urządzenia analitycznego. Objętość gazu ekstrahowanego ze szkła może dochodzić nawet do 400% objętości badanego szkła.

Bardzo dużym problemem jest przeprowadzenie wyekstrahowanej próbki w całości do urządzenia analizującego, ponieważ ekstrakcja zachodzi w wysokiej temperaturze i otrzymany gaz ma tendencję do osadzania się na zimnych częściach układu znajdujących się po drodze [3].

W analizie pęcherzy gazowych aparatura musi spełniać wysokie wymagania, a największa trudność polega na uzyskaniu możliwie najwyższych czułości pomiarowych. W analizie gazów rozpuszczonych w szkle aparatura nie stwarza takiego problemu; w tym przypadku najtrudniejszą jej fazą jest ilościowe wydobywanie gazów fizycznie i chemicznie rozpuszczonych w szkle. Ze względu jednak na analizę m.in. składników powietrza (O_2 , N_2 , CO_2) aparatura, w obydwu przypadkach, nie może sprawić zawodu pod względem szczelności układu.



Ryc. 3. Stanowisko do wysokotemperaturowej ekstrakcji próżniowej: 1 – układ pomp próżniowych; 2 – piec sylitowy z komorą do wysokotemperaturowej ekstrakcji próżniowej; 3 – szafa sterująca pieca sylitowego



Ryc. 4. Przykładowy chromatogram analizy gazów wyekstrahowanych z próbek na przykładzie dodatku KNO_3 ; K-3,5-1400-2h – linia czarna; K-3,5-1400-4h – linia czerwona; piki: 1 – wodór; 2 – tlen; 3 – azot; 4 – tlenek węgla; 5 – X-1; 6 – dwutlenek węgla; 7 – woda; 8 – X-2; 9 – X-3; 10 – X-4; X – związek nieznan.

4. Kontrola zawartości gazów w szybach zespolonych

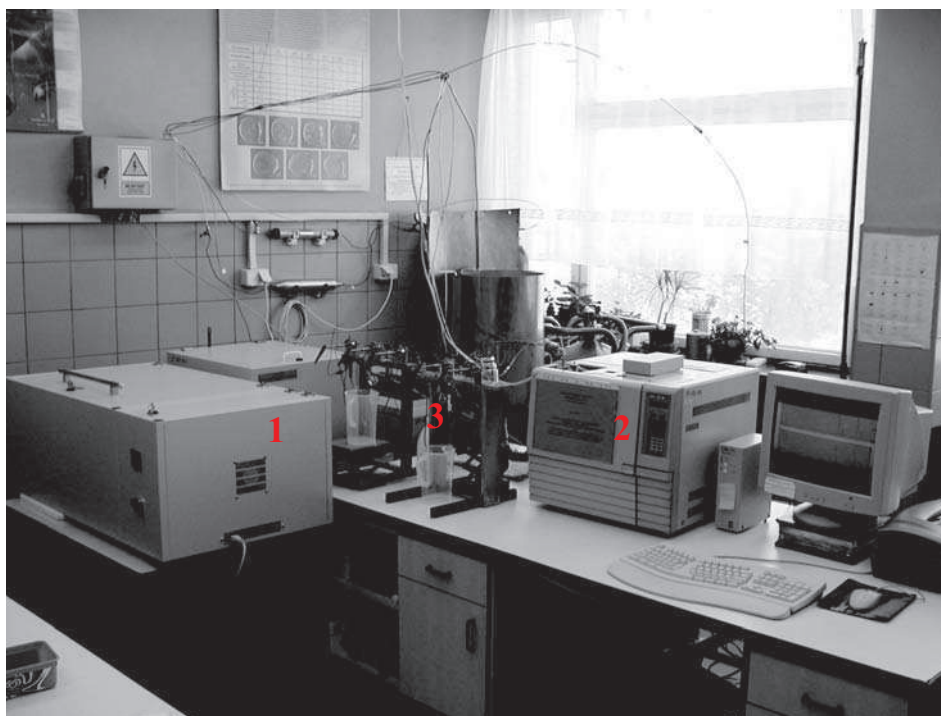
W konwencjonalnej szybie zespolonej przestrzeń pomiędzy taflami szkła wypełniona jest powietrzem. Hermetyczne uszczelnienie brzegów szyby umożliwia wymianę gazów z otoczeniem. Wprowadzając inny gaz do wnętrza szyby w miejsce powietrza, można w sposób trwały zmienić właściwości szyby zespolonej. Podstawowym zadaniem szyby zespolonej jest zapewnienie jak najlepszej izolacyjności termicznej. Ponieważ ok. 1/3 do 1/2 przenikania ciepła przez szybę zespoloną odbywa się drogą przewodnictwa cieplnego i ruchów konwekcyjnych w przestrzeni międzyszybowej, zatem zastępując powietrze gazem o niższej przewodności cieplnej (najczęściej argonem, kryptonem lub sześciofluorkiem siarki), uzyskuje się efekt istotnego obniżenia przenikania ciepła dla całej szyby zespolonej. Aby to osiągnąć, stopień wypełnienia gazem specjalnym szyby zespolonej powinien wynosić nie mniej niż 90% [4–6].

4.1. Kontrola ubytku gazu z przestrzeni międzyszybowej szyb zespolonych

Aby zapewnić wysoką izolacyjność cieplną oraz akustyczną szyby zespolonej, przestrzeń międzyszybową wypełnia się często różnymi gazami specjalnymi. W przypadku szyb zespolonych napełnianych powietrzem mniejsze znaczenie przywiązuje się do dyfuzji gazów, a bardziej zwraca uwagę na szczelność szyby, aby zapobiec przedostawaniu się pary wodnej do przestrzeni międzyszybowej. W przypadku zawartości gazu specjalnego w przestrzeni międzyszybowej szyb zespolonych wszelkie zmiany koncentracji w istotny sposób wpływają na właściwości szyb związane z oczekiwanym czasem użytkowania. Dobrą metodą oceny szczelności szyby jest chromatograficzne oznaczenie uchodzącego z przestrzeni międzyszybowej gazu.

Zasada metody: badaną próbkę szyby zespolonej zamyka się w szczelnej, termostatowanej kasecie, której objętość wewnętrzna tylko niewiele przekracza objętość zewnętrzną próbki. Za pomocą strumienia helu usuwane jest powietrze i szczelną kasetę zamyka się na okres tak długi, póki nie zostanie określona wypływająca z szyby ilość gazu w $\mu\text{g}/\text{h}$. Wychodzącą z próbki w określonym czasie ilość gazu przeprowadza się w strumieniu helu do chromatografu gazowego i tam analizuje. Straty gazu dla dobrej szyby powinna wynosić:

$$L_i < 1\% \times a^{-1}.$$



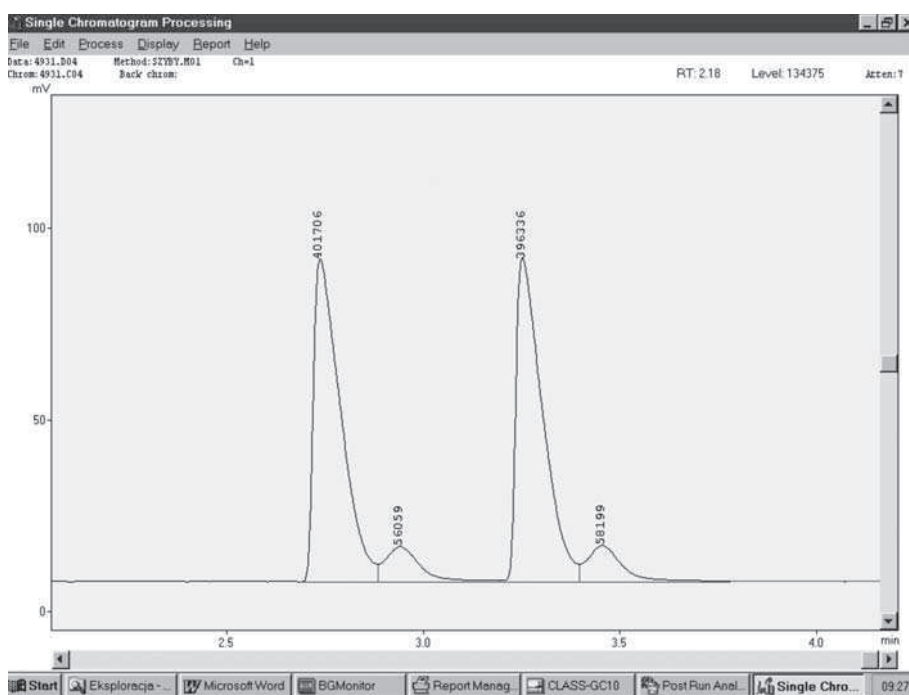
Ryc. 5. Stanowisko do badania ubytku gazu z przestrzeni międzyszybowej szyby zespolonej metodą chromatograficzną: 1 –kasetta termostatowana; 2 – chromatograf gazowy; 3 – zamknięty układ gazowy

4.2. Pomiar stopnia wypełnienia gazem specjalnym przestrzeni międzyszybowej szyby zespolonej

Jednym z parametrów niezbędnych do obliczenia strat gazu z przestrzeni międzyszybowej szyby zespolonej jest koncentracja gazu wewnątrz szyby zespolonej. Pomiar można wykonać za pomocą różnych urządzeń przenośnych bądź stacjonarnych, z zastrzeżeniem prawidłowego poboru próby gazu z przestrzeni międzyszybowej szyby zespolonej oraz metodyki przystosowanej do urządzenia analitycznego. Łatwość, z jaką gazy uciekają przez najmniejszą szczelinę, zaburzając wynik pomiaru, powoduje, że prace muszą być prowadzone bardzo ostrożnie i starannie, po dokładnym sprawdzeniu szczelności i sprawności aparatury w warunkach pomiaru [7].

Zasada metody: w listwę szyby zespolonej wbijany jest próbnik z uszczelką, przez który strzykawką chromatograficzną z przestrzeni międzyszybowej szyby zespolonej pobierana jest próbka gazu, którą następnie wprowadza się poprzez dozownik na kolumnę rozdzielczą chromatografu gazowego.

Gaz wypełniający przestrzeń międzyszybową szyby zespolonej jest mieszaniną gazu specjalnego i powietrza. Jako wynik analizy chromatograficznej otrzymujemy chromatogram zawierający charakterystyczne piki. Miarą zawartości poszczególnych gazów jest pole powierzchni pików odpowiadających poszczególnym składnikom mieszaniny. Wartości te przeliczane są na udział procentowy poszczególnych składników.



Ryc. 6. Przykładowy chromatogram z dwukrotnego pomiaru stopnia wypełnienia szyby zespolonej argonem – wypełnienie 87 %; pik pierwszy – suma argonu i tlenu; pik drugi – azot

Podsumowanie

Analiza gazów w szkle, dołąd nie zaczęto używać chromatografu, napotykała liczne trudności metodyczne. Ich rozwiązanie, obok dużej wiedzy analitycznej, jak i wiedzy z zakresu szkła, które będą zawsze niezbędne, wymagała dużo czasu. Jednak zbudowanie unikalnej instalacji badawczej, pomimo poniesionych kosztów, oddaje nieocenione usługi. Zwłaszcza w jednostce naukowej, zajmującej się badaniem jakości wyrobów szklanych i doradztwem w przypadku problemów technologicznych. Kontrola produkcji pozwala niejednokrotnie uniknąć poważniejszych następstw ekonomicznych i potwierdzić wysoką jakość oferowanych produktów. Chromatograf gazowy okazuje się doskonałym narzędziem diagnostycznym zarówno tam, gdzie ważna jest precyzja, jak i informacja ogólna.

Literatura

- [1] Kuśnierz A., Opracowanie chromatograficznej metody oznaczania zawartości i składu gazów w szkłe i zawartych w pęcherzykach gazowych. Sprawozdania ISiC OZ, Kraków 98-00.
- [2] Kuśnierz A., *Badania chromatograficzne gazów w szkłe*, [w:] *Materiały konferencji „Przemysł Szklarski”*, Ustroń 2007, s. 247–258.
- [3] Projekt badawczy Nr 7 T08D 054 21: Faza gazowa w szkłe.
- [4] Kuśnierz A., Siekierska T., Mazur B., *Nowe metody badań szyb zespolonych według norm europejskich*, „Świat Szklą” 2004, nr 5, s. 67–72.
- [5] Kuśnierz A., *Długotrwała metoda badania ubytku gazu z przestrzeni międzyszybowej*, „Świat Szklą” 2006, nr 10, s. 26–28.
- [6] PN-EN 1279-3: 2004: „Szkło w budownictwie. Szyby zespolone izolacyjne. Długotrwała metoda badania i wymagania dotyczące szybkości ubytku gazu oraz tolerancje koncentracji gazu”.
- [7] Kuśnierz A., Oznaczenie stopnia wypełnienia argonem przestrzeni międzyszybowej szyb zespolonych. Sprawozdania ISiC OZ, Kraków 1999.

ANNA KUŚNIERZ

GAS CHROMATOGRAPHY IN GLASS INDUSTRY

The chromatography is known since the beginning of 20th century. For many years the method was underestimated because its abilities and range of possible use were unknown. Currently it is one of most popular method in analytical chemistry. It is being used with great success in varied industrial laboratories, medicine, environment protection control, food industry and pharmacy. The paper shows the use of gas chromatography in analyzing gases in glass processing industry.