

Ogólny węgiel organiczny

– oznaczanie metodą ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej – cz. I

STRESZCZENIE | Artykuł opisuje podstawy działania detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID) do ciągłego pomiaru w zastosowaniach laboratoryjnych i przemysłowych.

SŁOWA KLUCZOWE | detektor płomieniowo-jonizacyjny, FID, analizator LZO

SUMMARY | The article describes the operation basics of Flame Ionization Detector (FID) for continuous measurement in lab and industrial usage.

KEY WORDS | Flame ionization detector, FID, LZO analyzer

W wielu laboratoriach i zakładach przemysłowych zachodzi konieczność pomiaru stężenia związków organicznych w czasie rzeczywistym. Potrzeby takie występują np. przy badaniach z zakresu katalizy czy adsorpcji, badaniach sprawności systemów zabezpieczających drogi oddechowe czy kontroli sprawności pochłaniaczy. W badaniach tych najczęściej skład gazu jest znany, potrzebne są natomiast informacje o zmianie stężenia w funkcji badanego parametru. Dlatego metoda ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej, pozwalająca na ciągłą kontrolę stężenia substancji organicznych z bardzo małym opóźnieniem czasowym, jest metodą bardzo wygodną. Dodatkową jej zaletą jest odporność na obecność innych składników w badanym gazie.

Metoda ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej została również wprowadzona jako metoda obowiązująca do pomiarów w zakresie ochrony środowiska Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2008 r. (Dz.U. 206, poz. 1291).

DETEKTOR FID – BUDOWA I ZASADA DZIAŁANIA

Detektor FID został opracowany w roku 1958 i do dzisiaj jest jednym z najbardziej popularnych detektorów stosowanych w analizie chemicznej. Zasadę jego działania przedstawia rys. 1. Podstawowymi elementami detektora są:

- palnik stanowiący kapilarę o wewnętrznej średnicy 0,1-0,3 mm,
- elektroda pomiarowa,
- elektroda polaryzująca.

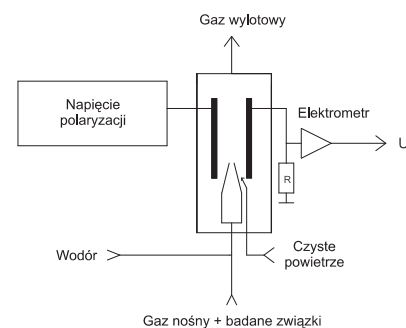
Palnik, do którego dostarczana jest mieszanina wodoru – badany gaz, umieszczony jest pomiędzy dwoma elektrodami. Dodatkowo do palnika doprowadzane jest czyste powietrze potrzebne do spalania wodoru. Pomiędzy elektrodami przepływa prąd proporcjonalny do ilości jonów znajdujących się w powietrzu dostarczanym do palnika i w spalinach powstałych ze spalania wodoru oraz badanego gazu.

Płomień czystego wodoru nie jonizuje powietrza i płynący prąd ma wartość minimalną 10^{-14} A. Wprowadzenie związków węgla do strumienia wodoru powoduje, że zwiększa się ilość jonów, co wpływa na wzrost prądu płynącego pomiędzy elektrodami. Prąd płynący pomiędzy elektrodami przepływa również przez rezystor, powodując powstanie na nim różnicy potencjału. Napięcie powstałe na rezystorze jest proporcjonalne do wartości przepływającego prądu, który jest proporcjonalny do zawartości węgla w badanym gazie.

Detektor wykrywa wszystkie związki organiczne, z wyjątkiem kwasu mrówkowego i dwusiarczku węgla. Sygnał detektora jest proporcjonalny do masy węgla w próbce, a nie liczby moli. Odchylenia od tej reguły są spowodowane obecnością w cząsteczce pierwiastków podstawionych, takich jak tlen, azot lub chlorowce, i zwiększają się ze wzrostem podstawienia. Odchylenia te są większe dla związków o mniejszej masie cząsteczkowej. Związki silnie chlorowcowane wychwytyują elektrony i odpowiada im mniejszy sygnał niż można by go oczekiwać z masy węgla.

Do prawidłowej pracy detektora potrzebne są elektroniczne układy wspomagające: zasilacz wysokiego napięcia, elektrometr, układy stabilizacji przepływu gazów.

Do wytworzenia napięcia polaryzacji potrzebny jest zasilacz dostarczający ujemne napięcie polaryzacji w granicach 180-300 V DC. Wielkość stosowanego napięcia zależy od konstrukcji detektora. Zbyt niskie napięcie spowoduje, że nie wszystkie



Rys. 1. Zasada działania detektora płomieniowo-jonizacyjnego



mgr Leszek Szapert

PREZES LAT SP. Z O.O.

CHARAKTERYSTYKI SPRAWNOŚCI	NORMA PN-EN 12619	NORMA PN-EN 13526
Zakres pomiarowy	0-20 (50) mg/m ³	0-50, 150 lub 500 mg/m ³
Wykrywalność	0,4 mg/m ³	5% granicznej wartości emisji
Czas odpowiedzi (0-90%)	krótszy niż 1 min	krótszy niż 1 min
Odchylenie od liniowości	maks. 0,4 mg/m ³	5% granicznej wartości emisji
Zakłócający wpływ tlenu	maks. 0,8 mg/m ³	5% granicznej wartości emisji
Zakres współczynników odpowiedzi:		
Węglowodory alifatyczne	od 0,90 do 1,10	od 0,9 do 1,2
Węglowodory aromatyczne	od 0,85 do 1,10	od 0,8 do 1,1

Tabela 1. Wybrane wymagania stawiane przez normy prawne detektorowi FID

jony dotrą do elektrody pomiarowej. Zbyt wysokie grozi wejściem w obszar wzmocnienia gazowego, co spowoduje zaburzenia liniowości sygnału detektora. W praktyce przy prawidłowo dobranym napięciu polaryzacji jego zmiana nawet w zakresie kilku procent nie powinna zmieniać wielkości sygnału.

W detektorze FID prąd płynący pomiędzy elektrodami przepływa również przez rezystor pomiarowy, powodując powstanie na nim różnicy potencjału. Potencjał ten jest proporcjonalny do wielkości prądu i oporu rezystora. Aby zmierzyć jego wartość, potrzebny jest układ pomiarowy (elektrometr) o bardzo wysokiej rezystancji wejściowej i bardzo małym prądzie polaryzacji. Minimalne wymagania dla elektrometru to rezystancja wejściowa na poziomie 10¹⁴ Ω przy prądzie wejściowym poniżej 10⁻¹² A. Innym bardzo ważnym parametrem elektrometru jest stabilność temperaturowa i długoczasowa. Ponieważ układy idealne nie istnieją, należy okresowo kontrolować dryf linii zerowej.

DETEKTOR O DZIAŁANIU CIĄGŁYM

Detektory FID znalazły zastosowanie nie tylko w chromatografach gazowych, ale także, już w latach 70. XX w., w analizatorach przeznaczonych do ciągłej kontroli zawartości substancji organicznych w powietrzu i gazach odlotowych. W odróżnieniu od chromatografów gazowych, gdzie do detektora kierowane są próbki pojedynczych substancji w gazie nośnym, rozdzielone uprzednio na kolumnie chromatograficznej, w analizatorach przeznaczonych do pracy ciągłej do detektora kierowany jest bezpośrednio badany gaz. Rozwiązanie to umożliwia pomiar ciągły zawartości organicznych połączeń węgla w badanym gazie, ale nie pozwala na ich rozróżnienie. Zasada pracy analizatora przedstawiona jest na rys. 2. Podstawowe elementy analizatora to:

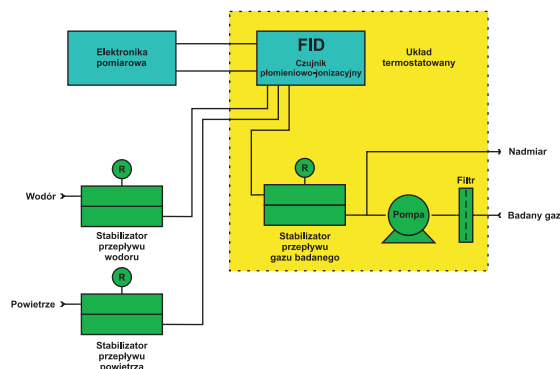
- detektor FID,
- stabilizator przepływu wodoru,
- stabilizator przepływu powietrza do zasilania detektora FID,
- stabilizator przepływu badanego gazu (układ dozujący),
- pompa,
- termostat,
- układ elektroniki pomiarowo-sterującej.

Aby uzyskać dobrą powtarzalność wyników, w analizie konieczne jest zapewnienie następujących warunków:

- utrzymanie bardzo dobrej stabilności przepływu wszystkich gazów,
- stosowanie gazów o wysokiej czystości,
- zapewnienie stabilności temperaturowej detektora.

WYMAGANIA NORMATYWNE DLA DETEKTORA FID

Obecnie obowiązują dwie normy dotyczące oznaczania ogólnego węgla organicznego - norma PN-EN 12619 i norma



Rys. 2. Zasada pracy ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej

PN-EN 13526. Wprawdzie obie normy odnoszą się do badań emisji, ale mogą być również przydatne do oceny systemów pomiarowych stosowanych do innych badań. Niektóre z wymagań stawianych przez normy detektorowi FID zestawiono w tabeli 1.

reklama

Analizator Ogólnego Węgla Organicznego AWE 3

Cechy:

- Ciągły pomiar zawartości związków organicznych w gazach o dowolnym poziomie tlenu
- Brak wpływu pary wodnej, CO i CO₂ na dokładność pomiaru
- Zabudowany czujnik zawilgocenia gazu
- Możliwość współpracy z systemami pomiarowymi i komputerem
- Ustawiane poziomy alarmu
- Automatyyczny stoper
- Zasilanie wodorem z generatora stanowiącego wyposażenie

Przeznaczenie:

- Badania z zakresu katalizy i adsorpcji
- Badanie środków ochrony osobistej
- Badania z zakresu ochrony środowiska
- Ciągły monitoring na emiterach

Analizator spełnia wymagania stawiane przy pomiarach emisji zarówno w spalarniach odpadów, jak i emisji LZO (wg norm PN-EN 12619 i PN-EN 13526).



Informacja techniczno-handlowa:

LAT Sp. z o.o.

40-101 Katowice, ul. Chorzowska 73A
tel./fax 032 259 94 43, 032 354 13 59
www.lat.com.pl