

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240677**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424059**

(51) Int.Cl.  
**G01N 30/60 (2006.01)**  
**B01J 20/282 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **27.12.2017**

(54)

**Pakowana kolumna chromatograficzna**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**01.07.2019 BUP 14/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**16.05.2022 WUP 20/22**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAKUB BARTYZEL, Kraków, PL  
JANUSZ ROSIEK, Kraków, PL  
JAROSŁAW NĘCKI, Przybyśławice, PL  
MIROŚŁAW ZIMNOCH, Kraków, PL  
KAZIMIERZ RÓŻAŃSKI, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Patrycja Rosół**

**PL 240677 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest pakowana kolumna chromatograficzna znajdująca zastosowanie do chromatografii gazowej, zwłaszcza do rozdzielania gazów szlachetnych.

Chromatografia gazowa jest najczęściej stosowaną metodą do szybkiej analizy złożonych mieszanin związków chemicznych oraz oceny ich czystości z możliwością użycia niewielkiej ilości analizowanej substancji, zarówno w różnych dziedzinach przemysłu, jak i w laboratoriach.

W chińskim zgłoszeniu wzoru użytkowego CN 203688513 (U) ujawniono mikro pakowaną kolumnę chromatograficzną do wykrywania mikro i śladowych ilości tlenu i argonu w gazie. Stanowi ją spiralna rurka o średnicy wewnętrznej 1 mm i długości 6 m, wypełniona sitem molekularnym 5Å o granulacji 80–100 mesh, przy czym na obu końcach rurki umieszczono korki wykonane z waty szklanej. Szybka i skuteczna detekcja mikro i śladowych ilości tlenu i argonu może być realizowana w temperaturze 50°C i może być zakończona w ciągu 4 minut.

Znana jest z chińskiego zgłoszenia CN 104880520 (A) pakowana kolumna chromatograficzna, która wykonana jest poprzez złożenie ze sobą dwóch elementów z wykonanymi na ich powierzchniach spiralnymi mikro kanałami. Położenie kanałów w jednym elemencie odpowiada położeniu w drugim. Kolumna powstaje poprzez nałożenie na siebie tych dwóch elementów z kanałami wypełnionymi substancją czynną.

W publikacji S. S. Raj i in., pt.: „Gas Chromatographic Analysis of Oxygen and Argon at Room Temperature”, Journal of Chromatographic Science, 1996, 34 (10), p.465–467, opisano metodę analizy tlenu i argonu w temperaturze pokojowej, stosując dwukolumnowy system chromatografii gazowej, zawierający jednolite wypełnienie, które stanowi sito molekularne 5Å lub tlenek glinu z palladem oraz z wykorzystaniem jako gazu nośnego wodoru.

W zgłoszeniu patentowym CN101865897 A ujawniono urządzenie do rozdzielania lub wykrywania argonu, azotu i tlenu w mieszanym gazie płynu podziemnego, które składa się z układu do pobierania próbek, układu rozdzielania i układu detekcji połączonych sekwencyjnie. Układ rozdzielania zawiera jednostkę katalityczną utleniania, którą stanowią sita molekularne i pallad, jednostkę adsorpcji wilgoci umieszczoną za jednostką katalityczną utleniania oraz kolumnę rozdzielającą umieszczoną za jednostką adsorpcji wilgoci.

W publikacji E. J. Havlena, Jr., K. A. Hutchinson pt.: „Determination of Argon, Oxygen and Nitrogen by Gas Chromatography”, Journal of Gas Chromatography, 6 (8), p.419–420, opisano sposób jednoczesnego oznaczania argonu, azotu i tlenu. Metoda opiera się na katalitycznym tworzeniu H<sub>2</sub>O z O<sub>2</sub> w obecności palladu i H<sub>2</sub>, jest wysoce specyficzna dla O<sub>2</sub>. W publikacji przedstawiono kolumnę z wypełnieniem sitem molekularnym 5Å aktywowanym w temperaturze 350°C przez godzinę, oraz komercyjnym materiałem o nazwie Porapak T o granulacji 80/100 mesh i Porapak Q o granulacji 80/100 mesh, pokrytym chlorkiem palladu. W sposobie, ze względu na użycie wypełnienia typu Porapak, stosuje się stosunkowo wysokie temperatury pracy kolumny na poziomie 110°C. Jako gaz nośny jest stosowany wodór.

Istotą pakowanej kolumny chromatograficznej w postaci rurki ze stali nierdzewnej z wypełnieniem zawierającym sito molekularne i z umieszczonymi na obu końcach zatyczkami blokującymi jest to, że zatyczki blokujące wykonane są od strony podawania próbki z drobnej plecionki ze stali nierdzewnej, a od strony warstwy zewnętrznej z włókna szklanego, natomiast wewnątrz rurki znajduje się wypełnienie, składające się z trzech warstw o jednakowej długości. Dwie warstwy zewnętrzne zbudowane z sita molekularnego 4Å o wzorze Na<sub>2</sub>O•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2SiO<sub>2</sub>•9/2H<sub>2</sub>O i o granulacji 60–80 mesh są rozdzielone warstwą wewnętrzną, będącą mieszaniną sita molekularnego 4Å o wzorze Na<sub>2</sub>O•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2SiO<sub>2</sub>•9/2H<sub>2</sub>O i o granulacji 60–80 mesh w ilości 50–70% objętościowych, z proszkiem w ilości 30–50% objętościowych, składającym się z ziaren tlenku glinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, z naniesioną warstwą palladu w ilości 1–10% wagowych.

Korzystnie długość kolumny wynosi 2,4 m, natomiast długość każdej z warstw wypełnienia wynosi 0,8 m.

Korzystnie kolumna składa się z rurki, która jest wyprofilowana w kształcie litery „C”.

Pakowana kolumna chromatograficzna według wynalazku umożliwia analizę argonu w próbkach zawierających tlen w umiarkowanej temperaturze do 65°C. Kolumna pozwala na uniknięcie pików tlenowego z eluatu i analizę wyłącznie pików pochodzącego od argonu.

Wynalazek przedstawiono bliżej w przykładzie wykonania i na rysunkach, na których fig. 1 przedstawia schematycznie kolumnę w przekroju wzdłużnym, fig. 2 – chromatogram próbki powietrza na nieaktywowanej kolumnie, a fig. 3 – chromatogram próbki powietrza na aktywowanej kolumnie.

Pakowana kolumna chromatograficzna według wynalazku (fig. 1) jest wykonana z rurki 1 ze stali nierdzewnej o długości 2,4 m wyprofilowanej w kształcie litery „C”, końce której wyposażone są w zatyczki blokujące 2, wykonane od strony podawania próbki z drobnej plecionki ze stali nierdzewnej, a od strony warstwy zewnętrznej 3 z włókna szklanego. Wewnątrz rurki 1 znajduje się wypełnienie, składające się z trzech warstw o długości 0,8 m każda, przy czym dwie warstwy zewnętrzne 3 stanowi sito molekularne  $4\text{\AA}$  o wzorze  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$  o granulacji 60–80 mesh, pomiędzy którymi usytuowana jest warstwa wewnętrzna 4, będąca mieszaniną sita molekularnego  $4\text{\AA}$  o wzorze  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$  i o granulacji 60–80 mesh w ilości 65% objętościowych oraz proszku w ilości 35% objętościowych, składającego się z ziaren tlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z naniesioną warstwą palladu w ilości 1–10% wagowych.

Przed przystąpieniem do analizy kolumnę poddaje się aktywacji (fig. 2 i 3), która ma na celu nasycenie palladu naniesionego na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wodorem. Polega ona na przepuszczeniu w temperaturze  $65^\circ\text{C}$  przez kolumnę przez około 15 minut mieszaniny zawierającej 6% objętościowych wodoru w czystym helu, co pozwala na późniejsze wykonanie 13–15 analiz próbek o objętości  $2\text{ cm}^3$  i o atmosferycznym stężeniu tlenu, po czym kolumnę należy ponownie aktywować przez okres 20–30 minut bez zmiany temperatury. Po aktywacji przystępuje się do analizy próbki, zawierającej mieszaninę gazów, zawierającą objętościowo: 78% azotu, 21% tlenu i 1% argonu, którą wprowadza się do kolumny w strumieniu helu. W pierwszej warstwie zewnętrznej 3 następuje wstępny rozdział składników, następnie w warstwie wewnętrznej 4 następuje kataliza zawartego w próbce tlenu do wody w obecności zawartego w palladzie wodoru, przy czym woda jest usuwana w drugiej zewnętrznej warstwie 3.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Pakowana kolumna chromatograficzna składająca się z rurki ze stali nierdzewnej z wypełnieniem zawierającym sito molekularne oraz z zatyczek blokujących umieszczonych na jej obu końcach, **znamienna tym**, że zatyczki blokujące (2), wykonane są od strony podawania próbki z drobnej plecionki ze stali nierdzewnej, a od strony warstwy zewnętrznej z włókna szklanego, natomiast wewnątrz rurki (1) znajduje się wypełnienie, składające się z trzech warstw o jednakowej długości, przy czym dwie warstwy zewnętrzne (3) są zbudowane z sita molekularnego  $4\text{\AA}$  o wzorze  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$  i o granulacji 60–80 mesh, rozdzielone warstwą wewnętrzną (4), będącą mieszaniną sita molekularnego  $4\text{\AA}$  o wzorze  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$  i o granulacji 60–80 mesh w ilości 50–70% objętościowych z proszkiem w ilości 30–50% objętościowych, składającym się z ziaren tlenku glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z naniesioną warstwą palladu w ilości 1–10% wagowych.
2. Kolumna, według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jej długość wynosi 2,4 m, natomiast długość każdej z warstw wypełnienia wynosi 0,8 m.
3. Pakowana kolumna, według zastrz. 1, **znamienna tym**, że składa się z rurki, która jest wyprofilowana w kształcie litery „C”.

Rysunki

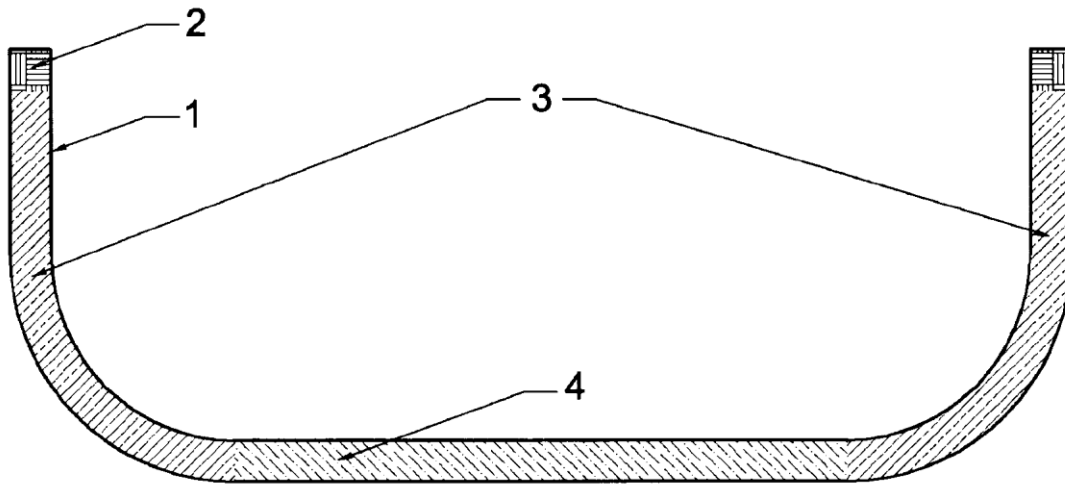


Fig. 1

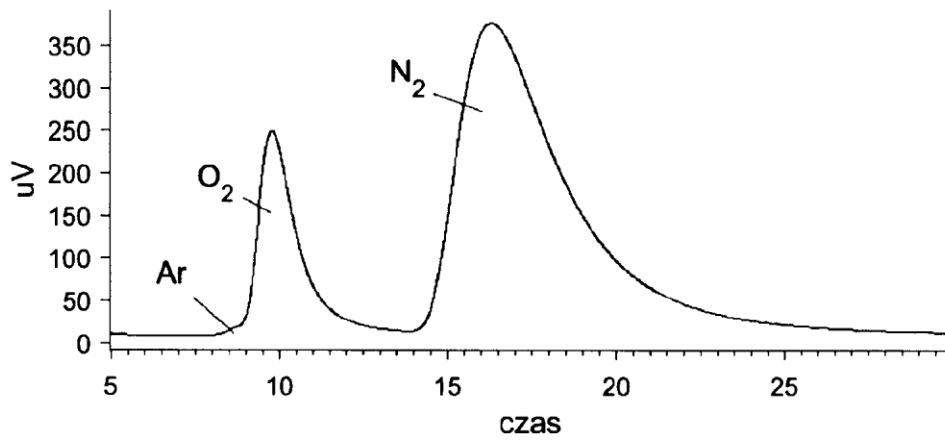


Fig. 2

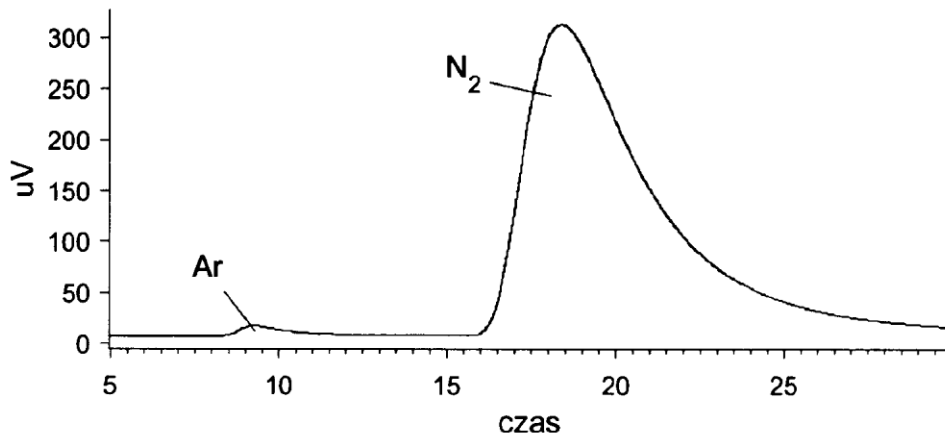


Fig. 3