

Marek Gąsiorek

ZASTOSOWANIE CHROMATOLOGRAFII GAZOWEJ DO ANALIZ PROSTYCH, NIEORGANICZNYCH ZWIĄZKÓW AZOTU I SIARKI W POWIETRZU I GAZACH ODLOTOWYCH

Streszczenie

Przedstawiono możliwości metody chromatografii gazowej w celu jakościowych oznaczeń prostych, nieorganicznych związków azotu (N_2O , NO , NO_2 , NH_3) i siarki SO_2 , CS_2 , COS , H_2S .

Wykazano dużą przydatność tej metody w przypadku analizy w/w związków w obecności tlenu, azotu, tlenków węgla, pary wodnej itp., co kwalifikuje chromatografię gazową do grupy nielicznych metod, pozwalających na kompleksową analizę powietrza i jego zanieczyszczeń — związków azotu i siarki.

Summary

The possibilities of the gas chromatography method for qualitative and quantitative analysis of some simple, inorganic nitrogen compounds (N_2O , NO , NO_2 , NH_3) and sulphur compounds (SO_2 , CS_2 , COS , H_2S) were shown. The large utility of this method for analysis of above mentioned compounds in the presence of oxygen, nitrogen, carbon oxides, water vapour etc, was indicated. Gas chromatography, is one of the rare methods, which makes possible a full analysis of air and its pollutions — compounds of nitrogen and sulphur.

Gazowe związki azotu i siarki są niewątpliwie jednymi z najbardziej szkodliwych zanieczyszczeń atmosfery. Wzrastająca z roku na rok emisja tych związków do atmosfery jest związana z ciągłym rozwojem energetyki, różnych gałęzi przemysłu, a także transportu samochodowego.

Powszechnie znany jest szkodliwy wpływ gazowych związków azotu i siarki na organizm ludzki, zwierzęta, rośliny, jak również na wodę, glebę, zabudowania itp. Niezmiernie ważnym jest więc problem rodzaju tych związków, jak również ich stężeń w powietrzu atmosferycznym.

W przypadku pomiarów ilościowych, szczególne trudności pojawiają się wtedy, gdy tlenki siarki i azotu oraz inne gazy (CO , CO_2 , H_2O) występują obok siebie, co może doprowadzić i często doprowadza do znacznych błędów podczas oznaczania ich stężeń, o ile nie stosuje się wysoce selektywnych metod, analizujących wybiórczo poszczególne związki.

Wydaje się, że dogodniejszym sposobem jest rozdział mieszaniny ba-

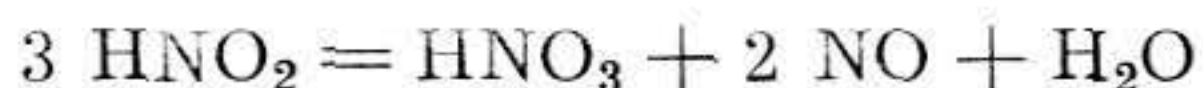
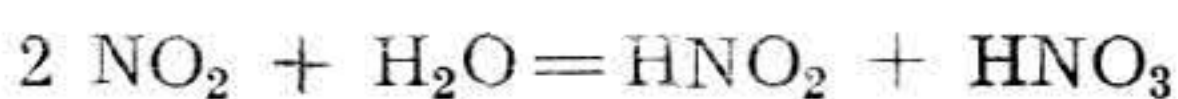
danych związków, po którym dopiero następuje ich detekcja. Wymogi te spełnia wystarczająco metoda chromatografii gazowej.

W przypadku analizy tlenków azotu: N_2O , NO , a zwłaszcza silnie utleniającego NO_2 stosuje się odporną na korozję aparaturę, a także chemicznie bierne sorbenty i wypełnienia kolumn chromatograficznych. Kolumny te zwykle są szklane, choć spotyka się też teflonowe. Jako detektory stosuje się katarometry, oraz detektory wychwyty elektronów. Te ostatnie pozwalają analizować NO_2 do granicy $10^{-4} \div 10^{-5} \%$.

Sorbentem, pozwalającym na rozdział tlenków azotu, jest zwykle żel krzemionkowy [1], uprzednio ogrzewany 4 godziny w temperaturze $600^\circ C$ i do momentu napełnienia kolumny przechowywany w temperaturze $280^\circ C$. Tego rodzaju preparatyka wypełnienia kolumny chromatograficznej powoduje, że w temperaturze $-50^\circ C$ izotermi adsorpcji tlenków azotu są liniowe, co pociąga za sobą symetrię pików chromatograficznych i dobry ich rozdział. Metoda ta pozwala szybko analizować mieszaniny: NO , N_2O , CO , CO_2 , N_2 i O_2 .

W przypadku oznaczania stężeń NO_2 , zupełnie zadowalającymi wypełnieniami są: uwodniony silikażel, Al_2O_3 lub sita molekularne [2].

Woda zaadsorbowana na ich powierzchni reaguje z NO_2 według reakcji:



Tworzący się kwas azotowy jest nieodwracalnie sorbowany przez wypełnienie kolumny, a ilość NO , wydzielającego się z rozkładu HNO_2 jest proporcjonalna do stężeń NO_2 . Gaz nośny i analizowana próba nie powinny jednak zawierać O_2 jak i NO . W przypadku stosowania sit molekularnych typu 5A, kolumnę wygrzewa się w temperaturze $300^\circ C$, w ciągu 20 godzin w celu usunięcia wody, po czym przepuszcza hel i tlen [3]. Już w temperaturze pokojowej uzyskuje się dobry rozdział N_2O i NO , gdyż NO_2 ulega nieodwracalnej sorpcji wewnątrz komór zeolitu. Próbowano także analizować tlenki azotu, stosując jako wypełnienie kolumn wysokoporowate polimery (porapaki, chromosorby) [4]. Wadą tych wypełnień jest ich zdolność do reakcji z NO_2 , co zniekształca częściowo wyniki analiz.

Pełny rozdział mieszaniny NO , N_2O , NO_2 oraz O_2 , H_2 , CO i CO_2 uzyskano stosując zestaw trzech kolumn, wypełnionych kolejno: Carbowaxem 1500 naniesionym na szklane kulki, polisorbem i sitami molekularnymi 13 X. Kolumna z Carbowaxem 1500 pracowała w temperaturze $-176^\circ C$ lub $100^\circ C$. W pierwszym przypadku wymrażano tlenki azotu i CO_2 , co pozwalało na rozdział H_2 , O_2 i CO na kolumnie z zeolitem 13 X. W przypadku drugim, desorbowano pozostałe gazy, które ulegały rozdziałom na polisorbie i zeolicie 13 X.

Rozdział tlenków azotu od SO_2 można uzyskać przy zastosowaniu kolumny chromatograficznej z wypełnieniem teflonowym, powleczonym warstewką fluoroalkanu. Natomiast selektywne sorbenty, które pozwalają na rozdział i analizę tlenków azotu w mieszaninie z CO i lotnymi węglowodarami, otrzymuje się przez impregnację silikażelu solami Fe^{++} , Cu^+ , Ag^+ .

Należy zaznaczyć, że analizy chromatograficzne tlenków azotu są szybkie. Pewne trudności powoduje jedynie obecność NO_2 z uwagi na wysoką reaktywność tego związku (reakcje z wodą, grupami OH sorbentów, atakowanie części metalowych aparatury itp.).

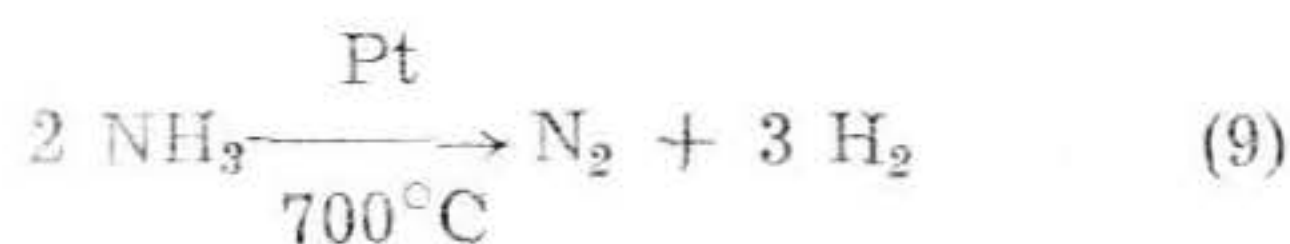
W celu analizy chromatograficznej mieszanin gazowych zawierających amoniak, zaleca się stosowanie różnych wypełnień. Z reguły są to: proszek szklany, kwarcowy, teflonowy lub celit — 545, na które nanosi się takie fazy ciekłe jak: wysokowrzące alkohole, trójetanoloaminę itp.

Często stosuje się sadzę grafitowaną, sita molekularne lub parapak Q [6, 7].

Do analizy NH_3 w mieszaninie zawierającej H_2S , parę wodną, lotne węglowodory i tlenki węgla, stosuje się dwie kolumny wypełnione porapakem Q, z których jedna pracuje w temp. -78°C , a druga w temperaturze pokojowej. [7].

O ile stężenie NH_3 nie przekracza 1%, zaleca się przeprowadzenie amoniaku w azot w specjalnych mikroreaktorach umieszczonych przed kolumną chromatograficzną zawierającą zeolit 13 X lub 5A. W ten sposób, analizując bezpośrednio azot, określa się pośrednio stężenie NH_3 .

Czułość tej metody osiąga poziom $5 \cdot 10^{-5}$ g NH_3 . Amoniak przeprowadza się w azot na zasadzie reakcji:



Jeśli mieszanina gazów zawiera obok NH_3 także H_2O , N_2 i N_2H_4 , należy stosować układ dwóch kolumn chromatograficznych, z których pierwsza zawiera porapak Q, a druga chromosorb W z naniesioną fazą ciekłą, składającą się z dwuetanoloaminy (72%), alkoholu laurynowego (18%) i jodku sodu (10%) [10].

Oznaczanie stężeń NH_3 metodą chromatografii gazowej jest dość proste i szybkie. Pojawiają się jednak trudności, gdy obok NH_3 znajduje się H_2O . Obniża się wtedy czułość metody. Stąd przy małych stężeniach NH_3 należy stosować metody analizy pośredniej [8, 9].

Analizę chromatograficzną mieszanin gazowych zawierających takie związki jak: SO_2 , H_2S , CS_2 , COS , zwykle przeprowadza się w standartowej

aparaturze, stosując detektory wychwyty elektronów (EAD) lub katarometry (TCD). Detektory EAD są bardziej czułe niż TCD: wykrywają H_2S i SO_2 w ilościach $10^{-4} \div 10^{-5}\%$. Ze względu na korodujące działanie SO_2 , zwłaszcza w obecności pary wodnej, zaleca się stosowanie aparatury odpornej na korozję. Jako wypełnienia kolumn chromatograficznych, najczęściej używa się porowate polimery (porapaki, polisorby) lub różne typy żelu krzemionkowego.

Spotyka się także wypełnienia będące nośnikami z osadzoną na nich polarną fazą ciekłą [11, 12]. W taki sposób, wykorzystując teflon z naniesionym skwalanem, dokonano rozdziału mieszaniny zawierającej SO_2 , CS_2 , H_2S , CO i CO_2 [11].

Dla stężeń SO_2 przekraczających wartość 0,2%, w obecności silanizowanych chromosorbów G lub P, pokrytych fazą ftalanu izodecyłowego, już w temperaturze 35°C udaje się dobrze rozdzielić H_2S od SO_2 [12].

Jeśli lotnym związkowi siarki towarzyszą węglowodory, konieczne jest stosowanie takich wypełnień jak porapak Q, które można wykorzystać także przy analizie mieszanin gazowych zawierających obok SO_2 i H_2S także O_2 , N_2 , CO_2 i Ar [13].

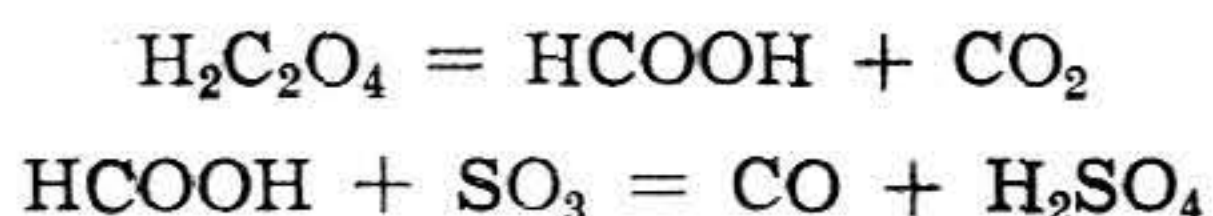
W układzie dwóch kolumn wypełnionych porapakiem Q, na jednej z nich w temperaturze 90°C rozdzielają się SO_2 , H_2S i CO_2 , na drugiej w temperaturze -70°C rozdziałowi ulegają CO , Ar , O_2 , N_2 [13]. W przypadku gdy analizowane związki występują w postaci mikrodomieszek, zwykle stosuje się wzbogacanie próbek np. przez sorpcję H_2S i SO_2 zeolitem 13 X. W przypadku związków siarki nie jest to konieczne, o ile detekcję prowadzi się przy pomocy detektora płomieniowo-fotometrycznego lub detektora wychwyty elektronów. Większe trudności wynikają z nieodwracalnej adsorpcji mikroilości H_2S , SO_2 i COS na powierzchni sorbentów. Z tego względu do analiz powietrza zawierającego niewielkie ilości związków siarki należy wykorzystywać wypełnienie teflonowe, lub silanizowany chromosorb W i porapak Q.

Przydatne jest również kondycjonowanie wypełnień kolumn chromatograficznych analizowanymi gazami przed właściwymi pomiarami [14].

Należy zauważyć, że bardzo pomocne okazują się chromatografy gazowe zaopatrzone w kriostaty i posiadające możliwość programowania liniowego wzrostu temperatury. Umożliwia to rozdział i analizę mieszanin gazowych zawierających związki siarki i azotu obok siebie. Stosując kolumnę wypełnioną chromosorbem W z naniesioną fazą oleju silikonowego DC-550, rozdzielono i zanalizowano mieszaninę: H_2S , SO_2 , COS , N_2O , CO_2 . Rozdział gazów rozpoczynano w temperaturze -35°C , po czym stopniowo ją podwyższano, aż do momentu elucji SO_2 [15].

Znaczne trudności występują jedynie przy oznaczaniu stężeń SO_3 , z uwagi na wysoką reaktywność tego związku. Sprawdzona jest metoda

pośredniej analizy SO_3 , która opiera się na reakcji z kwasem szczawio-
wym [16]



Strumień gazów zawierający SO_3 przepuszcza się przez kolumnę z kwa-
sem szczawiovym. Równowagową ilość CO poddaje się rozdzielaniu od
pozostałych gazów na typowych wypełnieniach, w zależności od składu
całej mieszaniny.

Ogólnie uważa się, że zastosowanie chromatografii gazowej do ilo-
ściowych analiz związków siarki, w tym i mikrozanieczyszczeń, jest ce-
lowe i pożyteczne.

Wydaje się, że metodę chromatograficznej analizy związków azotu i siar-
ki w atmosferze, jak również w gazach spalinowych i innych miesza-
nach par i gazów charakteryzuje kilka zalet:

- możliwość jednoczesnego rozdzielania i detekcji poszczególnych skład-
ników,
- eliminacja szkodliwego wpływu obecności jednych składników na wy-
niki analiz innych składników tej samej mieszaniny,
- wysoka czułość i dokładność,
- duża selektywność (np. przy zastosowaniu detektora płomieniowo-fo-
tometrycznego dla związków siarki),
- szybkie oznaczanie i rejestracja zanieczyszczeń azotowych i siarko-
wych.

Najnowsze badania w zakresie chromatograficznego rozdzielania próbek za-
nieczyszczonego powietrza starają się doprowadzić do pełniejszej auto-
matyzacji stosowanej aparatury, co powinno być podstawą do konstruk-
cji całkowicie zautomatyzowanych zestawów chromatograficznych, poz-
walających na kompleksową analizę powietrza, jak również różnego ro-
dzaju gazów odlotowych.

SPIS LITERATURY

- [1]. Lefort H., Tarrago X., *J. Chromatogr.*, 1959, 2, 218.
- [2]. Pust H., Greene S., *Anal. Chem.*, 1958, 6, 1039.
- [3]. Dietz R., *Anal. Chem.*, 1968, 10, 1976.
- [4]. Wilhite W., Hollis O., *J. Gas Chromatogr.*, 1968, 2, 84.
- [5]. Ustinowskaja I., *Izw. Sibirskowo otd. AN. SSSR, Ser chim.*, 1972, 1, 103.
- [6]. Rambeau G., *Chim, anal.*, 1970, 7, 774.
- [7]. Jones C., *Anal. Chem.*, 1967, 14, 1858.
- [8]. Jenkins R., Cheek C., Linnenbom V., *Anal. Chem.*, 1966, 9, 1257.
- [9]. Diedrich A., Bult R., Ramaradhya, *J. Gas Chromatogr.*, 1967, 7, 241.

-
- [10]. Contour G., Tranchant J., Pannetier G., Bull. Soc. chim. France., 1967, 8, 2962.
- [11]. Janak J., Staszewski R., Coll. Czech. Chem. Commun., 1962, 3, 932.
- [12]. Mitooka M., Japan Analyst., 1972, 9, 1242.
- [13]. Obermiller E., Chalier G., Gas J., Chromatogr., 1968, 3, 446.
- [14]. Aubry M., Gillot B., J. Chromatogr., 1968, 1, 130.
- [15]. Giannovario J., Gondek R., Grob R., J. Chromatogr., 1974, 1, 1.
- [16]. Bond R., Mullik W., Pinchin F., J. Chem. Ind., 1963, 48, 1902.