

Grzegorz BOCZKAJ^{1*}, Marian KAMIŃSKI^{2*}

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny,
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej,
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com^{1*}, mknkj@chem.pg.gda.pl^{2*}

Zastosowanie chromatografii gazowej z detektorami selektywnymi w analityce lotnych związków siarki i azotu

Gas chromatography with selective detection in analytics of sulfur and nitrogen volatile compounds

Streszczenie: Techniki chromatograficzne odgrywają ważną rolę we współczesnej chemii analitycznej. W celu zapewnienia miarodajnych informacji uzyskiwanych w wyniku analizy konkretnej próbki, konieczne jest stosowanie metod pozwalających na uzyskanie możliwie kompleksowej informacji, w odniesieniu do kluczowych zagadnień stanowiących obszar zainteresowania analityka, korzystnie w jak najkrótszym czasie.

Szczególnym problemem w analizie próbek różnego typu, tak środowiskowych, jak również procesowych analizowanych w ramach zakładowej kontroli jakości jest analityka związków występujących na śladowym poziomie, a mających znaczący wpływ na właściwości analizowanego medium, szczególnie gdy ich dopuszczalna zawartość jest limitowana. Do tej grupy analitów zaliczają się lotne związki siarki (LZS) i azotu (LZA).

W pracy przedstawiono przegląd metod analizy lotnych związków siarki i azotu z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej. Scharakteryzowano zasadę działania stosowanych detektorów oraz opisano istotę ich wysokiej selektywności.

Słowa kluczowe: chromatografia gazowa GC, selektywna detekcja, lotne związki siarki LZS, lotne związki azotu LZA

Abstract: The chromatographic techniques perform an important role in modern analytical chemistry. In order for reliable analytical information achieved during analysis of specific sample, the applied methods should result in possibly comprehensive data regarding to key values of interests of the analyst, preferably as fast as it is possible.

A specific issue in the analysis of the samples of different kind, i.e. environmental or used for quality control in the industry, states the analytics of the compounds at trace level of content, which influence the properties of analyzed substance, especially when the maximal content of the compounds is limited i.e. the content of volatile sulfur (VSC) or nitrogen compounds (VNC).

The paper presents a review of methods of the analysis of volatile sulfur and nitrogen compounds with the use of gas chromatography. The principle of operation and the essence of its selectivity is described in details.

Key words: gas chromatography (GC), selective detection, volatile sulfur compounds (VSC), volatile nitrogen compounds (VNC)

1. Wstęp (Introduction)

Wraz z rozwojem chromatografii gazowej jako wysokosprawnej techniki rozdzielania stosowanej w analityce, na rynku pojawiło się wiele komercyjnych rozwiązań w zakresie metod detekcji analitów dedykowanych oznaczeniom lotnych związków siarki (LZS) i azotu (LZA). W obu przypadkach główne zastosowania to:

- Analityka procesowa strumieni gazowych, ale także ciekłych, w których obecność LZS i LZA musi być kontrolowana z uwagi na ich „trujący charakter” względem katalizatorów (szczególnie LZS), a także w celu kontroli procesowej układów oczyszczających.
- Kontrola jakości produktów, w tym przede wszystkim paliw, w których zawartość azotu i siarki jest limitowana – w tym zakresie zastosowanie GC dotyczy głównie produktów gazowych (gaz ziemny, LPG) oraz niskowrzących produktów ciekłych.
- Monitoring stanu środowiska.
- Kontrola jakości w przemyśle spożywczym.

Kontrola zawartości lotnych związków siarki z punktu widzenia oceny wielkości emisji związków o charakterze odorowym, analityka ukierunkowana na identyfikację i oznaczanie lotnych związków siarki wydaje się być oczywista. Powszechnie znany jest charakter zapachowy (złowonny) związków siarkoorganicznych. Wedle ogólnej reguły, odorowość związków siarki rośnie z ich lotnością, tj. granica wyczuwalności związków bardzo lotnych o niskiej masie cząsteczkowej, tj. siarkowodór czy metanotiol, jest znacznie niższa niż wyższych tioli lub siarczków. Rozwój chemii analitycznej przyniósł stosunkowo szeroki zakres technik analitycznych stosowanych w oznaczaniu lotnych związków siarki. W przypadku LZA oprócz wpływu na złowonność, problem ich występowania w powietrzu dotyczy także ich ekotoksyczności (głównie pirydyna i jej pochodne).

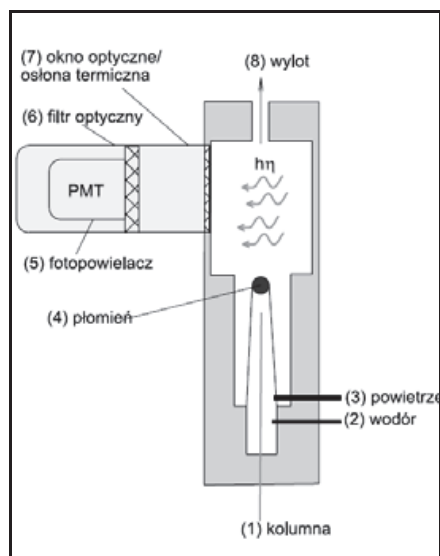
Obecnie stosowane detektory pozwalają na oznaczanie analitów z grupy LZS i LZA na poziomie kilkudziesięciu ppb bez potrzeby wzbogacania próbki. Równie istotna jest także wysoka selektywność detektorów, co pozwala na analizę próbek nawet o bardzo złożonej matrycy bez konieczności wykonywania czasochłonnych etapów przygotowania próbki do analizy chromatograficznej.

Celem niniejszej pracy jest scharakteryzowanie dostępnych metod analizy LZS i LZA techniką chromatografii gazowej.

2. Analityka lotnych związków siarki (LZS) (Analytics of volatile sulfur compounds - VSC)

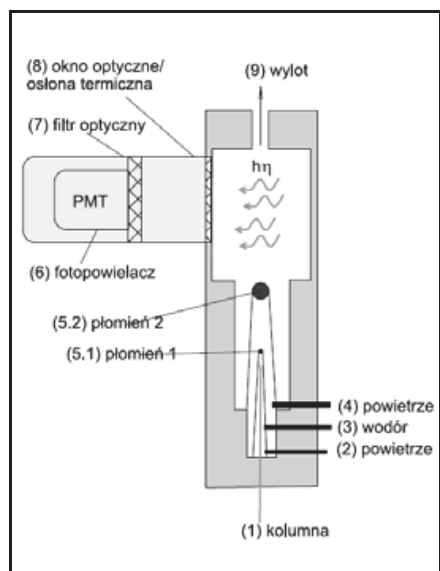
W początkowym okresie rozwoju chromatografii gazowej problem stanowiła niedostatecznie czuła i selektywna detekcja, uniemożliwiająca bezpośrednie analizy próbek powietrza (związki siarki są wyczuwalne na poziomie znacznie poniżej 1 ppb). Problem stanowiła także niedostateczna selektywność

detektorów, w przypadku analizy produktów naftowych, w których zawartość siarki jest limitowana. Do momentu wynalezienia detektorów selektywnych do oznaczeń stosowano detektory ciepłoprzewodnościowy (TCD) oraz płomieniowo-jonizacyjny (FID). W obu przypadkach konieczne było jednak osiągnięcie całkowitego rozdzielenia analizaownych związków od pozostałych lotnych składników próbki. Pierwszym powszechnie używanym detektorem selektywnym wykorzystywanym w chromatografii gazowej był **płomieniowy detektor fotometryczny** (ang. **Flame Photometric Detektor**) FPD [1-4] (rys. 1).



Rys. 1. Schemat detektora płomieniowo-fotometrycznego (FPD)

Fig. 1. Schematic drawing of flame photometric detector (FPD); (1) column, (2) hydrogen, (3) air, (4) flame, (5) photomultiplier, (6) optical filter, (7) optic window/thermal shield, (8) exhaust



Rys. 2. Schemat dwupłomieniowego detektora fotometrycznego (DFPD)

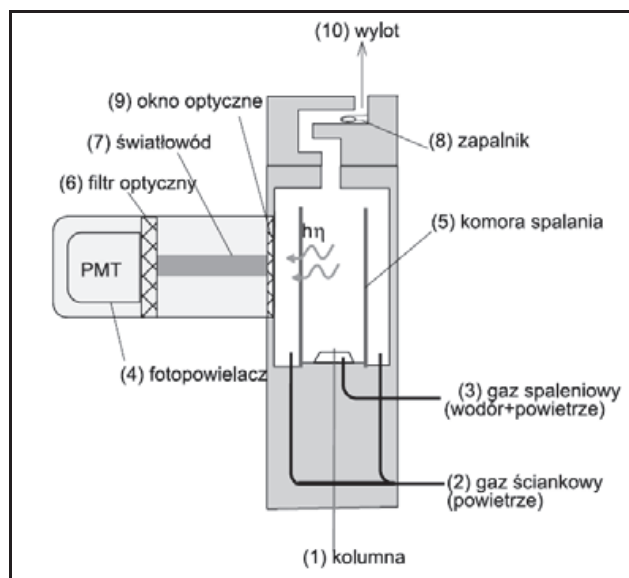
Fig. 2. Schematic drawing of dual flame photometric detector (DFPD); (1) column, (2) air, (3) hydrogen, (4) air (5.1) flame 1, (5.2) flame 2, (6) photomultiplier, (7) optical filter, (8) optic window/thermal shield, (9) exhaust

Znane są dwie odmiany detektora jedno- i **dwupłomieniowa (Dual-FPD)** [5] (rys. 2). Spaleniu związków siarki w płomieniu wodorowo-tlenowym (bogatym w wodór, o charakterze redukcyjnym) towarzyszy powstanie takich indywiduów, jak HS^* , S^* , S_2^* , SO^* , H_2S , SO_2 [3], które przechodzą w stan wzbudzenia, a następnie emitują promieniowanie, którego maksimum przypada na długość fali 394 nm podczas powrotu do stanu podstawowego. Zjawisko to określa się mianem chemiluminescencji. Intensywność promieniowania jest miarą zawartości związków siarki w próbce. Zmiana proporcji wodoru do powietrza oraz wymiana filtrów w układzie optycznym odpowiedzialnym za wyselekcjonowanie charakterystycznej długości fali pozwala na oznaczanie także innych grup związków - halogenopochodnych, związków azotu, fosforu, jak również związków metaloorganicznych. Na rynku istnieje model FPD z dwoma fotopowielaczami, co umożliwia jednoczesną rejestrację chemiluminescencji siarki i fosforu, a także hybryda detektora FID/FPD [6]. Czułość detekcji wynosi <50 pg siarki/sekundę, selektywność siarki do węgla: 10^4 do 10^5 , a zakres liniowości: 10^3 [7].

Detektor FPD nie zapewnia jednak odpowiedniej czułości oraz selektywności w stosunku do węgla. Dużym ograniczeniem jest również silne zjawisko wygaszania (quenchingu) chemiluminescencji siarki, polegające na obniżaniu odpowiedzi detektora, poprzez zakłócanie procesu wzbudzania przez koeluujące węglowodory. W detektorze w atmosferze bogatej w wodór węglowodory są spalane do tlenku węgla. Powstała w wyniku jednoczesnego spalania siarka przechodzi we wzbudzony dimer S_2^* . Obecny tlenek węgla powoduje ubytek aktywnych form wodorowych H° , odpowiedzialnych za powstawanie wzbudzonych indywiduów siarkowych. Pierwszym rozwiązaniem technicznym tego problemu był detektor FPD dwupłomieniowy. Wersja dwupłomieniowa została opracowana w celu usunięcia problemu zakłóceń chemiluminescencji przez efekty cieplne spalania kolejnych związków eluowanych z kolumny, jak również gaszenia płomienia przy większych stężeniach próbki. Zastosowany w nim drugi płomień miał na celu wywoływanie chemiluminescencji przy założeniu zachodzenia reakcji ubocznych jedynie w pierwszym płomieniu. Skutkuje to odpornością na wygaszanie na poziomie do $0,4 \mu\text{g C/s}$, ale również obniżeniem czułości detektora spowodowanej stosowaniem większych przepływów w detektorze, a zatem rozcieńczenia próbki.

Nowoczesnym rozwiązaniem jest modyfikacja detektora FPD, polegająca na pulsacyjnym (w FPD płomień pali się w sposób ciągły) zapalaniu płomienia w detektorze. Działanie impulsowego **płomieniowego detektora fotometrycznego (PFPD)** (rys. 3) [8] oparte jest na rozchodzącym się płomieniu, który kończy się w zespole szklanej komory spalania [9].

Rozchodzący się płomień wywołuje charakterystyczne reakcje spalania analitu i wzbudzenia pierwiastków w nim występujących, co w konsekwencji skutkuje emisją światła o specyficznej długości fali i czasie trwania. Poprzez zmiany parametrów pracy detektora można wpływać na kinetykę rozchodzenia się płomienia. Wykorzystując zjawisko opóźnienia emisji (maksimum chemiluminescencji siarki przypada na 6 milisekundę od impulsu

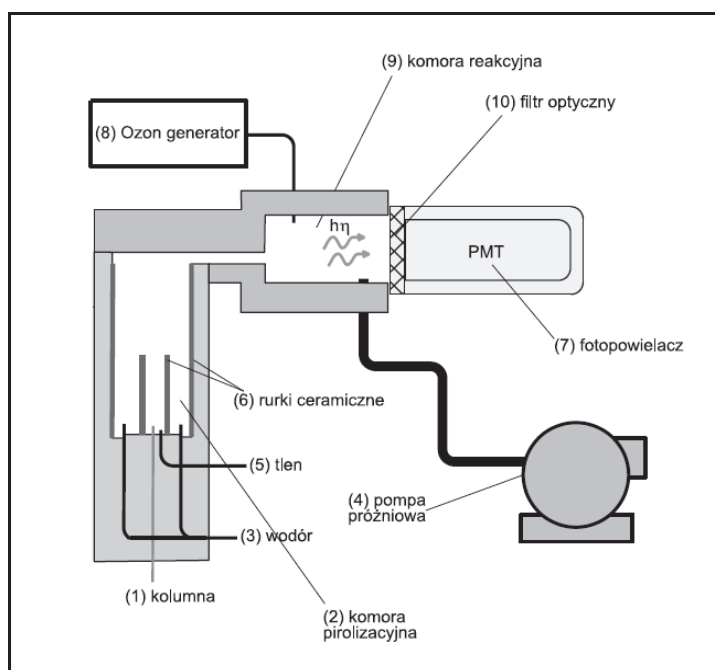


Rys. 3. Schemat pulsacyjnego detektora płomieniowo-fotometrycznego (PFPD)

Fig. 3. Schematic drawing of pulsed flame photometric detector (PFPD); (1) column, (2) wall gas (air), (3) combustion gas (hydrogen + air), (4) photomultiplier, (5) combustor, (6) optical filter, (7) light rod, (8) igniter, (9) optical window, (10) exhaust

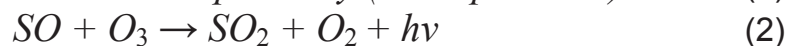
płomienia) i charakterystycznego czasu trwania chemiluminescencji (do 24 ms), uzyskano poprawę selektywności PFPD i obniżenie wartości tła. Zastosowano mniejsze, w porównaniu z klasycznym FPD, prędkości przepływu przez detektor, w celu zwiększenia stężenia analitu w komorze spalania. Kolejną innowacją jest zastosowanie elektroniki pozwalającej na zliczanie sygnału w zadanych przedziałach czasu chemiluminescencji. Pozwala to na wyselekcjonowanie sygnału pochodzącego od oznaczanego pierwiastka, co zwiększa czułość detektora, a przede wszystkim czyni go wysoce selektywnym. Zasadniczy przepływ gazu ma miejsce przez komorę spalania w kierunku zapłonika. Umożliwia to dokładne określenie czasu opóźnienia pomiędzy kolejnymi impulsami. Częstotliwość impulsów wynosi od 3 do 4 Hz. Konfiguracja przepływów w detektorze pozwala na pracę zarówno przy niższych, jak również wyższych częstotliwościach. Wzrost częstotliwości impulsów skutkuje większą liczbą punktów przypadających na pik chromatograficzny, co pozwala zwiększyć powtarzalność analiz. Przy mniejszej częstotliwości na jeden impuls przypada większa masa analitu, co pozwala natomiast na zwiększenie czułości detektora. Do typowych zastosowań stosuje się częstotliwość 3,4-3,7 Hz. W celu zminimalizowania opóźnienia usunięcia spalonego analitu z detektora, pomocniczy przepływ powietrza kierowany jest na zewnątrz komory spalania. Zasadniczy i pomocniczy przepływ gazu noszą nazwę gazu spaleniowego i gazu ściankowego. Impulsowe rozprzestrzenianie się płomienia składa się z czterech faz. W pierwszej fazie komora spalania zostaje wypełniona gazami. W tym samym czasie gazy ściankowe usuwają spaliny do wydmuchu. W momencie rozprzestrzeniania się gazu w komorze spalania do strefy zapłonika następuje ich zapalenie. Rolę zapłonika odgrywa żarząca się spirala z drutu platynowego. Zainicjo-

wany płomień rozprzestrzenia się w dół detektora po krętej trasie, która ma za zadanie nie dopuścić światła zapłonu do fotopowielacza i trafia do komory spalania. Przy optymalnych parametrach pracy detektora następuje propagacja płomienia aż do podstawy komory spaleniowej. Analit eluowany z kolumny zostaje spalony przez rozchodzący się płomień, a zawarte w analizie indywiduala przechodzą w stan wzbudzony, co skutkuje chemiluminescencją. Emitowane fotony są transportowane przez światłowód i filtr optyczny do fotopowielacza. Sygnał z fotopowielacza ulega wzmocnieniu w szybkim elektrometrze. Sterownik detektora przekształca sygnał elektroniczny na sygnał analogowy. W trakcie impulsu w PFPD zachodzą reakcje, w wyniku których powstają indywiduala CH^* , C_2^* i OH^* pochodzące od gazów spaleniowych oraz węglowodorów. Indywidua te charakteryzuje się jako tło, a ich emisja trwa od 1 ms do 4 ms – na tej podstawie możliwe jest wykonywanie oznaczeń ze względu na węgiel w drugim kanale elektroniki detektora. W wyniku spalania związków siarki powstają rodniki S_2^* , których maksimum emisji przypada na przedział 5-6 milisekund, a emisja przy optymalnych parametrach pracy trwa do 24 ms. Spaleniu związków fosforu towarzyszy powstawanie rodników HPO^* , emisja promieniowania przypada na przedział 3(4) ms - 15 ms. Pozwala to na wyselekcjonowanie zliczanego sygnału. Zastosowanie systemu bramkującego umożliwia detekcję dwóch pierwiastków w próbce w tym samym czasie, jeśli można dla ich detekcji stosować ten sam filtr i fotopowielacz. Czulość detekcji wynosi dla siarki <1 pg/s, selektywność siarka/węgiel 10^5 - 10^6 . Zakres liniowości 10^4 [7]. Innym nowoczesnym rozwiązaniem jest **chemiluminescencyjny detektor siarki (ang. sulfur chemiluminescence detektor SCD)** (rys. 4) [10-15].



Rys. 4. Schemat budowy chemiluminescencyjnego detektora siarki - azotu (SCD/CND/CLND)
 Fig. 4. Schematic drawing of sulfur/nitrogen chemiluminescence detector (SCD/CND/CLND);
 (1) column, (2) pyrolyzer, (3) hydrogen, (4) vacuum pump, (5) oxygen, (6) ceramic tubes,
 (7) photomultiplier, (8) ozone generator, (9) chemiluminescence cell, (10) optical filter

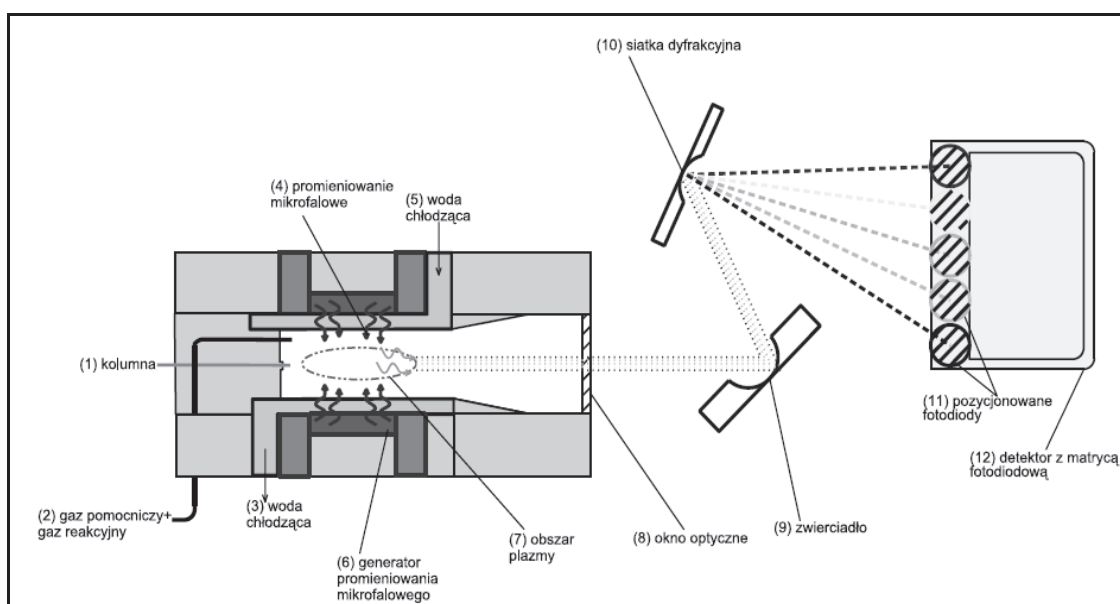
Zasada działania detektora polega na rozkładzie substancji zawierających siarkę w temperaturze 800°C w komorze pirolizacyjnej z utworzeniem tlenku siarki SO (reakcja (1)), który jest kierowany do próżniowej komory reakcyjnej, w której kontaktowany jest z ozonem.



W wyniku reakcji powstaje wzbudzony dwutlenek siarki i następuje chemiluminescencja (reakcja (2)). Czulość detekcji wynosi <0,5 pg siarki/s, selektywność 10^6 - 10^7 , a zakres liniowości 10^5 [7].

Zjawisko chemiluminescencji wykorzystywano również w niekomercyjnych rozwiązaniach z zakresu detekcji związków siarki. Jednym z ciekawszych rozwiązań było zastosowanie fluoru jako czynnika odpowiedzialnego za wywołanie chemiluminescencji [16], a także systemy do pomiarów on-line wykorzystujące pułapki sorpcyjne oraz detekcję przy wykorzystaniu chemiluminescencji wywoływanej ozonem [17].

Do detekcji związków siarkoorganicznych stosuje się również **detektor emisji atomowej (ang. atomic emission detector AED)** (rys. 5) [17-20] oraz spektrometrię mas w trybie SIM (ang. *selected ion monitoring*) [11, 20, 21].



Rys. 5. Schemat budowy detektora emisji atomowej (AED)

Fig. 5. Schematic drawing of atomic emission detector (AED); (1) column, (2) makeup gas + reagent gas, (3) water cooling outlet, (4) microwave radiation, (5) water cooling inlet, (6) microwave generator/discharge tube, (7) plasma, (8) optical window, (9) mirror, (10) diffraction grating, (11) positionable photodiodes, (12) diode array detector

W przypadku zastosowania detektora AED, emisja atomowa jest wywoływana za pośrednictwem plazmy helowej sprzężanej mikrofalowo. Emitowane światło przechodzi przez układ optyczny odpowiedzialny za rozsz-

czepienie widma na poszczególne długości fali, następnie światło o określonej długości fali trafia na matrycę pozycjonowanych fotodiod.

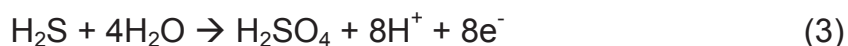
W technice GC-MS, w trybie SIM, dla związków siarki wybierane są charakterystyczne jony, dla których prowadzona jest detekcja. W przypadku wyboru więcej niż jednego jonu, na podstawie stosunku intensywności poszczególnych monitorowanych jonów, można określić „czystość” pików. W ten sposób można ograniczyć ryzyko popełnienia błędów w oznaczeniach ilościowych w przypadku ko-elucji analitów.

Ostatnie dwa rozwiązania (AED i MS), pomimo wielu zalet (takich jak w przypadku AED możliwość pracy na kilku kanałach jednocześnie, co pozwala na jednoczesne oznaczanie kilku pierwiastków, oraz możliwość pewniejszej identyfikacji w przypadku MS poprzez porównanie intensywności kilku monitorowanych jonów), w wielu przypadkach nie zapewniają odpowiedniej selektywności, a zatem często nie spełniają podstawowej roli - detekcji związków siarki występujących na poziomie śladowych zawartości w próbce o skomplikowanej matrycy.

Ogólną zaletą detektorów siarki wykorzystujących zjawisko chemiluminescencji (FPD, PFPD, SCD) jest bliska równomolowej odpowiedź detektora, bez względu na strukturę związków siarki [10, 11]. W przypadku detektorów wykorzystujących ozon jako czynnik wzbudzający, badania kinetyczne wskazują, że reakcja wzbudzania jest reakcją psedu-pierwszorzędową, co zapewnia liniową odpowiedź detektorów w zakresie pięciu rzędów wielkości. Detektor PFPD charakteryzuje się „kwadratową” odpowiedzią, a zależność liniową uzyskuje się w zakresie pięciu rzędów wielkości poprzez pierwiastkowanie sygnału detektora.

Detektory PFPD, SCD [14] oraz AED znajdują również zastosowanie w oznaczaniu rozkładu temperatury destylacji związków siarki obecnych w produktach naftowych. Najlepsze rezultaty metodą tzw. destylacji symulowanej (ang. *SIMulated DISTillation* SIMDIS) uzyskiwane są w przypadku pierwszych dwóch detektorów ze względu na ich o ponad dwa rzędy wielkości wyższą selektywność w stosunku do węgla.

Stosunkowo nowym rozwiązaniem jest amperometryczny detektor siarki [26]. Zasada działania tego detektora polega na konwersji LZS obecnych w eluacie w atmosferze redukcyjnej do siarkowodoru. Powstały siarkowódor przepływa przez celkę elektrochemiczną, w której następuje utlenianie siarkowodoru. Zmierzony ładunek jest proporcjonalny do stężenia siarkowodoru powstałego w pierwszym etapie. Schemat reakcji można zapisać poniższym równaniem:



Czułość detekcji: ≤ 20 pg S/s, selektywność siarka/węgiel 10^6 , liniowość 10^3 , detektor charakteryzuje się równomolową odpowiedzią na siarkę [26].

Istnieją także inne detektory, które umożliwiają selektywną detekcję LZS, tym niemniej ze względu na ich znacznie mniejsze zastosowanie autorzy niniejszej pracy postanowili jedynie wymienić je w sposób hasłowy. Są to m.in.: detektor

fotjonizacyjny (ang. *photo ionization detektor*, PID), detektor przewodnościowy Halla (ang. *electrolytic conductivity detektor*, ELCD), a także detektor wychwytu elektronów (ang. *elektron capture detektor*, ECD).

Zarówno w przypadku identyfikacji i oznaczania związków siarkoorganicznych w próbkach wody i powietrza, stosuje się techniki wzbogacania próbki (głównie w przypadku próbek gazowych) oraz techniki izolacji analitów siarkoorganicznych ze skomplikowanej matrycy, jaką są ciekłe próbki środowiskowe (np. ścieki). Izolację analitów z próbek wody prowadzi się w większości przypadków z wykorzystaniem techniki analizy fazy nadpowierzchniowej (ang. *Headspace*). Wyróżnić można dwie główne grupy metod - metodę statyczną [27, 28] (pobieranie próbki gazu znajdującego się bezpośrednio nad fazą wodną, po ustaleniu się równowagi termodynamicznej pomiędzy fazami), często w połączeniu z mikroekstrakcją do fazy stałej (ang. *solid phase microextraction*, SPME) [25-38], a także dynamiczną analizę fazy nadpowierzchniowej (technika wymywania z jednoczesnym wychwytem, ang. *Purge and Trap*, P&T) [24, 28] (wykorzystano tylko etap wymywania z bezpośrednim wprowadzaniem próbki do chromatografu), [19, 29] (z zastosowaniem dodatkowego etapu zawężania pasma analitów na mikrokriopułapce). Niektórzy autorzy stosowali również przed P&T dodatkowo derywatyzację związków siarki do siarkowodoru przy pomocy niklu Raney'a, a następnie wymywanie do płuczki z octanem cynku [30]. W przypadku próbek gazowych stosuje się zatężanie analitów z wykorzystaniem kriopułapek [31, 32], mikroekstrakcję do fazy stałej [33] oraz rurki sorpcyjne [34, 35]. Autorzy zwracają jednak uwagę na problemy z ilościową desorpcją niektórych składników np. sulfotlenku dimetylowego (DMSO). Proponowanym rozwiązaniem było bezpośrednie dozowanie próbki wody, stosując tzw. pułpkę retyencyjną (odcinek pustej dezaktywowanej rurki z topionej krzemionki - ang. *fused silica*) przed właściwą kolumną chromatograficzną [36]. Zastosowanie detektorów o wysokiej czułości pozwala jednak w wielu przypadkach na dokonanie bezpośredniego oznaczenia zawartości LZS, bez wzbogacania próbki [37].

3. Analityka lotnych związków azotu (LZA) (*Analytics of volatile nitrogen compounds - VNC*)

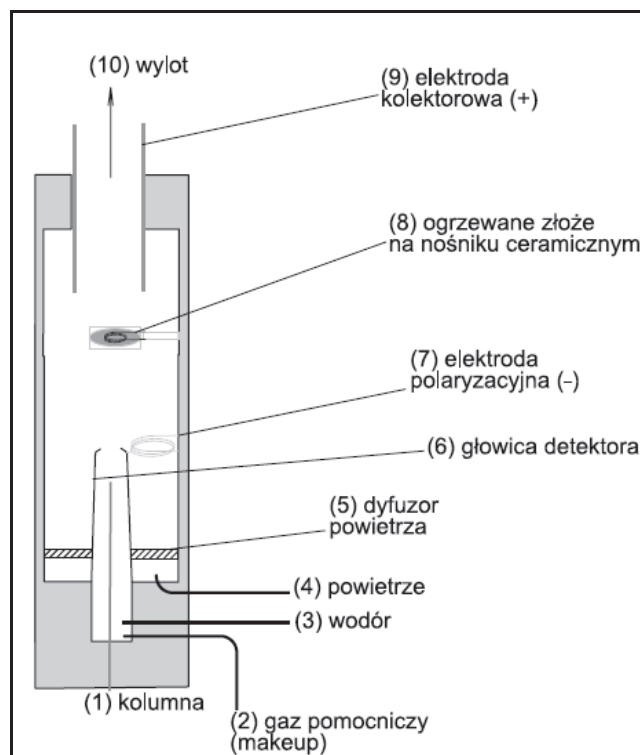
Podobnie jak w przypadku związków siarkoorganicznych, oznaczanie związków organicznych azotu w próbkach środowiskowych, jak również kontroli procesów technologicznych, ma duże znaczenie. Wynika to przede wszystkim z ich toksyczności (np. pirydyna i jej pochodne), a także złoŃności. Połączenie chromatografii gazowej z selektywnym detektorem lotnych związków azotu jest tematem wielu prac jeszcze z pierwszej połowy XX wieku. Jednym z interesujących rozwiązań było zastosowanie postkolumnowej derywatywacji związków azotu do amoniaku [38] (w strumieniu wodoru na katalizatorze niklowym oraz kulometryczne oznaczanie końcowe zawartości amoniaku w eluacie w funkcji czasu chromatografowania [39, 40]. Zaprojektowany układ pozwalał również na wprowadzanie próbki bezpośrednio do

reaktora, gdzie zachodziła derywatywacja, tak aby oznaczyć sumaryczną zawartość azotu w próbce.

Powszechnie do oznaczania lotnych związków azotu wykorzystuje się selektywną detekcję przy pomocy detektora azotu i fosforu (ang. *Nitrogen - Phosphorous Detektor* NPD) [41-46] (rys. 6), detektora chemiluminescencji azotu (ang. *Chemiluminescence Nitrogen Detektor*, CND- przez niektórych autorów określany skrótem CLND) (rys. 4) [47] - wykorzystanie płomieniowego detektora chemiluminescencji azotu do oznaczania dwutlenku azotu [14], spektrometrii mas [48] często w połączeniu z NPD (z reguły wykorzystuje się podział eluatu za kolumną na dwa detektory przy użyciu trójdrożnego łącznika do GC) [44, 44, 49, - porównanie różnych systemów podziału próbki dla jednoczesnej detekcji NPD-MS, [8] i detektora wychwytu elektronów [50] w przypadku stosowania derywatywacji odczynnikami posiadającymi w swojej strukturze atomy halogenów [39, 51, 52]. Spektrometria mas jest chętnie zastępowana detektorami NPD (w miarę możliwości i wymagań co do zakresu uzyskiwanej informacji analitycznej) ze względu na znacznie niższe koszty utrzymania [45]. Detektora NPD wykorzystuje się również w przypadku derywatywacji związków odczynnikami zawierającymi azot [53] - oznaczanie bisfenolu z wykorzystaniem bromoacetonitrylu jako upochodniacza.

Współcześnie wykorzystywany detektor NPD, został przedstawiony przez Kolba i Bischoff'a w 1974 r. Jego budowa różniła się od wcześniej stosowanego tzw. *alkali FID*'a. Alkaliczny metal wykorzystywany w detektorze jest nielotny - krzemian rubidu ($Rb_2^*SiO_2$) został osadzony na złożu szklanym. Do ogrzewania wykorzystano drut platynowy zamiast płomienia, oraz wykorzystano znacznie mniejszy przepływ objętościowy wodoru w detektorze (ok. 2 ml/min), który nie pozwalał na podtrzymanie płomienia w detektorze. Dzięki temu uzyskano stosunkowo niską wartość tła (na poziomie piko lub nanoamperów), wysoką czułość i selektywność oraz większą stabilność w porównaniu z AFID [54].

Detektor NPD klasyfikuje się jako detektor termojonizacyjny, w wielu trybach pracy - nie tylko azotu i fosforu. Przez termojonowy rozumie się, że przyczyną powstawania ładunku elektrycznego jest jonizacja analitów na ogrzewanej specyficznej stałej powierzchni. Ponieważ aktywny pierwiastek nie stanowi całego złoża, obecnie używa się terminu źródło jonizacji termojonowej. Zasada działania polega na wytworzeniu w głowicy detektora aktywnej warstewki granicznej lub plazmy, która istnieje podczas ogrzewania źródła do temperatury 600-800°C, zasilanej wodorem 2-5 ml/min (w dużym strumieniu powietrza - ok. 100 ml/min). Anality doprowadzone do głowicy zostają rozłożone do elektroujemnych indywidualów (NO_2 , CN, PO_2), które wytwarzają negatywnie naładowane jony (CN^- , PO^- , PO_2^- i PO_3^-). Wykorzystuje się złoże rubidowe lub cezowe. Ogrzewanie odbywa się poprzez transport ładunku przez drut platynowy. W przypadku detekcji łącznie azotu i fosforu należy używać niewielkiego przepływu wodoru i nie dopuszczać do zapalenia się płomienia, w przypadku detekcji tylko fosforu wykorzystuje się duży strumień wodoru i dopuszczalne jest palenie się płomienia.



Rys. 6. Schemat budowy detektora azotu i fosforu (NPD)

Fig. 6. Schematic drawing of nitrogen phosphorus detector (NPD); (1) column, (2) makeup gas, (3) hydrogen, (4) air, (5) air, (6) air diffuser, (7) polarizing electrode, (8) heated ceramic bead, (9) collector electrode

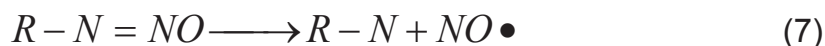
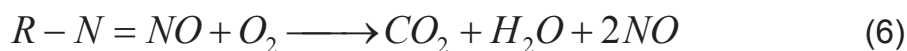
Ogrzewane żłoże alkaliczne emituje elektrony, które odbierane są na anodzie i wytwarzają prąd tła. W przypadku elucji analitów następuje ich rozkład oraz jonizacja powstałych indywidualnie. Jony są zbierane na elektrodzie kolektorowej o potencjale kilkuset volt. Czułość detekcji wynosi ok. 0,5 pg/ml P i 1 pg/ml N. Problem stanowią zmiany sygnału - detektor jest czuły m.in. na parę wodną, która może powodować przemianę krzemianu alkalicznego do wodorotlenku i wolnej krzemionki. Kolejnym problemem jest zmiana aktywności i straty żłoże, którego ubytek również powoduje zmiany sygnału w trakcie pracy. Detektor NPD ma liniową odpowiedź na poziomie 10^4 . Selektowność i czułość detektora jest regulowana wielkością strumienia wodoru oraz ładunku przepływającego przez cewkę. Przepływ wodoru wpływa na stężenie atomów wodoru w reaktywnej warstwie gazowej i determinuje odpowiedź detektora na eluowane związki. Zwiększanie prądu powyżej niezbędnej progowej wartości tła pozwala na zwiększenie czułości nawet 10-krotnie. Istotną rolę odgrywa również przewodnictwo cieplne mieszaniny gazów w detektorze. W przypadku używania helu (zamiast azotu) jako gazu pomocniczego należy zwiększyć prąd cewki oraz temperaturę detektora.

Stosunkowo nowym rozwiązaniem jest detektor ENPD (ang. *electrolyzer-powered nitrogen-phosphorus detector*). W tym detektorze mieszanina gazów optymalna do pracy w trybie azot – fosfor jest generowana elektrolitycznie (na ogół 0,3 M roztwór KOH, elektrody z pyłem niklowym) [7].

Innym, obecnie bardzo popularnym rozwiązaniem jest detektor chemiluminescencji azotu, w którym wykorzystywane jest zjawisko emisji promieniowania wywołanej wzbudzeniem indywiduów poprzez reakcję chemiczną, zachodzącą generalnie w dwóch etapach – (4) powstanie indywiduów zdolnych do chemiluminescencji oraz (5) wzbudzenie indywiduów ozonem. Rozkład związków zachodzi w bardzo wysokiej temperaturze (około 800°C).



W przypadku nitrozoamin (związków z grupą N-nitrozo) na ogół używa się klasycznego detektora NPD, tym niemniej zastosowanie odpowiednich warunków pozwala na uzyskanie niezwykle selektywnej detekcji chemiluminescencyjnej. W utleniających warunkach i bardzo wysokiej temperaturze, nitrozoaminy rozkładają się do rodnika nitrozyłowego (7) (NO^*), wskutek czego powstaje chemiluminescencja.



Podobnie jak w przypadku SCD, detektor CND (CLND) stosuje się w metodzie SIMDIS do badania rozkładu temperatury destylacji związków azotu w produktach naftowych [15].

Podczas oznaczania związków azotu bardzo często konieczne jest odpowiednie przygotowanie próbki. Jako techniki wzbogacania próbki stosuje się na ogół analizę fazy nadpowierzchniowej w połączeniu z SPME [60-62], ekstrakcję do fazy stałej [58], rurki sorpcyjne w połączeniu z termiczną desorpcją [43], ekstrakcję do pojedynczej kropli (ang. *Single Drop Micro Extraction*, SDME) [59]. W przypadku związków azotu o większej masie cząsteczkowej stosuje się często inne techniki izolacji i wzbogacania [66]. W przypadku wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zawierających azot, izolacja i wzbogacanie przebiegało kilkietapowo - ekstrakcja do fazy stałej najpierw na tlenku glinu, w kolejnym etapie na żelu krzemionkowym z frakcjonowanym wymywaniem poszczególnych grup związków [61].

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono obecnie stosowane metody analityki lotnych związków siarki i azotu. Obszerny opis zasady działania poszczególnych detektorów, pozwala na poznanie ich „istoty selektywności”. Pomimo osiągniętych parametrów, które pozwalają na oznaczania analitów na poziomie ppb, a w przypadku zastosowania metod wzbogacania próbki, nawet setnych części ppb, nadal obserwowany jest postęp techniczny poszczególnych instrumentów, a także pojawiają się zupełnie nowe rozwiązania.

Conclusions

A review of recently used methods of volatile sulfur and nitrogen compounds analytics is presented in the paper. A detailed description of principles of operation lets to understand the essence of its selectivity. Despite of achieved parameters, which allow to determinate the analytes on ppb level, and in the case of the sample enrichment even at hundred parts of ppb, still a technical progress of instruments is observed as well as the development of new type of instruments.

5. Podziękowania (Acknowledgements)

Praca realizowana dzięki wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu promotorskiego Nr N N209 761740.

Praca współfinansowana przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Projekt systemowy Województwa Pomorskiego pn. "InnoDoktorant - stypendia dla doktorantów", II edycja.

Literatura (Literature)

1. W.E. Rupprecht, T.R. Phillips, *The utilisation of fuel-rich flames as sulphur detectors*, Anal. Chim. Acta, **47**(1969)439.
2. K.H. Kim, *Some insights into the gas chromatographic determination of reduced sulfur compounds (RSCs) in air*, Environ. Sci. Technol., **39**(2005)6765.
3. L. Kalontarov, H. Jing, A. Amirav, S. Cheskis, *Mechanism of sulfur emission quenching in flame photometric detectors*, J. Chromatogr. A, **696**(1995)245.
4. W.F. Sye, C.H. Yeh, *Analysis of odorous sulfur compounds in air from a petroleum company by gas chromatography with flame photometric detection*, Toxic. Environ. Chem., **66**(1998)159.
5. P.L. Patterson, R.L. Howe, A. Abu-Shumays, *A dual-flame photometric detector for sulfur and phosphorus compounds in gas chromatograph effluents*, Anal. Chem., **50**(1978)339.
6. http://www.sri-instruments-europe.com/en/products/gc_detectors/fid-fpd.php
7. R.L. Grob, E.F. Barry, *Modern practice of gas chromatography*, 4th edition, John Wiley & Sons (2004).
8. S. Dagan, *Comparison of gas chromatography–pulsed flame photometric detection–mass spectrometry, automated mass spectral deconvolution and identification system and gas chromatography–tandem mass spectrometry as tools for trace level detection and identification*, J. Chromatogr. A, **868**(2000)229.
9. A. Amirav, H. Jing, *Pulsed flame photometer detector for gas chromatography*, Anal. Chem., **67**(1995)3305.

10. X. Yan, *Detection by ozone-induced chemiluminescence in chromatography*, J. Chromatogr. A, **842**(1999)267.
11. X. Yan, *Unique selective detectors for gas chromatography: Nitrogen and sulfur chemiluminescence detectors*, J. Sep. Sci., **29**(2006)1931.
12. D.D. Link, J.P. Baltrus, K.S. Rothenberger, *Class- and structure-specific separation, analysis, and identification techniques for the characterization of the sulfur components of JP-8 aviation fuel*, Energy & Fuels, **17**(2003)1292.
13. C. Lo'pez Garc'ia, M. Becchi, M.F. Grenier-Loustalot, O. Paise, R. Szymański, *Analysis of aromatic sulfur compounds in gas oils using GC with sulfur chemiluminescence detection and High-Resolution MS*, Anal. Chem., **74**(2002)3849.
14. X. Yan, *Sulfur and nitrogen chemiluminescence detection in gas chromatographic analysis*, J. Chromatogr. A, **976**(2002)3.
15. A.J. Hills, D.H. Lenschow, J.W. Birks, *Dimethyl sulfide measurement by Fluorine - induced chemiluminescence*, Anal. Chem., **70**(1998)1735.
16. Md. A.K. Azad, S.I. Ohira, K. Toda, *Single column trapping/separation and chemiluminescence detection for on-site measurement of methyl mercaptan and dimethyl sulfide*, Anal. Chem., **78**(2006)6252.
17. L.L.P. van Stee, U.A.Th. Brinkman, *Developments in the application of gas chromatography with atomic emission (plus mass spectrometric) detection*, J. Chromatogr. A, **1186**(2008)109.
18. A. Stumpf, K. Tolvaj, M. Juhasz, *Detailed analysis of sulfur compounds in gasoline range petroleum products with high-resolution gas chromatography-atomic emission detection using group-selective chemical treatment*, J. Chromatogr. A, **67**(1998)819.
19. C. Witte, R.Lobinski, F.C. Adams, *Determination of volatile sulfur compounds in water samples, beer and coffee with purge and trap gas chromatography-microwave-induced plasma atomic emission spectrometry*, Anal. Chim. Acta, **316**(1995)93.
20. N. A. Stevens, M. F. Borgerding, *Effect of column flow rate and sample injection mode on compound-independent calibration using gas chromatography with atomic emission detection*, Anal. Chem., **70**(1998)4223.
21. E.P. Mateus, M.D.R. Gomes da Silva, A.B. Ribeiro, P.J. Marriott, *Qualitative mass spectrometric analysis of the volatile fraction of creosote-treated railway wood sleepers by using comprehensive two-dimensional gas chromatography*, J. Chromatogr. A, **1178**(2008)215.
22. PerkinElmer/Arnel, *Sulfur-analyzer systems using amperometric sulfur detector*, broszura produktu, PerkinElmer Life and Analytical Sciences, CT, 2005.
23. A.G. Vitenberg, L.M. Kuznetsova, *Gas chromatographic determination of trace amounts of sulfur compounds in industrial effluents*, Anal. Chem., **49**(1977)1.

24. W. Wardencki, *Problems with the determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography*, J. Chromatogr. A, **793**(1998)1.
25. H. Kim, C. Nochetto, L.L. McConnell, *Gas-phase analysis of trimethylamine, propionic and butyric acids, and sulfur compounds using solid-phase microextraction*, Anal. Chem., **74**(2002)1054.
26. P.A. Vazquez-Landaverde, J.A. Torres, M.C. Qian, *Quantification of trace volatile sulfur compounds in milk by solid-phase microextraction and gas chromatography–pulsed flame photometric detection*, J. Dairy Sci., **89**(2006)2919.
27. F. Lestremou, V. Desauziers, J.L. Fanlo, *Headspace SPME followed by GC/PFPD for the analysis of malodorous sulfur compounds in liquid industrial effluents*, Anal. Bioanal. Chem., **378**(2004)190.
28. S. Watanabe, H. Tamamoto, S. Tsunogai, *Dimethyl sulfide widely varying in surfach water of the eastern North pacific*, Marine Chem., **51**(1995)253.
29. I. Sola, X. Ausio, R. Simo, J.O. Grimalt, A. Ginebreda, *Quantitation of volatile sulphur compounds in polluted waters*, J. Chromatogr. A, **778**(1997)329.
30. P.D. Wilmont, J.E. Wajon, *Analysis of total non-volatile non-sulfide reduced sulfur in notable and untreated surface and groundwaters*, Intern. J. Environ. Anal. Chem., **64**(1997)405.
31. K.H. Kim, *A dual-mode GC analysis of reduced sulphur compounds in air over a wide concentration range*, Intern. J. Environ. Anal. Chem., **86**(2006)805.
32. W. Jaeschke, J. Dippell, R. Sitals, W. Haunold, *Measurements of reduces sulphur compounds in an industrialized tropical region - Cubarao (Brazil)*, Intern. J. Environ. Anal. Chem., **54**(1994)315.
33. K.C. Li, D. Shooter, *Analysis of sulfur-containing compounds in ambient air using solid-phase microextraction and gas chromatography with pulsed flame photometric detection*, Intern. J. Environ. Anal. Chem., **84**(2004)749.
34. A. Tangerman, *Measurement and biological significance of the volatile sulfur compounds hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide in various biological matrices*, J. Chromatogr. B, **877**(2009)3366.
35. R.Simo, *Trace chromatographic analysis of dimethyl sulfoxide and related methylated sulfur compounds in natural waters*, J. Chromatogr. A, **807**(1998)151.
36. R.L. Martin, *Fast and sensitive method for determination of nitrogen*, Anal. Chem., **38**(1966)9.
37. G. Boczkaj, M. Kamiński, A. Przyjazny, *Process control and investigation of oxidation kinetics of postoxidative effluents using gas chromatography with pulsed flame photometric detection (GC-PFPD)* Ind. Eng. Chem. Res., **49**(2010)12654.

38. D.K. Albert, *Determination of nitrogen compound types and distribution in petroleum by gas chromatography with a coulometric detector*, Anal. Chem., **39**(1967)10.
39. A.R. Vlala, J.P. Cano, A.G. Durand, *Determination of metapramine in plasma by gas chromatography with nitrogen-selective and electron-capture detection*, Anal. Chem., **49**(1977)14.
40. D.M. Parees, *Determination of N-nitrosodimethylamine in dimethylamine by gas chromatography with nitrogen selective detection and nitrosamine selective detection*, Anal. Chem., **51**(1979)11.
41. W.M. Draper, *Optimizing nitrogen-phosphorus detector gas chromatography for pesticide analysis*, J. Agric Food Chem., **43**(1995)2077.
42. E.K. Etel, O. Kostmmen, M. Kokko, *Analysis of volatile organic compounds in air using retention indices together with a simple thermal desorption and cold trap metod*, J. Chromatogr. A, **787**(1997)205.
43. N. Ochiai, T. Ieda, K. Sasamoto, A. Fushimi, S. Hasegawa, K. Tanabe, S. Kobayashi, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry and simultaneous nitrogen phosphorous and mass spectrometric detection for characterization of nanoparticles in roadside atmosphere*, J. Chromatogr. A, **1150**(2007)13.
44. B. Aebi, W. Bernhard, *Gas chromatography with dual mass spectrometric and nitrogen–phosphorus specific detection: a new and powerful tool for forensic analyses*, For. Sc. Intern., **102**(1999)91.
45. J.E. Grebel, I.H. Suffet, *Nitrogen–phosphorus detection and nitrogen chemiluminescence detection of volatile nitrosamines in water matrices: Optimization and performance comparison*, J. Chromatogr. A, **1175**(2007)141.
46. N. Tzanani, A. Amirav, *Electrolyzer powered nitrogen phosphorus detector*, Field Analyt. Chem. Technol., **1**(1997)375.
47. K.J. Krost, J.A. Hodgeson, I.K. Stevens, *Flame chemiluminescence detection of nitrogen compounds*, Anal. Chem., **45**(1973)11.
48. Y.S. Kim, C.T. Ho, *Formation of pentyropyridines in an oil medium*, J. Agric. Food Chem., **46**(1998)644.
49. P. Kusch, G. Knuppa, M. Hergarten, M. Kozupa, M. Majchrzak, *Solid-phase extraction-gas chromatography and solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry determination of corrosion inhibiting long-chain primary alkyl amines in chemical treatment of boiler water in water-steam systems of power plants*, J. Chromatogr. A, **1113**(2006)198.
50. E.G. Amvrazi, N.G. Tsiropoulos, *Application of single-drop microextraction coupled with gas chromatography for the determination of multi-class pesticides in vegetables with nitrogen phosphorus and electron capture detection*, J. Chromatogr. A, **1216**(2009)2789.
51. J.K. Dubey, T. Heberer, H.J. Stan, *Determination of ethylenethiourea in food commodities by a two step derivatization method and gas chroma-*

- tography with electroncapture and nitrogen-phosphorus detection*, J. Chromatogr. A, **765**(1997)31.
52. C.D. Stalikas, C.N. Kolidar, *Analytical methods to determine phosphonic and amino acid group-containing pesticides*, J. Chromatogr. A, **907**(2001)1.
 53. H.S. Shina, C. Parkc, S.J. Park, H. Pyo, *Sensitive determination of bisphenol A in environmental water by gas chromatography with nitrogen–phosphorus detection after Cyanomethylation*, J. Chromatogr. A, **912**(2001)119.
 54. R.P.W. Scott, *Chromatographic, detectors design, function and operation*. Chromatographic Science Series, **70**(1996)
 55. P. Boadas-Vaelloa, E. Jover, J. Llorensa, J.M. Bayonab, *Determination of cyanide and volatile alkylnitriles in whole blood by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with nitrogen phosphorus detection*, J. Chromatogr. B, **870**(2008)17.
 56. J.E. Grebel, C.C. Young, I.H. Suffet, *Solid-phase microextraction of N-nitrosamines*, J. Chromatogr. A, **1117**(2006)11.
 57. I. Koidea, O. Noguchia, K. Okadaa, A. Yokoyamaa, H. Odaa, S. Yamamoto, H. Kataoka, *Determination of amphetamine and methamphetamine in human hair by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with nitrogen–phosphorus detection*, J. Chromatogr. B, **707**(1998)99.
 58. K.H. Kim, *Some insights into the gas chromatographic determination of reduced sulfur compounds (RSCs) in air*, Environ. Sci. Technol., **39**(2005)6765.
 59. E.G. Amvrazi, N.G. Tsiropoulos, *Application of single-drop microextraction coupled with gas chromatography for the determination of multi-class pesticides in vegetables with nitrogen phosphorus and electron capture detection*, J. Chromatogr. A, **1216**(2009)2789.
 60. B. Buttler, *Gas chromatographic determination of propiconazole and etaconazole in plant material, soil, and water*, J. Agric. Food Chem., **31**(1983)4.
 61. M. Nishioka, R.M. Campbell, M.L. Lee, D.R. Muchiri, J.G. Stuart, R.N. Castle, *Isolation and determination of hydroxylated nitrogen heterocycles in a coal liquid*, Anal. Chem., **57**(1985)12.
 62. B. Jurado-Sanchez, E. Ballesteros, M. Gallego, *Evaluation of stationary phases and gas chromatographic detectors for determination of amines in water*, J. Sep. Sci., **33**(2010)3365.