

# 气相色谱是否可以分析氮氧化合物？

## 0 前言

氮氧化物 (nitrogen oxides)包括多种化合物，如氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO<sub>2</sub>)、三氧化二氮(N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、四氧化二氮(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)和五氧化二氮(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)等。除二氧化氮以外，其他氮氧化物均极不稳定，遇光、湿或热变成二氧化氮及一氧化氮，一氧化氮又变为二氧化氮。因此，职业环境中接触的是几种气体混合物常称为硝烟 (气)，主要为一氧化氮和二氧化氮，并以二氧化氮为主。氮氧化物都具有不同程度的毒性。

在高温燃烧条件下，NO<sub>x</sub> 主要以 NO 的形式存在，最初排放的 NO<sub>x</sub> 中 NO 约占 95%。但是，NO 在大气中极易与空气中的氧发生反应生成 NO<sub>2</sub>，故大气中 NO<sub>x</sub> 普遍以 NO<sub>2</sub> 的形式存在。

空气中的 NO 和 NO<sub>2</sub> 通过光化学反应，相互转化而达到平衡。在温度较大或有云雾存在时，NO<sub>2</sub> 进一步与水分子作用形成酸雨中的第二重要酸分--硝酸(HNO<sub>3</sub>)。在有催化剂存在时，如加上合适的气象条件，NO<sub>2</sub> 转变成硝酸的速度加快。特别是当 NO<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub> 同时存在时，可以相互催化，形成硝酸的速度更快。

目前很多化工工艺或环境检测对于氮氧化合物的测定要求越来越高，很多检测人员期待用气相色谱的方法进行测定简便直接，但是是否可以准确测定呢？

## 1 基本理论

### 典型氮氧化物物理特性

组分	熔点℃	沸点℃
NO/N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-163.6	-151.8
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-102	3.5
NO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-11.2	21.2

### NO/N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 平衡



$$K_{p, \text{NO}/\text{N}_2\text{O}_2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_2}}{p_{\text{NO}}^2} \quad K_p \ll 1 \quad (\text{ii})$$

司

北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

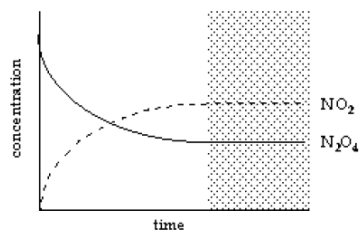
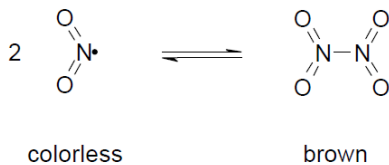
t 010-64010651

f 010-64060202

e techcomp@techcomp.cn

w www.techcomp.cn

The  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  equilibrium:

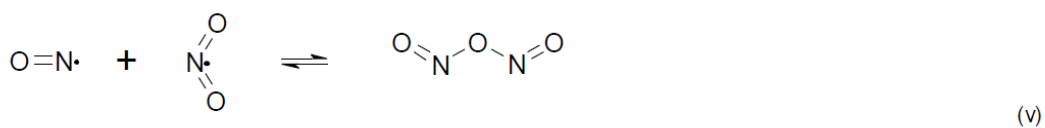


$$K_{p, \text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} \quad K_p \approx 216 \quad (\text{iv})$$

### 系统 25°C条件下转化率表

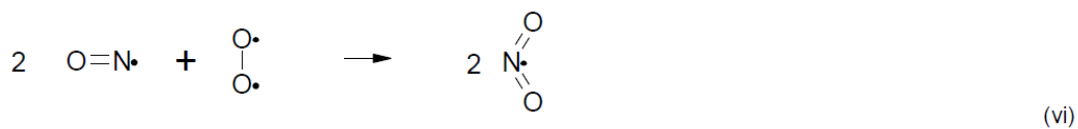
初始浓度		平衡浓度		浓度比例	
[NO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ] / [N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ] / [N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]
0.0000	0.6700	0.0547	0.6430	0.0851	4.65E-03
0.0500	0.4460	0.0457	0.4480	0.1020	4.66E-03
0.0300	0.5000	0.0457	0.4910	0.0931	4.25E-03
0.0400	0.6000	0.0523	0.594	0.0880	4.60E-03
0.2000	0.0000	0.0204	0.0898	0.2272	4.63E-03

### NO 和 NO<sub>2</sub> 平衡



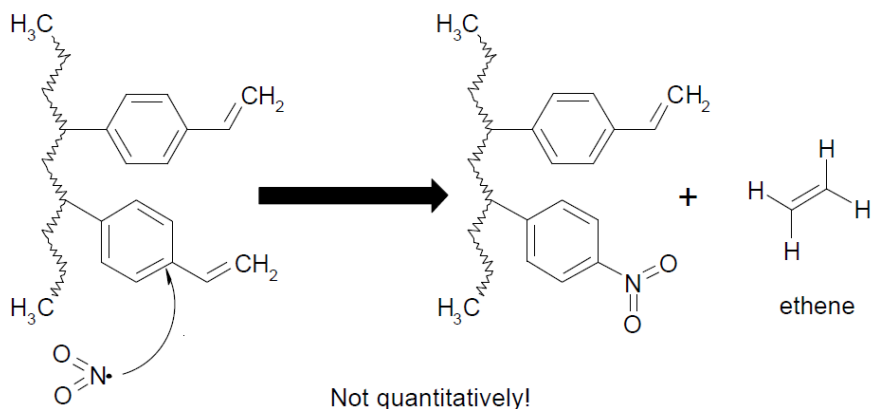
N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 只有在 3.5°C以下才保持稳定，温度高于此温度就会根据上述公式分解转化，可通过低温的方法富集 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 氧气存在的情况下 NO 和 NO<sub>2</sub> 的反应



由于活性氧基团的存在上述反应会快速进行，也就是 NO 会迅速转化为 NO<sub>2</sub>.

### NO<sub>2</sub> 与含乙烯基苯的高分子聚合物发生反应



NO<sub>2</sub> 会发生芳烃取代反应，该反应取决于温度和压力条件。

上述气体反应平衡都取决于压力条件，压力越高二聚氮氧化合物浓度越高，对于毛细色谱柱来说进样口和检测器两端的压力不同，这些压力的变化会影响气体反应的平衡，所以进样口处的浓度要高于检测器端浓度。NO<sub>2</sub> 表现为前倾峰，前倾程度取决于压力参数 K<sub>p</sub>, NO/N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ii)。NO 无前倾现象（大多数高分子聚合物色谱柱上位于 N<sub>2</sub> 和 CO 之间）。

NO 在没有 O<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 存在的情况下可以通过分子筛、活性氧化铝、高分子聚合物或硅胶柱等进行分析，硅胶柱上 NO 和 CO<sub>2</sub> 为合峰，NO<sub>2</sub> 可在硅胶柱上分析但峰型较差。

## 2 分析案例展示

### 2.1 N<sub>2</sub>O 分析

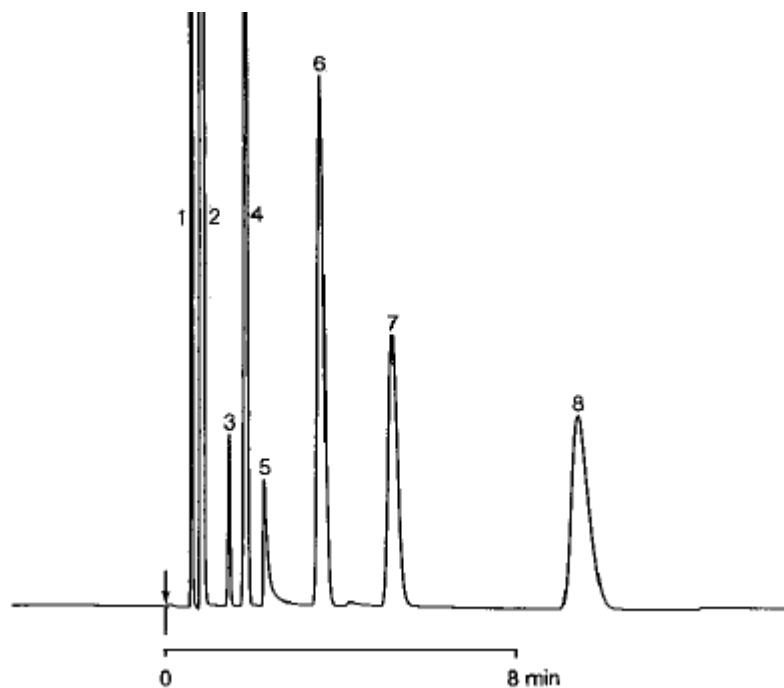
色谱柱：9ft×1/8 ss Hayesep Q 80-100 目

检测器: TCD

载气流速：He 30mL/min

柱箱温度：50℃

进样量：1mL



1.空气 2.甲烷 3.CO<sub>2</sub> 4.N<sub>2</sub>O 5.NH<sub>3</sub> 6.乙烷 7.H<sub>2</sub>S 8.COS

## 2.2 氮氧化合物分析

色谱柱：SC-PoraPLOT Q 25m×0.25mm×8um

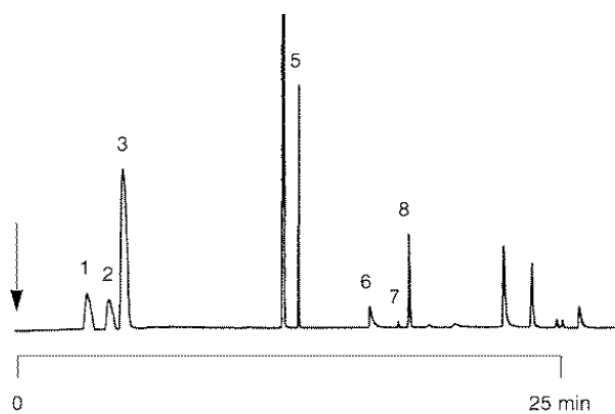
检测器: MS TIC

载气流速：He 1.2mL/min

柱箱温度：-80℃ ( 5min ) → 15℃/min → 150℃

分流比：1：15

进样体积：六通阀 100uL



1. N<sub>2</sub> 2.CO 3.NO 4.CO<sub>2</sub> 5.N<sub>2</sub>O 6.H<sub>2</sub>O 7.C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 8.HCN