

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK • ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 1

rok 1972

**ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFII GAZOWEJ
W BADANIACH GLEBOZNAWCZYCH**

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
ZAKŁAD AGROFIZYKI

PROBLEMY AGROFIZYKI

1

WROCŁAW • WARSZAWA • KRAKÓW • GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

PROBLEMY AGROFIZYKI

1

JAN GLIŃSKI, WITOLD STĘPNIEWSKI

ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFII GAZOWEJ W BADANIACH GLEBOZNAWCZYCH

**WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

1972

Komitet Redakcyjny:
BOHDAN DOBRZAŃSKI (przewodniczący),
JAN GLIŃSKI, BOGUSŁAW SZOT

Okładkę projektował: ZYGMUNT ZIEMKA
Redaktor Wydawnictwa: MARIA STANISZEWSKA

Wszelkie prawa zastrzeżone. Printed in Poland

Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1972.
Nakład: 500 + 120 egz. Objętość: ark. wyd. 2,20, ark. druk. 2,88. Papier
offset. kl. III, 70 g, 61 × 86. Oddano do druku 16 XII 1971. Druk ukoń-
czono w styczniu 1972. Wrocławska Drukarnia Naukowa. Zam. 256/71.

K-5. Cena zł 10.—

ZASADA METODY I JEJ ZASTOSOWANIE

Chromatografia gazowa została wprowadzona jako metoda analityczna w r. 1952 przez J a m e s a i M a r t i n a /18/. Polega ona na rozdzieleniu związków lotnych na kolumnie chromatograficznej, w której fazę ruchomą stanowi gaz nośny / H_2 , N_2 , He, Ar, CO_2 , powietrze/, a fazę stacjonarną - wypełnienie kolumny. W zależności od rodzaju wypełnienia chromatografię gazową dzieli się na adsorpcyjną i podziałową. W pierwszym przypadku kolumna jest wypełniona odpowiednio spreparowanym adsorbentem /węgiel aktywny, sita molekularne, żel krzemionkowy, polimery porowate itp./, w drugim fazę stacjonarną stanowi ciecz osadzona na stałym nośniku /odpowiednio spreparowana ziemia okrzemkowa, cegła szamotowa, kulki szklane, teflon itp./.

Analizowaną mieszaninę wprowadza się w strumieniu gazu nośnego do termostатовanej kolumny chromatograficznej, gdzie następuje jej rozdział na skutek różnej adsorpcji na stałym adsorbencie lub rozpuszczania się w fazie ciekłej. Poszczególne składniki są unoszone przez gaz nośny i pojawiają się kolejno na wyjściu kolumny, gdzie są wykrywane przez odpowiedni detektor i rejestrowane na samopisie w postaci serii pików, zwanej chromatogramem.

Spółród wielu typów detektorów opisanych w literaturze /8, 38, 39/ najczęściej stosowane są detektory przewodności cieplnej /katarometry/ oraz detektory jonizacyjne, płomieniowe, argonowe i rekombinacyjne /wychwyty elektronów/.

Zagadnienie rozdziału danej mieszaniny sprowadza się do doboru odpowiedniego wypełnienia, wymiarów kolumny gazu nośnego i jego prędkości przepływu oraz temperatury rozdziału. Z reguły do analizy gazów i niskowrzących cieczy stosuje się kolumny adsorpcyjne, do cieczy i ciał stałych - kolumny podziałowe. Obserwuje się także próby zastosowania chromatografii gazowej

adsorpcyjnej do oznaczania związków trudno lotnych /21/.

Schemat ideowy prostego chromatografu gazowego przedstawia rycina 2, a widok ogólny chromatografu - rycina 1.

Rycina 3 przedstawia podstawowe wielkości mierzone na chromatogramie. Cyfry 1 i 2 oznaczają na tej rycinie pasma /piki/ chromatograficzne dwóch składników mieszaniny, 0 - punkt wprowadzenia próby na kolumnę, A - punkt pojawienia się na chromatogramie pasma powietrza, FG - szerokość pasma, CD - podstawę pasma i HJ - szerokość pasma w połowie jego wysokości. Odcinki OB' i OB oznaczają objętości retencji V_R i składników 1 i 2, będące iloczynem czasu zatrzymywania składnika przez kolumnę /czas retencji/ i prędkości przepływu gazu nośnego. Objętość retencji zmniejszona o objętość martwą OA /objętość retencji gazu obojętnego/ nosi nazwę zredukowanej objętości retencji V'_R /odcinki AB' i AB na ryc. 3/. Najczęściej charakteryzuje się poszczególne substancje za pomocą retencji względnej $r_{12} = V'_{R1}/V'_{R2}$, tj. stosunku zredukowanych objętości retencji /AB/AB' na ryc. 2/. Sprawność kolumny w danych warunkach pracy określa się za pomocą liczby pólek teoretycznych $n = 16 /V_R/w^2$, gdzie "w" oznacza szerokość podstawy pasma. Liczba "n" na ryc. 4 jest równa $16 /OB/FG^2$. Rozdział dwóch składników charakteryzuje stopień rozdzielu $\alpha = V_{R2}/V_{R1}$ oraz zdolność rozdzielczą

$$R = \frac{2/V_{R1} - V_{R2}}{w_1 + w_2}$$

/na ryc. 4 $\alpha = OB/OB'$ i $R = 2 EB/FG + F'G'$ /.

Metoda chromatografii gazowej rozwinęła się w ostatnich latach bardzo szybko i znalazła powszechne zastosowanie w wielu laboratoriach naukowych i przemysłowych. Zakres jej użycia rozciąga się od gazów nieorganicznych do związków organicznych o temperaturze wrzenia rzędu 600°C i więcej. Chromatografię gazową stosuje się do analizy gazów, węglowodorów, pochodnych chlorowcowych i nitrowych, alkoholi, merkaptanów, aldehydów, ketonów, kwasów, amin, aminokwasów, fenoli, cukrów i stearydów /38/. Ponadto jest ona stosowana do badania struktury, składu elementarnego i identyfikacji związków organicznych oraz w ba-

daniach fizykochemicznych do pomiarów współczynników podziału K, entalpii, entropii oraz energii swobodnej rozpuszczania, nadmiarowej swobodnej entalpii mieszania, współczynników aktywności, prężności pary, ciepła i entropii parowania, entropii adsorpcji, a także służy do wyznaczania powierzchni właściwej ciał stałych, izoterm adsorpcji par i gazów, badania kinetyki i termodynamiki reakcji chemicznych /8/.

Dzięki swym zaletom, jak: mała ilość próbki /dla cieczy - rzędu 1 μ l, dla gazów - rzędu ułamek ml/, szybkość analizy /najczęściej od jednej do kilkudziesięciu minut/, łatwość obsługi oraz możliwość seryjnych oznaczeń jakościowych i ilościowych, chromatografia gazowa stała się niezastąpioną metodą analityczną i badawczą w przemyśle naftowym, spożywczym, tworzyw sztucznych oraz w naukach chemicznych, biochemicznych i medycznych. Chromatograf gazowy opracowano również pod kątem zastosowania do analizy składu atmosfery Marsa /11/.

Ostatnio chromatografia gazowa znajduje coraz szersze zastosowanie w badaniach gleb. W Polsce, dzięki produkcji własnej aparatury chromatograficznej, staje się ona również coraz bardziej dostępna placówkom zajmującym się badaniem gleb. Celem zatem jest przedstawienie dotychczasowych zastosowań tej metody w badaniach gleboznawczych.

ZASTOSOWANIE CHROMATOGRAFII GAZOWEJ W GLEBOZNAWSTWIE

W badaniach gleboznawczych chromatografia gazowa jest stosowana do rozwiązywania wielu zagadnień z zakresu chemii, fizykochemii, biochemii i mikrobiologii gleb. Dotychczasowe prace można podzielić na cztery grupy, tj. prace dotyczące: 1/ analizy składników gazowych gleby, 2/ badania związków próchnicznych, 3/ analizy innych połączeń organicznych występujących w glebie, 4/ badania powierzchni właściwej gleb.

A n a l i z a s k ł a d u p o w i e t r z a g l e b o - w e g o

Pierwsze próby adaptacji metody chromatografii gazowej do badań glebowych podjęte zostały przez Smitha i wsp. /41/ w r.

1960. Autorzy ci opracowali metodę oznaczania N_2 , N_2O , NO , NH_3 , O_2 i CO_2 do badań nad stratami azotu z gleby. Rozdział wspomnianej mieszaniny, z uwagi na różnice ich właściwości, osiągnięto przy użyciu kolumn z różnymi wypełnieniami. Mieszaninę O_2 , N_2 i N_2O rozdzielano na kolumnie z sitem molekularnym +5A w temperaturze pokojowej. Na kolumnie z żelalem krzemionkowym otrzymano sumaryczny pik powietrza oraz pik CO_2 . Przez równoległe połączenie obu tych kolumn otrzymano rozdział O_2 , N_2 , N_2O i CO_2 z jednej próbki. W tym przypadku na chromatogramie najpierw pojawiał się sumaryczny pik powietrza z kolumny z żelalem krzemionkowym, następnie pojedyncze piki O_2 , N_2 i N_2O z kolumny z sitem molekularnym i, jako ostatni, pik CO_2 z kolumny z żelalem krzemionkowym. Rozdział mieszaniny CO_2 i N_2O przeprowadzano na kolumnie z węglem aktywnym z orzecha kokosowego. Oznaczanie NH_3 przeprowadzano na kolumnie podziałowej zawierającej glikol polietylenowy 600 /Carbowax 600/, osadzony na cegle ogniotrwałej C-22 przemytej 1N NaOH.

Metoda oznaczania NO_2 opiera się na jego przekształceniu w NO za pomocą reakcji z wodą naniesioną na sito molekularne na początku kolumny chromatograficznej /12/. W przypadku obecności tlenu w próbce gazowej NO_2 wyraża się najpierw w rurce aluminiowej, umieszczonej w łaźni chłodzącej aceton - suchy lód. Po zanalizowaniu pozostałych składników mieszaniny NO_2 odparowuje się i oznacza na kolumnie z sitem molekularnym 5A, zawierającej na początku odcinek nawilżony wodą /42/.

Meek i Mac Kenzie /24/ badali wpływ azotynów i substancji organicznej na straty azotu w warunkach aerobowych. Formy ułatwiającego się azotu oznaczano chromatograficznie na kolumnie z żelalem krzemionkowym połączonej szeregowo z kolumną wypełnioną sitem molekularnym 5A. Układ ten dawał możliwość rozdziału O_2 , N_2 i CO_2 , natomiast N_2O oznaczano na dodatkowej kolumnie z węglem aktywnym.

Meek i wsp. /25/ opracowując zagadnienie wpływu natlenienia na ułatnianie się azotu z gleby analizowali O_2 i N_2 na kolumnie z sitem molekularnym 5A, a N_2O i CO_2 na węglu aktywnym. Ci sami autorzy /26/ w badaniach nad reakcjami azotynów w glebie stosowali do oznaczania O_2 i CH_4 sito molekularne 5A i do oznaczania CO_2 żel krzemionkowy.

Podobną metodykę stosowali Reuss i Smith /35/, analizując O_2 , N_2 i NO na kolumnie z sitem molekularnym 5A, a N_2O na oddzielnej kolumnie z węglem aktywnym.

Produkty reakcji azotynu sodu z oksymami syntetyzowanymi z substancji organicznej gleby w warunkach anaerobowych analizował Porter /34/ używając kolumny z Porapakiem Q, połączonej szeregowo z kolumną wypełnioną sitem molekularnym 5A. Dzięki temu z jednej próbki uzyskiwał rozdział O_2 , N_2 , NO , N_2O i CO_2 /ryc. 4/.

Stevenson i Harrison /44/ opracowali metodę analizy mieszaniny H_2 , O_2 , N_2 , NO , CO , CO_2 i N_2O przy użyciu jednej kolumny chromatograficznej wypełnionej węglem aktywnym z orzecha kokosowego w temperaturze programowanej. Metodę tę z powodzeniem stosowano do badania reakcji azotynów ze związkami huminowymi, ligniną i fenolami w glebie lekko kwaśnej /45/. Chromatogram wspomnianej mieszaniny przedstawiony jest na rycinie 5.

Bell /2/ rozdzielał mieszaninę H_2 , N_2 , NO , CH_4 , CO_2 i N_2O używając kolumny wypełnionej Porapakiem Q /ryc. 6/. Kolumna ta była także stosowana do oznaczania siarkowodoru ulatniającego się z gleb zalanych wodą /3/.

Kolumn z Porapakiem Q używano także do analizy powietrza glebowego podczas badania wpływu chlorowanych kwasów alifatycznych na produkcję gazów w warunkach anaerobowych /22/.

Tackett /47/ do badania aeracji gleby stosował chromatograf gazowy z dwiema równoległymi kolumnami i dzielnikiem strumienia przedstawionym schematycznie na rycinie 7. Dobór odpowiedniej długości zwoju pustego umożliwiał zanalizowanie mieszaniny O_2 , N_2 , CO_2 z jednej próbki /ryc. 8/.

Boyce i McCalla /5/ badali stan aeracji gleby w zależności od stosowanej techniki uprawy, przy czym zawartość O_2 , N_2 i CO_2 w powietrzu glebowym oznaczali z jednej próbki na chromatografie gazowej przy zastosowaniu dwu kolumn z żelazem krzemionkowym i sitem molekularnym 5A połączonych szeregowo /ryc. 9/.

Do badań N_2O wydzielonego podczas denitryfikacji /6/ oraz N_2 i N_2O /43/ stosowano także układ trzech kolumn z sitami molekularnymi. Jedną kolumnę z sitem 5A utrzymywano w temperaturze $146^{\circ}C$, drugą w temperaturze $24^{\circ}C$, trzecią natomiast, z sitem mo-

lekularnym 13X, chłodzono do temperatury -98°C . Układ ten daje możliwość rozdzielenia mieszaniny N_2 , N_2O , CO_2 , A i O_2 w jednej próbce /7/.

Do oznaczania N_2O w glebie stosowano także kolumny zawierające żel krzemionkowy i askarit /52, 53/.

Oznaczanie mikrokoncentracji N_2O rzędu $10^{-4}\%$ w powietrzu glebowym przeprowadzali Borisowa i Rodionow /4/ przy użyciu kolumny 2 m x 3 mm, wypełnionej Porapakem Q /80-100 mesh/. Ponieważ bezpośrednio na chromatografii można oznaczać stężenia N_2O nie mniejsze niż 0,03%, autorzy zagęszczali wstępnie N_2O , przepuszczając jeden litr powietrza przez kolumnę z żelem krzemionkowym w kształcie U - rurki, zanurzonej w łaźni etanol - suchy lód o temperaturze -78°C . Desorpcję zatrzymanego N_2O przeprowadzano przez ogrzanie kolumny do temperatury 60°C na łaźni wodnej, po uprzednim podłączeniu jej do chromatografu gazowego. Przez zastosowanie odpowiednich pochłaniaczy przed kolumną z żelem krzemionkowym można było oznaczać obok N_2O także NH_3 , NO i NO_2 .

A n a l i z a z w i ą z k ó w p r ó c h n i c z n y c h

Metodę chromatografii gazowej z powodzeniem stosowali w badaniach związków próchnicznych Hansen i Schitzer /15/. Autorzy ci utleniali substancję organiczną z poziomu Bh gleby bielkowej za pomocą KMnO_4 w środowisku alkalicznym. Produkty utleniania destylujące z parą wodną analizowano chromatograficznie przy użyciu kolumny zawierającej jako wypełnienie Gas - Pack F /40-60 mesh/, pokryty bursztynianem glikolu neopentylowego /NPGS/ w ilości 5%. Otrzymany chromatogram kwasów alifatycznych przedstawia rycina 10. Identyfikację poszczególnych pasm podano w tabeli 1.

Produkty trudno lotne metylowano, frakcjonowano drogą destylacji próżniowej i analizowano na kolumnie wypełnionej kaucukiem silikonowym SE-30, osadzonym na Chromosorbie W /80-100 mesh/ HMDS /ryc. 11/. Zidentyfikowano 12 kwasów benzenokarboksylowych, przedstawionych w tabeli 2.

T a b e l a 1

Nr piku	Kwasy	Czasy retencji		Względne stężenie w %	% materiału wyjściowego
		związek znany	produkt utleniania		
1	octowy	3,1	3,0	73,2	1,16
2	propionowy	4,6	4,5	5,2	0,08
3	izo-masłowy	5,3	5,2	5,4	0,09
4	n-masłowy	6,8	6,8	4,0	0,06
5	izo-walerianowy	8,4	8,3	2,4	0,09
6	n-walerianowy	11,3	11,3	3,6	0,06
7	izo-kapronowy	-	14,2	0,6	0,01
8	n-kapronowy	18,7	18,7	2,5	0,04
9	n-enantowy	31,1	31,1	0,9	0,01
10	n-kaprylowy	-	50,3	/ 2,2 /	0,04

T a b e l a 2

Nr piku	Ester metylowy kwasu	Względne stężenie w %	% destylatu	% materiału wyjściowego
2	o-ftalowego	0,9	0,3	0,01
4	m-ftalowego	2,6	1,0	0,04
4	p-ftalowego			
10	1,2,3-benzenotrójkarboksylowego /hemimellitowego/	3,5	1,3	0,05
11	1,2,4-benzenotrójkarboksylowego /trójmellitowego/	6,3	2,4	0,09
13	1,3,5-benzenotrójkarboksylowego /trójmezytnowego/	5,1	1,9	0,07
16	1,2,3,4-benzenocząterokarboksylowego /melofanowego/	10,1	3,8	0,14
17	1,2,4,5-benzenocząterokarboksylowego /piromellitowego/	13,0	4,9	0,18
18	1,2,3,5-benzenocząterokarboksylowego	9,6	3,6	0,13
20	benzenopięciokarboksylowego	22,6	8,6	0,31
23	benzenosześciokarboksylowego /mellitowego/	25,9	9,8	0,35
nie zidentyfikowano			62,4	

Autorzy uważają, że prekursorami tych związków mogą być policykliczne związki aromatyczne bądź układy nasycone lub hydroaromatyczne, ulegające aromatyzacji podczas utleniania. Badania rentgenograficzne wykluczyły obecność w substancji wyjściowej układów wielopierścieniowych aromatycznych na korzyść struktur typowych dla ligniny. Podobne wyniki uzyskano w przypadku utleniania substancji organicznej gleby za pomocą kwasu azotowego /16/.

Schitzer i Desjardins /37/ badali produkty utleniania nadmanganianem metylowanych i niemetylowanych kwasów fulwowych. Produkty utleniania metylowano, frakcjonowano drogą destylacji próżniowej i analizowano metodą chromatografii gazowej w sposób podany uprzednio /15, 36/. Głównymi produktami degradacji niemetylowanego kwasu fulwowego były kwasy: 1,2,3,5-benzeno-czterokarboksylowy, benzenopięciokarboksylowy i benzenosześćciokarboksylowy, w produktach utleniania metylowanego kwasu fulwowego dominowały natomiast kwasy: 1,2,4,5- i 1,2,3,5-benzenoczworokarboksylowe oraz benzenopięciokarboksylowy. Próba zwiększenia różnorodności i wydajności produktów oksydatywnej degradacji kwasu fulwowego przez metylowanie nie dała pozytywnych rezultatów. Zdaniem autorów jest to spowodowane niemożliwością zmetylowania wszystkich grup fenolowych kwasu fulwowego albo - co jest bardziej prawdopodobne - metylowanie nie zmniejsza w wystarczającym stopniu efektów elektronowo-donorowych.

Felbeck /10/ stosował metodę chromatografii gazowej do badania produktów uwodornienia substancji organicznej gleby murszowej. Glebę ekstrahowaną benzenem, a następnie metanolem hydrolizowano w 3N H_2SO_4 i po ponownej ekstrakcji benzenem i metanolem poddano reakcji uwodornienia w autoklawie stosując temperaturę 350°C oraz - jako katalizatory - kaolinit i montmorylonit. Produkty uwodornienia rozpuszczalne w heksanie ponownie uwodorniano na Ni Raneya i analizowano metodą chromatografii gazowej, stosując kolumnę zawierającą SE-30 na cegle ogniotrwałej. Stosując temperaturę programowaną od 100 do 325°C rozdzielono i zidentyfikowano 25 n-alkanów zawierających od 12 do 36 atomów węgla. Najwyższe stężenie uzyskano w przedziale C_{22} - C_{32} /ryc.

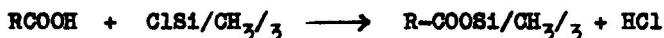
12 i 13/. Analogicznie oznaczano n-alkany w produktach uwodornienia celulozy, uzyskując w porównaniu z glebą murszową dość niskie wartości. Stwierdzono, że oznaczone n-alkany pochodziły głównie z kwasów próchnicznych badanej gleby.

Stevenson i Mendez /46/ stosowali chromatografię gazową do rozdzielu produktów redukcji amalgamatem sodowym kwasu huminowego uprzednio hydrolizowanego w 6N HCl. Produkty redukcji rozdzielono na frakcję kwaśną /rozpuszczalną w 1M NaHCO₃/ i niekwaśną, które analizowano na kolumnach podziałowych zawierających SE-30 i DEGS /ryc. 14-17/. Z osiemnastu stwierdzonych składników pozytywnie zidentyfikowano tylko cztery /kwas wanilinowy, kwas syringowy oraz aldehyd wanilinowy i syringowy/, jednocześnie wykluczając obecność niektórych związków fenolowych /ryc. 14-17/.

Kimber i Searle /19/ w badaniach związków próchnicznych posługiwali się pirolityczną chromatografią gazową, stosowaną uprzednio przez Nagara /28/. Produkty pirolitycznego rozkładu kwasów huminowych w temperaturze 700°C analizowano na dwu połączonych szeregowo kolumnach, zawierających jako fazy stacjonarne SE-30 i Terric N9 na Chromosorbie P /ryc. 18/. Metodę tę stosowano do oznaczania wydajności benzenu i toluenu podczas pirolizy 24 różnych kwasów huminowych /20/. Stwierdzono różnice w zależności od rodzaju odczynnika ekstrahującego oraz historii plonów i dawek azotu. Wydajności te są wprost proporcjonalne do zawartości hydrolizowanego azotu aminokwasowego i odwrotnie proporcjonalne do wartości ekstynkcji standardowych roztworów materiału wyjściowego przy 260 i 450 nm. Wyniki te wskazują, że kwasy huminowe ekstrahowane pirofosforanem mają strukturę bardziej skondensowaną niż wyekstrahowane roztworem NaOH. Zaproponowany przez autorów schemat produktów ekstrakcji i ich pirolitycznego rozkładu przedstawiono na rycinie 19.

* Metodę chromatografii gazowej stosowano także do oznaczania fenolu oraz o-, m- i p-krezolu powstałych w wyniku stapiania kwasów huminowych z alkaliarni /1/. W tym celu stosowano kolumny wypełnione fosforanem trójkrezolu, osadzonym na Chromosorbie W /60-80 mesh/ w temperaturze 130°C, oraz detektor β -jonizacyjny.

W omówionych dotychczas pracach związki huminowe badano pośrednio, tzn. analizowano produkty ich degradacji spowodowanej utlenianiem, redukcją bądź też pirolizą. Tan i McCreery /49/ zaproponowali metodę przeprowadzania związków próchnicznych w lotne i termostabilne pochodne bez ich rozkładu na jednostki mniejsze. Metoda ta polega na silanizowaniu trójmetylochlorsilanem według reakcji:



Do reakcji użyto wodnego oraz kwaśnego /HCl/ ekstraktu glebowego i preparatów kwasu huminowego, fulwowego oraz ligniny. Lotne pochodne tych materiałów otrzymane w wyniku silanizowania analizowano chromatograficznie, stosując kolumny wypełnione Chromosorbem G., pokrytym elastomerem silikonowym SE-30 lub SE-52. Uzyskane chromatogramy /ryc. 20-23/ mogą służyć do identyfikacji różnych typów humusu. Metoda ta jest bardzo obiecująca i wymaga udoskonalenia i opracowania sposobu identyfikacji poszczególnych pików chromatograficznych.

A n a l i z a i n n y c h s u b s t a n c j i o r g a n i c z n y c h

Wang i wsp. /50/ stosowali chromatografię gazową do oznaczania kwasów organicznych w glebie. Stosując kolumnę miedzianą /2 m x 6 mm/ wypełnioną Chromosorbem W /60-80 mesh/ pokrytym 33% sebacynianu dwuoktylu i 15% kwasu sebacynowego w temperaturze 150°C wykryli kwas mrówkowy, octowy, propionowy, masłowy i walerianowy.

Wang i wsp. /51/ badali skład lipidów glebowych, których akumulacja uważana jest za jedną z możliwych przyczyn zmęczenia gleby. Wyższe kwasy tłuszczowe metylowano i analizowano metodą chromatografii gazowej. Drugą frakcję lipidów, złożoną z trójglicerydów wyższych kwasów tłuszczowych, hydrolizowano, a otrzymane kwasy tłuszczowe nanoszono po zmetylowaniu na kolumnę chromatograficzną. Stosowano dwie pracujące równolegle kolumny, o wymiarach 2,5 m x 4 mm, wypełnione Chromosorbem W pokrytym PEGS. Uzyskany chromatogram estrów kwasów tłuszczowych przed-

tawia rycina 24. Trójglicerydy glebowe zawierały głównie kwasy: palmitynowy, oleopalmitynowy i oleinowy oraz arachidowy, 22-metylodokozanokarboksylowy, 24-metylotetrakozanokarboksylowy. Wolne kwasy tłuszczowe składały się głównie z kwasów: palmitynowego, oleinowego i oleopalmitynowego. Ponadto stwierdzono pewną liczbę związków będących przypuszczalnie estrami metylowymi nieznanymi kwasów tłuszczowych, których nie udało się zidentyfikować.

Morrison i Brick /27/ stosując fazę mieszaną ciekłą, zawierającą SE-52 i Carbowax 20M, wykryli w glebie i wosku torfowym ketony metylowe, zawierające od 17 do 37 atomów węgla w cząsteczce.

Oades i wsp. /30/ stosowali chromatografię gazową podziałową do oznaczania cukrów wyekstrahowanych z gleby kwasem siarkowym. Ekstrakt glebowy z dodatkiem standardów wewnętrznych redukowano borowodorkiem sodu i otrzymane alkohole przeprowadzano w reakcji bezwodnikiem octowym w octany. Uzyskane octany alditolowe rozdzielano używając kolumny wypełnionej 5% ECNSS-M na Gas-Chromie Q /100-120 mesh/ /ryc. 25/.

Chromatografia gazowa z zastosowaniem detektora wychwyty elektronów /rekombinacyjnego/ znalazła szerokie zastosowanie w badaniach nad akumulacją i rozkładem herbicydów w glebie.

Paar i wsp. /31/ badali w warunkach laboratoryjnych wpływ różnych środowisk anaerobowych na degradację DDT i analizowali p,p'-DDT [1,1,1-trójchloro-2,2-bis(p-chlorofenylo)etan], p,p'-DDD [1,1-dwuchloro-2,2-bis(p-chlorofenylo)etan] i p,p'-DDE [1,1-dwuchloro-2,2-bis(p-chlorofenylo)etylen] przy użyciu chromatografu gazowego wyposażonego w detektor wychwyty elektronów /Ni⁶³/. Stosowano kolumnę 180 cm x 6 mm, wypełnioną Chromoportem XXX /nyty kwasem, zasadą i silanizowany/, 80-90 mesh, pokrytym 3% SE-30. Jako gaz nośny użyty był oczyszczony azot o prędkości przepływu 130 ml/min. Kolumnę utrzymywano w temperaturze 195°C, dozownik - 215°C i detektor - 295°C.

Pionke i wsp. /32/ do oznaczania chloroorganicznych insektycydów w glebie stosowali układ dwu kolumn podziałowych, zawiera-

jących DC-200 i DEGS. W ten sposób uzyskano rozdział p,p'-TDE, p,p'-metoksychloru, o,p'-DDT i p,p'-DDT.

Laskowski i Droodbert /22/ stosowali metodę chromatografii gazowej do badania wpływu alifatycznych herbicydów na produkcję gazów i kwasów tłuszczowych w warunkach anaerobowych. Na szklanej kolumnie 1,5 m x 3 mm, wypełnionej 6% FFAP na Porapaku QS /80-100 mesh/, rozdzielano kwasy alifatyczne od C₂ do C₅. Stosowano: detektor płomieniowo-jonizacyjny utrzymywany w temperaturze 215°C oraz temperaturę kolumny programowaną od 150 do 210°C przy przepływie gazu nośnego azotu - 20 ml/min. Na kolumnie zawierającej 6% FFAP + 1% H₃PO₄ na Chromosorbie G /70-80 mesh, myty kwasem/ oznaczano kwas dwuchlorooctowy w temperaturze 180°C i kwas dwuchloropropionowy w temperaturze 150°C. Do oznaczania kwasu jedno- i trójchlorooctowego stosowano szklaną kolumnę wypełnioną Porapakiem S /100-120 mesh/ w temperaturze 200°C. Skład wydzielonych gazów /H₂, CH₄ i CO₂/ analizowano na kolumnie z Porapakiem Q 150-200 mesh.

Yoshida i Castro /54/ do badań nad biodegradacją insektycydu chloroorganicznego γ-BHC /gamma izomer 1,2,3,4,5,6-heksachlorocykloheksanu/ stosowali kolumny szklane 1,5 m x 3 mm, wypełnione 5% QF-1 na Chromosorbie W. Warunki pracy były następujące: temperatura kolumn 180°C, detektora 190°C, dozownika 250°C, detektor wychwytu elektronowego, napięcie komory detektora 90 V, gaz nośny N₂ o przepływie 30 ml/min. Oznaczenie ilościowe wykonywano w oparciu o krzywe kalibracji.

Guenzi i Beard /13/ podczas badania utleniania się DDT i lindanu /γ-BHC/ z gleb stosowali chromatograf gazowy z nieradioaktywnym detektorem wychwytu elektronów. Oznaczeń dokonywano przy użyciu szklanej kolumny 1,8 m x 4 mm, wypełnionej 10% DC-200 na Anakromie ABS, 80-90 mesh, i 15% QF-1 na Gas-Chromie Q, 80-100 mesh, zmieszanyymi w stosunku 1:1.

Z innych kolumn chromatograficznych stosowanych do oznaczania insektycydów chloroorganicznych należy wymienić:

- 1/ 20% DC-200 na Chromosorbie P 30-60 mesh,
- 2/ 5% DC-11 na Chromosorbie W 60-80 mesh,
- 3/ mieszanina 25% oleju silikonowego i 0,25% Epikote 1001 na Celicie 100-120 mesh,

- 4/ 4% SE-30 i 6% QF-1 na Anakromie ABS 80-90 mesh,
 5/ 15% QF-1 i 10% DC-200 na Gas-Chromie Q 80-100 mesh,
 6/ 7% OV-17 i 9% QF-1 na Gas-Chromie Q 100-120 mesh /33/.

Chromatografię gazową stosowano także do oznaczania w glebie pozostałości S-2,3-dwuchloroallilo-N,N-dwuwizopropylotiokarbaminianu /diallatu/ /42/ oraz chloropikryny i 1,3-dwuchloropropanu /48/.

McKone /23/ oznaczał pozostałości linuronu [N'-/3,4-dwuchlorofenylo/-N-metoksy-N-metylomocznik] w ilości 0,1-1 ppm w trzech glebach o różnej zawartości substancji organicznej, stosując stalową kolumnę 1,5 m x 3,5 mm wypełnioną 5% E-301 na Gas-Chromie Q 60-80 mesh w następujących warunkach: przepływ azotu 50 ml/min., temperatura dozownika - 265°C, detektora - 200°C, kolumny - 150°C, detektor wychwyty elektronowego. Metoda ta nadaje się także do oznaczania następujących herbicydów moczynopochodnych: benzomark [N-benzoilo-N-/3,4-dwuchlorofenylo/-N',N'-dwumetylomocznik], chlorobromuron [N-/4-bromo-3-chlorofenylo-N'-metoksi-N'-metylomocznik], diuron [N'-/3,4-dwuchlorofenylo/-N,N-dwumetylomocznik], fluorometuren [N'-/3-trójjfluorometylofenylo/-N,N-dwumetylomocznik], metobromuron [N'-/4-bromofenylo/-N-metoksy-N-metylomocznik], metoksymark [N'-/3,4-dwuchlorofenylo/-N-/4-metoksybenzoilo/-N',N'-dwumetylomocznik], neburon [N'-butylo-N'-/3,4-dwuchlorofenylo-N-metylomocznik]. Odzysk wymienionych herbicydów wynosi 73-104%.

W y z n a c z a n i e p o w i e r z c h n i w ł a ś c i w e j

Spośród fizykochemicznych zastosowań chromatografii gazowej dotychczas w badaniach glebowych wykorzystano jedynie metodę wyznaczania powierzchni właściwej, opracowaną przez Nelsena i Eggertsenę /29/. Metodę tę stosowano do wyznaczania powierzchni właściwej zewnętrznej minerałów ilastych /14/ i gleb /9/. Schemat aparatury do pomiarów powierzchni właściwej metodą chromatografii gazowej, zwanej też metodą cieplnej desorpcji azotu, przedstawia rycina 26.

Mieszanina azotu i wodoru po osuszeniu przechodzi przez kolumnę zawierającą badany materiał glebowy, a następnie przez ka-

tarometr. Po ustaleniu się równowagi między próbką a mieszaniną gazów w temperaturze pokojowej, kolumnę oziębia się przez podstawienie naczynia Dewara z ciekłym azotem. Następuje wówczas adsorpcja azotu na powierzchni badanego materiału, co jest zaznaczone przez samopis w postaci ujemnego piku adsorpcji /ryc. 27/. Po ukończeniu procesu adsorpcji /piórko samopisu powraca do linii podstawowej/ usuwa się naczynie Dewara i szybko nagrzewa się kolumnę do temperatury pokojowej. Zaadsorbowany azot ulega podczas ogrzewania desorpcji, dając na samopisie dodatni pik desorpcji /ryc. 27/. Z wielkości pola powierzchni piku desorpcji oblicza się powierzchnię właściwą stosując metodę BET. W ten sposób można wyznaczać powierzchnie właściwe powyżej 0,01 m²/g.

LITERATURA

1. Batistic L., Mayaudon J.: Etude chromatographique des acides phenoliques et des phenols obtenus par la fusion alcaline des acides humiques, *Plant and Soil*, 1970, 33, 473-477.
2. Bell R.G.: Separation of gases likely to be evolved from flooded soils by gas chromatography, *Soil. Sci.*, 1968, 105, 78-80.
3. Bell R.G.: A gas chromatographic determination of the H_2S evolved from flooded soil, *Soil Sci.*, 1968, 106, 408-409.
4. Borisowa N.I., Rodionow W.N.: Opriedielenije mikrokoncien-tracii zakisi azota w poczwiennom wozduchie metodom gazo-adsorpcjonnoj chromatografii, *Poczwowiedienije*, 1970, 7, 123-128.
5. Boyce J.S., McCalla T.M.: Aeration status of subtilled and plowed soils as determined by the partial vacuum method, *Soil Sci.*, 1969, 108, 241-248.
6. Burford J.R., Millington G.R.: Nitrous oxide in the atmosphe-re of a red brown earth, *Trans 9th Intern. Congr. Soil Sci.*, Adelaide, Australia, 1968, v. 2, 505-511.
7. Burford J.R.: Single sample analisis N_2 , N_2O , CO_2 , A , O_2 mixtures by gas chromatography, *J. Chromat. Sci.*, 1969, 7, 760-762.
8. Chromatografia gazowa. Praca zbiorowa, wyd. Czasopism Techn. NOT na zlecenie SIiT PChem., Warszawa 1969.
9. Dobrzański B., Stawiński J., Walczak R.: Przydatność metody cieplnej desorpcji azotu do wyznaczania powierzchni właściwej materiału glebowego, *Pol. J. Soil. Sci.*, 1971, 4 /1/.
10. Felbeck G.T. jr: Normal alkanes in muck soil organic-matter hydrogenolysis products, *Trans. of Meeting of Comm. II and IV of the I.S.S.S.*, Aberdeen, Sept. 1966, *I.S.S.S.*, 1967, 11-17.
11. Glenn C.C.: Gas chromatographic determination of hydrogen, nitrogen, oxygen, methane, krypton and carbon dioxide at room temperature, *J. Chromat. Sci.*, 1970, 8, 550-551.

12. Greene S.A., Pust H.: Determination of nitrogen dioxide by gas - solid chromatography, *Anal. Chem.*, 1958, 30, 1039-1040.
13. Guenzi W.D., Beard W.E.: Volatilization of lindane and DDT from soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1970, 34, 443-447.
14. Guyot J.: Mesure des surfaces spécifiques des argiles par adsorption, *Ann. agron.*, 1969, 20, 333-359.
15. Hansen E.H., Schnitzer M.: The alkaline permanganate oxidation of Danish illuvial organic matter, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1966, 30, 745-748.
16. Hansen E.H., Schnitzer M.: Nitric acid oxidation of Danish illuvial organic matter, *Soil Sci. Am. Proc.*, 1967, 31, 79-85.
17. Harrison R.J., Brick W.: Long chain methyl ketons in soils, *Chem. Ind. /London/*, 1966, 596-597.
18. James A.T., Martin A.J.P.: Gas - liquid partition chromatography: the separation and microestimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid, *Biochem. J.*, 1952, 50, 679-690.
19. Kimber R.W.L., Searle P.L.: Pyrolysis gas chromatography of soil organic matter. I. Introduction to methodology, *Geoderma*, 1970, 4, 47-56.
20. Kimber R.W.L., Searle P.L.: Pyrolysis gas chromatography of soil organic matter. 2. The effect of extractant and soil history on the yields of products from pyrolysis of humic acids, *Geoderma*, 1970, 4, 57-72.
21. Kisielew A.W., Jaszin J.I.: Adsorpcyjna chromatografia gazowa, PWN, Warszawa 1969.
22. Laskowski D.A., Droodbert F.E.: Effect of chlorinated aliphatic acids on gas and volatile fatty acid production in anaerobic soil, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1970, 34, 72-76.
23. McKone C.E.: The determination of some substituted urea herbicide residues in soil by electron-capture gas chromatography, *J. Chromat.*, 1969, 44, 60-66.
24. Meek B.D., Mac Kenzie A.J.: The effect of nitrite and organic matter on aerobic gaseous losses of nitrogen from a calcareous soil, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1965, 29, 176-178.

25. Meek B.D., Grass L.B., Mac Kenzie A.J.: Applied nitrogen losses in relation to oxygen status in soils, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1969, 33, 575.
26. Meek B.D., Grass L.B., Willardson L.S., Mac Kenzie A.J.: Nitrite transformations in a column with a controlled water table, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1970, 34, 235.
27. Morrison R.J., Brick W.: Long chain methyl ketons in soils, Chem. Ind., London 1966, 596-597.
28. Nagar B.R.: Examination of the structure of soil humic acid by pyrolysis gas chromatography, Nature, 1963, 199, 1213-1214.
29. Nelsen F.M., Eggertsen F.M.: Determination of surface area. Adsorption measurements by a continuous flow method, Anal. Chem., 1958, 30, 1387-1390.
30. Oades J.M., Kirkman M.A., Wagner G.H.: The use of gas-liquid chromatography for the determination of sugars extracted from soils by sulphuric acid, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1970, 34, 230-235.
31. Paar J.F., Willis G.H., Smith S.: Soil anaerobiosis. II. Effect of selected environments and energy sources on the degradation DDT, Soil Sci., 1970, 110, 306-312.
32. Pionke H.B., Chesters G., Armstrong D.E.: Dual column and derivative techniques for improved specificity of gas-liquid chromatographic identification of the organochlorine insecticide residues in soil, Analyst. London, 1969, 94, 900-903.
33. Pionke H.B., Chesters G.: Determination of organochlorine insecticides in soils and waters, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1968, 32, 749-759.
34. Porter L.K.: Gaseous product produced by anaerobic reactions of sodium nitrite with oxime compounds and oximes synthesized from organic matter, Soil. Sci. Soc. Am. Proc., 1969, 33, 696.
35. Reus J.O., Smith R.L.: Chemical reactions of nitrites in acid soils, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1965, 29, 267-270.
36. Schnitzer M., Desjardins J.G.: Further investigations on the alkaline permanganate oxidation of organic matter ex-

- tracted from a podzol Bh horizon, Can. J. Soil Sci., 1964, 44, 272-278.
37. Schnitzer M., Desjardins J.G.: Alkaline permanganate oxidation of methylated and unmethylated fulvic acid, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1970, 34, 77-79.
 38. Sikorski Z.E.: Chromatografia gazowa, WNT, Warszawa 1962.
 39. Sikorski Z.E.: Chromatografia gazowa w analizie żywności, Wyd. Przem. Lekkiego i Spożyw., Warszawa 1964.
 40. Smith A.E.: Estimation of S-2, 3-dichloroallyl-N, N-diisopropylthiolcarbamate /diallate/ residues in soils by electron-capture gas chromatography, J. agric. Pol. Chem., 1969, 19, 1052-1053.
 41. Smith D.H., Clark F.E.: Some useful techniques and accessories for adaptation of the gas chromatography to soil nitrogen studies, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1960, 24, 111-115.
 42. Smith D.H., Nakayama P.S., Clark F.E.: Gas-solid determination of nitrogen dioxide in the presence of oxygen, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1960, 24, 145-146.
 43. Stefanson R.G., Greenland D.J.: Measurements of nitrogen and nitrous oxide evolution from soil-plant systems using sealed growth chambers, Soil Sci., 1970, 109, 203-206.
 44. Stevenson F.J., Harrison R.M.: Nitrosation of soil organic matter: II. Gas chromatographic separation of gaseous products, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1966, 30, 609-612.
 45. Stevenson F.J., Harrison R.M., Wetselad R., Leeper R.A.: Nitrosation of soil organic matter: III. Nature of gases produced by reaction of nitrite with lignins, humic substances, and phenolic constituents under neutral and slightly acid conditions, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1970, 34, 430.
 46. Stevenson F.J., Mendez J.: Reductive cleavage products of soil humic acids, Soil Sci., 1967, 103, 383-388.
 47. Tackett J.L.: Theory and application of gas chromatography in soil aeration research, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1968, 32, 346-350.
 48. Tagawa H., Tamara K.: Soil sterilization with fumigants: 1.

Determination of soil fumigants in soil by electron-capture gas chromatography, Bull. Hatano Tob. Exp. Stn., 1969, 65, 77-83.

49. Tan K.H., McCreery R.A.: Possibility of the silylation technique in gas liquid chromatography of fulvic and humic acids, Geoderma, 1970, 4, 119-126.
50. Wang T.S.C., Cheng S.Y., Tung H.: Extraction and analysis of soil organic acids, Soil Sci., 1967, 103, 360-366.
51. Wang T.S.C., Liang Y.C., Chen W.C.: Method of extraction and analysis of higher fatty acids and triglycerides in soils, Soil Sci., 1969, 107, 181-187.
52. Yoshida T., Alexander M.: Nitrous oxide formation by "*Nitromonas europea*" and heterotrophic microorganisms, Soil Sci. Soc. Ann. Proc., 1970, 34, 880-882.
53. Yoshida T., Alexander M.: Hydroxylamine oxidation by "*Nitromonas europea*", Soil Sci., 1971, w druku.
54. Yoshida T., Castro T.F.: Degradation of gamma-BHC in rice soils, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1970, 34, 440-442.

OPIS RYCIN

- Ryc. 1. Widok ogólny chromatografu gazowego Chromatoprep N-502 z układem dwóch kolumn równoległych produkcji ELPO.
- Ryc. 2. Schemat ideowy chromatografu gazowego: 1 - wlot gazu z butli, 2 - zawór regulacyjny, 3 - kolumna do oczyszczania gazu, 4 - manometr, 5 - termostat kolumn chromatograficznych, 6 - dozownik próbki, 7 - kolumny chromatograficzne, 8 - termostat detektora, 9 - detektor, 10 - miernik przepływu, 11 - wylot gazu.
- Ryc. 3. Wielkości mierzone na chromatogramie.
- Ryc. 4. Rozdział mieszaniny: NO, N₂O, N₂, O₂ i CO₂ /wg 34/.
Warunki: temperatura 40°C, przepływ He 63 ml/min., kolumny 3,7 m x 0,6 cm, wypełnione Porapakem Q /60-90 mesh/ i 104 cm x 0,6 cm z sitem 5A /32-60 mesh/ połączone szeregowo.
- Ryc. 5. Chromatogram próbki gazowej zawierającej H₂, O₂, N₂, CO₂ i N₂O /wg 44/. Pozycje NO i CO są zaznaczone linią przerywaną. Wzniesienie linii podstawowej poprzedzające pik CO₂ jest wynikiem desorpcji O₂, NO i CO z miejsc "aktywnych". Warunki: kolumna miedziana 3 m x 3 mm, węgiel aktywny z orzecha kokosowego myty kwasem 200-400 mesh, temperatura dozownika 30°C, temperatura detektora 100°C, przepływ He 120 ml/min., temperatura kolumny 40°C przez 8 min., a następnie programowana do 110°C z prędkością 21°C/min., detektor - katarometr, prąd mostka 200 mA. Przed każdą analizą na kolumnę dozowano powietrze i 1 ml mieszaniny 50% NO i 50% CO.
- Ryc. 6. Chromatogram rozdziału mieszaniny: H₂ /1/, N₂ /2/, NO /3/, CH₄ /4/, CO₂ /5/, N₂O /6/ i H₂O /7/ /wg 2/. Warunki: kolumna ze stali nierdzewnej 3,7 m x 3 mm, Porapak Q 100-120 mesh, próbka 0,5 ml, detektor - katarometr,

prąd mostka 81 mA, temperatura detektora 100°C, temperatura kolumny 30°C, gaz nośny He 30 ml/min.

- Ryc. 7. Schemat układu dwóch kolumn z użyciem dzielnika strumienia /wg 47/. Długość kapilar R_1 i R_2 określa stosunek rozdziału i przepływ przez każdą z kolumn.
- Ryc. 8. Chromatogram mieszaniny 10% O_2 , 6,72% CO_2 , 83,28% N_2 /wg 47/. Warunki: kolumny długości 122 cm wypełnione żelem krzemionkowym /28-200 mesh/ i sitem molekularnym 5A /42-60 mesh/, gaz nośny He, kolumna z żelem w temperaturze 130°C, kolumny z sitem molekularnym w temperaturze 25°C, detektor - katarometr, próbka 1 ml.
- Ryc. 9. Układ kolumn do badania aeracji gleby /wg 5/.
- Ryc.10. Chromatogram kwasów lotnych /wg 15/. Warunki: kolumna miedziana 2,4 m x 6 mm, 5% NPGS na Gas Pack F /40-60 mesh/, gaz nośny N_2 70 ml/min., detektor płomieniowo-jonizacyjny, temperatura detektora 220°C, dozownika - 260°C, kolumny - 129°C. Identyfikację pasm podaje tabela 1.
- Ryc.11. Chromatogram estrów metylowych kwasów benzenokarboksylowych /wg 15/. Frakcje a, b, c, d rozdzielane są drogą destylacji próżniowej. Warunki: kolumna miedziana 1,2 m x 6 mm, 10% SE-30 na Chromosorbie W /80-100 mesh/ HMDS, gaz nośny N_2 60 ml/min., detektor płomieniowo-jonizacyjny, temperatura: detektora - 252°C, dozownika - 310°C, kolumny programowania - od 115 do 285°C z prędkością 7,3°C/min. Identyfikację pasm podaje tabela 2.
- Ryc.12. Chromatogram węglowodorów otrzymanych w wyniku uwodornienia gleby murszowej /wg 10/. Na osi odciętych odłożona liczba atomów węgla w cząsteczce. Warunki: kolumna stalowa 1,8 m x 3 mm, 5% SE-30 na cegle ogniotrwałej mytej kwasem, gaz nośny N_2 , temperatura programowania od 100 do 325°C, z prędkością 6°C/min., detektor płomieniowo-jonizacyjny, wielkość próbki 2-4 μ l.
- Ryc.13. Chromatogram węglowodorów otrzymanych w wyniku uwodornienia gleby murszowej z dodatkiem autentycznych próbek $C_{20}H_{42}$ i $C_{24}H_{50}$ /wg 10/. Warunki: jak na ryc. 12.

- Ryc. 14. Chromatogram frakcji niekwaśnej produktów redukcji kwasu huminowego amalgamatem sodowym /wg 46/. Pozycje znanych fenoli oznaczono strzałkami. Warunki: kolumna miedziana 1,5 m x 3 mm, 10% SE-30 na Dietoporcie S /60-80 mesh/, temperatura: dozownika - 300°C , detektora - 120°C , gaz nośny He, 42 ml/min., detektor płomieniowo-jonizacyjny, dopływ wodoru do detektora 10 ml/min. i powietrza 300 ml/min., temperatura kolumny 100°C przez 5 min., następnie programowana do 275°C z prędkością $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Ryc. 15. Chromatogram frakcji niekwaśnej produktów redukcji kwasu huminowego /wg 46/. Strzałkami zaznaczono pozycje niektórych znanych fenoli. Warunki: kolumna miedziana 1,5 m x 3 mm, 10% DEGS na Dietoporcie S /60-80 mesh/. Temperatura kolumny 125°C przez 5 min., następnie programowana do 180°C z prędkością $23^{\circ}\text{C}/\text{min}$., inne warunki jak na ryc. 14.
- Ryc. 16. Chromatogram frakcji kwaśnej produktów redukcji kwasów huminowych /wg 46/. Linia przerywaną zaznaczono chromatogram mieszaniny znanych fenoli. Warunki: kolumna 1,5 m x 3 mm, 10% DEGS na Dietoporcie S /60-80 mesh/, temperatura kolumny 75°C przez 3 min., następnie programowana do 200°C z prędkością $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Inne warunki jak na ryc. 14.
- Ryc. 17. Chromatogram frakcji kwaśnej produktów redukcji kwasu huminowego /wg 46/. Linia przerywaną zaznaczono chromatogram mieszaniny znanych fenoli. Warunki: kolumna 1,5 m x 3 mm, 10% SE-30 na Dietoporcie S /60-80 mesh/, temperatura kolumny 10°C przez 9 min. i następnie wzrost do temperatury 225°C z prędkością $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Ryc. 18. Chromatogram produktów pirolizy kwasu huminowego /Pelicán/ w temperaturze 700°C /wg 19/. A - niezidentyfikowane, B - benzen, C - toluen, D - etylobenzen + O - ksylen, E - naftalen. Warunki: dwie kolumny 1,5 m x 3 mm połączone szeregowo, pierwsza - 20% SE-30, druga - 20% Terric N9 i 2% NaOH na Chromosorbie P /60-80 mesh/, de-

tektor płomieniowo-jonizacyjny, gaz nośny N_2 - 115 ml/min., temperatura: detektora - $160^{\circ}C$, kolumn - $50^{\circ}C$ przez 2 min. i następnie programowana do $180^{\circ}C$ z prędkością $8^{\circ}C/min$.

- Ryc. 19. Hipotetyczny schemat ekstrakcji i pirolitycznego rozkładu związków huminowych /wg 20/.
- Ryc. 20. Chromatogramy gazowe silanizowanych produktów wyekstrahowanych z gleby gorącą wodą i 0,1n HCl /wg 49/. Warunki: kolumna stalowa 183 cm x 1,6 mm, 10% SE-30 na Chromosorbie G, temperatura: dozownika - $250^{\circ}C$, detektora - $275^{\circ}C$, detektor płomieniowo-jonizacyjny, gaz nośny He 35 ml/min., temperatura kolumn programowana od $125^{\circ}C$ do $250^{\circ}C$.
- Ryc. 21. Chromatogramy silanizowanych kwasów fulwowych wyekstrahowanych z gleby traktowanej uprzednio 0,1n HCl /wg 49/. Górny chromatogram uzyskano stosując jako fazę ciekłą SE-52, dolne - przy użyciu SE-30. Warunki: jak na ryc. 20.
- Ryc. 22. Chromatogramy silanizowanych kwasów huminowych wyekstrahowanych z gleby traktowanej uprzednio gorącą wodą /chromatogram górny/ i 0,1n HCl /chromatogram dolny/ otrzymane na kolumnie zawierającej SE-30 /wg 49/. Warunki: jak na ryc. 20.
- Ryc. 23. Chromatogramy silanizowanych preparatów ligniny otrzymane na kolumnie zawierającej SE-30 /wg 49/. Warunki: jak na ryc. 20.
- Ryc. 24. Chromatogram estrów metylowych kwasów tłuszczowych o-
trzymanych z trójglicerydów wyekstrahowanych z gleby /wg 51/. Warunki: dwie równoległe kolumny 2,4 m x 3 mm, 15% PEGS na Chromosorbie W /60-80 mesh/, temperatura: detektora - $240^{\circ}C$, dozownika - $260^{\circ}C$, kolumn: początkowo $160^{\circ}C$, a po wyjściu palmitynianu metylu /16:0/ programowana z prędkością $12^{\circ}C/min$. do $200^{\circ}C$, gaz nośny N_2 - 20 ml/min., detektor płomieniowo-jonizacyjny. Identyfikacja pasm: estry metylowe kwasów: 14,0-mirystynowego, 16,0-palmitynowego, 16,1-oleopalmitynowego, 18,0-stea-

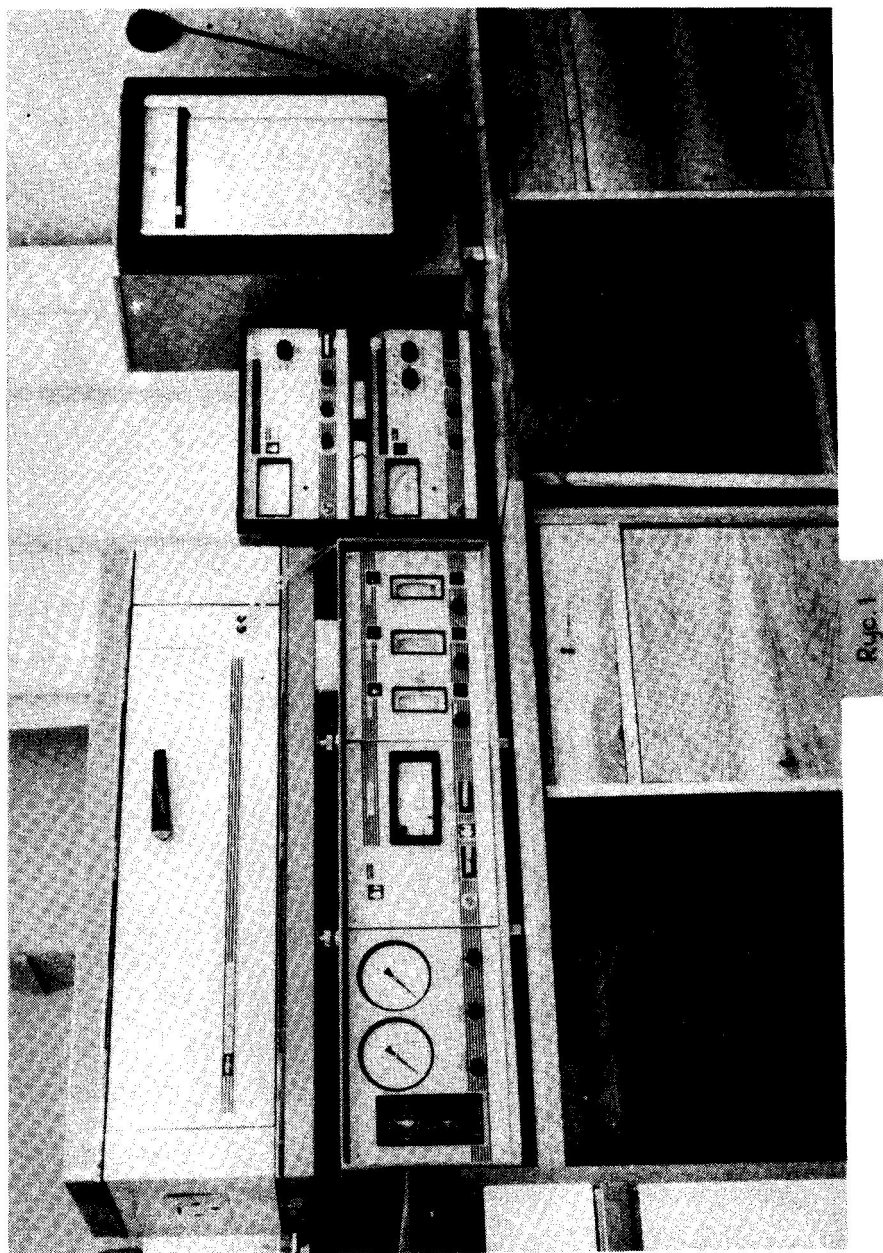
rynowego, 18,1-oleinowego, 19,1-oktadekanokarboksylowego, 20,0-arachidynowego, 22,0-behenowego, 24,0-22-metylodokozanokarboksylowego, 26,0-24-metylotetrakozanokarboksylowego.

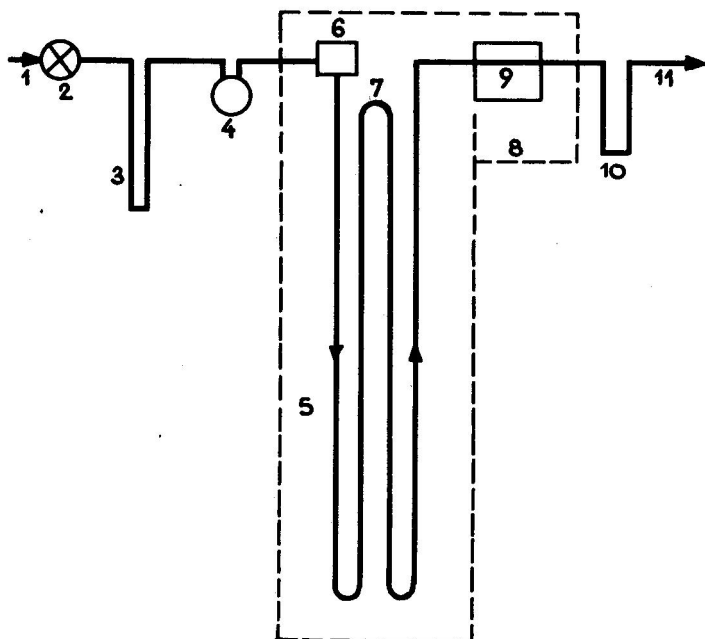
- Ryc. 25. Chromatogram octanów alditolowych, otrzymanych z cukrów wyekstrahowanych z gleby /wg 30/. Warunki: kolumna szklana 183 cm x 3,5 mm, 5% ECNSS-M na Gas-Chromie Q /100-120 mesh/, temperatura: dozownika - 200°C, detektora płomieniowo-jonizacyjnego - 250°C, kolumny programowana od 120 do 180°C z prędkością 2°C/min. Identyfikacja pasm: 1 - ramnitu, 2 - fucytu, 3 - adonitu, 4 - arabitu, 5 - ksylitu, 6 - mannitu, 7 - dulcytu, 8 - sorbitu.
- Ryc. 26. Schemat aparatury do pomiaru powierzchni właściwej metodą cieplnej desorpcji azotu /wg 9/. 1 - butla stalowa z mieszaniną gazową N_2 i H_2 , 2 - urządzenie osuszające, 3 i 4 - zawory iglicowe, 5 - kolumna z próbką, 6 - naczynie Dewara, 7 - manometr, 8 - katarometr, 9 - zasilacz katarometru, 10 - samopis, 11 - integrator, 12 i 13 - fleometry.
- Ryc. 27. Krzywa adsorpcji i desorpcji /wg 9/.

SPIS TREŚCI

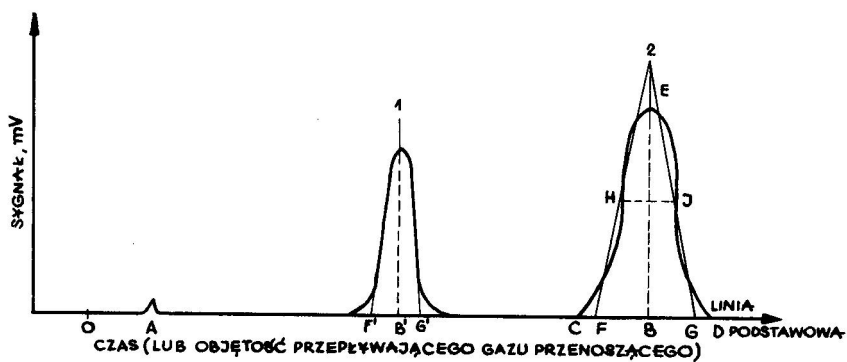
	Str.
Zasada metody i jej zastosowanie	5
Zastosowanie chromatografii gazowej w gleboznawstwie	7
Analiza składu powietrza glebowego	7
Analiza związków próchnicznych	10
Analiza innych substancji organicznych	14
Wyznaczanie powierzchni właściwej	17
Literatura	19
Opis rycin	24
Ryciny	31







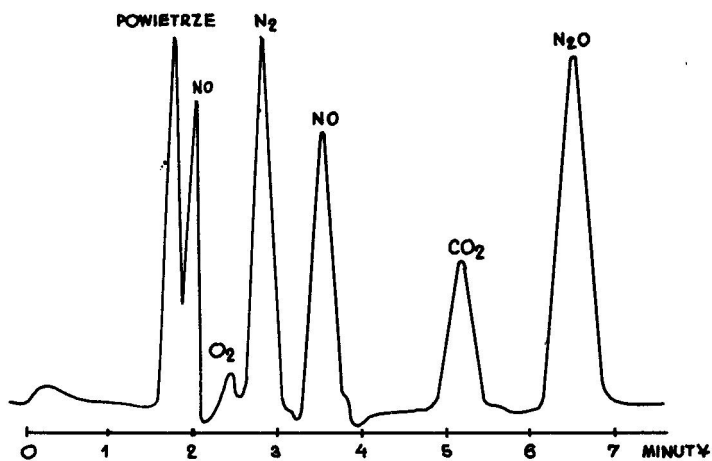
Ryc. 2



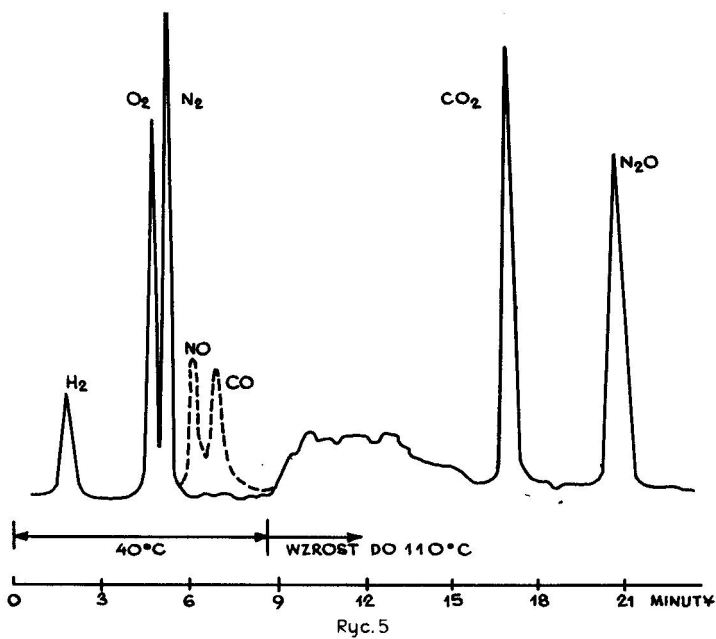
Ryc. 3

P O L A R Y Z A C J A

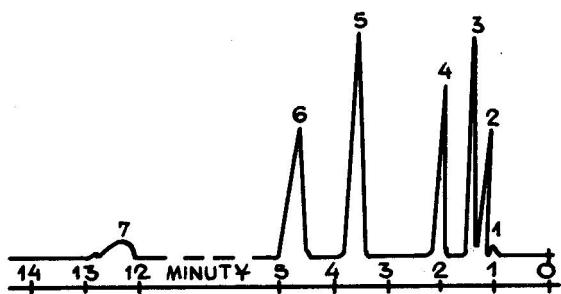
(+) ————— (-) ————— (+)



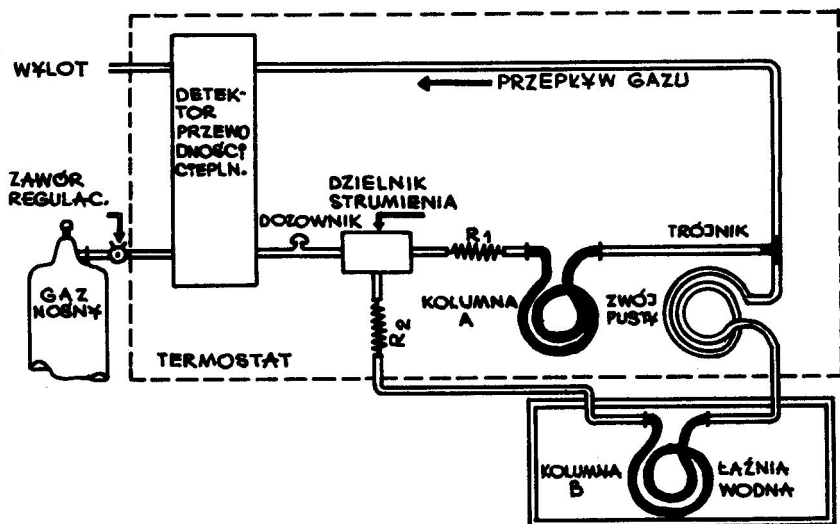
Ryc. 4



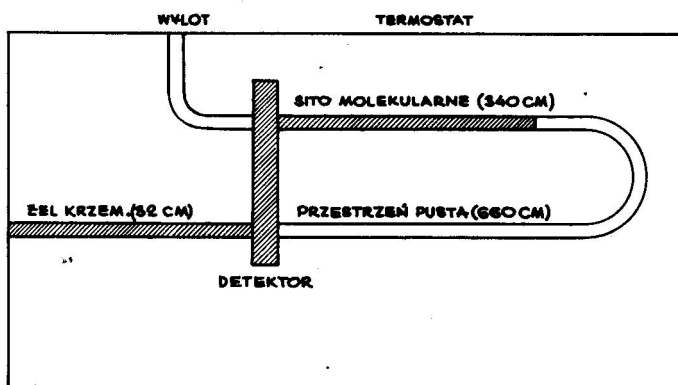
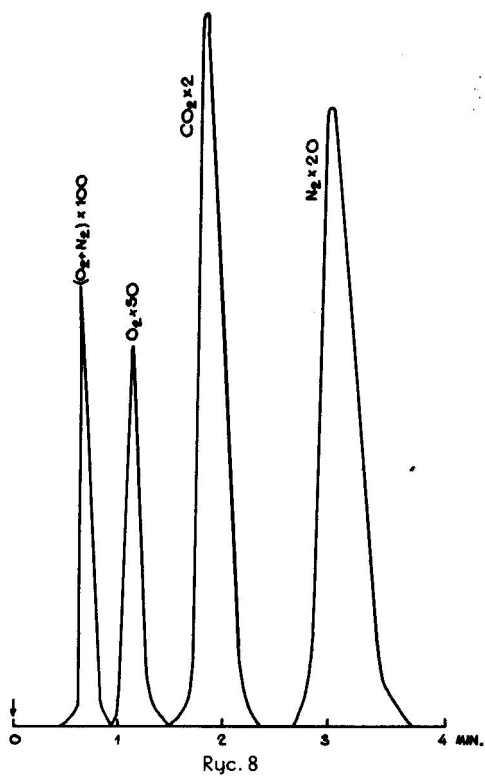
Ryc. 5

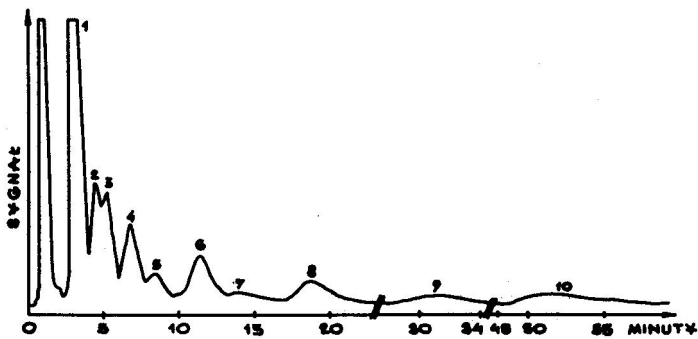


Ryc. 6

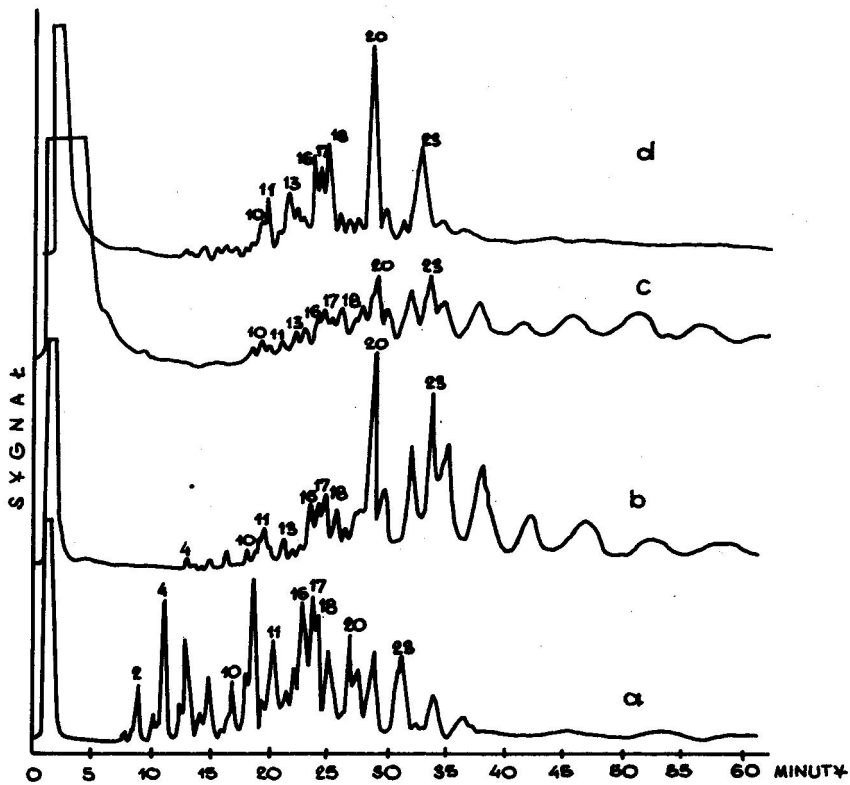


Ryc. 7

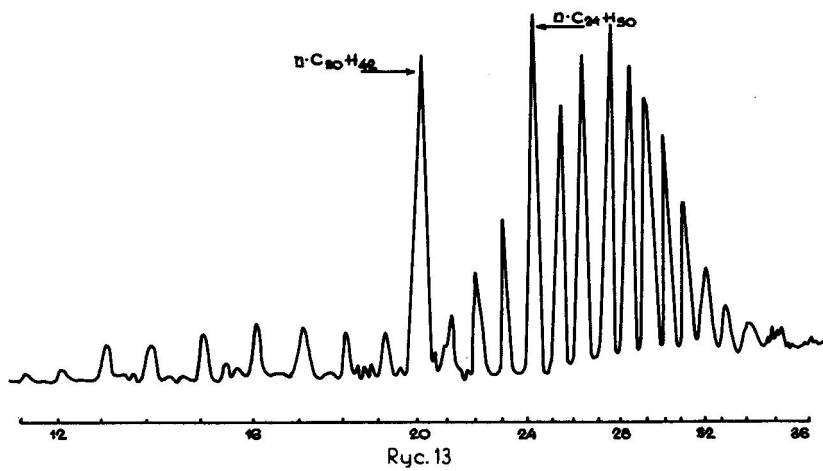
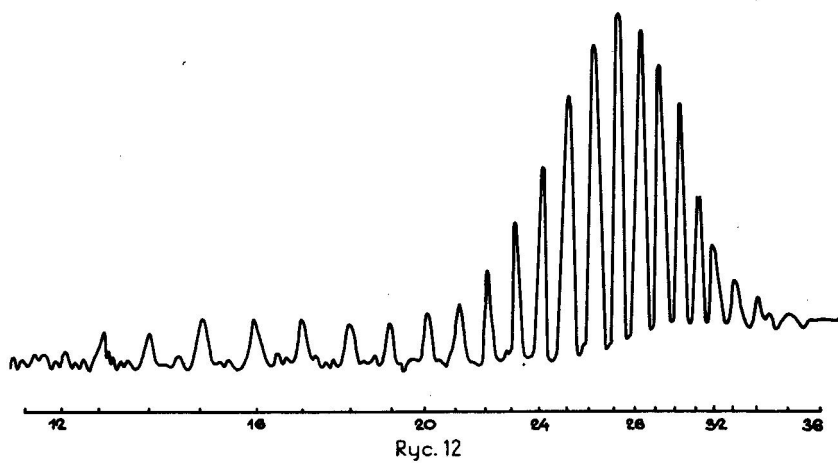


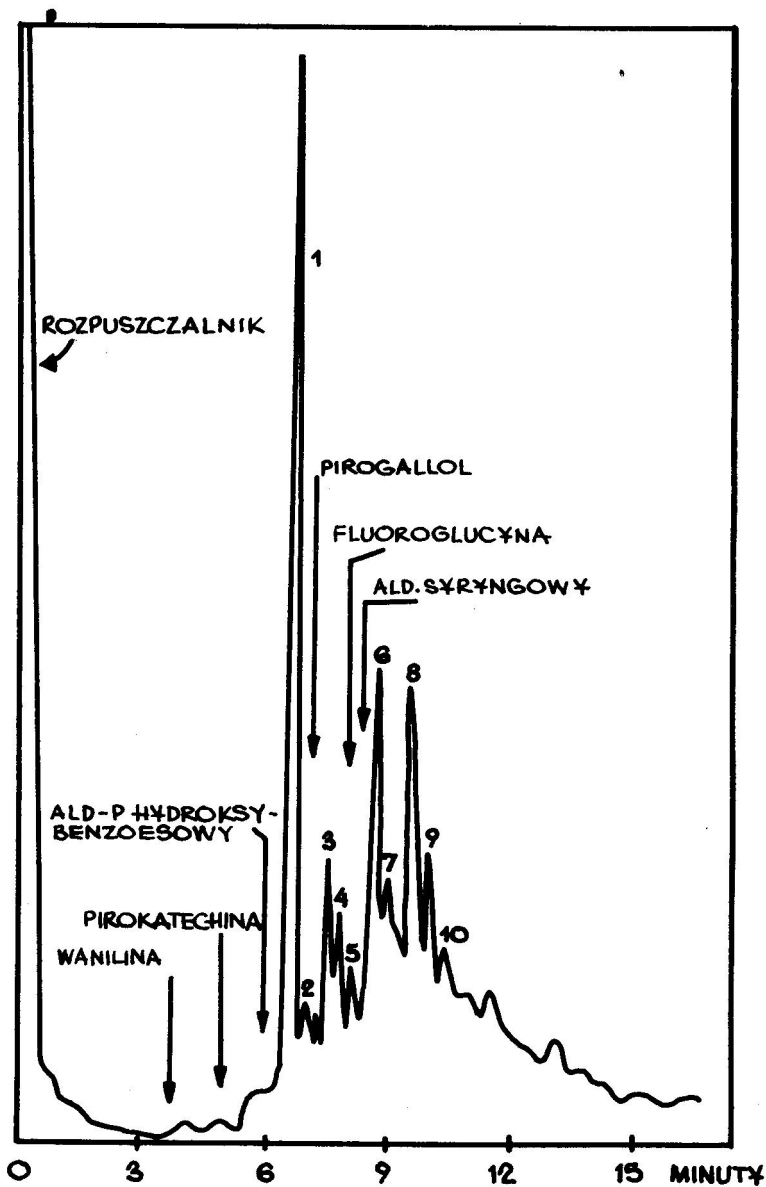


Ryc. 10

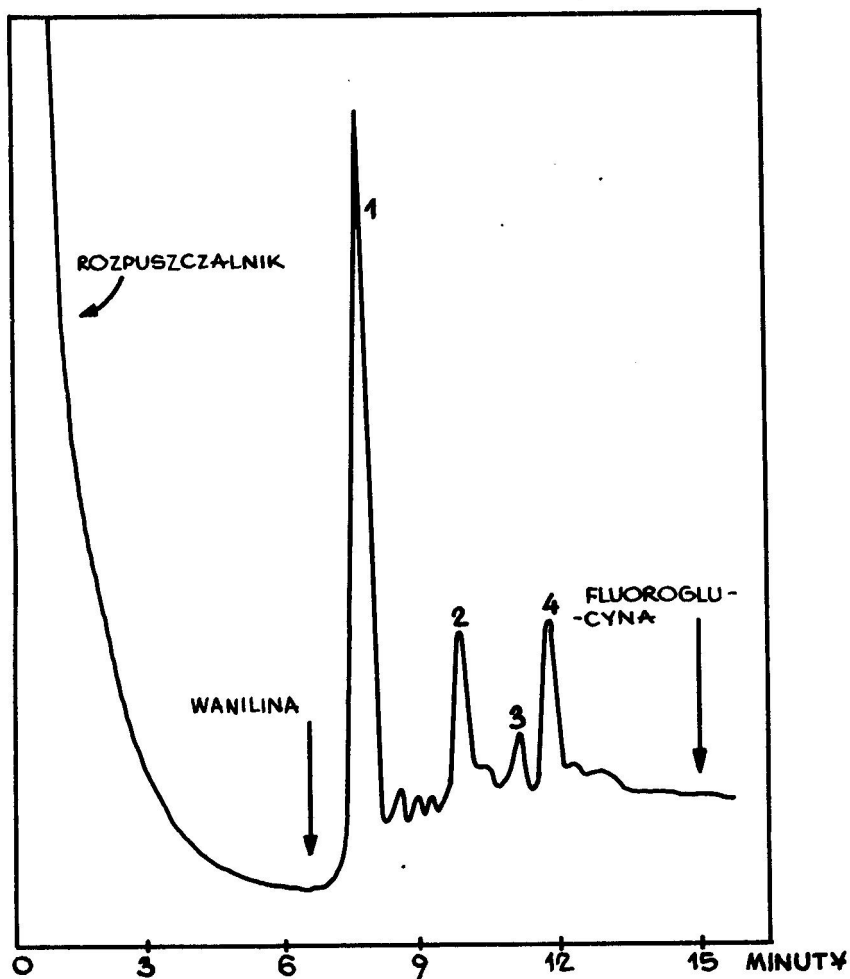


Ryc. 11

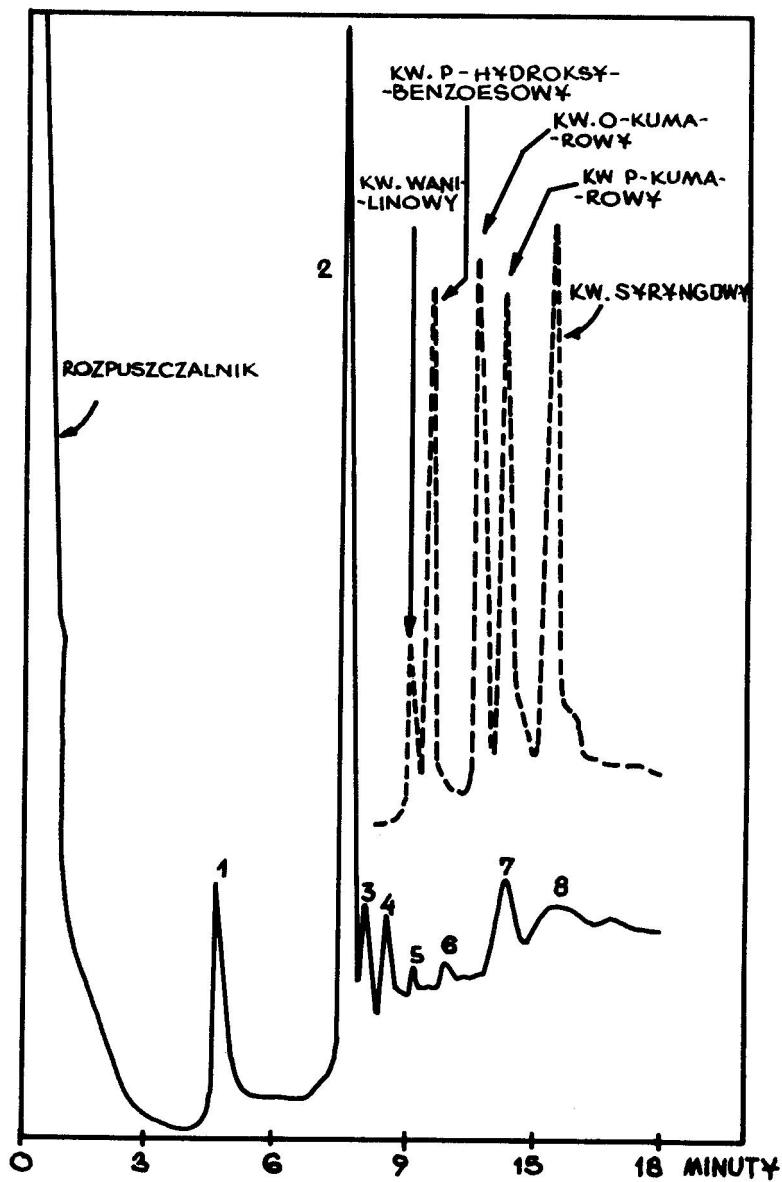




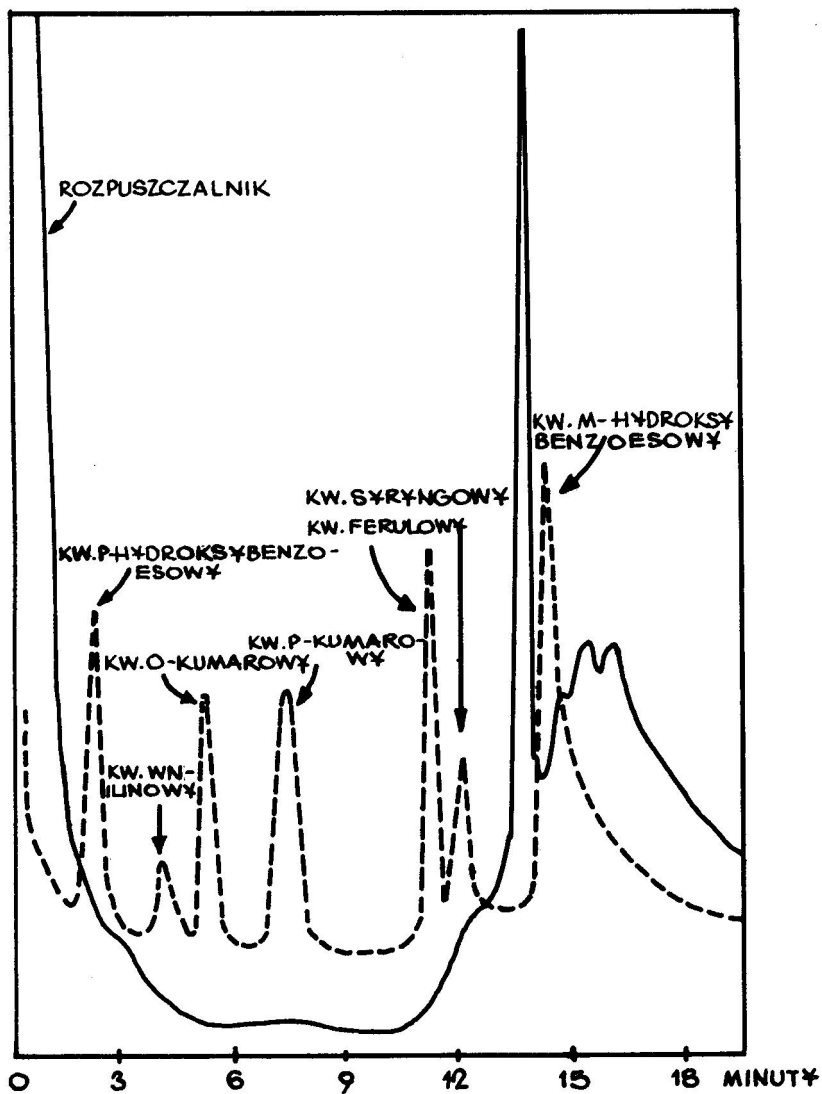
Ryc. 14



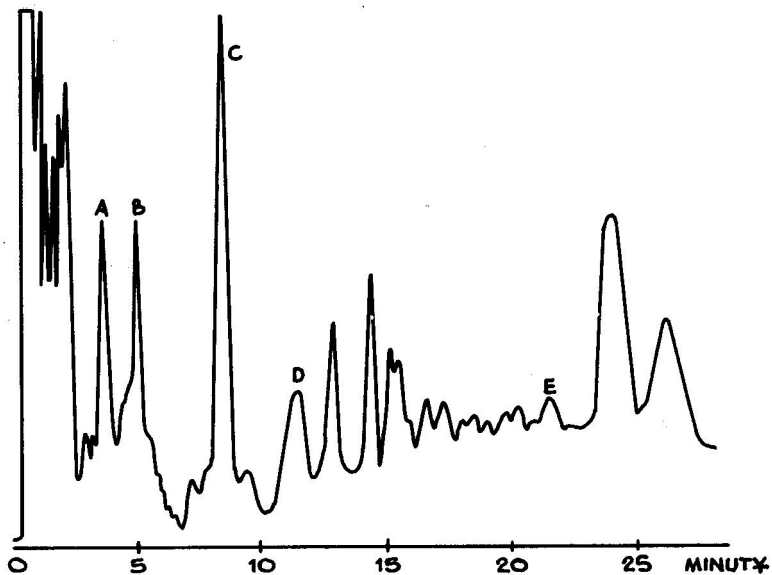
Ryc. 15



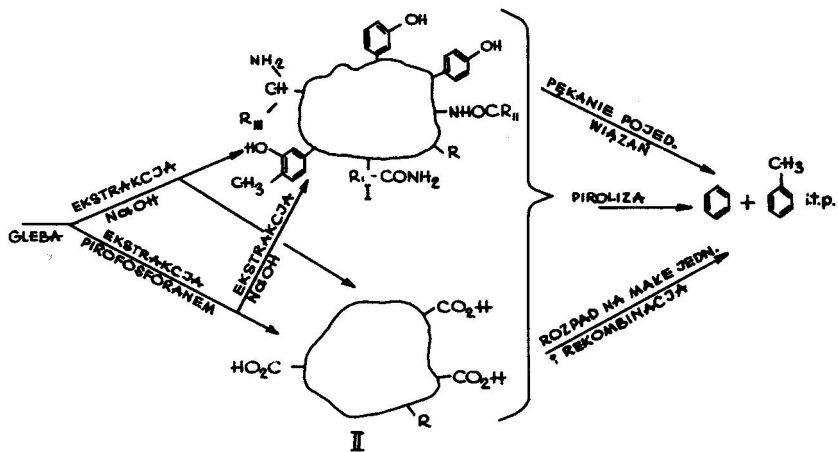
Ryc. 16



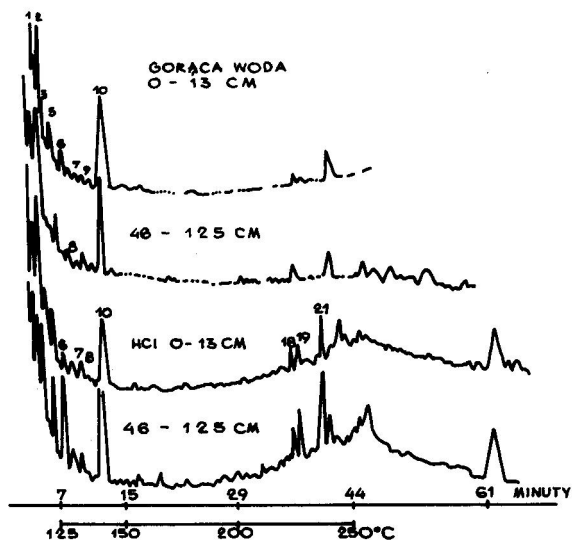
Ryc. 17



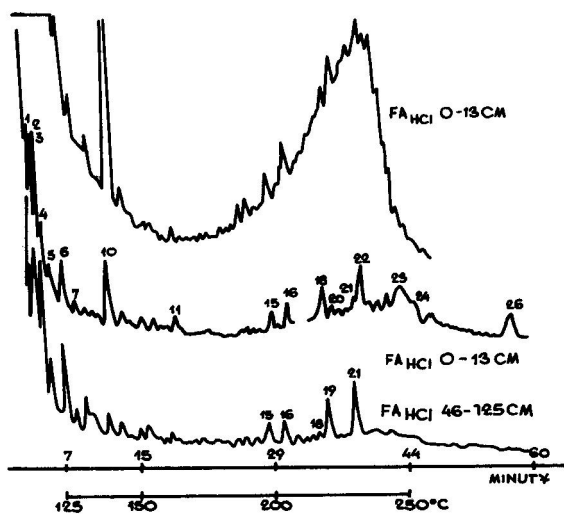
Ryc. 18



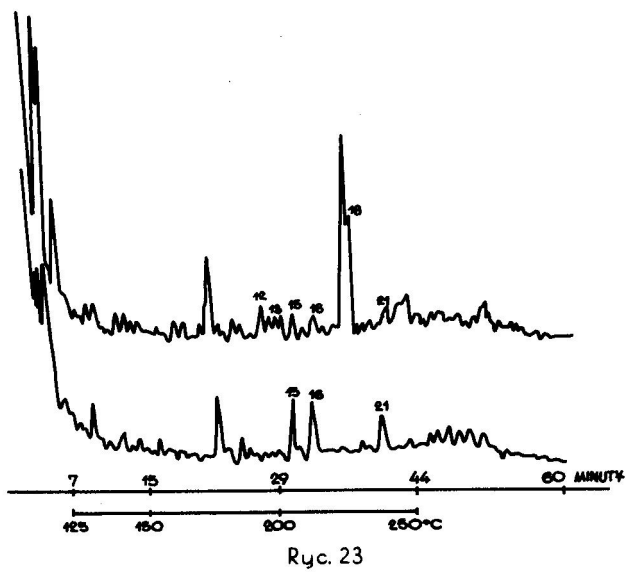
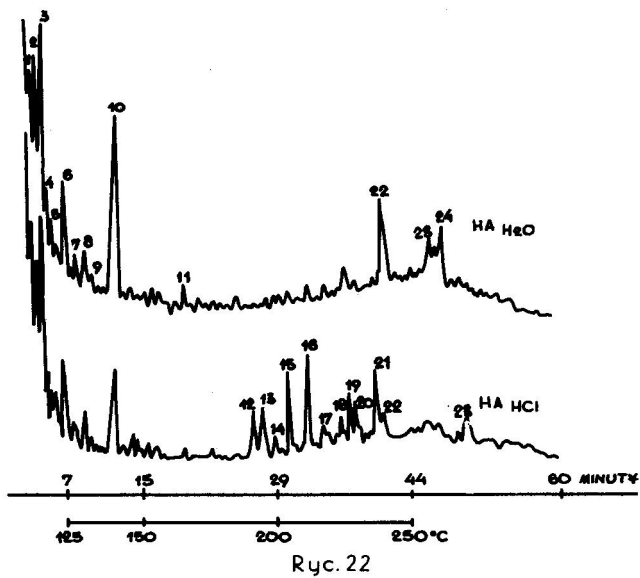
Ryc. 19

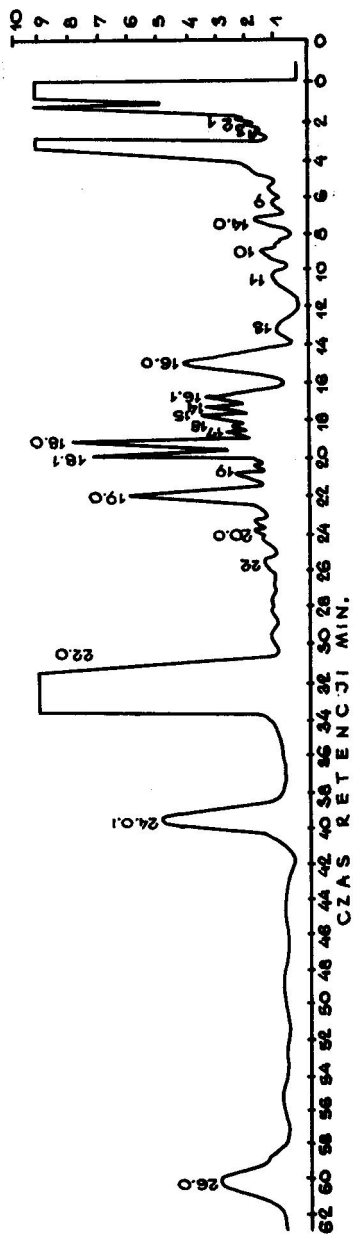


Ryc. 20

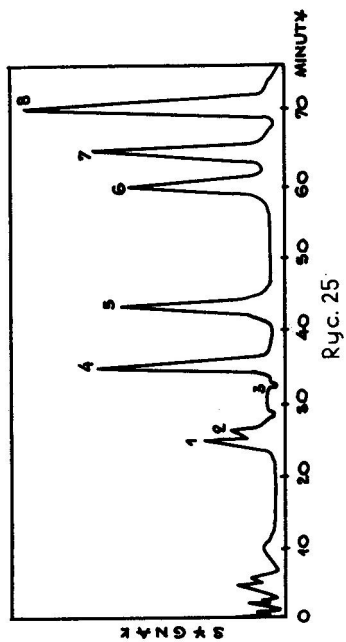


Ryc. 21

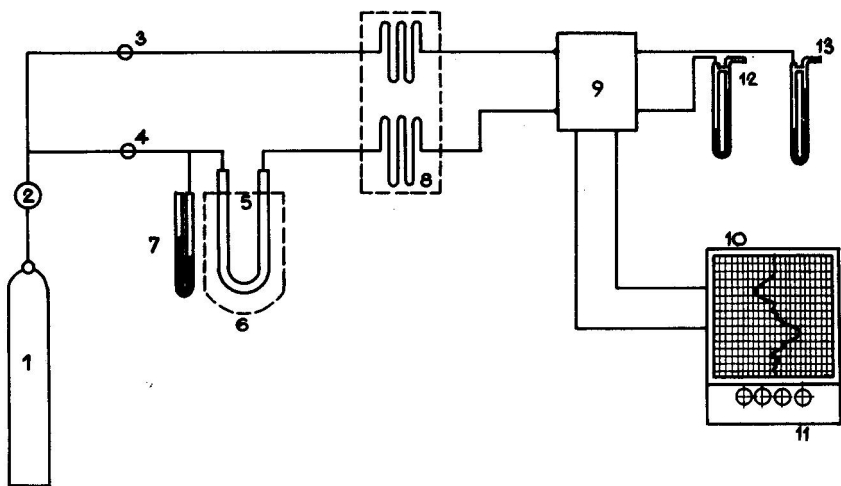




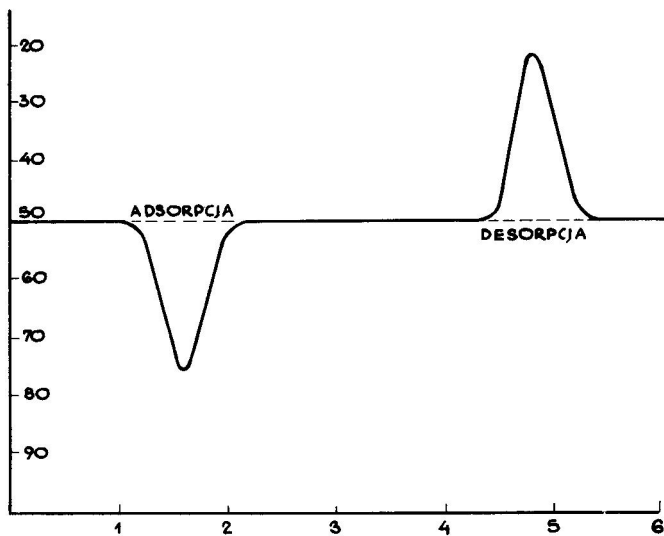
Ryc. 24



Ryc. 25



Ryc. 26



Ryc. 27