

Элементный анализ**Автор:**

Robert F. Culmo
Старший научный сотрудник

PerkinElmer Inc.
Shelton CT

Элементный CHN- анализ различных классов соединений

Введение

Элементный анализатор PerkinElmer PE 2400 CHN¹ - это превосходный анализатор, предназначенный для быстрого определения содержания углерода, водорода, и азота в органических соединениях и других материалов. Наш прибор изготовлен с применением новейшей электроники и микропроцессорных технологий, позволяющих независимо проводить анализ и обработку результатов. Значительный опыт наших исследований, а также обратная связь с владельцами нескольких тысяч наших приборов, позволили нам разработать именно такой прибор.

Мы внесли значительные улучшения в дизайн прибора, которые, прежде всего коснулись трех основных зон системы: зоны сжигания, зоны управления газами, а также зоны разделения и детектирования. Эти улучшения позволили нам снизить время анализа и улучшить технические характеристики, а также ремонтпригодность системы. В частности, зона сжигания теперь обладает улучшенным модулем с гибкими возможностями, что позволяет без проблем анализировать многие классы химических материалов, доступных для промышленности и науки.

Универсальная конструкция печи, предусматривающая несколько возможностей для ввода кислорода показана на Рис. 1. Дозирование кислорода можно осуществить до ввода пробы, после ввода пробы и во время динамической фазы сжигания. Также имеется возможность для увеличения времени цикла статического сжигания. Длительность временных интервалов можно регулировать в диапазоне от 1 до 300 секунд (5 минут).



Рис 1. Оптимизация процесса сжигания пробы в анализаторе EA 2400 с несколькими шагами ввода кислорода

Смесь реактивов, использующихся в зоне сжигания анализатора, состоит из оксидов хрома, вольфрамата серебра, нанесенного на оксид марганца и ванадат серебра. Это позволяет обеспечить эффективные окислительные свойства и высокую поглощающую способность, обеспечивая полноту сжигания летучих проб и надежное устранение влияний.

Эти функции обеспечивают необходимую универсальность при работе практически со всеми типами образцов, при определении углерода, водорода и азота. Такими объектами анализа могут быть органические вещества, полимеры, угли, смазочные материалы, сланцы, бензина, океанические донные отложения, а также частицы, содержащиеся в морской воде и в воздухе.

В рамках данной работы с помощью нашего элементного анализатора мы попробовали изучить довольно

интересные образцы, при анализе которых на других приборах либо другими методами, могут возникнуть трудности. В частности, речь пойдет о материалах, устойчивых к окислительному сжиганию, а также о классах веществ, содержащих элементы или функциональные группы, влияющие на полноту сжигания, либо детектирования. Такие материалы - это полиядерные ароматические соединения, стероиды, гетероциклические соединения с азотом, галогенаты и сульфосоединения, летучая органика, кремнийорганические и фосфорорганические соединения, нитросоединения, металлоорганика, и чистый углерод в различных формах.

Эксперимент

Результаты, рассмотренные в этой статье, были получены с помощью элементного анализатора PE 2400 CHN в стандартной комплектации. Трубка для сжигания поставлялась с прибором и была предварительно укомплектована следующими реактивами: EA-1000 (хромовый окислитель), вольфрамат серебра, нанесенный на оксид марганца и ванадат серебра. Трубка восстановления была укомплектована реактивами PerkinElmer Copper Plus (+) и Cuprox. За исключением некоторых случаев, отмеченных в данной статье отдельно, образцы готовились к анализу самым известным способом - с применением оловянных капсул для нелетучих веществ. Для образцов, обладающих большой летучестью, либо высоким давлением насыщенных паров, использовались алюминиевые капсулы и тигли для жидкостей. Взвешивание образцов выполнялось с помощью автоматических весов PerkinElmer AD-6.

Результаты

В данной статье мы рассмотрим особенности элементного анализа различных классов химических веществ с помощью элементного анализатора PerkinElmer 2400 CHN.

Полиядерные ароматические соединения

Полиядерные ароматические соединения - это прекрасный пример для оценки точности зоны детектирования и эффективности зоны сжигания вашего анализатора, поскольку такие соединения содержат большое количество углерода. В самом деле, получить точность анализа 0.3% для материала с содержанием углерода 90% - это гораздо труднее, нежели, чем получить такую же точность 0.3% для более типичных матриц с содержанием углерода 60%. Было показано, что для других анализаторов, чтобы достичь характеристик PE 2400 CHN, требуется линеаризация результатов (Табл. 1). В том случае, если масса образца превышает 2.5 мг, то для обеспечения полноты сжигания образца потребуется включить опцию оптимизации условий сжигания.

Таблица 1. Полядерные ароматические соединения

Соединение	Теоретическое содержание, % масс.			Измеренное содержание, % масс.		
	С	Н	N	С	Н	N
Антрацен	94.34	5.66	--	94.35 94.44	5.64 5.64	-- --
Хризен	94.70	5.30	--	94.75 94.78	5.25 5.20	-- --
Нафталин	93.71	6.29	--	93.72 93.85	6.30 6.35	-- --

Стероиды

Большие и сложные молекулы, например такие как стероиды, если была взята большая навеска пробы, при

сжигании образуют большое число фрагментов. Стероиды и подобные им вещества как правило анализируют в стандартных условиях. Такие условия (см. Таблицу 2) требуют хорошей эффективности катализатора сжигания.

Таблица 2. Стероиды

Соединение	Теоретическое содержание, % масс.			Измеренное содержание, % масс.		
	С	Н	N	С	Н	N
Холестерол	83.87	11.99	--	83.65 83.68	11.80 11.89	-- --
Тестостерон	79.12	9.79	--	79.25 79.30	9.80 9.79	-- --

Нитросоединения

Элементный анализ некоторых нитросоединений, как отмечалось ранее, протекает проблематично, поскольку могут наблюдаться заниженные содержания азота (0.5 - 1.0%). Эту проблему описал в своих работах Свифт², он сообщил, что источником данной проблемы является поглощение оксидов азота оксидом меди, который образуется в зонах сжигания и восстановления. В случае анализатора PE 2400 CHN оксид меди образуется только в зоне восстановления. Это происходит благодаря тому, что оксиды азота, образующиеся в большом количестве при сжигании нитросоединений, реагируют с материалами колонки. Тем не менее, при адекватном дозировании кислорода эффектов поглощения или конверсии оксидов азота ни в зоне сжигания, ни в зоне восстановления не

наблюдается. Мы проанализировали вещества, которые считались проблемными, а именно - 1-хлоро,2,4-динитробензол, м-динитробензол и 2,4-динитрофенол. В присутствии избытка кислорода при сгорании таких веществ могут образовываться оксиды азота, что в свою очередь приведет к занижению результатов определения азота. Для того, чтобы исключить анализ в условиях избытка кислорода, мы будем использовать специальные опции системы PE 2400 CHN для снижения дозирования кислорода. В то же время рекомендуется увеличить массу навески до 4-7 мг. При соблюдении этих условий мы получим адекватные результаты анализа. Такая методика может быть полезна для определения содержания азота во взрывчатых веществах, например в пентаэритриттетранитрате (PETN)

Таблица 3. Нитросоединения

Соединение	Теоретическое содержание, % масс.			Измеренное содержание, % масс.		
	С	Н	N	С	Н	N
1-хлоро,2,4-динитробензол	35.54	1.49	13.83	35.60 35.58	1.50 1.48	13.84 13.82
м-динитробензол	42.86	2.40	16.67	42.79 42.84	2.41 2.42	16.68 --

Гетероциклические соединения с азотом

Было показано, что в отличие от других органических соединений, гетероциклические соединения с азотом достаточно трудно поддаются сгоранию. Атомы азота,

содержащиеся в ароматическом кольце, для полноты сжигания требуют довольно жестких условий. Из Таблицы 4 видно, что эта проблема не наблюдается для анализатора PE 2400 CHN.

Таблица 4. Гетероциклические соединения азота

Соединение	Теоретическое содержание, % масс.			Измеренное содержание, % масс.		
	С	Н	Н	С	Н	Н
Кофеин	49.48	5.19	28.85	49.45 49.51	5.18 5.17	28.89 28.95
Мочевая кислота	35.72	2.40	33.33	35.74 35.72	2.41 2.47	33.34 33.38
Мочевина	20.00	6.71	46.65	20.14 20.10	6.75 6.68	46.64 46.49
Меламин	28.57	4.80	66.64	28.50 28.61	4.81 4.85	66.58 66.59

Полимеры

Элементный анализ в течение многих лет используется для анализа состава гомополимеров, сополимеров, смесей и смол. Элементный анализ С, Н, и N - это прямой, быстрый, простой и наименее затратный метод для анализа состава

сополимера и композитного материала. Большинство материалов, представленных в Таблице 5 не вызывают проблем при анализе, однако, иногда некоторые полимеры могут давать заниженные результаты. В этом случае мы рекомендуем добавить две секунды на время дозирования кислорода.

Таблица 5. Полимеры

Соединение	Теоретическое содержание, % масс.			Измеренное содержание, % масс.		
	С	Н	Н	С	Н	Н
Нейлон 6	63.68	9.80	12.38	63.58 63.55	9.85 9.91	12.35 12.32
Стирол /25% акрилонитрил	86.10	7.24	6.60	86.00 86.05	7.28 7.20	6.62 6.65
Тефлон	24.00	--	--	23.97 24.10	-- --	-- --

Летучая органика

Летучие органические вещества, особенно, обладающие низкой температурой кипения, анализировать довольно сложно, поскольку их трудно загрузить в капсулы и они испаряются при сжигании. В том случае, если анализируется смесь, например, бензин, капсула с образцом должна быть сразу же запечатана.

Такой возможностью обладает блок пробоподготовки для жидких проб из набора PerkinElmer для элементного анализа жидкостей (каталожный номер N2410149). С помощью этого устройства можно запечатывать капсулы как малого (4 мкл) так и большого (30 мкл) объема. При использовании малых капсул, рекомендуется, чтобы запечатанную капсулу поместили в стандартную оловянную лодочку перед анализом.

Таблица 6. Летучая органика

Соединение	Теоретическое содержание, % масс.			Измеренное содержание, % масс.		
	С	Н	Н	С	Н	Н
н-гексан	83.62	16.38	--	63.58 63.55	9.85 9.91	12.35 12.32
Бензонитрил	81.55	4.85	13.59	86.00 86.05	7.28 7.20	6.62 6.65
Бензин*	85.50	14.75	--	23.97 24.10	-- --	-- --

* По результатам анализа независимой коммерческой лаборатории.

Галогенсодержащие и серосодержащие соединения

Элементные анализаторы не должны демонстрировать ухудшения технических характеристик при анализе серосодержащих и галогенсодержащих соединений. Для этой цели колонка сжигания в анализаторе PE 2400 CHN

снабжена большим количеством высокоэффективных поглощающих реагентов, включая оксид хрома, вольфрамат серебра, нанесенный на оксид марганца и ванадат серебра. Возможности анализатора PE 2400 CHN и надежность полученных результатов представлены в Таблице 7.

Таблица 7. Галогенсодержащие и серосодержащие соединения

Соединение	Теоретическое содержание, % масс.			Измеренное содержание, % масс.		
	C	H	N	C	H	N
Гексахлорбензол	25.30	--	--	25.42 25.32	--	--
Тефлон	24.00	--	--	23.97 24.10	--	--
Фенилтиомочевина	55.25	5.25	18.43	55.26 55.28	5.22 5.26	18.44 18.49
п-бромацетанилид	44.88	3.77	6.54	44.82 44.79	3.78 3.75	6.54 6.57
Сульфаниловая кислота *	41.61	4.07	8.09	41.59 41.60	4.08 4.06	8.10 8.11
Цистин	29.99	5.03	11.66	30.10 30.01	5.06 5.09	11.67 11.65

Кремнийорганические и фосфорорганические соединения

Наличие гетероатомов, например кремния или фосфора, может при сгорании привести к образованию труднорастворимых комплексов с углеродом. Благодаря этому соединения кремния являются самыми трудными объектами для элементного анализа. При их сжигании может образовываться крайне устойчивый карбид кремния или летучий, но стабильный силан. Прейгл⁴ и Белхер⁵ в своих работах сообщали, что таких проблем

можно избежать, непосредственно смешивая образец либо с пентаоксидом ванадия, либо с оксидом вольфрама в лодочке для образца. Как правило, для анализатора PE 2400 CHN вполне достаточно для такого анализа использовать стандартные оловянные лодочки, поскольку при сгорании бурно протекает экзотермическая реакция. Результаты приведены в Таблице 8. Если требуется дополнительно повысить эффективность сгорания, ко взвешенному образцу можно добавить 5-10 мг пентаоксида ванадия.

Таблица 8. Кремнийорганические и фосфорорганические соединения

Соединение	Теоретическое содержание, % масс.			Измеренное содержание, % масс.		
	C	H	N	C	H	N
Трифенилфосфин	82.43	5.76	--	82.35 82.31	5.77 5.79	--
Тетраметилдисилоксан	35.76	10.50	--	35.77 35.78	10.51 10.57	--

Металлорганические соединения

В обычных методах CHN-анализа металлоорганические соединения зачастую дают заниженные содержания углерода, поскольку в процессе горения могут образовываться труднорастворимые карбонаты или карбиды соответствующих металлов. Кроме этого, сжигание металлоорганических соединений приводит к выводу из строя реактивов, содержащихся в трубках сжигания анализатора, поскольку продукты разложения таких соединений являются каталитическим ядом. Еще в

прошлой модели наших элементных анализаторов PerkinElmer серии 240 мы устраняли эти проблемы, добавляя в лодочку ко взвешенному образцу реагенты для сжигания⁶. Сейчас, в анализаторе PE 2400 CHN, все необходимые реагенты уже включены в состав трубки сжигания, а условия дозирования кислорода оптимизированы, поэтому образцы можно анализировать в стандартных оловянных капсулах. Однако если необходимо повысить эффективность сжигания, мы рекомендуем добавлять в лодочку к образцу 5-10 мг катализатора сжигания.

Таблица 9. Металлорганические соединения

Соединение	Теоретическое содержание, % масс.			Измеренное содержание, % масс.		
	C	H	N	C	H	N
Фталат калия	47.05	2.47	--	47.10 47.08	2.45 2.46	--
бис-(этоксидифенил фосфин)декарборан	57.90	7.29	--	57.85 57.92	7.30 7.28	--

Различные типы образцов

Анализатор PE 2400 CHN обеспечивает гибкость процесса сжигания, что крайне удобно для анализа больших навесок образцов и трудноразлагаемых материалов. Такая опция идеальна для анализа форм чистого углерода, поскольку для таких образцов требуется и дополнительный ввод кислорода, и увеличение времени сжигания. Результаты анализа проб чистого углерода массой 1.7 и 2.2 мг были показаны в Таблице 10, процесс

дозирования кислорода был запрограммирован следующим образом:

- | | |
|--------------------------------|-----------|
| 1. Ввод кислорода | 5 секунд |
| 2. Увеличения времени сгорания | 20 секунд |
| 3. Ввод кислорода 1 | 2 секунды |
| 4. Ввод кислорода 2 | 0 секунд |

Кроме этого, необходимо увеличить температуру печи сгорания до 975 °С.

Таблица 10. Образцы различных типов

Соединение	Теоретическое содержание, % масс.			Измеренное содержание, % масс.		
	C	H	N	C	H	N
Углеволокно	100.00	--	--	99.85 99.89	-- --	-- --

Часто задаваемые вопросы

Анализатор PE 2400 CHN может обеспечить точность анализа чистых органических веществ до 0.3% в том случае, если масса навески не превышает 3 мг.

В **Насколько часто требуется калибровать компоненты системы (прибор, весы, газовые линии, реагенты) для того, чтобы достичь желаемой точности?**

О Мы рекомендуем проверять компоненты системы дважды в день, однако наш опыт показывает, что полная калибровка системы требуется крайне редко. До сих пор рекомендуется проверять калибровку прибора не менее, чем один раз в день, даже несмотря на то, что калибровочные параметры в течение долгого времени остаются постоянными, поскольку такая проверка сможет показать, требуется ли замена реакционных трубок.

В **Можно ли повысить точность анализа, увеличив массу навески для того, чтобы усилить сигнал на детекторе?**

О Да, можно, но в разумных пределах. Не допускается неограниченное увеличение массы навески, поскольку кислорода для сжигания дозируется ограниченное количество. Для легкосжигаемых образцов с низким содержанием углерода (30-40%), можно брать навески массой до 10 мг. Для образцов неизвестного состава настоятельно рекомендуется брать навески менее 3 мг. В том случае, если есть сомнения относительно эффективности сжигания, рекомендуется выполнить серию опытов с разными навесками, например, 1 и 3 мг. В том случае, если проблемы при сжигании очевидны, то необходима оптимизация условий сжигания. Поскольку система PE 2400 CHN обеспечивает большое число возможностей для управления потоком кислорода, условия сжигания можно адаптировать под практически любые образцы. Например, на Рис. 1 показано, что оператор может добавить больше кислорода во время сжигания, а также добавить больше кислорода во время динамической фазы.

В **Как протекает анализ образцов с низким содержанием С, Н и N в трудноразлагаемых матрицах, например, в шельфовых отложениях?**

О Такие образцы ведут себя совершенно по-другому, для них не применяется предел точности в 0.3% и также снимаются ограничения по массе навески. В этом случае достижимая точность зависит от того, какая масса навески вносится в прибор, а также зависит от доли разлагаемых веществ в пробе. К примеру, для образцов измельченной горной породы, шельфовых или почвенных проб с содержанием углерода до 5% можно брать навески массой до 100 мг и даже больше для того, чтобы уровень сигнала был таким же, как и для чистых органических веществ. В этом случае точность анализа рассчитывается исходя из массы навески и соответствует значению +/-0.01%. Особенности анализа таких образцов мы опишем в соответствующих статьях. В рамках данной работы с помощью нашего элементного анализатора мы попробовали изучить довольно интересные образцы, при анализе которых на других приборах либо другими методами, могут возникнуть трудности. В частности, речь пойдет о материалах, устойчивых к окислительному сжиганию, а также о классах веществ, содержащих элементы или функциональные группы, влияющие на полноту сжигания, либо детектирования. Такие материалы - это полиядерные ароматические соединения, стероиды, гетероциклические соединения с азотом, галогенаты и сульфосоединения, летучая органика, кремнийорганические и фосфорорганические соединения, нитросоединения, металлоорганика, и чистый углерод в различных формах.

Литература

1. Culmo, R.F., and Swanson, K.J., The Pittsburgh Conference, Atlantic City, N.J., Paper No. 1083.
2. Swift, H., Microchem. J., 11, 193 (1966).
3. Sternglamy, P.O., and Kollige, H., Analytical Chemistry, Vol. 34, 544 (April 1962).
4. Pregl, F., and Roth, H., 7 Anfl, Springer-Verlag, Wien (1958).
5. Belcher, R., Fildes, J.E., and Nuttenm, A.J., Anal. Chim. Acta, 13, 431 (1955).
6. Culmo, R.F., Mikrochim, Acta, 1, 175 (1969).