

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Экология и природопользование»

Химический факультет

Кафедра органической химии

---

**Количественный элементный анализ органических соединений**

---

**Методические указания к изучению дисциплины**

Подпись руководителя ИОНЦ

Дата

**Екатеринбург**

**2008**

## **Введение**

В спецкурсе обобщены данные по организации и проведению элементного количественный анализа органических соединений. а также применению методов аналитической химии для определения элементов органогенов, галогенов и некоторых гетероэлементов и органических соединениях и в других различных объектах. Рассмотрены особенности микроанализа и их классификация. Большое внимание уделено методам пробоподготовки.

Целью данного спецкурса являются: формирование у студентов активной позиции и развитие инициативы в решении разнообразных проблем возникающих в процессе анализа, выработка умения представить химический анализ от пробоотбора до конечного результата как единый технологический процесс с применением современной методологии, понимания ответственности в интерпретации полученных результатов и принятия адекватных решений. Спецкурс направлен на систематизацию и обобщение полученного студентами ранее комплекса знаний, профессионального становления, формирование аналитической культуры, реализацию концепции единства измерения.

Особое внимание уделено обеспечению качества аналитического контроля, которое включает в себя достижения высокой точности, надёжности, стабильности и информативности на всех этапах от пробоотбора до получения конечного результата анализа. Это наличие методик пробоотбора и пробоподготовки не только детально регламентирующие процедуру и порядок действий, но и охарактеризованных метрологически: наличие методологии, средств измерения, аккредитованных лабораторий в соответствии с международными стандартами системы контроля правильности анализа для каждого контролируемого объекта, наличие стандартных образцов состава и образцов сравнения.

## **Тема 1. Проблемы количественного элементного анализа органических соединений**

### **Лекция 1**

#### **Часть 1. Структура курса**

Элементный анализ органических соединений остаётся необходимой стадией их идентификации, несмотря на широкое применение современных физико-химических методов исследования органических соединений.

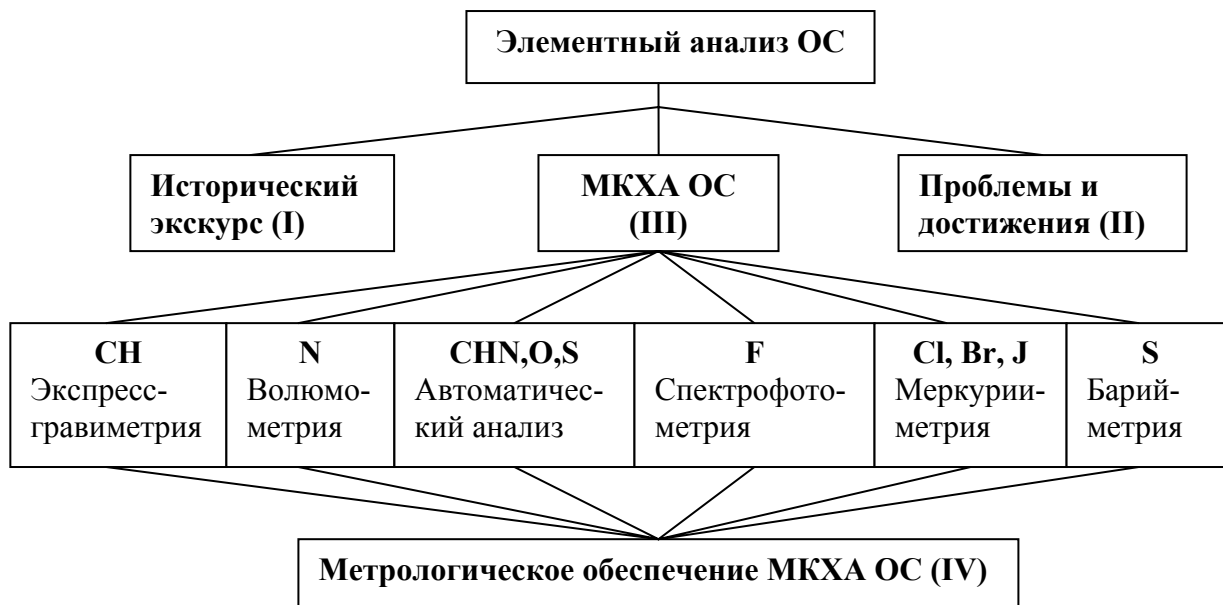
Многолетние традиции университетов по подготовке аналитиков высшей квалификации для металлургии, машиностроения и оборонной промышленности привели к специализации студентов в области анализа неорганических объектов. Выпускники, попадающие в лаборатории элементного анализа органических соединений академических и отраслевых институтов, вынуждены самостоятельно изучать методы количественного химического анализа (МКХА) органических соединений.

В рамках решения этой задачи разработан спецкурс «Элементный количественный анализ органических соединений» для студентов химического факультета и химиков, повышающих квалификацию в области элементного количественного анализа органических соединений. Структура спецкурса представлена на схеме 1.

Инвариантная часть спецкурса «Элементный количественный анализ органических соединений» является общеобразовательной. Введение его в программу актуализировано практикой общения с дипломниками и аспирантами, для которых элементный анализ органических соединений является «чёрным ящиком». Важно показать, что элементный анализ органических соединений является частью аналитической химии, которая в свою очередь является гармоничным сочетанием теоретической науки и экспериментального искусства.

Элементный анализ органических соединений использует результаты и методы всех наук, и одновременно обслуживает другие науки: органическую химию, нефтехимию, фармацевтику, медицину, экологию и т.д.

### Схема1



Для специалистов в области элементного количественного анализа органических соединений характерен методологический подход, согласно которому объект выдаётся синтетиком, им же ставится аналитическая задача. Аналитик оставляет за собой право обоснованно выбрать метод и решить поставленную перед ним задачу.

Спецкурс «Элементный количественный анализ органических соединений» состоит из четырёх взаимосвязанных модулей.

В модуле I «Исторический экскурс» внимание акцентировано на закономерностях развития ЭА органических соединений в зависимости от научно-технического прогресса в области приборостроения и запросах органического синтеза.

Модуль II «Проблемы и достижения» органически связан с историческим экскурсом. Здесь даётся понятие о современном уровне количественного химического анализа органических соединений и перекидывается «мостик» в будущее. Создание и использование современных методов анализа органических соединений невозможно без активного и

грамотного использования последних достижений наук, смежных с количественным анализом: химии, физики, математики, вычислительной техники и приборостроения, которые вносят свой вклад в решение проблем элементного анализа органических соединений.

**Модуль III «Методики количественного химического анализа органических соединений»** - это основная часть в схеме, где дается подробное описание методов элементного количественного химического анализа.

**Модуль IV «Метрологическое обеспечение методик количественного химического анализа органических соединений»** заключается в оценке случайной и систематической составляющих погрешности методики, в обеспечении стандартизации применяемых средств измерения, алгоритмов проведения анализа и установлении нормативов контроля погрешности. Цель модуля – формирование у студентов понятий «обеспечение единства измерений» и «достоверность полученных результатов».

## **Часть 2. Исторический экскурс**

В ходе развития элементного анализа органических соединений можно отметить три этапа, которые хорошо прослеживаются на примере определения углерода, водорода и азота - основных элементов органогенов.

**Переход от макроанализа Либиха-Дюма к микроанализу Прегля (1910 -1911 гг.).** По инициативе Дюма были сконструированы специальные аналитические весы. Это позволило уменьшить массу навески анализируемого органического соединения в 50 – 100 раз, а количество окисляющих реагентов и размеры аппаратуры в 10 раз.

**Переход к быстрым методам разложения (1920 – 1930 гг.).** В связи с успехами органического синтеза, стали появляться новые классы соединений. Простое проецирование на них старых методов элементного количественного анализа стало не возможно. Появилось множество их модификаций, не вносящих существенных изменений в основу метода.

Принципиальным шагом вперед стало создание в 40-е годы метода пустой «трубки», а в 50-е годы введение кислорода в реакционную зону при определении азота по Дюма-Преглю. Этот приём сыграл большую роль при создании автоматических анализаторов и позволил в одном процессе совместить определение углерода, водорода и азота, что открыло новые возможности эффективного количественного окисления органических и элементоорганических соединений за счёт совместного действия газообразного и связанного кислорода твёрдых окислителей.

**Инструментализация и автоматизация аналитических процессов (1956 –2004 гг.).** Эти работы по времени совпали с интенсивным развитием газовой хроматографии как способа разделения газообразных веществ и термокондуктометрией как средства их измерения. Что позволило создать способ одновременного определения из одной навески трёх главных элементов органоенов. Заложенный в этом методе принцип допускал осуществление полной автоматизации анализа.

### **Часть 3. Проблемы и достижения элементного анализа органических соединений**

Проблемы и достижения элементного анализа органических соединений органически связан с историческим экскурсом. Здесь даётся понятие о современном уровне количественного химического анализа органических соединений и перекидывается «мостик» в будущее. Создание и использование современных методов анализа органических соединений невозможно без активного и грамотного использования последних достижений наук, смежных с количественным анализом: химии, физики, математики, вычислительной техники и приборостроения и метрологии, которые вносят свой вклад в решение проблем элементного анализа органических соединений.

## **Тема 2 Методы количественного элементного анализа органических соединений. Обзор наиболее употребляемых методов**

### **Лекция 2**

#### **Часть 1. Обзор наиболее употребляемых методов**

Развитие методов определения элементов в органических соединениях, направлено на увеличение их чувствительности, точности, специфичности и воспроизводимости, а также на упрощение техники измерений. В методах определения наблюдается то же, что и в методах разделения, достаточно широко применяется ограниченное число методов. При выборе метода руководствуются следующими критериями: способность метода обеспечивать непосредственное и специфичное измерение аналитического сигнала аналита; чувствительность, рабочий диапазон концентраций, предел обнаружения, информативность; влияние мешающих компонентов и факторов; возможность автоматизации. Большинство применяемых методов с успехом можно использовать в диапазоне содержаний от 1 до 100 % (массовая доля). Для более низких содержаний необходимо предварительное концентрирование определяемых элементов, однако на этих стадиях возможны потери и изменение состава анализируемых объектов.

«Методики количественного химического анализа органических соединений» - это основная часть в схеме, где дается подробное описание методов элементного количественного химического анализа:

- определение массовой доли углерода и водорода в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии;
- определение массовой доли азота в органических соединениях газометрическим методом;
- определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматическом анализаторе «CHN» EA 1108 («Carlo Erba Instruments», Италия);

- определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматическом анализаторе «CHN» PE 2400, серия II («Perkin Elmer», США);
- определение массовой доли фтора в органических соединениях спектрофотометрическим методом;
- определение массовой доли хлора или брома в органических соединениях методом меркуриметрического титрования;
- определение массовой доли серы в органических соединениях методом барийметрического титрования.

Новые разнообразные по своим индивидуальным свойствам органические соединения ставят перед аналитиками важную задачу: точного определения элементов. Задача сводится к следующим основным моментам: полное разложение органических соединений, переводение определяемых элементов в единую аналитическую форму, удаление из зоны анализа соединений мешающих его определению; регистрация аналитического сигнала; расчеты и обработка результатов анализа.

Каждая методика количественного химического анализа решает эти проблемы по-разному.

## **Часть 2 . Одновременное определение массовой доли углерода, водорода и некоторых гетероэлементов в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии**

Этот метод можно рекомендовать в качестве наиболее универсального ручного метода для анализа вещества сложного и разнообразного элементного состава. Необходимость определения в органических веществах множества элементов сделала одновременное определение углерода, водорода и одного из нескольких гетероэлементов в одной навеске одним из наиболее практичных методов этого типа. В современной лаборатории, располагающей СН-анализаторами, ручное сжигание остаётся необходимым для анализа разлагающихся на воздухе, сильногигроскопичных или легколетучих



соединений. Его также используют для анализа веществ, образующих при разложении летучие соединения гетероэлементов, мешающие эксплуатации автоматических анализаторов. Оно не заменимо также в тех случаях, когда новое вещество получено в количестве, не достаточном для его полного анализа из отдельных навесок.

В основе метода лежит пиролитическое сожжение вещества в пустой трубке, в пределах кварцевого контейнера, омываемое током кислорода. В накалённой зоне, созданной подвижной электропечью, у открытого конца контейнера (зона сожжения) постоянно имеется избыток кислорода, движущегося турбулентно и вымывающего продукты сожжения из контейнера. Электропечь передвигают к месту расположения контейнера постепенно со стороны его открытого конца в направлении, противоположном току газа. В большинстве случаев вещество успевает полностью окислиться до диоксида углерода и воду в пределах зоны сожжения. В случае образования оксида углерода его превращение в диоксид углерода завершается в зоне доокисления, обогреваемой печью. Сожжение сопровождается выделением гетероэлементов в виде определённой формы.

Диоксид углерода, вода и ничтожные количества оксидов азота, образующиеся при пиролитическом сожжении, поглощают в специальных аппаратах вне трубки. Нелетучие продукты окисления гетероэлементов остаются в контейнере, а летучие их соединения задерживаются в зонах поглощения во вставных трубках (гильзах). Гильзы могут быть пустыми или наполненными, нагретыми или охлаждёнными. Доказано, что наличие в трубке для сожжения короткой (60 мм) охлажденной зоны (0-+10°C) не мешает определению углерода и водорода.

Гильзы помещают в пустую часть трубки для сожжения. Последняя превращена как бы в футляр, в котором находится свободно сочленённая система, состоящая из контейнера и одной или двух гильз. Такое сочленение обеспечивает количественное поступление газообразных или летучих продуктов сожжения последовательно в первую и вторую по ходу газа гильзы. Отсутствие в трубке мёртвых пространств между зонами облегчает

количественный переход из одной зоны в другую не только газов, но и легкоконденсируемых возгонов твёрдых летучих веществ. Освобождённый от гетероэлементов или их соединений газ поступает в зону доокисления трубки и из неё – в поглотительные аппараты.

Определение всех элементов выполняют гравиметрически, взвешивая поглотительные аппараты для диоксида углерода, воды, контейнер и гильзы.

Содержание углерода, водорода и гетероэлемента  $x$  (в %) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{F \cdot 100 \cdot b}{a}$$

$b$  – привес поглотительного аппарата, мг

$a$  – навеска, мг

1  $F = \frac{M_C}{M_{CO_2}} = 0,2729$  - для углерода;  $F = \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} = 0,1119$  - для водорода;  $F$  для

гетероэлементов приведены в кн. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Г.М., Кипаренко Л.М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. – 295 с.

В таблицах, а также далее в тексте встречаются термины «аналитическая форма» и «взвешенная форма». Под термином «аналитическая форма» подразумевают соединение гетероэлемента, образующееся в результате сжигания, по массе которого определяют содержание элемента в анализируемом веществе. «Взвешиваемая форма» обуславливает привес поглотительного аппарата, контейнера или гильзы. Взвешиваемая форма может не совпадать с аналитической. Например, при определении серы поглощением её оксидов металлическим серебром серебро окисляется до  $Ag_2O$ , а сера – до  $SO_3$ . При этом аналитической формой является  $Ag_2SO_4$ , но привес определяется массой группы  $SO_4$ , которая и называется «взвешиваемой формой». Точно так же для марганца, реагирующего с кварцем, находящемся в контейнере, с образованием силиката  $Mn_7O_{10} \cdot (SiO_2)_x$ , последнее соединение является аналитической формой марганца, а группа  $Mn_7O_{10}$  – взвешиваемой формой.

### Лекция 3

#### **Определение массовой доли некоторых гетероэлементов в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии. Особенности метода**

**Особенности метода.** Этот метод используют для определения более пятидесяти элементов. Термин «экспресс» здесь вполне уместен, так как время, дополнительно затрачиваемое на определение одного или нескольких гетероэлементов совместно с С и Н, составляет всего 5-10 мин для каждого элемента. Это время расходуется на одну операцию – взвешивание его аналитической формы. Исключение составляют лишь определения иридия, родия и рутения, включающие операцию восстановления остатка водородом.

Экспресс-гравиметрия предназначена для определения состава индивидуальных веществ. С её помощью можно также обнаружить присутствие кристаллизационной воды или органического растворителя, пересчитав соответственно данные анализа. Практически экспресс-гравиметрия пригодна для определения С, Н и любого элемента, кроме азота, кислорода, фтора и благородных газов. Она является непревзойденным по простоте методом определения С, Н и нескольких элементов из одной навески. Основным условием экспресс-гравиметрии является образование в результате окислительного разложения определённой аналитической формы гетероэлемента. Эта форма может изменяться в зависимости от элементного состава вещества и условий анализа. Для установления аналитической формы необходимо внимательно изучить свойства гетероэлемента и исследовать его поведение в различных условиях разрушения органического вещества. На основании полученных результатов можно выбрать оптимальных режим выполнения анализа.

Аналитическая форма нелетучих продуктов окисления образуется в контейнере. Сожжение вещества в пределах кварцевого контейнера даёт

возможность проводить разложение только в кислороде или в присутствии реагентов различного назначения, а также варьировать температурный режим сожжения. Пространство, ограниченное стенками контейнера и высокотемпературной зоной, создаваемой подвижной электропечью, представляет собой своеобразную реакционную зону. Реакции, возникающие в ней в момент разложения вещества, можно направлять в удобную для дальнейшего холла анализа сторону. Наиболее широко применяемыми реагентами, облегчающими анализ элементоорганических соединений, являются диоксид кремния, применяемый в виде дроблёного кварца и оксид свинца, используемый для окисления особо трудноанализируемых веществ. Свойства остатков, образующихся при реакции гетероэлементов с этими реагентами, отличаются от свойств соответствующих оксидов, полученных при сожжении в пустом контейнере; иногда изменяется валентное состояние элемента (мышьяк, хром).

Диоксид кремния особо реакционноспособен в интервале температур 575-870°C, соответствующем переходу  $\alpha$ -формы кварца в  $\beta$ -форму. Этот интервал как раз характерен для пиролитического сожжения, поэтому с кварцем взаимодействуют многие гетероэлементы, например бор, кадмий, марганец, свинец, таллий, фосфор, некоторые щелочные металлы и др. Образующиеся при этом силикаты или молекулярные соединения типа  $(MO)_y(SiO_2)_x$ , как правило, менее гигроскопичны и летучи, чем оксиды гетероэлементов, и их гравиметрическое определение выполняют с достаточно малыми погрешностями. Совпадение параллельных результатов обычно достигается в пределах 0,3-0,4% (абс.).

Сожжение в присутствии оксида свинца (II) проводят при анализа веществ, которые невозможно окислить только газообразным кислородом. К ним относятся продукты термической обработки полимеров, полиорганосилоксаны, металлосилоксаны, некоторые карбораны (в особенности их мета-изомеры), полимеры, содержащие карборановые группы и многие другие соединения, образующие углеродистые остатки при сожжении.

Горение этих веществ в газообразном кислороде сопровождается выделением значительных количеств нелетучих оксидов гетероэлементов, закрывающих доступ кислороду к частицам вещества. Скорость дальнейшего окисления продуктов пиролиза навески становится функцией скорости диффузии кислорода через слой оксида к окисляемому веществу. Эта скорость ничтожно мала по сравнению со скоростью окисления в газовой фазе и является критическим фактором анализа.

Каковы причины «лёгкой» или «трудной» окисляемости элементоорганических соединений? Объяснение этих качеств большей или меньшей термостойкостью тех или иных соединений было бы слишком большим упрощением. В значительной мере эти свойства обусловлены не только температурой разложения, но и механизмом термического распада молекулы. Поэтому излюбленное средство аналитиков для получения полного окисления – повышение температуры сжигания – для элементоорганических соединений часто оказывается непригодным. Следующий пример может служить иллюстрацией к сказанному.

Термогравиметрический анализ показывает, что механизмы термического распада двух изомерных ароматических полиамидов с карборановыми звеньями резко различаются. Для метаизомера разрушение карборанового ядра начинается при сравнительно низкой температуре (150-200°C) и опережает разложение органических звеньев цепи. Основными продуктами распада являются борный ангидрид, водород и коксоподобный остаток. Выделяющийся борный ангидрид блокирует неокислившиеся органические фрагменты молекулы и препятствует окислению углерода. Разложение пара-изомера наступает при более высокой температуре (250-300°C), происходит бурно и сопровождается деполимеризацией и разрушением органической цепи, предшествующим разложению карборанового ядра. В продуктах разложения обнаружены диоксид углерода, дифенил, пара-карборан. Следовательно, метаизомер необходимо сжигать в присутствии окислителя, в то время как пара-изомер может быть полностью окислен в обычных условиях сжигания.

Из приведённых примеров видно, что неполноту окисления углерода может обуславливать не только термическая стойкость вещества, но и лёгкость разрушения неорганических фрагментов молекулы. Отсюда можно сделать вывод, что благоприятные условия для быстрого окисления несгоревшего углерода создаёт присутствие в зоне сжигания окислителя, обладающего одновременно способностью давать расплавы с оксидами гетероэлементов, мешающим окислению. При этом образуется жидкая фаза, в которой окислитель, несгоревшие частицы вещества и оксид гетероэлемента равномерно распределены друг в друге. Наиболее подходящим реагентом такого типа является оксид свинца (II), который устойчив при нагревании от 600 до 1000°C, индифферентен к CO<sub>2</sub> и негигроскопичен. Он плавится при 884°C и находится в зоне сжигания в расплавленном состоянии. Оксид свинца (II) является одновременно и окислителем, и плавнем, и катализатором окисления углерода. Эти свойства дают ему очевидное преимущество при анализа элементоорганических соединений перед часто применяемыми неплавкими окислителями – оксидами кобальта (II, III), никеля (II) и хрома (III) (табл. 1).

**Таблица 1. Полнота окисления углерода при температуре в зоне сжигания 900-950°C в зависимости от добавок различных окислителей к навеске трудноанализируемых веществ**

Окислитель	Температура плавления окислителя, °C	Выход CO <sub>2</sub> , % (отн.)	
		для полиорганосилоксанов	для полимеров с карборановыми звеньями
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000	90	-
NiO	1900	87	85
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1800 (CoO)	91	82
PbO	888	100	100

Восстановленный свинец легко окисляется газообразным кислородом. Оксид свинца растворяется в борном ангидриде уже при 600°C и реагирует с диоксидом кремния при температуре сжигания с образованием ряда нелетучих силикатов. При добавлении к навеске анализируемого вещества 20-кратного количества этого реагента в сочетании с дроблёным кварцем достигается полное окисление углерода во всех трудносжигаемых веществах перечисленных типов. В условиях пиролитического сжигания PbO, засыпанный дроблённым кварцем, хорошо сохраняет постоянство массы, что даёт возможность определять С, Н и гетероэлементы в соединениях, трудно поддающихся окислению.

Летучие продукты окисления гетероэлементов могут подвергаться дополнительным химическим превращениям в гильзе с образованием оксидов, солей или амальгам. Наиболее широка гильзу применяют для определения галогенов. Установлено, что при сжигании галогенсодержащих соединений в подавляющем большинстве случаев галогениды гетероэлементов не образуются даже при наличии в молекуле связи галоген – гетероэлемент. Поэтому во многих случаях возможно определение четырёх элементов из одной навески – углерода, водорода, галогена (в гильзе) и элемента в неорганическом остатке (в контейнере). В присутствии ртути в веществе её поглощают в охлаждённой второй гильзе в золотом, и тогда число одновременно определяемых элементов возрастает до пяти. Подробнее подобные случаи рассматриваются ниже. В гильзе поглощаются также мышьяк, рений, селен и сера.

В сложных соединениях часто присутствует несколько гетероэлементов, поглощаемых одновременно в контейнере или в гильзе. Совпадение найденных содержаний для С и Н с вычисленными даёт аналитику право рассчитать содержание других элементов по массе смеси продуктов их окисления с учётом соотношения количества атомов каждого из них в анализируемом веществе. Такие расчёты дают существенную информацию для подтверждения брутто-

**Таблица 2. Гетероэлементы, определяемые одновременно с С и Н и их взвешиваемые формы**

Элементы	Взвешиваемая форма	
	в контейнере	в гильзе
Pd, Ag, Pt, Au, Ir, Rh, Ru	Pd, Ag, Pt, Au, Ir, Rh, Ru	–
Hg	–	Hg (амальгама золота)
Tl	Tl <sub>2</sub> O	–
Be, Mg, Zn, Cd, Pb, Ni, Cu	BeO, MgO, ZnO, CdO, PbO, NiO, CuO	–
B, Al, Cr, Fe, Ga, In, As, Rh, Eu, Er, Bi	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (?), Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mn	Mn <sub>7</sub> O <sub>10</sub>	Mn <sub>7</sub> O <sub>10</sub> (следы)
Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Hf, Th, Se, Te	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , TeO <sub>2</sub>	SeO <sub>2</sub>
Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (следы)
P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Nb, Ta, V	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Mo, W	MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> (следы)
S	–	SO <sub>4</sub>
Cl, Br, I	–	Cl, Br, I
Re	–	ReO <sub>4</sub>
Co	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–
Os	OsO <sub>4</sub> (поглощают вне трубки для сжжения)	



формулы вещества. Определение одного из гетероэлементов, выполненное другим независимым методом из отдельной навески, увеличивает надёжность результатов, полученных расчётным путём..

**Таблица 3. Стандартное отклонение при одновременном определении углерода, водорода и гетероэлементов [% (abc)], n ≥ 10**

Элемент	Отклонение	Элемент	Отклонение	Элемент	Отклонение
As	0,31	MN	0,23	Rh	0,21
B	0,25	Mo	0,22	Ru	0,19
C	0,15	Os	0,27	S	0,22
H	0,09	P	0,17	Se	0,29
Hal	0,27	Pd	0,10	Sn	0,25
Hg	0,28	Re	0,21	Tl	0,23

В табл. 2 и 3 представлены возможности экспресс-гравиметрии, и дана характеристика воспроизводимости определения некоторых элементов по значениям стандартного отклонения

#### Лекция 4

#### **Особенности одновременного определения углерода, водорода и некоторых гетероэлементов методом экспресс-гравиметрии**

В зависимости от свойств определяемых гетероэлементов и анализируемых соединений выполнение анализа различается в деталях. Ниже приведены отличительные черты некоторых гетероэлементов и их соединений, представляющих обширные классы в элементоорганической химии или имеющих отчетливо выраженные специфические свойства.

**Алюминий.** Взвешиваемая форма —  $Al_2O_3$ . Органические соединения алюминия представлены как воспламеняющиеся на воздухе, так и весьма

трудноокисляемыми веществами. Так, низшие алкильные производные алюминия — это жидкости, воспламеняющиеся на воздухе, а алюмосилоксаны, напротив, принадлежат к трудносжигаемым твердым веществам, при обычном сожжении которых образуются черные шлаки, содержащие углерод. Отбор пробы неустойчивых веществ выполняют в инертной атмосфере. При этом жидкость обязательно затягивают в расширенную часть капилляра, но даже и тогда запаивать конец капилляра нельзя, так как вещество, остающееся на его стенках, при нагревании может обуглиться. Навеску, взятую непосредственно перед началом анализа, вносят в трубку после присоединения поглотительных аппаратов при закрытом заключительном аппарате и встречном токе кислорода и сразу начинают сожжение. Алюмосилоксаны сжигают с добавкой оксида свинца к навеске. Оксид алюминия очень гигроскопичен, поэтому контейнер с  $Al_2O_3$  после удаления из трубки сразу закрывают пробкой и взвешивают наполненным кислородом.,

**Бор.** Взвешиваемая форма —  $B_2O_3$ . Органические соединения бора резко различаются по содержанию бора и по свойствам. Например, боралкилы содержат менее 10% бора. Низшие члены ряда воспламеняются на воздухе, и отбор пробы вещества при анализе выполняют в инертной атмосфере. Карбораны, напротив, — это трудноразлагаемые полиэдры, содержащие иногда более 70% бора. Чем меньшее число атомов водорода карборана замещено органическими радикалами, тем труднее окисляется органический углерод.

**Галогены (хлор, бром, иод)..** Взвешиваемая форма — Cl, Br, I. Свободный галоген и галогеноводород, получающиеся при сожжении, поглощают в гильзе металлическим серебром при 550—600 °C или посеребренной пемзой при 400—450°C.

**Кадмий.** Взвешиваемая форма — CdO. При сожжении в кварцевом контейнере в присутствии дробленого кварца получается бесцветный остаток силиката кадмия. Сжигать в платиновой лодочке не

рекомендуется, так как при этом образуется летучий оксид кадмия бурого цвета.

**Кобальт.** Взвешиваемая форма —  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . С развитием исследований термических свойств соединений температурные границы существования оксидов многих элементов были изучены термогравиметрически. Оказалось, что  $\text{Co}_3\text{O}_4$  имеет постоянную массу вплоть до  $950^\circ\text{C}$ , т. е. до предела измерений метода, в то время как  $\text{CoO}$  начинает окисляться на воздухе уже при  $190^\circ\text{C}$ , а  $\text{Co}_2\text{O}_3$  в безводном состоянии не существует. Эти данные, полученные при нагревании на воздухе, позволяют утверждать, что в атмосфере кислорода  $\text{Co}_3\text{O}_4$  может служить надежной весовой формой определения кобальта в элементном анализе.

**Кремний.** Взвешиваемая форма —  $\text{SiO}_2$ . Анализируемые кремнийорганические соединения отличаются большим разнообразием состава и свойств. Силаны, силоксаны, силаны и другие соединения встречаются в форме мономеров, полимеров и фрагментов молекулы, содержащих другие гетероэлементы. Описанный ниже метод является модификацией и дальнейшим развитием метода Климовой и Коршун. Кремнийорганические соединения разлагаются с выделением тонкодисперсного диоксида кремния, который частично вымывается из контейнера вместе с газами сжигания. Удержать его можно, введя в контейнер фильтрующий слой рыхлого волокнистого асбеста.

**Марганец.** Взвешиваемая форма —  $\text{Mn}_7\text{O}_{10}$ . Поведение марганца при сжигании было изучено на циклопентадипильных производных его карбониллов. Оказалось, что при окислении в платиновой лодочке получается преимущественно кубическая  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

### **Металлы группы платины**

Для всех платиновых металлов найдены оптимальные условия их гравиметрического определения одновременно с углеродом, водородом и другими гетероэлементами. Различия в физических свойствах этих металлов обусловили необходимость индивидуального подхода к определению

каждого из них. Восстановление водородом до металла остатка, полученного в результате сжигания в контейнере, необходимо для иридия, родия и рутения. Палладий и платина выделяются в виде металла и не требуют дополнительного восстановления. Осмий взвешивают в виде оксида  $OsO_4$ .

**Металлы щелочные и щелочноземельные.** Взвешиваемые формы -  $M_2O$  и  $MO$ . При сжигании органических соединений, содержащих щелочные или щелочноземельные металлы, углерод может частично оставаться в контейнере в форме термостойких карбонатов. В присутствии в зоне сжигания оксида вольфрама(VI) или оксида кремния (в виде дробленого кварца) образуются вольфраматы или силикаты металлов, и диоксид углерода полностью выделяется в газообразной форме.

**Молибден.** Взвешиваемая форма —  $MoO_3$ . Оксид молибдена ( $1\sqrt{}$ ) возгоняется при сравнительно высокой температуре ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ ) и по мере продвижения электропечи легко конденсируется вблизи накаливаемой зоны на стенках контейнера. Полноту удержания молибдена в контейнере проверяют по постоянству массы гильзы. При наличии привеса более 15 мкг расчет содержания молибдена ведут по сумме привесов контейнера и гильзы

**Мышьяк.** Взвешиваемая форма меняется в зависимости от способа сжигания. При сжигании в пустом контейнере образуется взвешиваемая форма  $As_2O_3$  (возгоняется при  $193\text{ }^\circ\text{C}$ ). Оксид мышьяка (III) может быть количественно сконденсирован в гильзе (при  $0^\circ\text{--}+10^\circ\text{C}$ ). Он негигроскопичен и хорошо сохраняет постоянство массы. При сжигании в присутствии РЬО мышьяк окисляется до  $As_2O_5$  и остается в контейнере в виде арсената свинца.

**Фосфор.** Взвешиваемая форма —  $P_2O_5$ . Фосфорный ангидрид летуч (возгоняется при  $347\text{ }^\circ\text{C}$ ) и гигроскопичен. При сжигании в слое дробленого кварца фосфор количественно остается в контейнере, образуя нелетучее соединение с диоксидом комнатной температуре. Остаток может быть взвешен в открытом сосуде с обычной точностью.

**Хром.** Взвешиваемая форма —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В обычных условиях пиролитического сжигания в кварцевом контейнере остается оксид хрома (III). При сжигании трудноанализируемых соединений в присутствии оксида свинца (II) в платиновой лодочке, помещенной в обычный контейнер, хром окисляется до хрома (VI). Остаток окрашен в красно-оранжевый цвет, характерный для соединений хрома (VI). Привес контейнера в этом случае рассчитывают как  $\text{CrO}_3$ . В отсутствие платины окисление до хрома (VI) не идет.

## Лекция 5

### **Определение массовой доли азота в органических соединениях газометрическим методом**

Определение азота окислительным разложением в инертной атмосфере при высокой температуре за счёт кислорода окислителя является одним из наиболее универсальных методов элементного анализа органических соединений. Метод, предложенный Дюма в 1830 г., имеет множество модификаций, но до настоящего времени не утратил своего главенствующего положения в элементном анализе.

Главную ступень в развитии метода является, безусловно, перевод его в разряд микроаналитических процедур, осуществленный Преглем в 1910-1912 гг, когда определение азота по Дюма превратилось в легковыполнимый изящный аналитический процесс.

Второй ступенью в развитии метода Дюма следует считать переходом в рамках классического варианта определения азота по Дюма-Преглю к сжиганию в присутствии окислителя и газообразного кислорода. Эти работы получили интересное практическое завершение при разработке метода одновременного определения углерода, водорода и азота в рамках автоматического анализа. До настоящего времени различные модификации

ручного метода широко используются в аналитической практике, несмотря на наличие многих типов анализаторов. Они, как и ручные методы определения углерода, водорода, остаются необходимыми в аналитической лаборатории широкого профиля при анализе нестойких, легколетучих и гигроскопичных соединений, а также как независимый метод проверки результатов, полученных другими методами.

В практике авторов необходимость ручного метода Дюма-Прегля в модификации Коршун обусловлена постоянным наличием веществ, анализ которых на автоматических анализаторах невозможен. Сущность различных модификаций, разработанных школой Коршун, заключается в проведении пиролитического сжигания в контейнере, позволяющего применять в зоне сжигания активные реагенты, которые способствуют окислению пробы (при анализе трудносжигаемых веществ) или задерживают мешающие элементы (например, при анализе фторорганических соединений), или выполняют и ту и другую функцию. На этой основе оказалось возможным разработать условия анализа соединения с различным типом связи азота в молекуле, разнообразными физическими свойствами и элементным составом.

Классическое определение азота по Дюма сопряжено с трудностями, чаще всего связанными с неколичественным выделением элементного азота и неполным окислением углеводородного скелета молекулы. Наиболее просто происходит превращение в элементную форму азота аминсоединений. Присутствие одного или нескольких атомов азота в цикле (производные пиридина, бензтриазолов и т.п.) уже обуславливает более высокую температуру сжигания, чем это возможно при окислении оксидом меди в контейнере при 900°C. То же относится и к нитрилам, образующим при неполном окислении термостойкие цианиды меди, к полинитросоединениям, для которых возможно неполное восстановление оксидов азота, и ко многим другим соединениям, для которых наблюдается систематическое занижение содержания азота.

Неполное окисление углерода вещества может приводить как к заниженным, так и завышенным результатам по азоту. Соединения, содержащие несколько

метильных групп, или длинные углеводородные цепи, или легко отщепляющиеся карбонильные группы (органические производные карбониллов элементов) могут разлагаться с выделением метана, монооксида углерода или других низкомолекулярных соединений, не поглощаемых щелочью, что обуславливает завышение результатов. В этих случаях также можно успешно применять оксид никеля в качестве реагента в контейнере.

Замена Кирстенем оксида меди оксидом никеля (II) при 1000-1100°C сделала возможным анализ упомянутых соединений методом Дюма.

Одним из наиболее трудных объектов анализа являются полимеры и фторорганические соединения. Переход на высокотемпературное сжигание с оксидом никеля существенно облегчил их анализ и открыл возможности одновременных определений азота и фтора, а также азота, фтора и хлора. Оказалось, что сам оксид никеля при 1000°C не задерживает фтор количественно, но препарат NiO, содержащий как связующее оксид магния, количественно поглощает фтор, а при наличии дополнительного слоя MgO в гильзе количественно удерживается также и хлор. Таким образом, обычное определение азота в сочетании с последующим пирогидроллизом смеси оксидов, содержащей фториды никеля и магния, может быть использовано в тех случаях, когда необходимо определять азот и фтор. Азот определяют, как описано ниже, выполнение пирогидролиза. Некоторые изменения в выполнении анализа, необходимые при определении N, F и Cl, описаны в работе. Определение азота одновременно с другими элементами получило дальнейшее развитие. Опубликованы также работы по определению азота в элементоорганических соединениях.

Количественное окисление полимеров, в особенности элементоорганических, или продуктов их термической обработки, содержащих конденсированные углеродные циклы, затруднено. Окисление этих веществ даже при высокотемпературном сжигании сопровождается образованием коксоподобных остатков и расплавов оксидов гетероэлементов, в которых заключены частицы несгоревшего вещества. Результаты по азоту получаются

заниженными. В подобных случаях необходимо не только проводить сжигание в слое оксида никеля, но и смешивать навеску со смесью окислителя (NiO) и плавня (PbO). Такой способ позволяет правильно анализировать полимеры, содержащие карборановые ядра, полиарилбензимидазолы и другие подобные вещества, и продукты их термолиза.

Разнообразие свойств и механизмов окислительного разложения, анализируемых веществ не позволяет дать чёткие указания о способе сжигания. Интуиция и опыт должны прийти на помощь аналитику, которому желательно знать предполагаемую структуру соединения. В спорных случаях нужно действовать методом «проб и ошибок», сравнивая результаты, полученные разными способами сжигания или разными методами анализа.

## **Лекция 6**

### **Определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматических анализаторах**

#### **Часть 1. Предпосылки создания автоматических анализаторов**

С годами появилось множество модификаций, не вносящих существенных изменений в классические методы. Создание в 40-е годы метода «пустой трубки» (окисление пробы органического соединения в токе  $O_2$ , при анализе на C и H) и в 50-е годы введение  $O_2$  в реакционную зону при определении азота по Дюма-Преглю сыграли большую роль при создании автоматических анализаторов элементного состава органического соединения.

В одном процессе удалось совместить определение C, H, N за счет совместного действия газообразного  $O_2$  и связанного кислорода твердых окислителей. Появилась возможность более эффективного количественного окисления органических, элементоорганических соединений, а также биологических образцов и объектов природного происхождения.



Работы в этом направлении удачно совпали по времени с интенсивным развитием газовой хроматографии, как способа разделения смесей газообразных веществ и термокондуктометрии, как средства их детектирования.

Так был создан метод определения трех элементов-органогенов С, Н, N из одной навески пробы органического соединения, допускающий осуществление полной автоматизации.

## **Часть 2. Основные принципы автоматических методов «СНН» анализа**

Возможности сочетания основных блоков автоматических приборов для элементного анализа весьма разнообразны. Способы сочетания соответственно влияют на главные параметры прибора в целом основными элементами (блоками) приборов можно считать реактор, разделительную систему и детектор. В некоторых случаях между реактором и разделительной частью помещают камеру разбавления. Камера влияет на работу реактора (возможность выбора различных условий реакции), разделительной части и детектора. Она играет роль интегратора, влияет на характер разделения, например, позволяет применять фронтальную и даже элюентную газохроматографическую технику, а разбавление продуктов реакции обеспечивает линейность отклика детектора.

Камера разбавления может состоять из колбы с присоединенной дозирующей трубкой (анализатор фирмы «Перкин Элмер», модель 240). Реактор может быть присоединен к общей системе проточно или байпасно. Проточное расположение реактора выгодно лишь из-за простоты конструкции, байпасное позволяет вести реакцию произвольно долго, что обеспечивает ее полное протекание.

В байпасной системе реактор соединяется с общей системой проточной газовой хроматографии через байпасную линию. Действие разделительной системы прибора может быть основано на принципе разделения продуктов реакции газохроматографическим

способом, последовательной абсорбции отдельных компонентов соответствующими селективными реагентами, адсорбции компонентов с их последующей десорбцией или же на основе комбинации некоторых из перечисленных приемов.

Для детектирования разделенных компонентов обычно применяют катарометр. Другие детекторы используют только для определения следовых количеств.

Тенденция к полной автоматизации анализа обусловила разработку специальных дозаторов - устройств для ввода пробы, позволяющих проводить анализ без участия оператора и быстро вводить навески в течение рабочего дня. Хотя возможность использования электронных весов значительно упростила и ускорила процесс взвешивания пробы, но все же эта операция осталась наиболее трудоемкой. В связи с этим в элементном анализе последнее время усиливается интерес к методам безнавесочного анализа. В последних моделях приборов использована микропроцессорная техника. С ее помощью осуществляются автоматическая обработка данных и программное управление прибором.

## **Лекция 7**

### **Коммерческие анализаторы**

#### **Часть 1. Определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматических анализаторах «CHN»: 240G; PE 2400 серия II («Perkin Elmer», США)**

Абсолютное большинство коммерческих анализаторов предназначено для определения C, H и N. Со временем их стали применять для определения O и S. Особое внимание уделяли разработке условий определения азота в биологических материалах с целью замены классического метода Кьельдаля. В курсе дан лишь краткий обзор анализаторов, выпускаемых промышленностью и широко применяемых на практике.

В основу работы приборов заложен наиболее эффективный способ окислительного разложения сожжение в атмосфере газообразного кислорода в статическом режиме .

Приборы предназначен для микроопределения С, Н, N; O или S в органических соединениях. Последние модели приборов позволяют определять углерод в железе и сталях.

К основному узлу элементного анализатора поставляются электронные микровесы, приспособление для запечатывания летучих проб, самописец или ПК и автоматический дозатор, рассчитанный на бна разное количество проб.

***Определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматическом анализаторе «CHN» PE 2400, серия II («Perkin Elmer», США).*** Принцип действия прибора аналогичен предыдущим автоматическим анализаторам «CHN» . Отличие имеется только на стадии подготовки смеси  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  при подаче в разделительную колонку. Смесь целевых газообразных продуктов подвергается гомогенизации и приводится к точно заданным параметрам по давлению, температуре и объему с последующим разделением. Регистрация сигнала  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  производится на катарометре.

## **Часть 2. Определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматических анализаторах «CHN», модели 1106, 1500, EA 1108 ( «Carlo Erba Instruments», Италия)**

В основу работы этих моделей элементных анализаторов положено сочетание пиролиза пробы в кислороде в вертикальном реакторе проточного типа с последующим газохроматографическим разделением продуктов пиролиза. Модель 1106 предназначена для микроопределения С,Н,N; O или S. К основному узлу прибора — элементному анализатору, модель 1106, поставляют электронные микровесы, автоматические устройства для дозирования AS 23 емкостью 23 пробы и AS 50 емкостью 50 проб; последняя

модель дает возможность помещать новые пробы в дозатор по ходу анализа без остановки анализатора; микро-ЭВМ НЕС 960. Микро-ЭВМ НЕС 960 снабжается специальными программами для элементного анализа с эмпирической формулы по результатам безнавесочного анализа и получения данных о теплотворной способности жидкого и твердого топлива.. Сожжение пробы проводят в двух отдельных реакторах (определение С, Н, N и S или O) с самостоятельным обогревом, подсоединенных к соответствующей хроматографической колонке, так что при пользовании одной из них выход из второй служит сравнительной линией детектора, и наоборот. Один реактор позволяет окислять и восстанавливать газы сожжения в  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ , второй реактор — проводить пиролиз и превращение кислорода пробы в  $CO$ , который отделяется от могущего присутствовать азота на второй хроматографической колонке. Простая смена этого реактора и колонки в этом канале дает возможность определять S в виде  $SO_2$ . Для замены и кондиционирования требуется не более 15 мин.

При определении С, Н, N мгновенному сожжению пробы способствуют малая масса навески и экзотермический эффект, сопровождающий окисление оловянной капсулы. Доокисление продуктов реакции протекает на активном катализаторе ( $Cr_2O_3$ ). Периодическое дозирование кислорода увеличивает жизнеспособность наполнения восстановительного реактора.

Применяют гелий квалификации «для газовой хроматографии», кислород (99,998%), воздух для управления следящими системами. Поставляются укомплектованные заполненные газохроматографические колонки для отдельных определений и наполнения реакторов, такие, как  $Cr_2O_3$ , Си, Ag- $Co_3O_4$ — для С, Н, N-анализа;  $WO_3$  на  $Al_2O_3$  — для определения S, никелированная сажа — для определения O, а также стандарты, капсулы и др.

***Определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматическом анализаторе «CHN», модель EA 1108, фирмы «Carlo Erba Instruments» (Италия)***

Система автоматизации прибора имеет компьютерный уровень обработки данных "Elemental Analysis Workstation" и обеспечивает полную автоматизацию с момента взвешивания пробы до распечатки результатов.

Метод анализа основан на разложении ОС в динамическом режиме, в вертикальном кварцевом реакторе, в атмосфере  $O_2$  при постоянном потоке гелия. Продукты разложения доокисляются в слое твердых доноров кислорода. Смесь газов проходит через реактор, заполненный медью, для восстановления оксидов азота. Разделение образовавшихся  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  происходит в хроматографической колонке, заполненной парапаком PQS, с последующим детектированием на катарометре. Расчет массовой доли C, H и N проводится с учетом градуировочных коэффициентов, полученных по результатам анализа стандартных образцов.

Объекты анализа: гетероциклические соединения, производные аминокислот, фторорганические соединения, продукты переработки углей, полифункциональные олигомеры и полимеры, отличающиеся друг от друга физико-химическими свойствами и содержанием элементов. Диапазон определяемых содержаний (в % массовой доли) составляет для углерода от 15 до 85, для водорода от 1.5 до 15.0, для азота от 5.5 до 80.0. Наибольшие сложности возникали при определении азота в диапазоне от 50 до 80.

Использование методики, описанной в инструкции, оказалось недостаточным для успешного анализа органических соединений, синтезируемых в наше время.

Предположение о том, что дорогостоящие приборы с компьютерной системой обработки данных исключают потребность в интеллектуальном участии химиков-аналитиков порождает опасность принятия выдаваемых этими приборами цифр за реальные аналитические результаты. Экспериментальные

данные сами по себе неинформативны, они могут использоваться только в рамках определенной модели. Интерпретация аналитических сигналов требует комплекса знаний из различных областей науки, сочетающих теоретические знания и экспериментальное искусство.

Поэтому была разработана, адаптирована к органическим объектам и аттестована методика количественного химического анализа (МКХА) «Определение массовой доли углерода, водорода и азота в органических соединениях на автоматическом анализаторе «CHN» (модель EA 1108, фирма “Carlo Erba Instruments”, Италия) и создана коллекция из 20 стандартных образцов разного типа (ГСО, СОП, СО импортных средств измерения), перекрывающая исследуемые объекты; определены критерии выбора стандартных образцов для анализируемых соединений.

## **Лекция 8**

### **Определение галогенов и серы. Методы разложения органических веществ**

Для идентификации индивидуальных органических соединений, в состав которых входят различные гетероэлементы, определение последних необходимо, так как наличие их в молекуле в большой степени обуславливает свойства вещества в целом. Имеются обзоры и руководства или целиком посвященные этой проблеме, или имеющие специальные разделы. Во всех описанных методах предусмотрено предварительное разложение образца и определение соответствующего элемента в продуктах минерализации классическими или физико-химическими методами.

В последнее время наряду с методами определения гетероэлементов, включающими, классические приемы предварительного разложения, начали разрабатываться методы, основанные на нетрадиционных способах минерализации, например, фотолитической, плазменной. Среди этих исследований наиболее перспективными представляются работы по созданию методов, в которых стадия разложения непосредственно

сочетается с измерением аналитического сигнала, например, атомизация органического вещества сопровождается регистрацией атомного спектра элемента. Разрабатываются методы элементного анализа с использованием недеструктивных физических приемов (РФА, ЯМР, НАА и др.). Они дают возможность одновременно определять гетероэлементы и элементы органогены. Такой путь весьма рационален для быстрого анализа многоэлементных веществ.

Описанные выше методы экспресс-гравиметрического анализа ЭОС дают широкие возможности определения гетероэлементов совместно с С и Н. Однако необходимая для этого дифференциация продуктов окисления отдельных элементов при анализе многоэлементных соединений становится более ограниченной. Так, в гильзе с серебром могут одновременно поглощаться продукты, содержащие С1, Вг, I и S в любых сочетаниях. Вместе с галогенами иногда задерживаются и летучие оксиды металлов (Se, Те, Re и др.). Некоторые элементы, например сера, могут задерживаться частично в гильзе, а частично в контейнере, если в веществе содержится металл, превращающийся в термостойкий сульфат. При наличии в исходном ЭОС более одного элемента, образующего нелетучий оксид, в контейнере будет оставаться зола смешанного состава. Иногда имеется возможность по суммарной массе зольного остатка рассчитать содержание двух-трех таких элементов. Но достоверность полученных при этом данных сильно возрастает, если один из этих гетероэлементов можно определить также и прямым специфическим методом.

Необходимость отдельного определения гетероэлементов постоянно возникает в аналитической практике, когда исследователю в ходе многостадийного синтеза бывает достаточно знать содержание в продукте реакции одного-двух характерных элементов. К тому же иногда определение такого элемента, например фтора, отдельно от С и Н занимает меньше времени, чем определение трех элементов. В некоторых случаях синтетику полезно знать не содержание двух или трех элементов, а лишь их атомное

соотношение. Такое соотношение можно определить безнавесочным путем, что ускоряет и упрощает анализ.

Указанные ограничения экспресс-гравиметрии по отношению к соединениям сложного состава и допустимость неполного анализа промежуточных продуктов синтеза вынуждают значительную долю определений гетероэлементов проводить специфическими методами. Для таких определений используют деструктивные методы с классическими и физико-химическими способами окончания анализа, и недеструктивный метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА). Все предложенные деструктивные способы определения гетероэлементов основаны на предварительной минерализации микронавесок ЭОС и переведении образующихся продуктов в раствор. Для анализа этих растворов в принципе пригодны все методы «мокрой химии», имеющийся в неорганическом анализе. Из них отобраны методы титрования анионов с визуальной (определение С1, Вг и S), а также кулонометрической (определение С1, Вг и I) индикацией конечной точки. Для определения большой группы элементов, характерных для ряда обширных классов ЭОС, — F, P, Si, B и др., применяют спектрофотометрические способы окончания. Определение многих металлов — Fe, Co, Ni, Си, Mn, Sn и др. — проводят с помощью полярографии. Таким образом, все специфические способы определения гетероэлементов представляют собой, гибридные деструктивно-титриметрические, спектрофотометрические и полярографические методы.

При разработке этих методов сочетание того или иного способа, предварительной минерализации с одним из приемов окончания анализа осуществляют, учитывая природу исходного ЭОС, продуктов его разложения данным способом, а также особенности и возможности доступных классических и физико-химических путей конечного определения гетероэлементов. Выбираемые последовательные этапы анализа должны стыковаться друг с другом без лишних промежуточных операций. Тогда



анализ будет действительно составлять единый и наименее длительный процесс получения необходимой количественной аналитической информации.

При проведении массовых деструктивных анализов ЭОС, обладающих широким диапазоном физических и химических свойств — от лабильных до термо- и химически стойких веществ, от легколетучих жидкостей до тугоплавких полимеров, включающих самые разнообразные комбинации 9—10 элементов,— невозможно представить себе универсальный способ предварительной минерализации. Даже для разложения одного и того же образца ЭОС, содержащего несколько подлежащих определению гетероэлементов, приходится применять различные способы в зависимости от природы элементов, а также особенностей способа их конечного определения. Например, при определении металлов в металлополисилоксанах с полярографическим окончанием необходимо в ходе разложения перевести металлы в растворимые нелетучие соли и удалить кремний во избежание мешающего действия кремневой кислоты на последующей стадии полярографирования. Если в этом же образце требуется знать содержание не металла, а кремния, разложение ведут в условиях, наоборот препятствующих потерям кремния и способствующих его количественному переходу в фотометрируемый далее силикат-ион.

С целью сокращения времени деструкции и предотвращения потерь определяемых элементов для образцов любой природы в лаборатории необходимо располагать набором различных способов минерализации: разложение в колбе Кьельдаля; сжигание в колбе с кислородом (в колбе Шенигера); сплавление в микробомбе; сплавление в тигле. В курсе изложены основные принципы перечисленных приемов разложения. Отдельные особенности техники минерализации отмечены при описании методик определения соответствующих гетероэлементов. Все методы определения гетероэлементов разработаны в для микроанализа. Это диктуется тем, что разложение проб ЭОС массой 3—10 мг принципиально легче, чем разложение макронавесок.

**Методы разложения** Методы деструкции органических веществ и материалов с целью их элементного анализа, а также способы предварительного разложения образцов органической и неорганической природы описаны в литературе. Литературные источники содержат большую информацию об особенностях различных способов разложения, в частности о возможных источниках потерь определяемых элементов в процессе минерализации в зависимости от специфики объектов анализа и минерализующих агентов. В курсе рассмотрены: разложение в микроколбе Кьельдаля, сжигание в колбе Шенигера, разложение сплавлением.

## Лекция 9

### **Определение массовой доли фтора в органических соединениях спектрофотометрическим методом**

Ранее концентрацию фторид-иона в поглотительном растворе определяли титрованием раствором нитрата тория в присутствии ализарин-сульфоната натрия. Однако, титриметрический метод давал плохо воспроизводимые результаты, вследствие трудности визуального наблюдения цветового перехода в конечной точке титрования. Кроме того, при титровании раствора с большим содержанием фтора происходила коагуляция ализаринового лака, мешающая наблюдению в конечной точке титрования. Преимуществом спектрофотометрического метода окончания перед титрованием по цветному индикатору является возможность анализа окрашенных растворов. Измерение оптической плотности проводится селективно при длине волны, отвечающей только комплексу. Использование дифференциального варианта спектрофотометрического метода позволяет определять фтор в широком диапазоне содержаний. Однако, использование метода градуировочного графика давало результаты анализа с метрологическими характеристиками, не соответствующими требованиям синтетиков, так как градуировочный график

имеет небольшой линейный участок и смещается по оси ординат (реакция комплексообразования очень чувствительна к температуре). Поэтому его приходилось строить ежедневно, что снижало производительность труда и метрологические характеристики результатов анализа.

Спектрофотометрическое определение фтора в элементоорганических соединениях основано на измерении степени ослабления окраски комплекса тория с арсенатом I под действием фторид-иона. Минерализацию проводят методом сжигания в токе кислорода в слое оксида магния (при одновременном определении С и Н) с последующим пирогидроллизом образующегося фторида магния до HF или методом сжигания в колбе, наполненной кислородом с поглощением образующегося фторида водой. При анализе элементоорганических соединений разнообразного элементного состава может проявляться мешающее влияние различных элементов. Так, при сжигании элементоорганических соединений в слое оксида магния фтор может задерживаться не только в форме  $MgF_2$ , но и в виде фторидов других металлов, содержащихся в этих соединениях. При последующем пирогидроллизе из фторидов некоторых из этих металлов HF выделяется лишь частично, что ведет к занижению результатов.

Сжигание в колбе фторорганических соединений рекомендуется проводить, используя беззольный фильтр, импрегнированный  $KNO_3$ . Это способствует превращению фтора в растворимый KF, в то время как некоторые могущие присутствовать элементоорганических соединениях металлы выделяются на держателе в виде термостойких нелетучих оксидов. Учитывая эти особенности, для элементоорганических соединений конкретного состава можно выбрать вариант минерализации, позволяющий уже на стадии разложения отделить от фтора мешающие элементы. Однако в фотометрируемый раствор все же попадают элементы, могущие влиять на определение фтора. Фосфат- и сульфат-ионы ведут к завышению результатов только тогда, когда число атомов фосфора и серы в молекуле элементоорганического соединения намного

превосходит число атомов фтора, что обычно нехарактерно для фторорганических соединений.

Преимуществом спектрофотометрического способа окончания перед титрованием по цветному индикатору является возможность анализа окрашенных растворов. Окраска может быть обусловлена наличием в них «цветных» катионов, платины, брома, йода, но она не мешает определению фтора, так как измерение оптической плотности проводится селективно при длине волны, отвечающей только комплексу тория с арсеназо 1. Использование дифференциального варианта спектрофотометрии позволяет определять фтор в широком диапазоне концентраций.

Определение проводят с помощью калибровочного графика, имеющего прямолинейный участок, соответствующий лишь ограниченному диапазону концентраций фтора. Доказана целесообразность использования метода стандартных растворов. Метод требует особой тщательности при взятии навесок ЭОС до  $10^{-6}$  г. и при измерении оптической плотности до  $10^{-3}$ . Эта проблема была решена при использовании микроаналитических весов, модель М-5, фирмы Mettler (Швейцария) и аналитического спектрофотометра, модель VSU-2P, фирмы «Carl Zeiss Iena» (Германия). Эта вариация метода была апробирована на большом количестве ЭОС. Методика аттестована. Для метода был разработан ГСО 7752-2000 состава пентафторбензойной кислоты.

Целесообразно применять метод непосредственного сравнения со стандартным раствором, содержащим такое же количество фтора. В обоих случаях для получения более точных результатов желательно знать заранее примерное содержание фтора в элементоорганическом соединении. Это даёт возможность создавать в фотометрируемом растворе оптимальную концентрацию фтора. Согласно разработанной методике оптимальным является содержание фторид-иона  $0,08 \text{ мг/100 см}^3$ . Это достигается отбором соответствующей аликвотной части раствора с учётом содержания фтора в веществе и разбавления. При анализе веществ с неизвестным содержанием фтора результаты по первой навеске обычно бывают ориентировочными.

## Лекция 10

### Определение массовой доли хлора или брома (йода) в органических соединениях методом меркуриметрического титрования

Визуальное титрование хлорид- и бромид-ионов хорошо сочетается с предварительным сожжением вещества в колбе Шёнигера – сожжение пробы в на платиновом катализаторе в колбе, заполненной  $O_2$ . При применении в качестве поглотителя щелочного раствора пероксида водорода. В этих условиях все галогенсодержащие продукты горения ( $Hal_2$ ,  $HHal$ ,  $HHalO$ ) переходят в галогенид-ионы. После разрушения избытка пероксида кипячением их определяют меркуриметрически, что не требует дефицитного серебра, применяемого в аргентометрии. Титрование основано на связывании галогенида в недиссоциированную соль  $HgHal_2$  в сильноокислой среде. Наличие избытка ионов  $Hg^{2+}$  в конечной точке титрования регистрируют визуально по цветной реакции с индикатором дифенилкарбазоном. Он обладает жёлтой окраской, которая в результате взаимодействия с ионами ртути переходит в розовую, устойчивую в течение 2 мин. Титрование следует проводить в стандартных условиях: в белом боксе с люминесцентным освещением.

Метод применим для определения  $Cl$  или  $Br$  и неприменим для определения  $I$ . Дифенилкарбазон не обеспечивает нужной воспроизводимости результатов при содержании  $Hal > 50\%$ . В этом случае ( $pH \approx 3$ ) рекомендуется пользование смешанным индикатором дифенилкарбазоном с бромфеноловым синим. При содержании  $Hal < 1\%$  рекомендуется пользоваться кулонометрическим титрованием. Наблюдаемые помехи со стороны металлов платиновой группы можно избежать сожжением навески с добавкой  $NH_4F$ . В присутствии больших содержаний  $Si$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Sn$ ,  $Cr$ , а также  $Hg$  воспроизводимость результатов визуального меркуриметрического титрования по дифенилкарбазону снижена.

Массовую долю хлора, брома или йода рассчитывают по объему раствора нитрата ртути, пошедшего на титрование галогенид-ионов в присутствии дифенилкарбазона.

## Лекция 11

### **Определение массовой доли серы в органических соединениях методом барийметрического титрования**

Визуальное титрование сульфат-ионов хорошо сочетается с предварительным сожжением вещества в колбе Шёнигера – сожжение пробы элементоорганических соединений на платиновом катализаторе в колбе, заполненной  $O_2$ , при применении в качестве поглотителя раствора пероксида водорода. В этих условиях все галогенсодержащие продукты горения ( $Hal_2$ ,  $NHal$ ,  $NHalO$ ) переходят в галогенид-ионы.

В зависимости от состояния окисления, в котором сера присутствует в анализируемом веществе, продукты горения содержат  $SO_2$  и  $SO_3$  в различных соотношениях. Для перевода всей серы в серный ангидрид и далее в растворе – в ионы сульфата продукты горения поглощают слабым раствором пероксида водорода. После разрушения избытка пероксида кипячением сульфат-ион определяют титрованием раствором соли бария. Для уменьшения растворимости образующегося сульфата бария, т.е. для обеспечения получения количественных результатов, а также для ускорения титрования его ведут в водно-органической среде. В качестве растворителя часто рекомендуют ацетон. Для избежания работы с этим токсичным реагентом его можно заменить этиловым спиртом-ректификатом или гидролизным спиртом при соотношении сводной фазой 1:5. Такая концентрация органического растворителя еще сохраняет возможность быстрого протекания ионной реакции осаждения и в то же время способствует наиболее четкому цветовому переходу применяемого индикатора в конечной точке титрования.

Для этой цели предложено много реагентов на барий как индивидуальных, так и смешанных. Наиболее эффективным, особенно при определении серы в многоэлементных элементоорганических соединениях, является хлорфосфозо III. При образовании хелатного комплекса с избытком ионов бария этот реагент резко меняет окраску от розово-сиреневой до ярко-голубой. При этом хлорфосфозо III проявляет высокую селективность в присутствии катионов большинства металлов, обычно вводимых в ЭОС.

Этому способствует также упоминавшееся выше саморазделение элементов на стадии сожжения в колбе Шёнигера. Природа хлорфосфозо III позволяет вести титрование также в присутствии многих анионов. Это обеспечивается тем, что образование комплекса хлорфосфозо III с барием может проходить при столь малом рН 1.9, что барий, осаждавая сульфат, не образует в то же время осадка с другими анионами, попадающими в раствор при сожжении ЭОС, содержащих фтор, кремний, мышьяк и даже фосфор. Массовую долю серы рассчитывают по объему раствора нитрата бария, пошедшего на титрование сульфат-ионов в присутствии хлорфосфозо III.

#### **Тема 4. Общие вопросы количественного элементного анализа органических соединений**

##### **Лекция 12**

##### **Часть 1. Оценка качества результатов анализа**

Выборка аналитических данных, полученных в результате ЭА, при решении информационных задач, должна удовлетворять принципу необходимости и достаточности на каждом уровне. Совокупность аналитических сведений однозначно описывает состояние объекта анализа. Это автоматически предполагает получение значительного объёма аналитических показателей и приводит к использованию комбинированных аналитических методов. Все методики многокомпонентного анализа для таких комбинированных методов можно разделить на два класса: анализ смесей, содержащих множество

компонентов, которые рассматриваются как независимые друг от друга соединения и определяются в матрице каждый в отдельности и анализ индивидуальных соединений. Принятые методы контроля качества при использовании методик элементного анализа принципиально не отличаются от принятых, но учитывают его специфику. Контроль качества аналитических измерений осуществляется, как правило, путём аттестации методики аналитических измерений и периодического (с заданной периодичностью) оперативного контроля воспроизводимости и контроля погрешности аналитических измерений. В процессе аттестации методики на основании набора результатов измерений, проведенных во всём рабочем интервале концентраций при вариации условий анализа, устанавливается случайная и систематическая составляющие погрешности аналитических измерений в разных точках рабочего интервала содержания элементов. На основании этого задаются параметры периодического контроля случайной составляющей и общей погрешности измерений и по выбранным критериям производится контроль соответствия результатов установленным границам их вариации. Контроль случайной составляющей погрешности осуществляется путём сравнения результатов параллельных измерений; контроль общей погрешности аналитических измерений проводится с использованием стандартных образцов. Такая система аккредитации аналитических лабораторий (центров) введена в действие постановлением Госстандарта России (№ 19 от 02.12.1992 г.) с 1 апреля 1993 г. для проведения работ аккредитованными лабораториями независимо от их ведомственной принадлежности как один из важнейших элементов Государственной системы обеспечения единства измерений. При элементном анализе такая система достаточно хорошо и надёжно работает, если соблюдаются все поэтапные процедуры анализа при наличии соответствующих стандартов.

Специфика количественного химического анализа предоставлена в системе функциональных звеньев его метрологического обеспечения. Определено ведущее место ГСО в аналитических измерениях, где ГСО выступает как



средство испытаний, градуировки, поверки аналитических приборов и комплексов, а также для проведения дополнительных работ с «холостыми пробами», лабораторными бланками, исключающими возможность артефактов. Отсутствие ГСО практически не позволяет в практике аналитических испытаний иметь объективные критерии технической компетенции аккредитируемых лабораторий.

## **Часть 2**

### **Метрологическое обеспечение методик элементного количественного химического анализа органических соединений**

Метрологическое обеспечение методик количественного химического анализа органических соединений заключается в оценке случайной и систематической составляющих погрешности методики, в обеспечении стандартизации применяемых средств измерения, алгоритмов проведения анализа и установлении нормативов контроля погрешности. Цель модуля – формирование у студентов понятий «обеспечение единства измерений» и «достоверность полученных результатов». Необходимо располагать объективными критериями оценки правильности результатов аналитических измерений. Обеспечение достоверности предъявляет высокие требования к квалификации аналитиков, которые должны владеть знаниями и методами аналитической химии и математической статистики, для планирования качества химического анализа с целью минимизации и предупреждения погрешностей, выявления причин, вызывающих ошибочные результаты.

## **Лекция 13**

### **Стандартные образцы состава для методик элементного количественного анализа органических соединений**

Стандартные образцы предназначены для: поверки, калибровки, градуировки средств измерений; аттестации и контроля погрешности методик выполнения измерений; аттестации испытательного оборудования; аттестации стандартных образцов; контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях и сертификации контроля метрологических характеристик средств измерений и испытательного оборудования, используемого при оценке соответствия продукции, товаров и услуг требованиям установленными техническими регламентами, национальными стандартами, стандартами организаций и др.; проверки компетентности в процессе аккредитации испытательных лабораторий; для приготовления аттестованных смесей. Применение стандартных образцов в соответствии с их назначением регламентируют в национальных стандартах на методы измерений (испытаний, анализа, контроля); общероссийских классификаторах технико-экономической и социальной информации; нормативных документах на методы поверки, калибровки, градуировки средств измерений; технологической документации на процессы контроля и испытания продукции; правилах по аккредитации испытательных лабораторий (центров).

Область применения различных категорий стандартных образцов: ГСО, МСО, РСО применяют во всех областях народного хозяйства, включая сферу распространения законодательной метрологии.

Применение МСО и РСО в России возможно только в случае, если к их признанию присоединилась Российская Федерация.

ГСО, МСО, РСО применяют в соответствии с их метрологическим назначением при соблюдении требований технических регламентов, обеспечивающих: безопасность излучений; биологическую безопасность; взрывобезопасность; пожарную безопасность; промышленную безопасность; термическую безопасность; химическую безопасность; ядерную и радиационную безопасность; единство измерений.

СОП применяют для метрологического обеспечения методов измерений (испытаний, анализа, контроля), установленных в национальных стандартах и других документах, исключая сферу распространения законодательной метрологии.

Стандартные образцы используемые в элементном количественном анализе органических соединений :

МСО 1187 : 2005 (ГСО 7752-2000) Межгосударственный (Государственный) стандартный образец состава пентафторбензойной кислоты.

МСО 0617: 2003 ( ГСО 8217-2002) Межгосударственный (Государственный) стандартный образец состава п-хлоранилида тетрафторпропионовой кислоты.

МСО 1188 : 2005 (ГСО 8673-2005) Межгосударственный (Государственный) стандартный образец состава п-броманилида тетрафторпропионовой кислоты.

МСО 1368 : 2007 (ГСО 8853–2 007) Межгосударственный (Государственный) стандартный образец состава трифторметилморфолинотиадиазола.

## **Лекция 14**

### **Методики (элементного) количественного химического анализа органических соединений**

#### **Часть 1. Аттестация методик выполнения измерений**

Аттестация методик выполнения измерений распространяется на вновь разрабатываемые и пересматриваемые методики выполнения измерений (МВИ) включая методики количественного химического анализа. МВИ разрабатывают и применяют с целью обеспечения выполнения измерений с погрешностью (неопределённостью), не превышающей требуемой или приписанной характеристики МВИ. Разрабатываемые МВИ должны соответствовать ГОСТ Р 8.563-96. Документ на МВИ в зависимости от ее сложности и области применения может быть изложен в отдельном документе. Аттестации подлежат МВИ, используемые в сфере распространения государственного

метрологического контроля и надзора в соответствии с Законом РФ «Об обеспечении единства измерений», а также для контроля состояния сложных технических систем в соответствии с ГОСТ Р 22.2.04–94. При аттестации проводят исследование МВИ с целью установления трех взаимосвязанных понятий: погрешности, с которой может быть получен результат измерения с помощью данной МВИ, диапазона значений измеряемой величины в пределах которого обеспечивается эта погрешность и алгоритма (условий) МВИ при которых гарантируется эта погрешность (неопределённость) в заданном диапазоне измеряемой величины.

## **Часть 2. Характеристики погрешности результатов измерений**

*Алгоритмы оценивания.* Методики количественного химического анализа (МВИ) разрабатывают и применяют с целью обеспечения единства измерений, при котором результаты выражают в узаконенных единицах величин и погрешности измерений не выходят за установленные границы с заданной вероятностью.

Оценивание погрешности результатов измерения начинают с анализа возможных источников и составляющих погрешности измерений, затем производят выбор расчетной, экспериментальной или расчетно-экспериментальной процедуры оценивания погрешности измерений.

Способы оценивания характеристики погрешности результатов измерения должны обеспечить проявление влияния основных источников погрешности измерений, выполняемых по МВИ.

### *Характеристики случайной составляющей погрешности*

Оценивание характеристик случайной составляющей погрешности измерений может быть проведено на рабочих пробах контролируемого материала либо с применением СО или АС одним из следующих способов

- с использованием внутрिलाбораторного плана эксперимента;
- с использованием межлабораторного плана эксперимента.

Приведен алгоритм оценивания характеристики случайной составляющей погрешности (в том числе СКО повторяемости и СКО воспроизводимости) в условиях получения экспериментальных данных в одной лаборатории.

#### *Систематическая составляющая погрешности*

Оценивание систематической составляющей погрешности результатов измерений должно быть проведено с анализа источников систематических погрешностей. Источниками систематических погрешностей могут быть три компонента измерений: метод измерения, средства измерения и экспериментатор. Соответственно этому принято различать систематические погрешности методические, инструментальные и личные. Различают постоянные систематические погрешности, которые могут быть учтены в виде поправок к результату измерения и систематические погрешности закономерно изменяющиеся при повторных измерениях одной и той же величины.

#### *Погрешность результата измерения*

Погрешность результата измерения - это отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины.

Погрешность результата измерения рассчитывают по алгоритму описанному в ГОСТ 8.207-76.

#### *Контроль метрологических характеристик МВИ –*

это контроль показателей качества результатов измерений, который осуществляется на основе проверки соответствия характеристик случайной и систематической составляющих погрешности результата анализа установленным нормативам. Порядок и содержание работ по внутрилабораторному (внутреннему) контролю качества результатов измерений при реализации в отдельной лаборатории конкретной методики с установленными показателями качества приведен в МИ 2335-2003 76, ГОСТ Р 50779.42-2002 .

Контроль метрологических характеристик аттестованных МВИ проводят по алгоритму контроля метрологических характеристик разрабатываемому совместно с МВИ и приводимому в документе на методику в разделе

«Контроль показателей качества результатов измерений». В аккредитованных лабораториях контроль метрологических характеристик проводят по методическим указаниям «Контроль показателей качества результатов измерений», которые являются приложением к «Руководству по качеству».

В спецкурсе даны алгоритмы оценивания характеристик погрешности результатов измерений.

## **Лекция 15**

### **Результаты аттестации методики количественного химического анализа «Определение массовой доли азота в органических соединениях волюмометрическим методом Дюма – Прегля - Коршун»**

В этой главе приводится пример разработки и аттестации методики количественного химического анализа «Определение массовой доли азота в органических соединениях волюмометрическим методом Дюма – Прегля - Коршун»

#### **Сущность метода**

Метод основан на сжигании навески в кварцевой трубке за счет кислорода твердых окислителей. В качестве окислителя используют оксид меди ( $\text{CuO}$ ) и универсальный катализатор. Продукты сжигания вытесняют током диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) в азотомер с раствором щелочи. Окислы азота, проходя через слой восстановителя, нагретой металлической меди, восстанавливаются до молекулярного азота ( $\text{N}_2$ ). В азотомер поступает смесь  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ .

Раствор щелочи поглощает  $\text{CO}_2$ , а  $\text{N}_2$  собирается в азотомере. Измеряют объем выделившегося  $\text{N}_2$  и по формуле (1) рассчитывают массовую долю азота в исследуемом веществе

#### **Метрологические характеристики и нормативы контроля точности**

МКХА обеспечивает выполнение измерений в диапазоне содержаний азота 2.5-80% (массовая доля), при доверительной вероятности  $P = 0.95$ , с погрешностями, не превышающими значений, указанных ниже:

$d_2$  – норматив контроля сходимости измерений (допускаемое расхождение между результатами двух параллельных определений) -0.40 %

$D$  – норматив контроля воспроизводимости измерений (допускаемое расхождение между средними результатами анализа одной пробы, полученными в различных условиях: в разное время, разными исполнителями, при замене частей установки и т. д.)- 0.48 %

$K$  – норматив контроля точности измерений (допускаемое расхождение результата анализа СО и его аттестованного значения) -0.38 %

$\Delta$  - погрешность результата анализа - 0.38 %

Все результаты измерений должны поступать на обработку при  $C_T > 1.00$  % с тремя значащими цифрами, а при  $C_T > 10.00$ % с четырьмя.

**Оперативный контроль сходимости.** При выполнении методики проводят 100% контроль сходимости. При выполнении условий  $d_2 \geq d_i$ , где  $d_i = [X_1 - X_2]$  можно считать, что результаты параллельных определений не содержат грубого промаха и по ним может быть вычислен средний результат измерений массовой доли азота в исследуемом ОС.

**Оперативный контроль воспроизводимости.** Проводят ежедневно по СО. Воспроизводимость результатов измерений массовой доли азота  $X_1$  и  $X_2$ , полученных в разные дни и сопоставления расхождения между ними с установленным нормативом  $D$ . Воспроизводимость измерений считают удовлетворительной при выполнении условия  $[X_1 - X_2] \leq D$ . Контрольные измерения проводят в начале рабочего дня.

**Оперативный контроль правильности.** Его проводят по СО, в которых определяют массовую долю (%) азота по алгоритму МКХА параллельно исследуемым ОС.

Правильность контрольного измерения, а также правильность исследуемых ОС признают удовлетворительной, если соблюдается условие  $[X - C_T] = K$ , где  $C_T$  – аттестованная характеристика СО. Контроль правильности проводят одновременно с анализом исследуемых ОС.

Результаты оценки оперативного контроля сходимости, воспроизводимости и правильности результатов анализа заносят в журнал “Внутренний контроль точности”.

При получении неудовлетворительных результатов измерение прекращают до выяснения причины и ее устранения.

Факт выбраковки анализов должен быть зарегистрирован в рабочем журнале результатов анализа (дата, исполнитель, метод, характер исследуемого ОС по составу, шифр пробы, заказчик, тема).

## **Лекция 16**

### **Часть 1. Организация аналитических работ в лаборатории сервисного количественного элементного анализа органических соединений**

Главная задача, поставленная перед сотрудниками, – это оперативное и бесперебойное обеспечение заказчиков достоверными результатами элементного анализа. Лаборатория, как правило состоит из специалистов: руководитель - кандидат химических наук (специальность аналитическая химия), специалистов с высшим университетским образованием (специализации аналитическая химия или органическая химия): это ведущие инженеры, м.н.с., специалисты со средним специальным образованием (специальность – аналитический контроль качества химических соединений). Расстановка кадров соответствует квалификации специалистов с ориентацией на взаимозаменяемость.. Конфигурация кадровой расстановки отвечает проблемам анализа новых органических соединений на основе комплексного использования поставленных МКХА.

*Оптимальная, эмпирически отработанная структура лаборатории количественного химического анализа:*

**Диспетчерская служба** лаборатории определяет идеологию анализа: выбор оптимальной комбинации альтернативных методов, регулирование



неравномерного потока образцов, внутрилабораторный арбитраж, взаимную калибровку независимых методов, а также приём веществ и выдача результатов.

**Элементный анализ** должен быть обеспечен МКХА, которые охватывают основные элементы – органогены С, Н, N, галогены F, Cl, Br, I и S. Кроме того, методом экспресс – гравиметрии, с помощью которого можно определять из одной навески С, Н, а также металлы и неметаллы, образующие при сжигании оксиды постоянного состава (P, Ti, Si, Al, Fe, Co, Ni, Mn, Cr и др.).

### **Метрологическое обеспечение МКХА**

Результаты КХА всегда обременены случайными и систематическими погрешностями. Поиск путей их минимализации идет через метрологические исследования и оптимизацию МКХА, поэтому для обеспечения единства измерения в широком диапазоне содержаний элементов должны использоваться аттестованные по ГОСТ Р 8.563-96 МКХА (например):

I – МКХА № 88-16358-21-00 «Определение массовой доли углерода, водорода и азота в органических соединениях на автоматическом анализаторе элементного состава, модель EA 1108 «Carlo Erba Instruments» (Италия)».

II – МКХА № 88-16358-17-97 «Определение массовой доли углерода и водорода в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии»..

III – МКХА № 88-16358-16-96 «Определение массовой доли азота в органических соединениях газометрическим методом Дюма – Прегля – Коршун».

IV – МКХА № 88-16358-20-98 «Определение массовой доли фтора в органических соединениях спектрофотометрическим методом»..

V – МКХА № 88-16358-18-97 «Определение массовой доли хлора и брома в органических соединениях методом меркуриметрического титрования»..

VI – МКХА № 88-16358-19-97. «Определение массовой доли серы в органических соединениях методом барийметрического титрования».

Метрологические характеристики МКХА I-VI представлены в таблице.

**Подготовка кадров** Многолетние традиции работы УрГУ и других учебных заведений Урала по подготовке аналитиков высшей квалификации для металлургии, машиностроения и оборонной промышленности привели к специализации студентов в области анализа неорганических объектов. Выпускники, попадающие в лаборатории элементного анализа ОС академических и отраслевых институтов, вынуждены самостоятельно или с помощью сотрудников изучать МКХА ОС. В течении последних 20 лет проблема решается в рамках филиала кафедры органической химии и межкафедральной специализации “Химия окружающей среды” химического факультета УрГУ в рамках спецкурса “Элементный анализ органических соединений” для студентов химических факультетов и химиков, повышающих квалификацию в области элементного анализа ОС.

Фундаментальные знания и практические навыки студентов и сотрудников формируются при использовании исследовательского лабораторного оборудования лаборатории элементного анализа органических соединений института органического синтеза им. И.Я.Постовского УрО РАН. Кроме того здесь проходят производственную практику студенты Уральского государственного колледжа им. Ползунова по специальности аналитический контроль качества химических соединений. В период 1986-2002 гг подготовлено 20 специалистов в области элементного анализа ОС. В том числе в группе обучались и повышали квалификацию сотрудники аналитических лабораторий разных предприятий Уральского региона.

## **Часть2. Обобщение материала**

Более чем вековая история развития элементного анализа органических соединений показала, что методология анализа базируется на профессионализме аналитика и генезисе химико-аналитического знания, который находится в фокусе междисциплинарных исследований. Поэтому от химика-аналитика ожидаются повышенные квалификационные качества.

Ведущее место среди них принадлежит методологической культуре - системе навыков профессионально выполняемой деятельности, которая предполагает владение двумя типами процедур: нормативными, выполняемыми строго по известному алгоритму и эвристическими, требующими для достижения результата нестандартных приемов, творческих решений, изобретений.

Фундаментальные знания и практические навыки студентов формируются при использовании исследовательского лабораторного оборудования лаборатории элементного анализа Института органического синтеза им. И.Я.Постовского Уральского отделения Российской Академии Наук.

Таким образом, достигается цель спецкурса: формирование у студентов профессионального сознания, овладение аналитической методологией и конкретными навыками в области элементного анализа органических соединений.

**Занятие 17      Консультации****Занятие 18      Зачёт****Форма итогового контроля    ЗАЧЕТ (8 семестр)****Перечень примерных вопросов предлагаемых в билетах к зачету**

- 1    Автоматический анализ органических соединений на углерод, водород, азот, серу и кислород.
- 2    Дифференциальная спектрофотометрия при анализе органических соединений на фтор.
- 3    Роль стандартных образцов состава в элементном анализе органических соединений.

Методические указания спецкурса предназначены для студентов химических, биологических, экологических и медицинских специальностей вузов, а также для специалистов повышающих квалификацию в области элементного количественного анализа органических соединений.

## Учебно-методическое обеспечение

### Рекомендуемая литература (основная)

- 2 Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Г.М., Кипаренко Л.М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. – 295 с.
- 3 Мазор Л. Методы органического анализа. М.: «Мир», 1986. – 584 с.
- 4 Климова Р.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. – с. 4 – 55.
- 5 Новиков Н.И., Панюкова М.А. Практическое руководство по анализу органических соединений. Свердловск: Изд. «УрГУ». 1972. – 186 с.
- 6 Панева В.И., Макулов Н.А., Короткина О.Б. Разработка и аттестация методик количественного анализа проб веществ и материалов. М.: Машиностроение, 1987. – 288 с.
- 7 Семенко Н.Г., Панева В.И., Лахов В.М. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. М.: Изд-во стандартов, 1990. – 287 с.
- 8 Чарыков А.К. Математическая обработка результатов анализа. Л.: Химия, 1984. – 167 с.

### Рекомендуемая литература (дополнительная)

- 1 Ларина Н.И., Гельман Н.Э., Барановская И.Г. Спектрофотометрическое микроопределение фтора в органических соединениях. Сборник «Физические и физикохимические методы анализа органических соединений». М.: Наука, 1970. – с. 206 – 210.
- 2 Мирошина В.П., Дубина Е.М., Кусова Т.Л., Васильева Г.С. Опыт использования анализатора 1106 Карло Эрба (Италия) для автоматического С Н N, –S,–O–анализа органических веществ. Журнал аналитической химии, N 6, т. 147, 1992. – с. 1112 – 1117.

- 3 Масленикова Н.Д., Кипаренко Л.М., Буяновская А.Г., Терентьева Е.А. Использование автоматического элементного анализатора фирмы “Карло Эрба” модель EA 1106 (Италия) для определения углерода, водорода и азота в элементорганических соединениях. Журнал аналитической химии, N 3, т. 48, 1993, с. 547 – 554.

## **Список принятых сокращений**

СИ – международная система единиц

МГС – Межгосударственный совет по метрологии и стандартизации Содружества независимых государств

КООМЕТ – Евро-Азиатское сотрудничество государственных метрологических учреждений

ИСО – Международная организация по стандартизации

МОЗМ – Международная организация законодательной метрологии

МСИ – межлабораторные сравнительные испытания

NIST – Национальный институт стандартизации и технологий (США)

ГСИ – Государственная система обеспечения единства измерений

ОВ – образцовое вещество

RM - reference materials

CRM - certified reference materials

СО – стандартный образец вещества (материала)

ГСО – государственный СО

МСО – межгосударственный СО

РСО – СО региональных международных организаций по метрологии

СОП – СО предприятия

ГО ГССО – Головной орган государственной службы стандартных образцов

МВИ – методика выполнения измерений



## Содержание

<b>Введение</b> -----	2
<b>Тема 1. Проблемы количественного элементного анализа органических соединений</b> -----	3
<b>Лекция 1</b>	
<b>Часть 1.</b> Структура курса -----	3
<b>Часть 2.</b> Исторический экскурс -----	5
<b>Часть 3.</b> Проблемы и достижения элементного анализа органических соединений -----	6
<b>Тема 2. Методы количественного элементного анализа органических соединений. Обзор наиболее употребляемых методов</b> -----	7
<b>Лекция 2</b>	
<b>Часть 1.</b> Обзор наиболее употребляемых методов -----	7
<b>Часть 2.</b> Определение массовой доли углерода, водорода и некоторых гетероэлементов в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии -----	8
<b>Лекция 3</b>	
Определение массовой доли некоторых гетероэлементов в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии. Особенности метода -----	11
<b>Лекция 4</b>	
Особенности одновременного определения углерода, водорода и некоторых гетероэлементов методом экспресс-гравиметрии -----	18
<b>Лекция 5</b>	
Определение массовой доли азота в органических соединениях газометрическим методом -----	21

**Лекция 6**

Определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматических анализаторах-----24

**Часть 1.** Предпосылки создания автоматических анализаторов ----- 24

**Часть 2.** Основные принципы автоматических методов «CHN» анализа - 25

**Лекция 7**

Коммерческие анализаторы ----- 26

**Часть 1.** Определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматических анализаторах «CHN»: 240G; PE 2400, серия II («Perkin Elmer», США) ----- 26

**Часть 2.** Определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматических анализаторах «CHN» модели: 1106, 1500, EA 1108 («Carlo Erba Instruments», Италия) ----- 27

**Лекция 8**

Определение галогенов и серы. Методы разложения органических веществ 30

**Лекция 9**

Определение массовой доли фтора в органических соединениях спектрофотометрическим методом ----- 34

**Лекция 10**

Определение массовой доли хлора или брома (йода) в органических соединениях методом меркуриметрического титрования ----- 37

**Лекция 11**

Определение массовой доли серы в органических соединениях методом барийметрического титрования ----- 38

**Тема 4. Общие вопросы количественного элементного анализа органических соединений** ----- 39

**Лекция 12**

**Часть 1.** Оценка качества результатов анализа ----- 39

<b>Часть 2.</b> Метрологическое обеспечение методик элементного количественного химического анализа органических соединений -----	41
---	----

### **Лекция 13**

Стандартные образцы состава для методик элементного количественного анализа органических соединений -----	41
---	----

### **Лекция 14**

Методики (элементного) количественного химического анализа органических соединений -----	43
--	----

<b>Часть 1.</b> Аттестация методик выполнения измерений-----	43
--	----

<b>Часть 2.</b> Характеристики погрешности результатов измерений -----	44
--	----

### **Лекция 15**

Результаты аттестации Методики количественного химического анализа «Определение массовой доли азота в органических соединениях волюмометрическим методом Дюма-Прегля-Коршун»-----	46
---	----

### **Лекция 16**

<b>Часть 1.</b> Организация аналитических работ в лаборатории сервисного количественного элементного анализа органических соединений -----	48
--	----

<b>Часть 2.</b> Обобщение материала -----	50
---	----

<b>Занятие 17.</b> Консультации -----	52
---------------------------------------	----

<b>Занятие 18.</b> Зачёт -----	52
--------------------------------	----

Учебно-методическое обеспечение -----	54
---------------------------------------	----

Рекомендуемая литература (основная) -----	54
---	----

Рекомендуемая литература (дополнительная) -----	54
---	----

Список принятых сокращений -----	56
----------------------------------	----

Содержание -----	57
------------------	----